

UNIVERSIDAD NACIONAL TECNOLÓGICA DE LIMA SUR

FACULTAD DE INGENIERÍA Y GESTIÓN

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AMBIENTAL



**“TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO MEJORADO PARA
LA DESCONTAMINACIÓN DE SUELOS
CON Pb, Cd Y Zn”**

TESIS

Para optar el Título Profesional de

INGENIERO AMBIENTAL

PRESENTADO POR EL BACHILLER

TORRES ZEVALLOS, CARLOS FRANCO

**Villa El Salvador
2020**

DEDICATORIA

*A la memoria de HZC,
mi madre...*

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Tecnológica de Lima Sur (UNTELS) por sentar las bases de la ingeniería, ciencia e investigación en mi persona.

A la empresa Activos Mineros SAC (AMSAC) a través de su gerente de operaciones, por el apoyo brindado durante los trabajos de campo.

Al ingeniero Edgar Marcelino por su conocimiento y asesoría en esta tesis.

Al ingeniero Carlos Huatuco por su experiencia y aporte a esta investigación.

A mi hermana Susana por su paciencia, compañía y apoyo en este largo camino...

Toda mi honra y gratitud a mi madre, *Hermis*, quien con su esfuerzo y amor nos enseñó a ser fuertes ante la adversidad, y nos motivó a luchar a cada instante por nuestros ideales...

Y fundamentalmente a Dios, por su fidelidad en los tiempos difíciles y porque nos enseñó que siempre se puede empezar otra vez, siempre...

RESUMEN

Esta investigación propone disminuir la concentración de Pb, Cd y Zn de un suelo real, al aplicar el tratamiento electroquímico mejorado a escala de laboratorio. Para ello, se evaluaron los efectos de cambio de las variables “tipo de solución de mejora” y “distancia del suelo respecto al ánodo” sobre las concentraciones de Pb, Cd y Zn. Se trabajaron con muestras de suelo colectadas en las inmediaciones de los pasivos mineros Excélsior- Quiulacocha, región Pasco, y los ensayos electroquímicos se realizaron por triplicado, en celdas de acrílico, durante 5 días, con placas de acero inoxidable como electrodos, sometidos a 30 V de potencia y el uso de ácido nítrico en el control del pH del compartimento catódico. Los resultados indicaron que el tratamiento electroquímico mejorado disminuye la concentración de plomo (Pb), cadmio (Cd) y zinc (Zn) hasta un 40%, 23% y 34% respectivamente, además, de acuerdo al tipo de solución de mejora se demostró que el ácido nítrico reduce 4.0, 11.5 y 11.3 veces más la concentración de Pb, Cd y Zn del suelo en lugar del ácido acético, aunque estadísticamente las diferencias en los niveles de descontaminación solo fueron significativas para el plomo y zinc, es decir, que el tipo de solución de mejora para la remoción de cadmio en esta investigación resultó indistinto. Se concluyó asimismo que la distribución espacial unidimensional del Pb, Cd y Zn en el suelo post-tratamiento electroquímico mejorado no fue una gradiente de concentración creciente desde la región anódica hacia la región catódica, sino una tendencia homogénea en el eje ánodo-cátodo. Esto se corroboró estadísticamente, ya que no fue significativa la influencia de la distancia del suelo respecto al ánodo (0-6, 6-12 y 12-18 cm) sobre la concentración residual del Pb, Cd y Zn, bajo las condiciones experimentales de esta investigación.

Palabras claves: electrorremediación, tratamiento electroquímico, suelos, metales, plomo, cadmio, zinc, ácido acético, ácido nítrico.

ABSTRACT

This investigation has the propose of reducing the accumulation of Pb, Cd and Zn from a real soil, applying an improved electrochemical treatment in a laboratory scale. For this, the effects of change for the variation types such as “improvement solution type” and “distance of the soil compared to the anode” were evaluated, focusing on the concentrations of Pb, Cd and Zn. Our research was elaborated, using soil samples collected in the areas surrounded Mining waste located in Excelsior-Quiulacocha, region of Pasco, and the electrochemical tests were done three times, using acrylic cells, during 5 days, with the use of stainless steel as electrodes, subject to 30 V power level and as well as nitric acid used for controlling the pH on the cathodic behavior. The results, indicated that the improved electrochemical treatment actually reduces the concentration of lead (Pb), cadmium (Cd), and zinc (Zn) up to 40%, 23%, and 34% respectively. In addition, depending on the type of solution of improvement used on this, it gets demonstrated that, the nitric acid adds 4.0, 11.5 and 11.3 times, the reduction the concentration of Pb, Cd and Zn of the soil instead of acetic acid, even though the differences between each other were statistically significant only on lead and zinc. That means that the type of solution for the treatment of Cadmio was not relevant. It was concluded as well, that the monodimensional, space distribution of Pb, Cd and Zn, in the soil after the improved electrochemical treatment, was not a gradient of increasing concentration from the anodic region to the cathodic one, instead of that, there was an homogeneous tide on the axis anode-cathode. This was verified statistically, because the influence between distance of the soil and the anode (0-6, 6-12 and 12-18 cm) was not relevant, over the residual concentration of Pb, Cd and Zn, under the test conditions of this research.

Key words: electroremediation, electrochemical treatment, soils, metals, lead, cadmium, zinc, acetic acid, nitric acid.

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA	:	Analysis of Variance
CC	:	Corriente Continua
CE	:	Conductividad eléctrica
CETESB	:	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CIC	:	Capacidad de Intercambio Catiónico
ECA	:	Estándar de Calidad Ambiental
ERSA	:	Evaluación de Riesgos a la Salud y el Ambiente
IARC	:	International Agency for Research on Cancer
ICP-AES	:	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy
IUPAC	:	International Union of Pure and Applied Chemistry
MINAM	:	Ministerio del Ambiente
p.a.	:	Para análisis
PDS	:	Plan de Descontaminación de Suelos
pH	:	Potencial de hidrógeno
USDA	:	United States Department of Agriculture
USEPA	:	United States Environmental Protection Agency

LISTA DE SÍMBOLOS

C_{0i}	Concentración inicial del metal i	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Cd	Cadmio	-
C_{fi}	Concentración final del metal i	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
E°	Potencial estándar de reducción	V
E_u	Consumo total de energía por unidad de masa	$\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$
H_3O^+	Ion hidronio	-
I	Intensidad de corriente eléctrica	A
k	Concentración normalizada residual	adimensional
M	Concentración molar	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
η	Eficiencia de remoción	%
n	Número de moles	mol
OH^-	Ion hidroxilo	-
Pb	Plomo	-
V	Volumen de la solución	L
V	Voltaje, potencial eléctrico	V
Zn	Zinc	-

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
1.1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	2
1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	3
1.3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	4
1.4. DELIMITACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	4
1.5. JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA	4
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	6
2.1. ANTECEDENTES	6
2.2. BASES TEÓRICAS	12
2.2.1. Suelo.....	13
2.2.2. Metales en el suelo	20
2.2.3. Tratamiento electroquímico	40
2.3. MARCO LEGAL	50
2.4. MARCO CONCEPTUAL	53
CAPÍTULO III: VARIABLES E HIPÓTESIS	56
3.1. DEFINICIÓN OPERACIONAL DE LAS VARIABLES.....	56
3.2. HIPÓTESIS DE LA INVESTIGACIÓN	59
CAPÍTULO IV: MARCO METODOLÓGICO	60
4.1. MÉTODO DE INVESTIGACIÓN.....	60
4.2. DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN.....	61
4.3. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA.....	64
4.4. EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS.....	72
4.5. POBLACIÓN Y MUESTRA	73
4.6. TÉCNICAS E INSTRUMENTOS DE RECOLECCIÓN DE DATOS	73
4.7. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO.....	73
CAPÍTULO V: RESULTADOS	78
5.1. CARACTERIZACIÓN DEL SUELO.....	78
5.2. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	80
5.3. RESULTADOS ESTADÍSTICOS (ANOVA Mixto)	88
CAPÍTULO VI: DISCUSIÓN DE RESULTADOS	97

CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	101
7.1. CONCLUSIONES.....	101
7.2. RECOMENDACIONES	102
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
ANEXOS	124

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema general de la composición del suelo	14
Figura 2. Atracción de cationes de la solución suelo por las partículas coloidales	18
Figura 3. Tendencias en la movilidad de los metales según la influencia del pH del suelo	24
Figura 4. Diagrama de distribución de especies para la hidrólisis de Pb^{2+} en una concentración de 100 mg/L	26
Figura 5. Diagrama de Pourbaix, Eh-pH, para el sistema plomo-agua a 25 °C	28
Figura 6. Distribución de especies de Cd (II) en agua pura en función del pH a 25 °C ...	32
Figura 7. Diagrama Eh-pH para el sistema Cd-C-S-O-H, a 25 °C y 1 bar de presión	33
Figura 8. Diagrama de especiación para el sistema $Zn^{2+} + H^+ + Cl^- + CO_2 + HPO_4^{2-} + SO_4^{2-}$	37
Figura 9. Diagrama Eh-pH para el sistema Zn-O-H-S-C, a 25 °C y 1 bar de presión	38
Figura 10. Esquema de aplicación in situ del tratamiento electrocinético y sus procesos asociados	42
Figura 11. Representación de los principales fenómenos ocurridos en la electrocinética	47
Figura 12. Configuración experimental de laboratorio para pruebas de remediación electrocinética	48
Figura 13. Flujograma para la Elaboración del Plan de Descontaminación de Suelos	52
Figura 14. Esquema de relación causal multivariada	61
Figura 15. Flujograma de procesos para la etapa experimental	64
Figura 16. Celda electroquímica de geometría rectangular, a escala de laboratorio	67
Figura 17. Sistema electroquímico a escala de laboratorio	69
Figura 18. Zona de muestreo	78
Figura 19. pH del fluido anódico en función del tiempo	81
Figura 20. pH del fluido catódico en función del tiempo	81
Figura 21. Conductividad eléctrica (CE) del fluido anódico en función del tiempo	82
Figura 22. Conductividad eléctrica (CE) del fluido catódico en función del tiempo	82
Figura 23. Variación de la corriente eléctrica en función del tiempo	83
Figura 24. pH del suelo a) pre-tratamiento electroquímico, y b) post-tratamiento electroquímico	84
Figura 25. Concentración residual del Pb, Cd y Zn en el suelo en función del espacio y las eficiencias de remoción asociadas	87

Figura 26. Gráfica de efectos principales sobre la variable respuesta “concentración de Pb en el suelo”	91
Figura 27. Gráfica de efectos principales sobre la variable respuesta “concentración de Cd en el suelo”	93
Figura 28. Gráfica de efectos principales sobre la variable respuesta “concentración de Zn en el suelo”	96
Figura 29. Principales fenómenos electrocinéticos y reacciones químicas ocurridos durante la remoción de plomo (Pb), cadmio (Cd) y zinc (Zn)	98

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Estándares de calidad ambiental del suelo para el Cd, Pb y Zn.....	53
Tabla 2. Variable independiente 1: Tipo de solución de mejora.....	56
Tabla 3. Variable independiente 2: Distancia del suelo respecto al ánodo	57
Tabla 4. Variable dependiente 1: Concentración de Pb en el suelo	57
Tabla 5. Variable dependiente 2: Concentración de Cd en el suelo.....	58
Tabla 6. Variable dependiente 3: Concentración de Zn en el suelo	58
Tabla 7. Identificación de variables	62
Tabla 8. Factores y niveles asociados al diseño factorial.....	62
Tabla 9. Arreglo del diseño factorial mixto	63
Tabla 10. Coordenadas de los puntos de muestreo	65
Tabla 11. Propiedades químicas y mecánicas del suelo.....	66
Tabla 12. Condiciones experimentales.....	70
Tabla 13. Equipos.....	72
Tabla 14. Materiales	72
Tabla 15. Reactivos	72
Tabla 16. Tabla ANOVA para el diseño factorial mixto	77
Tabla 17. Propiedades mecánicas y mecánicas del suelo.....	79
Tabla 18. Concentración inicial de metales en el suelo	79
Tabla 19. Consumo de energía	83
Tabla 20. Concentración de Pb, Cd y Zn en el suelo post-tratamiento electroquímico	86
Tabla 21. Suelo post-electrorremediación comparado con el ECA	88
Tabla 22. Prueba de Normalidad para la concentración de Pb.....	89
Tabla 23. Prueba de igualdad de varianzas de Levene para la concentración Pb	89
Tabla 24. Prueba de esfericidad de Mauchly para la concentración Pb	89
Tabla 25. Prueba de ANOVA para la concentración de Pb	90
Tabla 26. Prueba de Normalidad para la concentración de Cd	91
Tabla 27. Prueba de igualdad de varianzas de Levene para la concentración Cd.....	92
Tabla 28. Prueba de esfericidad de Mauchly para la concentración Cd.....	92
Tabla 29. Prueba de ANOVA para la concentración de Cd.....	93
Tabla 30. Prueba de Normalidad para la concentración de Zn	94
Tabla 31. Prueba de igualdad de varianzas de Levene para la concentración Zn	94

Tabla 32. Prueba de esfericidad de Mauchly para la concentración Zn.....	94
Tabla 33. Prueba de ANOVA para la concentración de Zn	95

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Cálculo del flujo migratorio de un ión	43
Ecuación 2. Cálculo de la movilidad iónica efectiva de un ión	43
Ecuación 3. Flujo electroosmótico del fluido de los poros	44
Ecuación 4. Permeabilidad electroosmótica.....	44
Ecuación 5. Reacción de reducción del agua	45
Ecuación 6. Reacción de oxidación del agua	45
Ecuación 7. Reacción química general de la reducción de los metales	45
Ecuación 8. Reacción química de la reducción del Pb^{+2} a Pb.....	45
Ecuación 9. Reacción química de la reducción del Cd^{+2} a Cd.....	45
Ecuación 10. Reacción química de la reducción del Zn^{+2} a Zn	46
Ecuación 11. Flujo difusivo de una especie química j	46
Ecuación 12. Cálculo del coeficiente de difusión efectiva.....	46
Ecuación 13. Reacción de solubilización de hidróxidos	47
Ecuación 14. Desorción de los metales en los sitios de intercambio catiónico del suelo ..	47
Ecuación 15. Cálculo de la concentración molar	68
Ecuación 16. Concentración promedio de los metales.....	71
Ecuación 17. Cálculo de la concentración normalizada residual	71
Ecuación 18. Eficiencia de remoción	71
Ecuación 19. Cálculo del consumo de energía por unidad de masa.....	71
Ecuación 20. Varianza total de la variable respuesta	75
Ecuación 21. Suma de cuadrados	75
Ecuación 22. Indicador F de Fisher.....	76
Ecuación 23. Modelo estadístico lineal aditivo de dos factores.....	76

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Matriz de consistencia	125
Anexo 2. Mapa de los puntos de muestreo de suelos.....	128
Anexo 3. Plano de diseño de la celda electroquímica.....	130
Anexo 4. Resultados de laboratorio	132

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental se origina porque ningún proceso natural o humano es 100% eficiente, es decir, siempre se generan desechos o energía residual; y es un fenómeno que se ha intensificado en las últimas décadas por el uso de tecnologías a gran escala, el consumismo y la sobrepoblación (Hill, 2004, pp. 7-25). En esa línea, la minería es una actividad que genera residuos con alto contenido de metales que pueden alcanzar en otros, al suelo, y causar desequilibrios ambientales con el riesgo de afectar a la salud de las personas ya que son elementos capaces de ser transferidos directa e indirectamente desde el suelo hacia los sistemas vivos y ejercer su potencial de toxicidad (Wuana & Okieimen, 2014, p. 7; Förstner, 1995, p. 2). Ante esto, la presente tesis propone disminuir la concentración de plomo (Pb), cadmio (Cd) y zinc (Zn) de un suelo real afectado por minería, al aplicar electroremediación o tratamiento electroquímico mejorado a escala de laboratorio.

El interés de esta investigación se basa en aportar conocimientos en la reducción de metales en el suelo por electroquímica, ya que es una técnica de remediación poco estudiada en el Perú. El tratamiento electroquímico consiste en aplicar un campo eléctrico para desplazar los contaminantes fuera del suelo, y es una técnica potenciada con soluciones de mejora que incrementan la movilidad de los metales para alcanzar altas eficiencias de remoción en corto tiempo; asimismo, la concentración de los metales en el suelo post-tratamiento electroquímico no siempre es homogénea (USEPA, 2007, p. 176; Page y Page, 2002, p. 216; Ottosen, Hansen, & Jensen, 2009, págs. 111-112). Por ello se decide en esta tesis evaluar los efectos de cambio de las variables i) tipo de solución de mejora (ácido acético y ácido nítrico), para contrastar las eficiencias de remoción, y ii) la distancia del suelo respecto al ánodo (0-6, 6-12 y 12-18 cm), para determinar la distribución espacial unidimensional del Pb, Cd y Zn post-electroremediación. Se trabajaron con muestras de suelo colectadas en las inmediaciones de los pasivos mineros Excélsior-Quiulacocha, región Pasco, y los ensayos electroquímicos se realizaron por triplicado, en celdas de acrílico, durante 5 días, sometidos a 30 V de potencia, con placas de acero inoxidable como electrodos y el uso de ácido nítrico en el control del pH del compartimento catódico.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La contaminación ambiental hoy es un problema de carácter global y cuyas consecuencias urgen de soluciones a corto y mediano plazo. Es un fenómeno que se origina por la introducción de sustancias potencialmente tóxicas al ambiente, al cual lo degrada, impacta de forma negativa al sistema biótico y disminuye la calidad de vida del ser humano (Nemerow y Bloomer, 2003, p. 6; Spellman, 1999, pp. 3-4). La minería es una de esas actividades antrópicas que ha afectado el ambiente de forma intensa en las últimas décadas al emitir metales en altas concentraciones y contaminar entre otros, al suelo con Pb, Cd y Zn (Roundhill, 2001, pp. 2-4; Wuana y Okieimen, 2014, p. 7).

En Europa se han identificado 2.5 millones de sitios contaminados y se estima que los sitios potencialmente contaminados sean 11.7 millones. En ellos, la industria minera ha contribuido con el 6.2%, y de todos los elementos que ingresan al suelo los metales pesados representan el 34.8% (Panagos, Van Liedekerke, Yigini y Montanarella, 2013). Estados Unidos por su parte ha registrado 1340 sitios contaminados e incluido en la “Lista de Prioridades Nacionales” para ser remediados (United States Environmental Protection Agency, 2018). Rusia estima en 3.6 millones de hectáreas el área total de suelos contaminados, de los cuales, 730 mil ha son contaminados por metales pesados (Krasilnikov et al., 2018, pág. 19). En la región latinoamericana, el inventariado de los sitios contaminados es aún limitada. Países como México solo han identificado 300 sitios contaminados, los cuales representan 200 mil ha de suelo a remediarse (Commission for

Environmental Cooperation, 2008, p. 46); Brasil por su parte ha determinado la existencia de 5942 sitios contaminados en el estado de Sao Paulo, de los cuales, 1109 fueron originados por la actividad industrial, y del total, solo 1184 han sido rehabilitadas para su uso según la Compañía Ambiental del Estado de São Paulo (CETESB, 2018a, 2018b).

A nivel local, el Perú aún no cuenta con un registro de sitios contaminados, sin embargo, existe el “Inventariado Inicial de Pasivos Ambientales Mineros”, el cual detalla la presencia de 8794 pasivos (entre labores, residuos e infraestructura minera), que representan potenciales fuentes de contaminación con metales para el suelo. Aproximadamente el 6.2% de estos pasivos se encuentran en la región Pasco y muchos de ellos ubicados en zonas urbanas con décadas de antigüedad que han afectado la salud de la población, en especial a los más vulnerables (Ministerio de Energía y Minas, 2018; Cárdenas & Montesinos, 2019).

El crecimiento constante de áreas industrializadas en el mundo produce también incremento en la cantidad de suelos contaminados, el cual ocasiona graves consecuencias como la contaminación de aguas subterráneas, disminución la productividad agrícola, afectación de la seguridad alimentaria y problemas toxicológicos en los humanos (Rodríguez-Eugenio, McLaughlin y Pennock, 2018, pp. 47-55; Alloway, 2001, pp. 366-367). En el Perú son insuficientes los estudios y experiencias para tratar los sitios contaminados con metales, por ello, esta investigación propone descontaminar suelos con Pb, Cd y Zn afectado por minería, mediante el tratamiento electroquímico.

1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

1.2.1. Problema general

- ¿La aplicación del tratamiento electroquímico mejorado disminuye la concentración de Pb, Cd y Zn de un suelo real, a escala de laboratorio?

1.2.2. Problemas específicos

- ¿Cuál es el tipo de solución de mejora, utilizado para incrementar la movilidad de los metales durante el tratamiento electroquímico, idóneo para reducir la concentración del Pb, Cd y Zn en el suelo?

- ¿Cuál es la distribución espacial unidimensional del Pb, Cd y Zn en el suelo post-tratamiento electroquímico mejorado?

1.3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.3.1. Objetivo General

- Disminuir la concentración de Pb, Cd y Zn en un suelo real, al aplicar el tratamiento electroquímico mejorado a escala de laboratorio.

1.3.2. Objetivos específicos

- Determinar el tipo de solución de mejora, utilizado para incrementar la movilidad de los metales en el suelo durante el tratamiento electroquímico, idóneo para reducir la concentración del Pb, Cd y Zn.
- Evaluar la distribución espacial unidimensional del Pb, Cd y Zn en el suelo post-tratamiento electroquímico mejorado.

1.4. DELIMITACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

1.4.1. Delimitación espacial

La investigación abarcó una etapa de campo para el muestreo de suelo, el cual se desarrolló en las inmediaciones de los pasivos mineros Excélsior - Quiulacocha, región de Pasco (mapa de ubicación, Anexo 2). Posterior a ello, la fase experimental del tratamiento electroquímico se realizó los laboratorios de la UNTELS.

1.4.2. Delimitación temporal

La investigación se realizó durante el periodo 2018-2019.

1.5. JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

Desde el 2013 el Perú posee normativa ambiental referida a calidad de suelos y gestión de sitios contaminados (Ministerio del Ambiente, 2013), no obstante, la viabilidad técnica-

económica de los proyectos en remediación de suelos desarrollados en el sector minero son aún escasos, al ser limitada la base de conocimientos y la insuficiente experiencia. La permanencia de estos sitios contaminados puede causar el perjuicio directo e indirecto de la salud de los ecosistemas y de las personas. Así pues, la presente investigación es pertinente a esta realidad, porque contribuye con información experimental en la remediación de un suelo minero contaminado con Pb, Cd y Zn a escala de laboratorio, al aplicar la técnica del tratamiento electroquímico mejorado.

Esta investigación se justifica teóricamente, porque al aplicar los principios de la electroquímica en el tratamiento de suelos, ratificará sus fundamentos al remover Pb, Cd y Zn en corto tiempo, de forma óptima al usar soluciones de mejora, con costes de operación medios, y al no modificar significativamente las características químicas del suelo post-tratamiento. Asimismo, esta investigación proporciona conocimiento en la importancia de la movilidad de los metales en el suelo, fuertemente influenciado por el pH, para un eficiente electro-desplazamiento del Pb, Cd y Zn fuera del suelo hacia los fluidos anódicos y catódicos.

Por otra parte, se justifica metodológicamente porque la información generada servirá como referencia experimental en futuros “Planes de Descontaminación de Suelos” en su fase de laboratorio, así como antecedente en posteriores investigaciones en remediación electroquímica de suelos con Pb, Cd, Zn, As, Hg, Ba, etc., optimizados con otras soluciones de mejora, tratados en distintos tiempos, con diferentes electrodos, diversos voltajes y con suelos de características disímiles.

Presenta también una justificación práctica porque mejora, aunque a nivel de laboratorio, la calidad de un suelo afectado por minería, en la región Pasco, cuya población sufre graves problemas de salud por la presencia de metales. Además, esta investigación podrá servir en la toma de decisiones cuando se implemente un plan integral en la remediación ambiental de dicha región, al considerar el tratamiento electroquímico como alternativa de descontaminación.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. ANTECEDENTES

El tratamiento electroquímico de suelos es una técnica que constantemente se investiga para optimizar su aplicación *in situ*, *ex situ*, en laboratorio, a nivel piloto y a escala real. Por ello y para sustentar la presente investigación, a continuación se describen antecedentes con objetivos, metodologías, experiencias y resultados afines.

2.1.1. Antecedentes internacionales

El trabajo desarrollado por García, Vargas y Reyes (2011) “Electrorremediación de suelos arenosos contaminados por Pb, Cd y As provenientes de residuos mineros, utilizando agua y ácido acético como electrolitos”, evaluó la remoción de tres metales de suelos arenosos en función del tipo de electrolito (agua desionizada, CH₃COOH y CH₃COONH₄ 0.001 M), con 20 V y 24 h de tratamiento constantes. Los experimentos se realizaron sobre una celda electrocinética de acrílico y en forma cilíndrica con 3 compartimentos (2 para los electrolitos y 1 para la muestra de suelo), de dimensiones 0.045 m de diámetro y 0.2 m de longitud. Por cada ensayo se utilizó 250 g de suelo humectado a capacidad de campo (26%) y un flujo de 0.015 L·min⁻¹ para recircular catolitos y anolitos. Los resultados mostraron, por un lado, el incremento del pH del suelo hasta en 0.6 unidades, y por otro, la reducción de su conductividad eléctrica pero el incremento en los electrolitos, a causa de la migración de los iones. Además, la máxima eficiencia de remoción en función al tipo de electrolito fue 12% para el Pb al emplear ácido acético, y 22% para el Cd y As al usar acetato de amonio y ácido acético.

Finalmente, se concluyó que este suelo posee una alta capacidad de amortiguamiento y que la aplicación de voltaje aún en suelos arenosos con baja CIC y bajo porcentaje en retención de agua, tiene la capacidad de remover elementos potencialmente tóxicos.

Nieto, García y Cala, (2012) realizaron la investigación “Electrokinetic treatment of soils contaminated by tannery waste”, el cual evaluó la electrorremediación de un suelo en función de la especiación química del Cr, Cu, Pb y Zn. Para ello, se desarrolló un primer experimento durante 7 días y con 15 V como diferencial de potencial, sobre una celda electroquímica de acrílico, con electrodos de titanio, KNO_3 0.05M como electrolito y membranas de intercambio iónico para separar las fases sólidas de la líquida. En ese mismo periodo, un segundo ensayo se trabajó sobre una celda de 2.2 cm de diámetro y 20 cm de longitud, para el cual se utilizó $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.05M como catolito, agua destilada como anolito y 4 V como voltaje. Se realizó un tercer ensayo basado en el lavado de suelos, para el cual se prepararon muestras de suelo saturados con agua destilada y a los que se ajustó el pH de 4 a 12 al agregar $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2% para influenciar la movilidad de los metales. Se realizó, además, la especiación química de los metales pre y post-tratamiento por la técnica de extracción secuencial BCR. Los resultados iniciales de especiación mostraron que el Cr y Cu se concentran en las fracciones oxidable y residual pero muy poco en la fracción intercambiable, mientras que el Pb y Zn tienen una distribución uniforme en todas las fracciones del suelo. Por esta razón, el primer ensayo mostró bajos porcentajes en remoción, 0.1%, 0.6%, 34.9% y 6.2% para el Cr, Cu, Pb y Zn respectivamente, sin embargo, el ensayo con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como oxidante evidenció mejores resultados, 19.6% en Cr, 63.9% en Cu, 38.7% en Pb y 38.2% en Zn. Además, la especiación química post-tratamiento comprobó que las fracciones más estables disminuyeron para el Cr y Cu, se mantuvieron constantes para el Zn e incrementaron para el Pb. Asimismo, el tratamiento de lavado de suelos mostró resultados interesantes, pero no más eficientes que el segundo ensayo, de lo cual se concluye que la electrorremediación mejorada es más efectiva que el lavado.

Cruz, Irianda, Briones y Rodríguez (2012) desarrollaron el estudio “Tratamiento de lodos de galvanoplastia para la recuperación de níquel y cromo utilizando un reactor electroquímico-electrocínético”, el cual determinó la separación del Cr y Ni a través de fenómenos electrocinéticos, al utilizar NH_4Cl como electrolito soporte y medio de lixiviación. Ahora bien, los ensayos se realizaron sobre un reactor electrocinético de

acrílico y con geometría cilíndrica (3.88 cm de diámetro y 20 cm de largo). Los electrodos usados fueron de Ti/RuO₂ tipo malla y por cada experimento se utilizó 65 g de lodo humectada con NH₄Cl en relación 1:1; asimismo, se trabajó con un amperaje de 0.02 A y el tiempo varió en función a las condiciones de análisis. Los experimentos se iniciaron con la lixiviación de los metales en el lodo por medio de extractantes selectivos, a fin de determinar la fracción química a la que se encuentran ligados (carbonatos, óxidos de hierro y manganeso o en forma residual), y el rango de pH donde se obtienen mayor extracción. Después de ello, con estos resultados se evaluó en un lodo artificial el tipo y concentración óptima de electrolito en función del perfil de pH generado. Además, se experimentó electroquímicamente el comportamiento del Ni y Cr sobre el lodo artificial y real, pero la tasa de remoción fue mínima por el flujo electroosmótico inverso que producía el alto contenido de materia orgánica, el cual finalmente fue eliminado por métodos térmicos. Los resultados de lixiviación mostraron que el mayor porcentaje de metales en el lodo estaban asociados a la fase carbonatos y especies de óxidos reducibles de hierro o manganeso. Asimismo, en este proceso se demostró la disponibilidad del 43.5% de Ni y el 25.5% de Cr, pero con la adición de NH₄Cl dicho porcentaje se incrementó a 88% y 61.6% respectivamente. A partir de esto, se concluyó que el sistema NH₄Cl-NaCl (2M - 2M) desarrolló un mejor perfil de pH, y con estas condiciones se aplicó el tratamiento electrocinético sobre el lodo artificial durante 148 h, del cual resultó remoción máxima de 34.26% para el Ni. Por último, se concluyó que el principal fenómeno en la remoción de Ni y Cr era la electroósmosis más que la electromigración, debido a la influencia de los radicales orgánicos del lodo, y cuyo resultado de máxima remoción o electrodeposición del Ni y Cr fue de 35% y 30% respectivamente, para un tratamiento de 210 h.

El trabajo doctoral de Rozas (2015), “Sedimentos dragados como recurso en construcción: descontaminación electrocinética y viabilidad de reutilización”, desarrolló una metodología para descontaminar sedimentos provenientes de dragado. Para esto, se evaluaron los factores que influyen sobre la doble capa eléctrica de la interfase sólido-disolución, a fin de entender los fenómenos de electroósmosis, electroforesis, potencial de flujo y potencial de sedimentación, caracterizados por el potencial zeta. Esto debido a que electromigración es el fenómeno principal para remover cationes metálicos, pero las sustancias orgánicas por lo general son apolares y sin el uso de surfactantes, solo sería posible su remoción por los fenómenos de electroósmosis, electroforesis, etc. Los

resultados mostraron que los valores del potencial zeta se incrementaron al usar electrolitos potenciadores (ácido acético, AEDT y complejante comercial). Asimismo, para la remoción de agentes inorgánicos (Cu, Zn, Cd, Cr, Pb y Ni) se evaluaron soluciones de mejora, concentración, potencial zeta, pH, constantes de equilibrio de quelación y precipitación, movilidad iónica y densidad de carga, del cual se obtuvo un rendimiento máximo de 50% para todos los metales, excepto para el níquel (80%). A partir de ello, se concluyó que las pruebas individuales no permiten generar una fórmula general idónea para la remoción de todos metales, por lo que se recomendó tratamientos para cada condición específica.

Al año siguiente, Ahmed et al. (2016) investigaron “Electro-remediation of lead contaminated kaolinite: An electro-kinetic treatment”, cuyo objetivo fue evaluar la remoción de Pb bajo condiciones ácidas y con el uso de EDTA 0.1M y ácido cítrico 0.1M como agentes quelantes. Para esto, se usó una celda experimental de plexiglás (12 cm de largo y 3.4 cm de diámetro) y placas de grafito como electrodos (2.8 cm × 12 cm) alimentados con corriente continua. Se utilizó caolinita como suelo artificial mezclado con $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.1M (matriz con 40% de humedad), el cual fue sometido 48, 72, 96, 120 y 168 h de tratamiento con rangos de voltaje de 0-30 V y 0-1 A de corriente. Se realizaron dos ensayos, el primero usó el ácido cítrico como anolito y catolito, y para el segundo se usó EDTA como anolito y ácido cítrico como catolito. Post-experimentación se analizaron el pH, corriente, voltaje, volumen electroosmótico, conductividad eléctrica y concentración de plomo en el suelo tomadas a diferentes distancias medidas desde el ánodo, cuyos resultados fueron utilizados en las ecuaciones de Nernst-Planck para describir la migración iónica. Estos mostraron que el pH disminuyó hasta en 2 unidades post- tratamiento al usar EDTA como quelante. Además, la variación de corriente en el suelo mostró incrementos hasta lograr la estabilización (16 mA) a las 110 h de trabajo para el ensayo 1, en contraste, en el ensayo 2 la corriente tuvo la tendencia a disminuir hasta 2.5 mA estabilizándose a las 80 h. También se observó que la conductividad del suelo disminuyó cerca al cátodo en los 2 ensayos debido a la sorción del Pb en el suelo y a la formación de complejos neutros con el ácido cítrico y EDTA. Finalmente, la C_f de plomo post- tratamiento electrocinético mostró su remoción completa en la región anódica para ambos ensayos, pero en la región catódica se mantuvo igual a la C_0 en el ensayo 1, y en el ensayo 2 se acumuló 2.5 veces la C_0 . En consecuencia, se concluyó que el pH es el parámetro más importante para el tratamiento electrocinético, pues dispone

la forma y movilidad del Pb en el suelo, asimismo, el uso de EDTA como anolito fue más eficiente que el ácido cítrico, ya que sus eficiencias de remoción fueron 57% y 26.22% respectivamente, después de 168 h de trabajo.

Finalmente, ese mismo año Bahemmat, Farahbakhsh y Kianirad (2016) realizaron la investigación “Humic substances-enhanced electroremediation of heavy metals contaminated soil”, con el fin de evaluar la viabilidad del uso de sustancias húmicas como agentes potenciadores en la electroremediación de suelos reales afectados por metales, y comparar la eficiencia de remoción del ácido húmico versus el ácido fúlvico en función al tiempo y el espacio. Para ello, esta investigación usó muestras de suelo clasificado como Xerorthent lítico (0-20cm) y fracciones de ácido húmico y fúlvico extraídas de turba. El diseño experimental planteó 4 ensayos, en los cuales se varió la sustancia saturante del suelo (agua destilada y sustancias húmicas) y el catolito (agua destilada y ácido nítrico 0.1N HNO₃), pero siempre el agua destilada como anolito. Todos los ensayos se realizaron en un reactor electrocinético a escala de laboratorio desarrollado a base de Plexiclas e integradas placas de grafito como electrodos, con 2.0 V/cm como diferencial de potencial y 20 días como tiempo de trabajo. Para análisis de la concentración de metales y pH post-tratamiento, se optó por tomar submuestras a 5, 10, 15, 20 y 25 cm de distancia desde el ánodo para evaluar no solo la concentración final, sino también su distribución espacial. Ahora bien, los resultados mostraron que el uso de HNO₃ 0.1N como catolito y controlador de pH resultó muy eficiente, pues mantuvo a éste por debajo de la neutralidad y, en consecuencia, evitó la precipitación de metales y desarrolló mejores porcentajes de remoción. También, en función a la solución saturante del suelo, los máximos porcentajes de remoción de Cd, Co, Mn, Ni, Pb y Zn fueron 66.3%, 60.3%, 88.8%, 77.5%, 61.7%, 47.4% respectivamente, al utilizar ácidos fúlvicos. Esto permitió concluir que los ácidos fúlvicos son más eficientes como agentes quelantes que los ácidos húmicos.

2.1.2. Antecedentes nacionales

Espinoza y Tacza (2014) desarrollaron la tesis “Electroremediación de suelos contaminados por Cd, Zn y As utilizando paneles fotovoltaicos, a nivel de laboratorio”. Éste tuvo como fin principal remover los cationes metálicos del suelo procedente de la estación Experimental de El Mantaro (UNCP - Jauja), a partir de fuente de energía

renovable. La etapa experimental se inició con la caracterización físico-química del suelo, luego, sobre éste se evaluaron distintas concentraciones de electrolito (CH_3COOH) como tiempos de residencia, para obtener las mejores tasas de remoción de metales. Se trataron 250 g de suelo humectado con ácido acético en una celda electrolítica, y como electrodos se usó acero inoxidable y grafito (separados 10cm) a los cuales se les aplicó 32 V. Los máximos porcentajes de remoción fueron alrededor de 99% para As, Cd y Zn, cuando el tratamiento fue con CH_3COOH 0.01 M y 36 h. Por tanto, concluyeron que la técnica de electroremediación aplicada en suelos altoandinos con metales, posee altas tasas de remoción a nivel de laboratorio al utilizar al ácido acético como electrolito. Sin embargo, relativamente el tiempo de tratamiento resulta prolongado para el uso de paneles fotovoltaicos, pues es dependiente de las horas de sol.

El estudio realizado por Ramirez, Lázaro, Mejia, Calvo y Cjuna (2015, pp. 33-35) denominado “Modelo de electroremediación de un suelo artificial contaminado con Pb; y su determinación cuantitativa por voltamperometría de redisolución aniónica”, tuvo como objetivo en su primera fase determinar los parámetros de electrólisis óptimos para la migración del Pb (II) sobre un suelo artificial. Posteriormente en la segunda fase, se agregó caolinita al suelo simulado a fin de aproximarse a un suelo franco, y se evaluó la migración del Pb (II) con los parámetros eléctricos favorables de la primera fase, pero con la variación de la concentración de caolinita; post-tratamiento, se analizó la concentración final de plomo por medio de voltamperometría de redisolución aniónica. Cabe añadir, que las celdas de electroremediación fueron construidas de acrílico e incorporadas láminas de grafito como electrodos, por los cuales fluyó corriente continua de 2 A y 30 V. Se utilizó $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ como fuente de plomo (II) para el suelo artificial (100ppm) y se adicionó fenolftaleína para visualizar la frontera ácido-base en todos los ensayos. Los resultados óptimos de electrólisis en la primera fase fueron: 4 V, 20 mA y 4 h, y con ellos en la segunda fase, se logró una máxima remoción de Pb (II) del 57%, lo que permitió concluir que la electroremediación mejora la calidad del suelo en condiciones de laboratorio, en corto tiempo y con bajos voltajes, aunque se muestra también alta probabilidad de formarse $\text{Pb}(\text{OH})_2$ por el frente ácido-base generado sobre el suelo.

Ortiz y Vargas (2015) presentaron la tesis de grado “Remoción del cobre de relaves mediante el método electroquímico a nivel laboratorio”, con el fin de desplazar el cobre

del relave proveniente de la planta concentradora Huari - La Oroya. Metodológicamente, se evaluó distintas concentraciones de catolito (ácido láctico) y tiempos de tratamiento, para alcanzar eficiencias de remoción significativas. El proceso electrocinético se realizó en una celda experimental hecha de acrílico (30 cm x 10 cm x 5 cm) con 3 compartimentos, 2 para el anolito y catolito (250 ml de capacidad para cada uno), y 1 para el relave. Se usaron 2 placas de grafito como electrodos (11 cm x 4 cm), los cuales fueron sometidos a 20 V; la masa de relave a tratar fue de 1224 g y el anolito utilizado fue hidróxido de sodio a 1 M. Los resultados indicaron que la mejor eficiencia de remoción de Cu fue 66.7%, y se logró con 0.5 M de ácido láctico y 360 h de tratamiento. En consecuencia, se concluyó que el porcentaje de remoción es directamente proporcional al tiempo de residencia y a la concentración de ácido láctico, asimismo, la remoción se consigue por la reducción del Cu^{+2} a Cu sobre el cátodo, lo cual evita su migración al catolito y su post-tratamiento.

De igual forma Escobar y Ocas (2016) en su tesis “Electrorremediación en función de la densidad de corriente y la concentración de ácido acético, como alternativa para la disminución de plomo en relaves mineros - Mina Paredones, Cajamarca, 2016”, estudiaron movilizar el Pb de un relave, al evaluar distintas concentraciones de electrolito (CH_3COOH) y densidades de corriente eléctrica. Los experimentos se realizaron en una celda electrocinética de vidrio (20 cm x 10 cm x 10 cm) con 2 compartimentos para los electrolitos y 1 para el relave. Se adhirió a este sistema 2 electrodos de acero inoxidable (10 cm x 10 cm) sometidos a voltajes entre 10 V y 25 V durante 24 h, además se experimentó 1 kg de relave humectado con agua por cada ensayo. El máximo porcentaje de remoción de Pb resultó 45,85% al usar 0,003 M de ácido acético y 22,96 mA/cm² de densidad de corriente eléctrica. Finalmente, se demostró una vez más que a mayores concentraciones de electrolito y mayores densidades de corriente eléctrica, se logra mejores eficiencias en la remoción de plomo.

2.2. BASES TEÓRICAS

La contaminación ambiental es un fenómeno que ha existido a lo largo de toda la historia, sin embargo, se ha agudizado por la industrialización moderna. El suelo es un recurso de la naturaleza que cumple funciones tan importantes como proporcionar nutrientes, agua y soporte físico para el crecimiento de las plantas, además, sirve como hábitat de

microorganismos y es capaz de inmovilizar sustancias tóxicas (Jiménez y Navarro, 2017, pp. 3-4). Cuando un elemento de origen antrópico o natural supera un umbral de concentración en el suelo y altera sus propiedades físicas, químicas y biológicas limitando sus funciones, se produce entonces la degradación de la calidad del suelo o contaminación (Van der Perk, 2014, pp. 3-5). En consecuencia, para sustentar teóricamente la presente investigación se procede a describir el suelo, los metales Pb, Cd, y Zn, y el tratamiento electroquímico como medida de remediación.

2.2.1. Suelo

El suelo es definido como un medio de soporte para el crecimiento de las plantas, sin embargo, en un concepto amplio es entendido como un cuerpo natural no consolidado, constituido por sólidos, líquidos y gases que se desarrollan en la superficie de la tierra para formar horizontes o capas, que difieren del material madre por procesos de adición, pérdidas, transferencias y transformaciones de energía y materia (Porta, López-Acevedo y Poch, 2014, pp. 22-24; Soil Survey Staff, 1999, pp. 9-14). Además, la génesis del suelo es resultante de la acción combinada de los factores formadores: material parental, clima, organismos vivos y topografía, actuando todos a través del tiempo (Jenny, 1994, pp. 1-14).

La fase sólida del suelo lo conforman una fracción mineral y otra orgánica; la primera está constituida por partículas de arcillas, limos, arenas y gravas (en orden creciente de tamaño) resultante de roca erosionada, y la segunda es producto de la descomposición de restos animales y vegetales. Esta matriz sólida retiene a la solución suelo, agua con solutos orgánicos e inorgánicos disueltos, y también los gases, constituido básicamente de N₂ y CO₂ producto del metabolismo microbiano. La proporción relativa de cada uno varía en los siguientes intervalos: material mineral (40-60%), materia orgánica (0-5%), aire (10-25%) y agua (20-50%); la Figura 1 muestra a estos componentes (Atlas y Bartha, 2002, p. 367; Soil Science Society of America, 2008, p. 59; White, 2006, pp. 8-9).

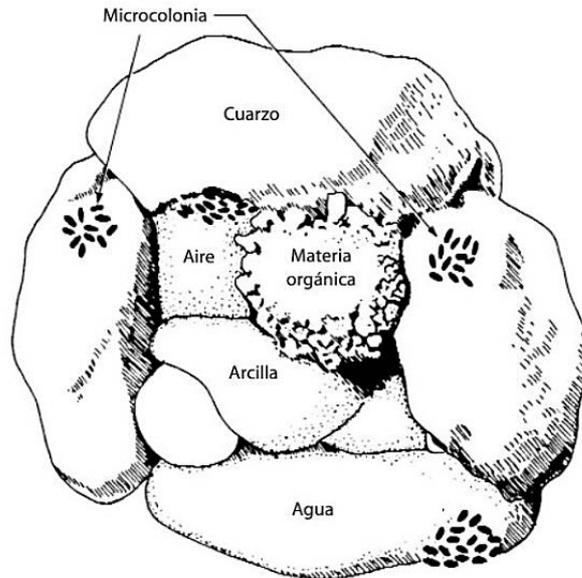


Figura 1. Esquema general de la composición del suelo. Recuperado de “Ecología Microbiana y Microbiología Ambiental”, de Atlas, R., y Bartha, R., 2002, p. 367, Madrid.

2.2.1.1. Propiedades físicas

La textura del suelo es el porcentaje de los elementos minerales que lo constituyen: arena (A), limo (L) y arcilla (Ar), definidas por el tamaño de sus diámetros (de 2.0 a 0.05 mm, de 0.05 a 0.002 mm y < 0.002 mm respectivamente), según la clasificación establecida por el Departamento de Agricultura de los EE.UU. (USDA) (Navarro y Navarro, 2013, pp. 51-53). La textura es una propiedad física que depende en gran medida del material parental, por ello se forman suelos finos cuando la roca de origen es arcillosa, caso contrario, se generan suelos de textura gruesa cuando la roca es limosa o arenosa. Asimismo, la textura influye significativamente en la capacidad del suelo para retener la humedad, determinar el grado de aireación, limitar el movimiento del agua, inmovilizar iones y disponer de los nutrientes (Jaramillo, 2002, pp. 164-166; Núñez, 2000, pp. 61-63).

2.2.1.1.1. Estructura

Se define como la capacidad del suelo para agrupar espontáneamente a las partículas minerales que lo componen junto con la materia orgánica y formar agregados o peds; ello como resultado de las interacciones físico-químicas de las partículas, sobre todo de las más finas (Gavande, 1968, pp. 25-28; Navarro y Navarro, 2013, pp. 57-64).

Las unidades de estructura de un suelo son los agregados, los cuales presentan variables grados de desarrollo y tamaño, y se clasifican según su forma o tipo en: granular, granular porosa, laminar, blocosa, blocosa subangular, prismática y columnar. Las tres primeras se desarrollan en la superficie, mientras que los otros en horizontes subyacentes. Las estructuras granular y porosa son muy importantes para el crecimiento de las plantas, pues retienen el agua en su interior, y sus interespacios permiten una adecuada circulación del aire (Casanova, 2005, pp. 89-95; Hodgson, 1987, pp. 58-61).

2.2.1.1.2. Color

El color es una las características más evidentes al observar el suelo y es respuesta a la radiación electromagnética que incide sobre él. Es una propiedad física a partir de la cual se pueden inferir las condiciones del suelo, composición y génesis, pero es consecuente de los procesos de formación del suelo y no un medio que altere su comportamiento, excepto por la absorción de energía proveniente de la radiación (Cook, 2008, pp. 641-643; Navarro y Navarro, 2013, pp. 76-78; Thwaites, 2017, pp. 452-453). Por ejemplo, los colores oscuros son indicativos de alto contenido de materia orgánica, óxidos o material volcánico; colores blancuzcos indican la presencia de arena cuarzosa, caliza o yeso; colores grises tienden a mostrar compuestos de hierro reducido, y colores rojizos evidencian desarrollo del suelo por oxidación del hierro en condiciones de óptima aireación y buen drenaje (Arias, 2007, p. 55; Casas, 2011, p. 13).

2.2.1.1.3. Densidad

En general, la relación entre la masa y el volumen de un elemento es definida como densidad (Tipler y Mosca, 2003, p. 366). El suelo al ser un medio poroso presenta dos tipos de densidad, una real y otra aparente (Eash, Sauer, O'Dell y Odoi, 2016, pp. 31-32). La densidad real es la densidad de la fase sólida del suelo, es decir, la masa de las partículas sólidas dividida por su volumen. La mayoría de los suelos minerales presenta esta densidad alrededor de 2.65 g/cm^3 , debido a su alto y constante contenido de cuarzo, arcillas y feldespatos (Navarro y Navarro, 2013, pp. 64-66; Skopp, 2001, pp. 1-2). Por otra parte, la densidad aparente relaciona la masa de los sólidos secos con el volumen total del suelo (sólidos, agua, aire), cuyos valores aproximados son de $1.1-1.3 \text{ g/cm}^3$ para horizontes superficiales y $1.3-1.7 \text{ g/cm}^3$ para horizontes subyacentes. Este tipo de

densidad indica el grado de compactación, estructuración y aireación del suelo, por lo que cualquier manejo inadecuado del mismo propiciará la disminución de la porosidad y, por ende, baja difusión de gases, movimiento limitado del agua y escasa penetración de las raíces (Chan, 2017, pp. 258-260; Lewis, 2008, p. 74).

2.2.1.1.4. Porosidad

La porosidad es el porcentaje de volumen no ocupado por las partículas sólidas en el suelo (Gregorich, Turchenek, Carter y Angers, 2001, p. 278). Es el medio por donde circulan el agua y/o los gases, aunque depende del tamaño de los poros, los cuales se clasifican en macroporos y en microporos. Los macroporos permiten la libre difusión de los gases y el rápido drenaje del agua por ser grandes, y son típicos de suelos arenosos. En contraste, los microporos presentan reducido espacio entre partículas, lo que dificulta el movimiento del aire y retiene al agua en el suelo; este tipo de porosidad es típico de suelos arcillosos. Asimismo, la porosidad del suelo no es únicamente función de la textura, sino también de su estructura, por lo que suelos de textura media como los limosos y con adecuada estructuración, son los ideales (Eash et al., 2016, p. 31; Foth, 1990, p. 34-36).

2.2.1.1.5. Humedad

Se refiere a la cantidad de agua contenida en un determinado volumen de suelo y constituye la denominada solución suelo, mezcla de agua con sustancias orgánicas e inorgánicas disueltas (Jaramillo, 2002, pp. 203-204). El porcentaje de humedad varía desde cero en condiciones extremadamente secas, hasta la plena saturación de los poros (Shukla, 2014, p. 46). El movimiento del agua en el suelo está determinado por las fuerzas de gravedad, adhesión y cohesión; la primera desplaza el agua por percolación, mientras que las otras dos la retienen. La fuerza de adhesión atrae a las moléculas de agua hacia la superficie de las partículas, arcillas y humus, para generar una delgada película de agua no aprovechable por las plantas, en cambio, la fuerza de cohesión, es la atracción entre moléculas de agua por enlaces tipo puentes de hidrógeno que produce una segunda película líquida disponible para las raíces (Lal y Shukla, 2004, pp. 299-307; Navarro y Navarro, 2013, pp. 139-141).

2.2.1.2. Propiedades químicas

A continuación, se describen las propiedades químicas más importantes del suelo, los cuales involucran reacciones químicas tanto en su fase líquida como en la interfase sólido-líquida.

2.2.1.2.1. Intercambio catiónico

Los coloides del suelo, arcillas y humus, son partículas de diámetro menor a 2 μm y con carga superficial negativa neta, cuya capacidad para atraer electrostáticamente, retener y liberar cationes de la solución suelo a fin de mantener la electroneutralidad se denomina intercambio catiónico (Eash et al., 2016, p. 63; Molina, 2014, pp. 10-13; Yu, 1997, pp. 3-5). Este proceso de adsorción en su mayoría es reversible, pues los cationes retenidos logran ser sustituidos por otros cationes que presentan menor valencia y menor radio hidrodinámico; asimismo, será mayor la adsorción de cationes sobre los coloides cuanto mayor sea el potencial de superficie en la interfase sólido-líquido (Sposito, 2008, pp. 203-205; Tan, 2011, pp. 205-209). La siguiente serie liotrópica muestra el orden de preferencia en la adsorción de cationes: $\text{H}^+ (\text{Al}^{3+}) > \text{Ba}^{2+} = \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} = \text{Cs}^{2+} > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ = \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, el cual puede variar por un desbalance de masas (Bolt, Bruggenwert y Kamphorst, 1978, pp. 66-68; Doménech y Peral, 2012, pp. 67-71). La Figura 2 muestra este proceso, donde a modo de ejemplo el catión Na^+ reemplaza al K^+ y dos iones hidronio H^+ reemplazan al Ca^{2+} , por tener menor valencia o menor radio hidrodinámico.

A partir de lo expuesto en el párrafo anterior, se define a la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de los suelos como la capacidad para adsorber e intercambiar iones positivos con la fase líquida, es decir, es el cálculo de la cantidad total de cationes que neutralizarán la carga negativa de la fracción coloidal del suelo, expresándolo en $\text{cmol (+)}/\text{kg}$ de suelo o $\text{meq}/100\text{g}$ de suelo (Essington, 2003, pp. 404-407; Nagy y Kónya, 2009, pp. 41-44). La CIC es importante porque expresa la capacidad del suelo para retener y disponer del Ca, Mg, K, y otros nutrientes necesarios para el crecimiento de las plantas, al mismo tiempo que refleja su aptitud para limitar el desplazamiento del Pb, Cd, Zn, As, etc., elementos tóxicos para la biota (Manahan, 2007, pp. 316-317; Volke, Velasco y De la Rosa, 2005, pág. 59). Se deduce entonces, la necesidad de un alto

contenido de arcillas y humus, y por consiguiente alta CIC, para mantener la calidad del suelo.

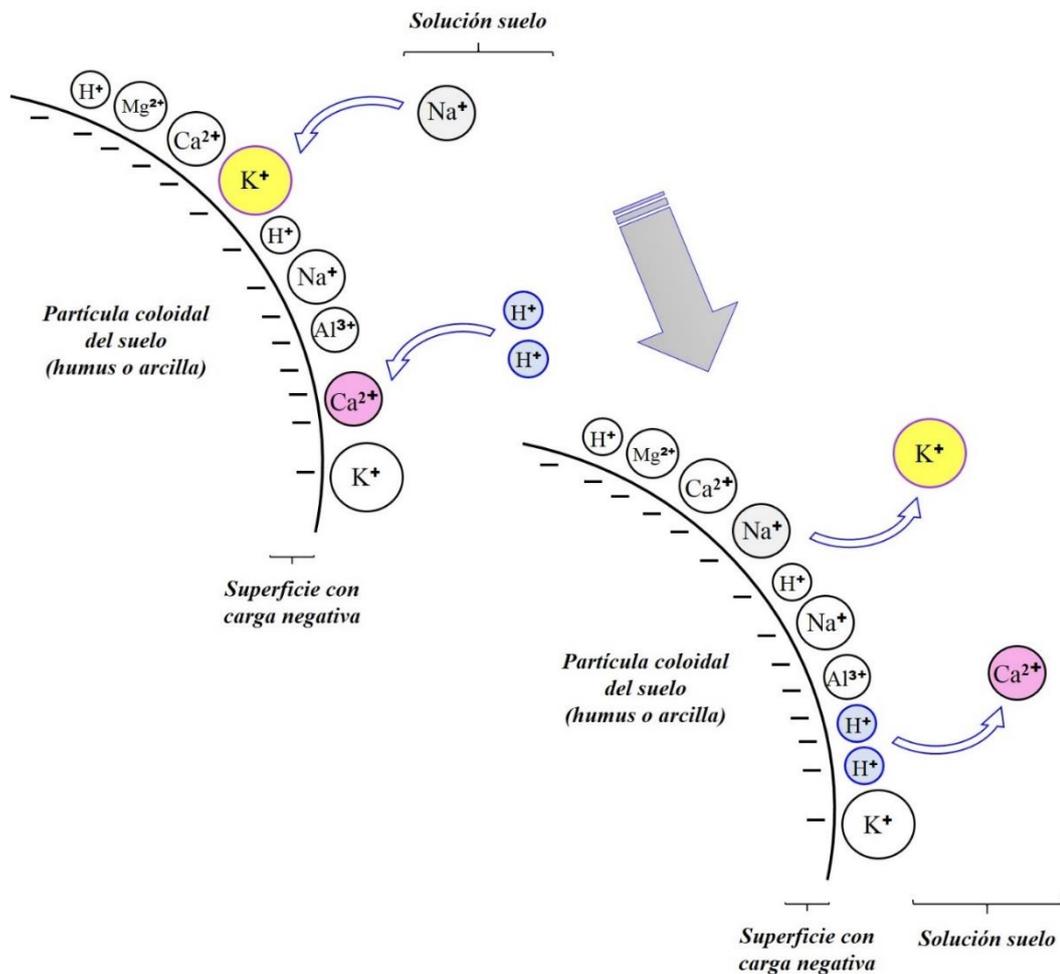


Figura 2. Atracción de cationes de la solución suelo por las partículas coloidales. Adaptado de “Soil Science Simplified”, de Eash, N., Sauer, T., O'Dell, D., y Odoi, E., 2016, pp. 64-66, New Jersey.

2.2.1.2.2. Acidez y pH

El pH del suelo mide la actividad de los iones H^+ que están libres en solución y en equilibrio dinámico con la fase sólida cargada negativamente (Rengel, 2002, p. 328), pero de forma práctica se define como el logaritmo negativo de la concentración de iones H^+ , el cual varía desde 1.0 a 14.0 unidades de pH y permite determinar el grado de reacción del suelo, ácida, neutra o básica. Los suelos extremadamente ácidos tienen valores de 2.0, los muy alcalinos como los sódicos 12.0, y los neutros y de buena calidad agrológica varían entre 6.0 y 7.0 (Ellis y Mellor, 1995, pp. 49-50) (Lund, 2008, pp. 147-148).

El método estandarizado para medir pH del suelo consiste en mezclar agua destilada con suelo en una relación 1:1 (10 ml de agua y 10 g de suelo) y dejarlo reposar durante 10 minutos, posterior a esto, se utiliza un medidor de pH para obtener su valor. No obstante, este método solo determina el pH de la solución suelo más no los H^+ unidos a los sitios de intercambio. Para ello es necesario agregar una solución salina (KCl o $CaCl_2$) en lugar del agua destilada, para que los cationes K^+ y Ca^{2+} reemplacen a los iones H^+ y los liberen a la solución suelo (Conklin, 2005, pp. 82-83; Ritchie, 1989, pp. 25-26). Por ese motivo, los valores de pH en solución salina son menores que los medidos con agua destilada (Bolan y Kandaswamy, 2004, pp. 196-199).

Estudiar el pH del suelo es fundamental porque influye directa e indirectamente en sus propiedades físicas, químicas y biológicas. Por ejemplo, altas concentraciones del ion H^+ en el suelo genera toxicidad para las plantas, limita la disponibilidad de los nutrientes e inhibe la actividad microbiana en el proceso de desnitrificación. Asimismo, el pH influye en el grado de descomposición, solubilidad o precipitación de los contaminantes orgánicos e inorgánicos en el suelo (Foth, 1990, pp. 170-171; Sumner, Fey y Noble, 1991, pp. 150-152; Tan, 2011, pp. 243-244).

2.2.1.2.3. Salinidad y conductividad eléctrica

La salinidad establece la concentración de sales solubles existentes en la solución suelo (Pastel, Golakiya, Savalia y Gajera, 2008, p. 312). Tiene como fuente natural la liberación gradual de cationes y aniones de los minerales primarios de la corteza terrestre, y como fuente humana, la introducción de agua de riego con cantidades apreciables de sales (Hillel, 2004, pp. 435-437; Prasad y Power, 1997, pp. 95-98).

Los principales iones que constituyen la salinidad del suelo son las combinaciones de los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y Na^+ con los aniones Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- y CO_3^{2-} (Chhabra, 1996, pp. 17-20). La conductividad eléctrica (CE), expresado en decisiemens por metro ($dS \cdot m^{-1}$), permite medir el contenido total de estas sales a partir de la cantidad de corriente que pasa sobre una muestra de solución suelo. Por ello, se considera al suelo como salino cuando la CE es mayor a $4 dS \cdot m^{-1}$ (Conklin, 2005, p. 106; Hillel, 2004, pp. 435-436). La acumulación de sales en el suelo por desequilibrios hídricos genera problemas de salinización y sodicidad, al limitar el crecimiento de las plantas por

plasmólisis y déficit de nutrientes, a la vez que dispersa las partículas del suelo y destruye su estructura (Tan, 2011, pp. 262-265).

2.2.2. Metales en el suelo

Los metales en el suelo tienen un origen natural por la erosión de las rocas, sin embargo, a través del tiempo ha sido la actividad humana quien realiza los mayores aportes (Kabata-Pendias, 2011, pp. 46-47). Algunos metales como el Na, K, Mg, Ca, Mn, Mo, Fe, Cu, Co, Zn, Sc, V, Ni, Sn, y Cr son nutrientes o cumplen funciones biológicas en los seres vivos, mientras que otros como el As, Pb, Cd y Hg son considerados no esenciales. Aun así, al superar todos estos elementos ciertos niveles de concentración generan efectos tóxicos sobre los seres vivos cuando las personas entran en contacto con los metales al inhalar las partículas del suelo o al ingerir alimentos contaminados, suelo-planta-humano o suelo-planta-animal-humano (Díaz-Báez, Bustos y Espinoza, 2004, pp. 21-22; Doménech y Peral, 2012, pp. 119-121). Así mismo, elevadas concentraciones de metales alteran la calidad del suelo (Förstner, 1995, pp. 1-2).

Los metales tienen alta capacidad de persistencia en el ambiente y resulta complejo su eliminación, por ello es necesario conocer no solamente su concentración total, sino también sus formas químicas (especiación) y biodisponibilidad, ya que de ellos dependerá el grado de toxicidad para el sistema vivo (Adriano, 2001, p. 3; Ashraf, Sarfraz, Naureen y Gharibreza, 2015, pp. 186-187; Siegel, 2002, p. 5).

2.2.2.1. Movilidad y biodisponibilidad de los metales en el suelo

En general, cuando los metales interactúan con el suelo su distribución tanto en la fase sólida como líquida está asociada a las siguientes fracciones: a) en solución suelo, como iones metálicos libres, b) adsorbida en la fracción coloidal (arcillas y materia orgánica), c) formando complejos con la materia orgánica, y d) generando precipitados con carbonatos, hidróxidos, y fosfatos (Ruda de Schenquer, Mongiello y Acosta, 2004, pp. 42-43).

La biodisponibilidad es la fracción del metal en el suelo de fácil absorción por las plantas y microorganismos, esto implica que el metal tiene que estar necesariamente en forma soluble o adsorbido sobre la fracción coloidal del suelo (Punshon, 2001, p. 325). Asimismo, la biodisponibilidad de los metales en el suelo es función de su movilidad o solubilidad y de su capacidad de sorción (adsorción y absorción) (Doménech y Peral, 2012, pp. 122-126; Volke et al., 2005, p. 61).

2.2.2.2. Procesos relacionados con la movilidad y biodisponibilidad de los metales en el suelo

Los principales mecanismos que inciden sobre la movilidad y biodisponibilidad de los metales en el suelo son el intercambio catiónico, la adsorción específica, la precipitación y la complejación (Rieuwerts, Thornton, Farago y Ashmore, 1998).

2.2.2.2.1. Intercambio catiónico

Es el conjunto de procesos reversibles de adsorción de cationes desde la solución suelo sobre la superficie de las partículas coloidales, arcillas y materia orgánica, cargadas negativamente. Esto supone que existe un equilibrio químico entre la fase sólida y la fase líquida del suelo, pues por cada catión que se adsorbe, se libera al mismo tiempo cantidades equivalentes de otros cationes. En ese sentido, se define como la capacidad de intercambio catiónico (CIC) a la cantidad total de cationes adsorbidos e intercambiables por unidad de masa del suelo. Si un suelo posee alto contenido de arcilla y materia orgánica, equivalente a una alta CIC, existirá menor movilidad de los metales en el suelo pues estarán adsorbidos y su concentración en la fase líquida será mínima (Arias, 2007, pp. 57-58; Doménech y Peral, 2012, p. 125; Fassbender, 1975, pp. 119-127; Navarro & Navarro, 2013, pp. 173-174).

2.2.2.2.2. Adsorción específica

Proceso físico-químico que se da también en la interfase sólido-líquido del suelo, donde los cationes de la solución suelo son retenidos sobre la superficie de la fase sólida y forman complejos de esfera interna con enlaces muy fuertes, estables e irreversibles como los covalentes o como los enlaces intermedios entre iónicos y covalentes. Este proceso depende del pH y está muy relacionado con la hidrólisis de los iones metálicos,

de ahí que los metales con mayor capacidad de formar hidrox-complejos serán también los que se adsorban más específicamente en el siguiente orden: $Hg > Pb > Cu \gg Zn > Co > Ni > Cd$. Por último, se considera a los óxidos hidratados de Al, Fe y Mn como las principales partículas del suelo implicadas en la adsorción específica (Alloway, 1995, p. 20; Atwell, Kriedemann y Turnbull, 1999, p. 509; Porta et al., 2014, pp. 253-254).

2.2.2.2.3. Precipitación

Fenómeno por el cual los cationes metálicos de la solución suelo reaccionan con los aniones tipo hidróxidos, fosfatos, carbonatos y/o sulfatos para precipitar y reducir su movilidad, aunque es fuertemente influenciado por el pH del medio acuoso. En condiciones muy ácidas, la precipitación de los iones metálicos es mínima, por el contrario, con pHs neutros o alcalinos predomina la formación de precipitados. La concentración de éstos últimos puede ser controlado por su capacidad de solubilidad, el cual es calculado teóricamente por el producto de solubilidad (K_{ps}), sin embargo, los fenómenos de precipitación y solubilidad en los sistemas naturales agua-suelo han demostrado ser mucho más complejos y no pueden ser explicados completamente por el K_{sp} , ni es suficiente el análisis de soluciones en equilibrio con compuestos puros (Jorgensen y Jensen, 1984, pp. 86-88; Michel y Ludwig, 2005, pp. 75-96; Rieuwerts et al., 1998). Los sólidos que se generen de este proceso podrán precipitar en superficies preexistentes, existir como especies sólidas heterogéneas, o estar sujetas a ‘contaminación’ superficial por reacciones de adsorción (Young, 2013, pp. 51-55).

2.2.2.2.4. Complejación

Es un fenómeno que explica la capacidad de los iones metálicos para reaccionar reversiblemente con ligandos, aniones inorgánicos o compuestos orgánicos, y aceptar de estos pares de electrones para formar complejos metálicos o compuestos de coordinación estables insolubles que lo eliminan de la disolución (Navarro, Jiménez, Meléndez y Almendro, 2017, p. 333). Cuando el ligando se une en dos o más sitios a un catión metálico se denomina quelación, cuyos productos, los quelatos, son más estables que los complejos metálicos (Manahan, 2007, pp. 53-54). Los ligandos inorgánicos naturales más importantes son el hidróxido, el ion cloruro, los sulfatos y los carbonatos, y los quelantes orgánicos relevantes son las sustancias húmicas (ácidos húmicos y fúlvicos),

ácidos carboxílicos, alcóxidos, y aminoácidos (Cabildo et al., 2008, pp. 179-180; Doménech y Peral, 2012, pp. 128-130). En contraste, la formación de ciertos complejos puede solubilizar al metal por el cambio de su estado de oxidación o por la unión con ligandos orgánicos de bajo peso molecular, el cual evita su adsorción o precipitación (Alloway, 1995, p. 22).

2.2.2.3. Factores relacionados con la movilidad y biodisponibilidad de los metales en el suelo

Los factores más importantes que influyen en la movilidad y biodisponibilidad de los metales en el suelo son el pH, el potencial redox, el contenido y tipo de arcilla, el contenido de materia orgánica, la presencia de cationes y aniones en la solución suelo, y los óxidos de Fe y Mn, de los cuales, el primero es el factor principal (Rieuwerts et al., 1998).

El pH del suelo es una propiedad que determina su grado de acidez o basicidad y predice su reacción con otros elementos como los metales. A partir de ello, los metales en el suelo son influenciados por el pH en su solubilidad o concentración en la fase líquida, en su grado de adsorción en el complejo arcillo-húmico y en su capacidad para formar precipitados, complejos o quelatos. Los metales para ser móviles o biodisponibles deben estar en forma soluble, por lo que, en función del pH esta capacidad guarda una relación inversa, excepto para el molibdeno y el selenio. En condiciones ácidas, altas concentraciones de hidrogeniones (H_3O^+) compiten por los lugares de adsorción en el complejo arcillo-húmico con los cationes metálicos, lo que limita la disponibilidad de lugares para la adsorción de estos últimos y los mantiene en solución, además de evitar su precipitación por la escasez de iones hidroxilo (OH^-), Figura 3. El potencial redox, proceso que involucra la variación del estado de oxidación de los metales mediante la transferencia de electrones, afecta su movilidad por las condiciones oxidantes o reductoras del suelo al mantenerlos en forma soluble o como sólido estable (Navarro et al., 2017, pp. 334-338; Rieuwerts et al., 1998; Ruda de Schenquer, Mongiello y Acosta, 2004, p. 43; Kabata-Pendias, 2011, pág. 51).

Las arcillas y materia orgánica del suelo retienen a los cationes metálicos al compensar su déficit de carga superficial negativa, y es más intenso en el humus de la

materia orgánica. Asimismo, la existencia de óxidos de Fe y Mn hidratados en el suelo, incrementan la adsorción específica de los metales y, en consecuencia, reducen su concentración en la solución suelo (Núñez, 2000, pp. 89-91; Rieuwerts et al., 1998).

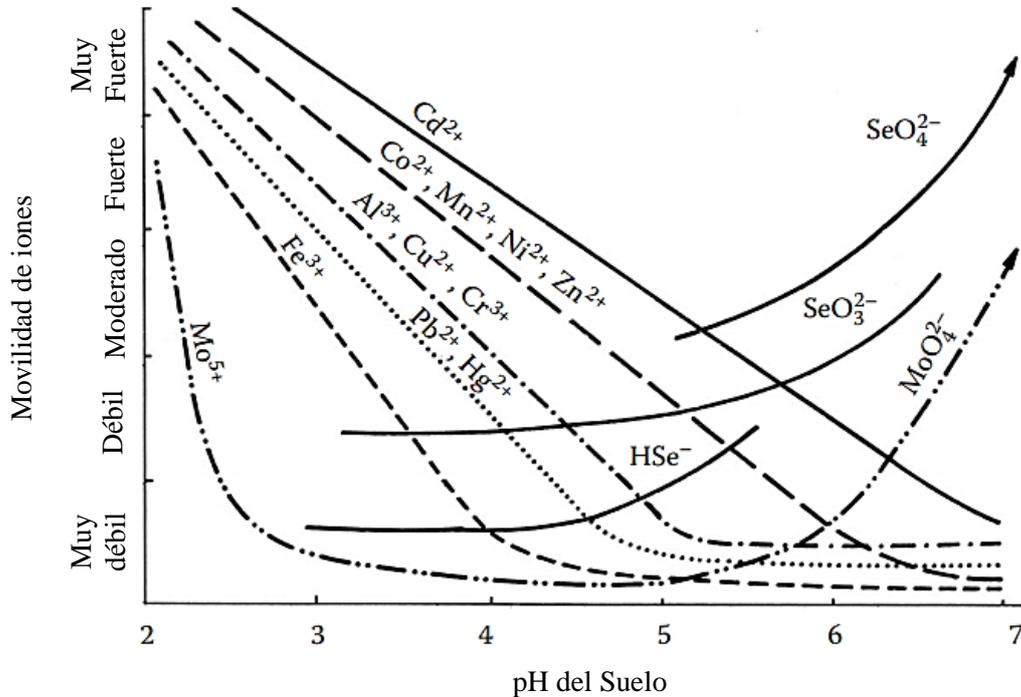


Figura 3. Tendencias en la movilidad de los metales según la influencia del pH del suelo. Recuperado de “Trace elements in soils and plants”, de Kabata-Pendias, A., 2011, p. 51, Boca Raton.

2.2.2.4. Plomo

2.2.2.4.1. Características físico-químicas

El plomo (Pb) es un elemento químico muy conocido desde la antigüedad y de considerable uso industrial en el presente. Corresponde al grupo IVA de la tabla periódica, con número atómico 82 y una masa atómica igual a 207,2 g/mol (Watt, 2002, pp. 4-5). Tiene capacidad para combinarse con otros elementos químicos por medio de los estados de oxidación Pb (II) y Pb (IV), pero es el primero la forma inorgánica predominante en el ambiente (Casas y Sordo, 2006, pp. 25-28). Es un metal muy dúctil y con bajo punto de fusión (327 °C); por su naturaleza es conductor de calor y electricidad, pero comparado con otros metales esta capacidad es reducida. Es altamente resistente a la corrosión y posee una alta densidad igual a 11,3 g·cm⁻³ (Thornton, Rautiu, y Brush, 2001, pp. 5-6). Asimismo, en su estado tetravalente (Pb⁺⁴) se asocia con los

grupos metilo $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ y etilo $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ para formar compuestos orgánicos insolubles en agua, pero estables en el aire (Baird, 2001, pp. 414-415; Morell y Hernández, 2000, p. 344).

2.2.2.4.2. Fuentes de plomo en el suelo

En la naturaleza es poco probable hallar plomo en su estado elemental, el gran porcentaje de esta forma parte de la estructura química de los minerales primarios, fundamentalmente del sulfuro de plomo o galena (PbS), el cual contiene 86,6% de plomo en masa. También existe en minerales secundarios como la cerusita (PbCO_3) y anglesita (PbSO_4), y es elemento traza en minerales raros como la amazonita (Fleischer, 1976, p. 27; Hunt, 2012, p. 171).

A partir del procesamiento de los minerales mencionados en el párrafo anterior por la industria minero-metalúrgica, se obtiene el plomo en su estado puro. Más del 50% se utiliza en la fabricación de baterías, además de darle uso en la soldadura, producción de escudos protectores de la radiación (rayos X) y municiones. Otras utilidades a partir del nitrato y óxidos de plomo se dan en barnices para cerámicas, pinturas protectoras de metales, vidrios, cementos y acumuladores (Petrucci, Harwood, & Herring, 2003, pp. 896-897). Otros compuestos como el tetrametilplomo $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ y tetraetilplomo $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ fueron utilizados como aditivos de la gasolina, aunque en la actualidad se ha prohibido su uso en gran parte de los países desarrollados (Baird, 2001, pp. 414-415). Los compuestos orgánicos e inorgánicos del Pb, de origen natural o antropogénico, serán transportados por el viento y el agua hasta depositarse e interactuar con el suelo, y en la medida que las condiciones lo permitan, serán sustancias potencialmente tóxicas para el sistema biótico.

2.2.2.4.3. Especiación química del plomo en función del pH

Para entender los impactos ambientales que los metales generan al interactuar con los ecosistemas, no solo basta en conocer su concentración total, sino también saber cuáles son sus formas o especies químicas, ya que éstas varían en toxicidad, dinámica e interacción con el ambiente y los seres vivos (Morell y Hernández, 2000, pp. 344-345). Para esto, se tienen que desarrollar estudios de especiación química, el cual es expuesto

como la distribución de un elemento entre las especies químicas definidas en un sistema (Templeton et al., 2000).

El plomo es un riesgo ambiental básicamente cuando está en forma iónica o en solución con su estado de oxidación +2 (Baird, 2001, p. 407-408). En medios acuosos como el agua intersticial del suelo, el plomo disuelto tiende a reaccionar con carbonatos, sulfatos, sulfuros e hidróxidos para formar compuestos de baja solubilidad (Hem, 1976, p. 5). Estas reacciones dependen entre otros, de factores como el pH, el cual ejerce fuerte influencia en la especiación de los metales, como se muestra en la hidrólisis del Pb^{+2} de la Figura 4. En ella se señala la distribución de las especies en función del pH para un sistema acuoso con 100 mg/l de Pb^{+2} , donde a $pH < 9$ tiende a ser estable el catión Pb^{+2} ; a partir de $pH > 6$ se forman las especies $Pb(OH)^+$, y a $pH > 7$ aparecen las especies polinucleares $Pb_6(OH)_8^{+4}$ y $Pb_3(OH)_4^{+2}$; el $Pb(OH)_2$ aparece a partir de $pH > 8$, pero es desde $pH \sim 9.5$ en adelante donde el $Pb(OH)_2$ precipita (Nurchi y Villaescusa, 2011, pp. 419-420). De esto se infiere que el Pb^{+2} se insolubiliza en condiciones alcalinas, pero que es móvil en gran parte del rango de pH como catión o como hidroxocomplejo metálico.

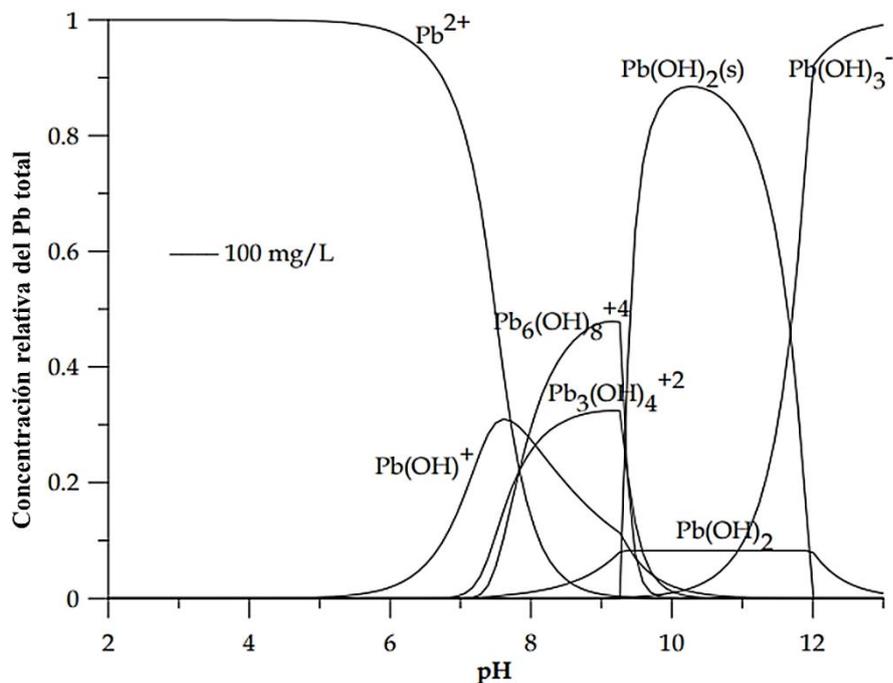


Figura 4. Diagrama de distribución de especies para la hidrólisis de Pb^{2+} en una concentración de 100 mg/L. Recuperado de “Biomass - Detection, Production and Usage: The Chemistry Behind the Use of Agricultural Biomass as Sorbent for Toxic Metal Ions - pH Influence, Binding Groups, and Complexation Equilibria”, de Nurchi, V., Villaescusa, I., 2011, p. 421, Rijeka, Croacia.

2.2.2.4.4. Diagrama de Pourbaix para el plomo

En el apartado anterior se explicó la influencia del pH sobre la especiación química del plomo (Pb^{+2}) en equilibrio en soluciones acuosas. Ahora bien, el plomo puede no permanecer en el estado de oxidación +2 si se encuentra en medios oxidantes o reductores, por lo que es necesario conocer no solamente el pH del medio acuoso, sino también su potencial de reducción Eh (medido en volts). Estas dos propiedades, Eh y pH, son representadas en el conocido diagrama de Pourbaix, el cual define las regiones termodinámicas estables del metal y del agua, y en donde las líneas que dividen las fases de estabilidad son calculadas a partir de la ecuación de Nernst y de las constantes de equilibrio de los compuestos metálicos. Dicho diagrama indica también que condiciones de bajo Eh implican medios acuosos reductores y altos Eh soluciones con gran capacidad oxidante, es decir bien aireada (Jones, 1996, p. 50; McCafferty, 2010, pp. 95-96; Wulfsberg, 1991, pp. 146-147).

La Figura 5 muestra el diagrama de Pourbaix para el sistema Pb-H₂O a 25 °C, en donde si bien el Pb es un metal relativamente noble, su afinidad por el O₂ para formar PbO_(s) y este tener alta solubilidad en agua pura, se establece que el estado de oxidación más importante para el Pb es el +2. Dentro del área de estabilidad del agua el ion plumboso es estable tanto en disoluciones ácidas, $\text{Pb}^{+2}_{(\text{ac})}$, como en medios muy alcalinos, $\text{HPbO}_2^-_{(\text{ac})}$, pero como compuesto sólido es termodinámicamente estable (PbO_(s) y Pb₃O_{4(s)}) en la región neutra a ligeramente alcalina. Además, en condiciones muy reductoras el Pb^{+2} se convierte en Pb metálico, y en condiciones oxidantes el Pb^{+2} , PbO, Pb₃O₄, y HPbO_2^- se oxidan para formar la especie sólida PbO₂ o los iones Pb^{+4} y PbO_3^{2-} (Maksymiuk, Stroka y Galus, 2009, pp. 763-764; Pourbaix, 1973, pp. 145-149; Rajeshwar y Ibanez, 1997, pp. 164-165).

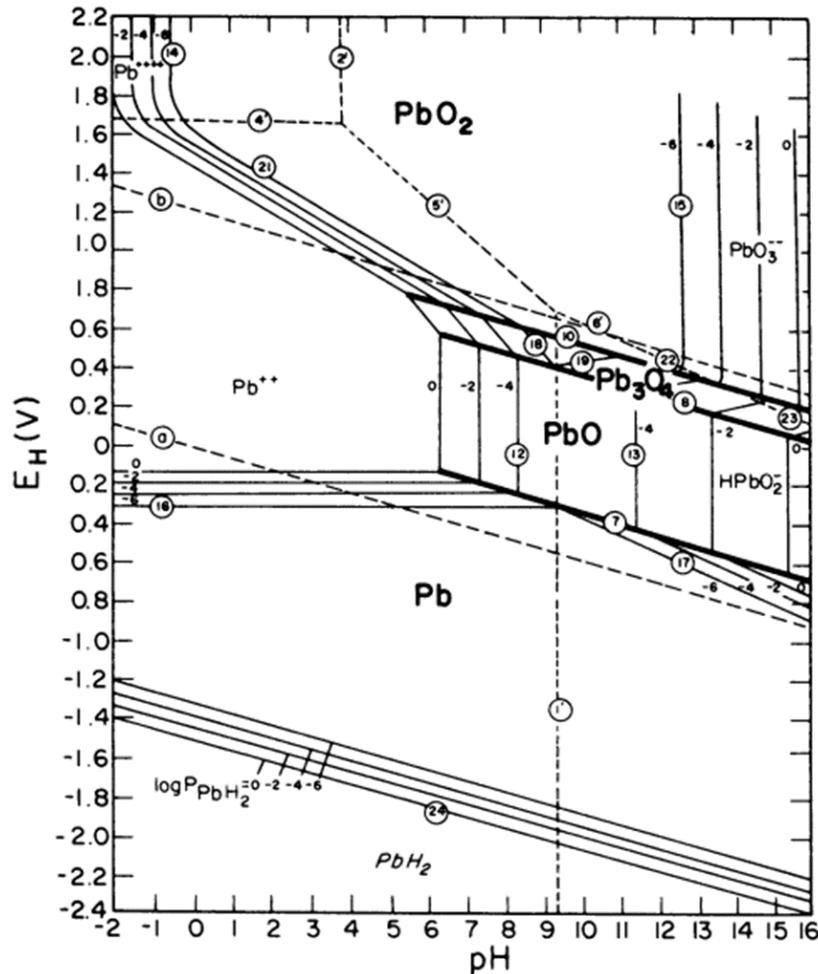


Figura 5. Diagrama de Pourbaix, Eh-pH, para el sistema plomo-agua a 25 °C. Recuperado de “Lectures on electrochemical corrosion”, de Pourbaix, M., 1973, p. 148, New York.

2.2.2.4.5. Movilidad y biodisponibilidad del plomo en el suelo

El Pb en el suelo de origen natural o artificial se distribuye tanto en la solución suelo, adsorbido en el complejo arcillo-húmico, como precipitado, en complejos metálicos y en la estructura de los minerales primarios (Tidball, 1976, pp. 43-45). Su movilidad y biodisponibilidad depende fundamentalmente de procesos y factores como las reacciones de oxidación-reducción, adsorción de cationes, complejación y quelación por la materia orgánica, absorción por la vegetación y la variación del pH (Alloway, 1995; Rieuwerts et al., 1998).

En la fase acuosa del suelo, el Pb tiende a estar disponible en condiciones ácidas como Pb^{+2} , pero en condiciones neutras o alcalinas, mientras exista cantidad suficiente de OH^- , CO_3^{2-} y SO_4^{2-} su solubilidad disminuirá por la formación de $Pb(OH)_{2(s)}$, $PbCO_{3(s)}$

y $\text{PbSO}_{4(s)}$ respectivamente; esto función también de la concentración del Pb en el medio (Baird, 2001, pp. 407-414; Hem, 1976, pp. 5-7). Por ejemplo, para la hidrólisis del Pb^{+2} a una concentración de 0.05 mg/l no se forma $\text{Pb}(\text{OH})_2$ sólido, solo existe en fase acuosa, mientras que a una concentración de 100 mg/l sí se forma $\text{Pb}(\text{OH})_2$ sólido (Nurchi y Villaescusa, 2011, p. 421). En medios reductores, si la concentración de azufre es abundante, los sulfatos se reducen a sulfuros y reaccionan con el Pb^{+2} para formar PbS (insoluble), por el contrario, en ambientes muy oxidantes el Pb^{+2} se convierte en Pb^{+4} para formar la fase estable $\text{PbO}_{2(s)}$ (Cruz-Guzmán, 2007, pp. 56-57).

El proceso de sorción (adsorción y absorción) del Pb^{+2} sobre las arcillas, materia orgánica y óxidos de Fe-Mn hidratados, puede ser expresado por la desorción de iones H^+ en cantidades equivalentes. En condiciones ácidas, entre el 10% y 70% del Pb total del suelo se encuentra en forma intercambiable (Pb^{+2}), es decir, unida a los compuestos orgánicos e inorgánicos ya que el resto fue sustituido por iones H^+ . Asimismo, en condiciones neutras el mayor porcentaje de Pb puede estar ligada a los óxidos de Fe-Mn y a la fracción orgánica, y en ambientes alcalinos el Pb está asociado con carbonatos y fracciones orgánicas o residuales (Ponizovsky & Mironenko, 2000, pp. 261-273).

2.2.2.4.6. Toxicidad del plomo

La peligrosidad de los metales radica en su toxicidad, persistencia, biodisponibilidad y bioacumulación al interior de microorganismos, plantas, aves, mamíferos, etc., trasladándose incluso de organismo a organismo (e.g. el consumo de alimentos contaminados) y alcanzar altas concentraciones en los niveles tróficos superiores (Figueruelo y Dávila, 2004, p. 540; Ruda de Schenquer et al., 2004, p. 43).

En los seres humanos el Pb no tiene función biológica conocida, por ello su exposición prolongada por la ingesta de alimentos o inhalación del aire contaminado causan intoxicación, proceso denominado también como saturnismo. Cuando el Pb ingresa al cuerpo el 90% se acumula en los huesos y dientes, el 9% en la sangre y el 1% en riñones y cerebro, y sobre éste, se generan los mayores daños por intoxicación (Baird, 2001, pp. 415-416; Kao y Rusyniak, 2017, p. 92; Macarulla y Goñi, 1994, p. 290; Vasudevan, Sreekumari y Vaidyanathan, 2011, pp. 451-452; Vera y Climent, 2004, p. 171).

A nivel neurológico, altas concentraciones de Pb en niños afectan irreversiblemente el sistema nervioso central (SNC) al producir encefalopatías y, en consecuencia, baja capacidad intelectual y trastornos de conducta, mientras que en los adultos provoca polineuropatía tratable. En los riñones, la intoxicación aguda por Pb causa alteraciones tubulares y en situaciones crónicas produce nefroesclerosis. En la sangre el Pb tiene gran afinidad por los grupos sulfhidrilo, lo cual interfiere con las enzimas que participan en la síntesis del grupo hem y provoca déficit de hemoglobina (anemia). La Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer clasificó al Pb inorgánico como posible cancerígeno para el hombre (Grupo 2B), debido a que su potencial de carcinogenicidad en los humanos no es concluyente (Borobia, 2007, pp. 584-586; Kumar, Abbas, Fausto y Mitchell, 2008, pp. 291-292; Vera y Climent, 2004, pp. 173-174).

2.2.2.5. Cadmio

2.2.2.5.1. Características físico-químicas

El cadmio (Cd) es un elemento metálico situado en el grupo 12 (IIB) de la tabla periódica con número atómico 48 y masa atómica 112,41 g/mol (Oxford, 1999, p. 107). Posee un radio atómico de 149 pm y tiene como estados de oxidación +1 y +2, de los cuales, el último es el más estable y abundante en la naturaleza; asimismo, el Cd tiende a disolverse en condiciones ácidas, mas no en básicas. A temperatura de ambiente, se oxida en presencia del aire y forma una capa superficial de óxido de cadmio altamente resistente a la corrosión (Cullen y Maldonado, 2013, pp. 33-34; Rochow, 1981, p. 245). Es un metal muy dúctil y maleable, de color blanco azulado y con densidad 8,69 g/cm³, tiene como punto de fusión 321 °C y de ebullición 765 °C, y al igual que otros metales es bueno para transportar calor y electricidad (Cobb, 2008, pp. 4-10).

2.2.2.5.2. Fuentes de cadmio en el suelo

El Cd es un metal difícil de hallar en estado elemental en la corteza terrestre, ya que sus fuentes naturales son escasas. Se encuentra asociado a minerales del zinc como la esfalerita (ZnS) o al mineral raro greenoquita (CdS) (Klein y Hurlbut, 1997, pp. 394-395; Tuesca, Ávila, Sisa y Pardo, 2015, p. 28).

A partir de la manufactura del Cd y sus compuestos, los cuales generan residuos, son la fuente antrópica del Cd en el suelo. El Cd metálico se obtiene como coproducto de la fundición del Zn, cuyo uso en más del 50% está destinado para el galvanizado de objetos metálicos a fin prevenir la corrosión (Oxford, 1999, p. 107; Román, 1999, p. 55). De sulfuro de cadmio y seleniuro de cadmio se producen pigmentos para plásticos, vidrios, cerámicas y textiles. El CdCl_2 se usa como estabilizador térmico de plásticos y el Cd fundido junto con Pb, Bi, Sn, Ni, Cu, y Ag generan aleaciones para diversos usos (Páez, 2005, pp. 337-338). En menor proporción, el Cd se usa como electrodo en las baterías recargables Ni-Cd y como varillas de control en los reactores nucleares (Baird, 2001, p. 419; Sordo, 2014). Asimismo, el Cd se usa como insumo químico en la fabricación de fungicidas, plaguicidas y fertilizantes, e ingresa frecuentemente al ambiente por la combustión de aceites, carbones, y emisión de material particulado al incinerar residuos con Cd (Repetto y Repetto, 2000, p. 628).

2.2.2.5.3. Especiación química del cadmio en función del pH

La especiación inorgánica del Cd en medios acuosos, como la solución suelo, se da básicamente en su forma Cd^{2+} por ser estable, y está en función al pH del medio y a la formación de complejos con haluros, sulfatos, cianuros, carbonatos, sulfuros y fosfatos. La tendencia a incrementar la solubilidad del Cd se da en la medida que el pH del sistema disminuya (Marín, 2003, p. 35; Morell y Hernández, 2000, p. 344).

La Figura 6 muestra la especiación química del Cd^{2+} en agua y en función del pH. El ion Cd^{2+} no complejoado es la especie significativa en condiciones ácidas, sin embargo, a partir del pH neutro comienza la distribución de los hidroxocomplejos del Cd. En ambientes de $\text{pH} > 7.5$ se forma CdOH^+ ; en el intervalo de pH 10-13 se origina el precipitado $\text{Cd}(\text{OH})_2^0$, y por encima de $\text{pH} \sim 12.5$ predominan las especies solubles cargadas negativamente $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$. En consecuencia, se infiere de esto que la hidrólisis del Cd es importante a partir de $\text{pH} > 9$ pues se forman especies insolubles, difíciles de movilizar (Burriel, Lucena y Arribas, 1967, p. 202-203; Powell et al., 2011; Wilkin, 2007, pp. 1-9).

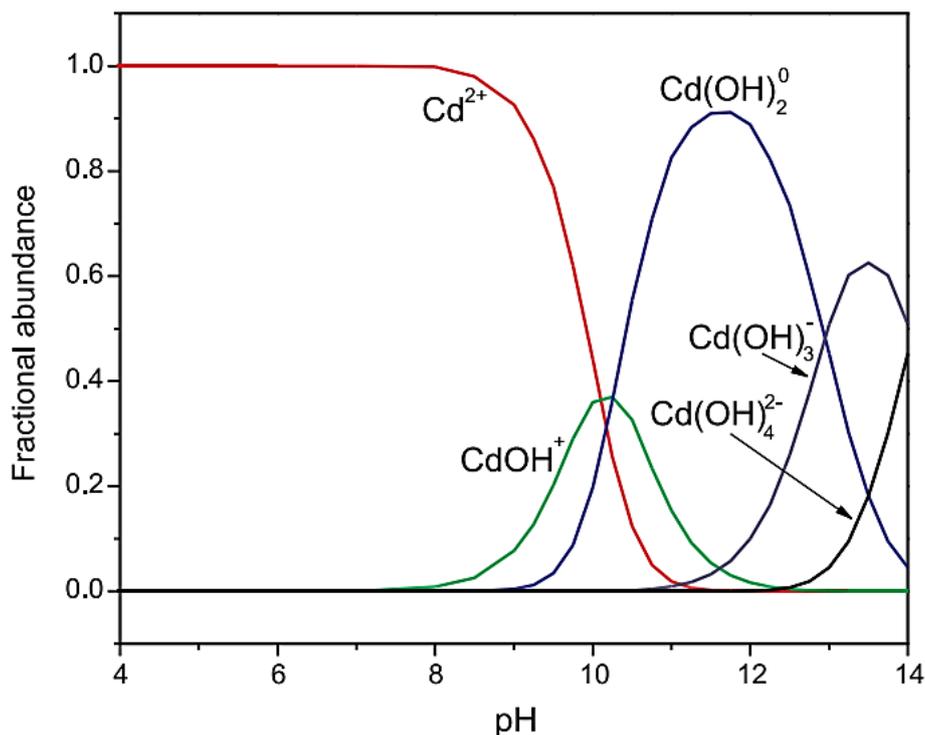


Figura 6. Distribución de especies de Cd (II) en agua pura en función del pH a 25 °C. Recuperado de “Monitored Natural Attenuation of Inorganic Contaminants in Ground Water - Assessment for Non-Radionuclides Including Arsenic, Cadmium, Chromium, Copper, Lead, Nickel, Nitrate, Perchlorate, and Selenium: Cadmium”, de Wilkin, R., 2007, p. 2, Oklahoma.

2.2.2.5.4. Diagrama de Pourbaix para el cadmio

El diagrama de Pourbaix para el Cd (Figura 7) indica las condiciones termodinámicas estables para el sistema Cd-C-S-O-H a 25 °C y 1 bar de presión (Brookins, 1988, p. 57). Se muestra que el ion Cd²⁺ se mantiene soluble en condiciones de moderada a alta oxidación y a un pH < 8. De igual forma, en medios con potenciales redox oxidantes o reductores, pero con un pH alcalino (8 - 11) y en presencia de iones carbonato se forma y estabiliza el CdCO₃; mientras que en el rango de pH 11 - 13 se genera el Cd(OH)₂ sólido, y por encima del pH = 13 se forma el anión CdO₂²⁻. Además, el Cd²⁺ en presencia de iones SO₄²⁻ reacciona para formar el CdSO₄, el cual en condiciones reductoras se transforma a CdS_(s) (Pan, Chon, Cave, Oates y Plant, 2012, pp. 96-97; Wilkin, 2007, p. 1-9).

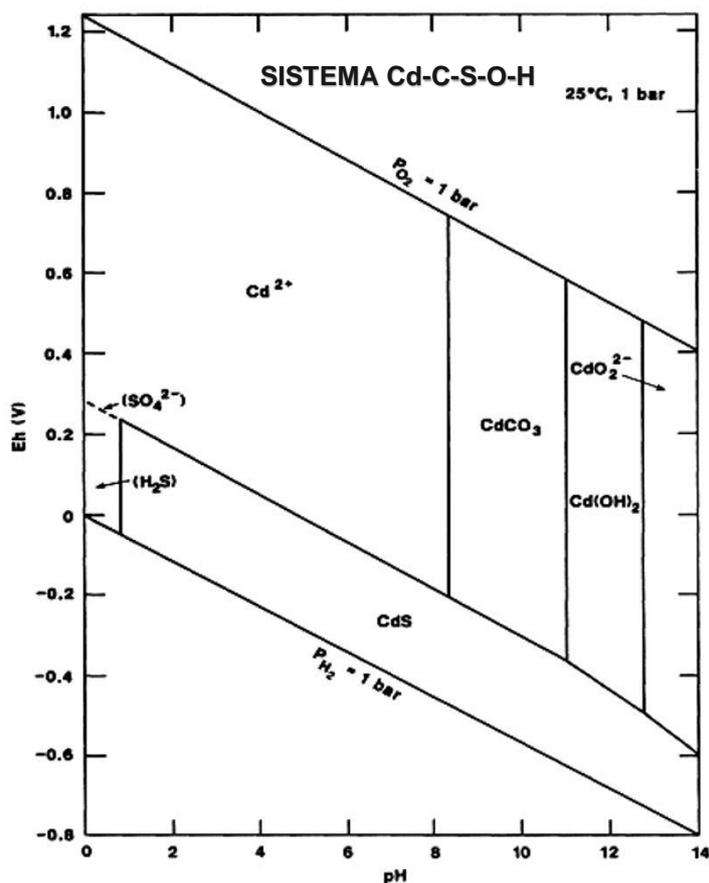


Figura 7. Diagrama Eh-pH para el sistema Cd-C-S-O-H, a 25 °C y 1 bar de presión. Se asume actividades de especies disueltas de la siguiente manera: Cd = 10^{-8} , C = 10^{-3} , S = 10^{-3} . Recuperado de "Eh-pH Diagrams for Geochemistry", de Brookins, D., 1988, p. 57, Beerfelden.

2.2.2.5.5. Movilidad y biodisponibilidad del cadmio en el suelo

La movilidad y biodisponibilidad del Cd en el suelo está regulada por los procesos de adsorción/desorción, las reacciones de precipitación/disolución, e influenciado por factores como la naturaleza de la solución suelo, el pH, la concentración del Cd, la presencia de ligandos inorgánicos y orgánicos, entre otros (Kookana, Naidu, Barry, Tran y Bajracharya, 1999, pp. 59-63).

En condiciones naturales el Cd^{+2} es estable, lo que permite en fase acuosa la formación de las especies solubles $CdCl^+$, $CdOH^+$, $CdHCO_3^+$, $CdCl_3^-$, $CdHS^+$, $CdCl_4^{2-}$, $Cd(OH)_3^-$, $Cd(OH)_4^{2-}$, $Cd(HS)_4^{2-}$ y quelatos orgánicos, además de permanecer como catión libre Cd^{2+} en medios ácidos. Cuando el pH se incrementa y existe alta actividad de Cd^{2+} , su movilidad disminuye porque precipita como $Cd(OH)_2$ y por la baja

solubilidad de los compuestos que forma con CO_3^{2-} y PO_4^{3-} . En función al potencial redox (Eh), en suelos con entornos muy oxidantes el Cd^{2+} reacciona con el $\text{O}_{2(g)}$ para formar $\text{CdO}_{(s)}$, mientras que en ambientes reductores reacciona con el ion sulfato o el H_2S , producto de la actividad bacteriana, y precipita como sulfuro de cadmio (CdS). A partir de ello, se concluye que los factores más influyentes en la movilidad y biodisponibilidad del Cd en el suelo son el pH y el Eh (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007, pp. 295-296; Pan et al., 2012, pp. 96-97; Smolders y Mertens, 2013, pp. 290-294; Thornton, 1986, pp. 8-10).

Es importante mencionar que, durante el proceso de adsorción y absorción en el suelo, el Cd tiene alta predisposición para unirse con la materia orgánica (humus), oxihidróxidos de hierro, alófono e imogolita mas no con las arcillas, por lo que, en condiciones ácidas la materia orgánica y los oxihidróxidos de hierro son quienes regulan su solubilidad (Bautista, 1999, pp. 67-68).

2.2.2.5.6. Toxicidad del cadmio

La exposición al cadmio representa un alto riesgo para la salud de las personas, aún más, cuando es considerado el sexto químico ambiental tóxico más importante según la Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (Klaassen y Liu, 1999, p. 299). Las fuentes de exposición humanas más comunes al Cd son la inhalación de gases y la ingesta de agua o alimentos contaminados, además, los fumadores de tabaco son los más expuestos, ya que este producto contiene altas trazas de Cd (Kao y Rusyniak, 2017, p. 96).

Dentro del organismo, el cadmio se distribuye a través de la sangre a gran parte del cuerpo. En el hígado el Cd induce la síntesis de la proteína metalotioneína para forma el complejo Cd-metalotioneína, estructura molecular menos tóxica que el Cd en forma libre y lo transporta hacia el riñón para ser filtrada y eliminada vía la orina, sin embargo, logra acumularse y ejerce su potencial tóxico (López-Artíguez y Repetto, 1995, pp. 402-403).

La exposición aguda al Cd afecta principalmente al sistema respiratorio al producir neumonitis química, la cual se manifiesta con fiebre, debilidad, deficiencia respiratoria,

hemoptisis y edema pulmonar agudo (Villa, Navarro y Martín, 1999, pp. 244-245). Cuando la exposición es crónica la patología relevante se da a nivel de la función renal, nefropatía cádmica, el cual altera los túbulos renales proximales y afecta el metabolismo de calcio, lo que ocasiona osteoporosis u osteomalacia (Síndrome de Itai - Itai) (Anunciación, 2001, pp. 6-11; Falcó, Nadal, Llobet y Domingo, 2012, pp. 317-320; Kao y Rusyniak, 2017, p. 96). Además, diversos estudios han asociado la exposición ocupacional del cadmio con un mayor riesgo de padecer cáncer; en tal sentido, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) determinó que el cadmio y sus compuestos son carcinogénicos en seres humanos (Grupo 1), mientras que la Agencia de Protección Ambiental (EPA) clasificó al cadmio como probable carcinogénico humano por inhalación (Grupo B1) (Faroon et al., 2012, pp. 12-15; International Agency for Research on Cancer, 1993, pp. 148-161).

2.2.2.6. Zinc

2.2.2.6.1. Características físico-químicas

El zinc (Zn) es un metal de transición que pertenece al grupo 12 de la tabla periódica, con número atómico 30 y peso atómico 65,409 g/mol (Kabata-Pendias, 2011, pp. 275-276). Físicamente es un metal blanco plateado con relativa fragilidad mecánica, pero con buena capacidad para conducir calor y electricidad; tiene como puntos de fusión 419.5 °C y de ebullición 907 °C, y muestra una densidad relativamente alta de 7.13 g/cm³ (Hewitt y Wall, 2000, pp. 62-65). El zinc presenta los estados de oxidación +1 y +2, pero su química es dominada por este último; su potencial estándar ($E^{\circ}_{Zn/Zn^{+2}} = 0.76$ V) indica que es un agente reductor fuerte, por lo que expuesto al aire reacciona con el O_{2(g)} y CO_{2(g)} para formar una capa superficial de óxido y carbonato de zinc respectivamente, para protegerlo de la corrosión. En fase acuosa y en condiciones ácidas, el zinc metálico se disuelve lentamente para formar el catión Zn⁺², pero conforme se incrementa el pH precipitará como Zn(OH)_{2(s)} (Holleman y Wiberg, 2007, pp. 1483-1495; Malati, 1999, p. 230) (Rudolf, 1986, p. 762).

2.2.2.6.2. Fuentes de zinc en el suelo

El zinc es el elemento 23avo más abundante sobre la corteza terrestre con una concentración promedio de 75 mg/kg, y el cuarto metal más usado en la industria

después del hierro, aluminio y cobre. De forma natural, el zinc es parte de minerales geogénicos como la esfalerita (αZnS), wurzita (βZnS), zincita (ZnO), smithsonita (ZnCO_3), willemita (Zn_2SiO_4) y hemimorfita [$\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$], además de estar en rocas máficas, sedimentarias arcillosas y calcáreas. La meteorización y erosión de estos materiales permite que el Zn se incorpora al suelo, donde el contenido promedio a nivel mundial está en el rango de 30 a 100 mg/kg, pero es en los suelos de origen calcáreo y orgánico donde se hallan las mayores concentraciones (Kabata-Pendias y Szteke, 2015, pp. 355-358; UNCTAD, 2004, pp. 48-49; Zhang, 1996, pp. 1-3).

A partir del procesamiento metalúrgico del $\text{ZnS}_{(s)}$ (blenda), ya sea por la reducción con carbono o por el método electrolítico, se obtiene el zinc metálico. Más del 50% de éste se aplica en el galvanizado de hierro y acero, y el resto se usa para fabricar latón (aleación de Zn y Cu), pilas secas y electrodos. Los óxidos de zinc son utilizados como catalizador en la manufactura del caucho e insumo de pigmentos para plásticos, cosméticos y tintas de imprenta. Además, otros compuestos de Zn se utilizan como fertilizantes (ZnSO_4), complemento vitamínico, aditivo en jabones y como catalizador para purificar agua. Por lo que el inadecuado manejo de estos productos o sus residuos permiten que el Zn se incorpore al ambiente como contaminante (Emsley, 2001, pp. 502-503; Gray, 2006, pp. 1-10; Lew, 2008, pp. 4-8; Rochow, 1981, pp. 223-224).

2.2.2.6.3. Especiación química del zinc en función del pH

La movilidad del Zn en el suelo y su potencial tóxico asociado, dependen no solamente en saber su concentración total, sino también en definir su especiación química. En medios acuosos como la solución suelo, la química inorgánica del zinc está dominada por su estado divalente (Zn^{+2}), el cual reacciona con los aniones OH^- , CO_3^{2-} y SO_4^{2-} para formar los compuestos insolubles $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{ZnCO}_{3(s)}$ y $\text{ZnSO}_{4(s)}$ respectivamente, aunque estas formas químicas dependen fuertemente de la concentración del Zn y del pH (Kabata-Pendias & Szteke, 2015, págs. 355-360; Reddy y DeLaune, 2008, pp. 493-494; Trussell y Wagner, 1996, pp. 91-94; Vijver, Jager, Posthuma y Peijnenburg, 2003; Voegelin, Tokpa, Jacquat, Barmettler y Kretzschmar, 2008).

Mencionada la importancia de la especiación química, la Figura 8 muestra la distribución de las formas químicas en función del pH para el sistema $\text{Zn}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{CO}_2 + \text{HPO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$, en medio acuoso. Se observa que a $\text{pH} \leq 8.4$ predomina el zinc en forma libre (Zn^{2+}) y en menor cuantía se forma ZnSO_4 soluble; a partir de $\text{pH} > 7.5$ aparecen las especies $\text{Zn}(\text{OH})^+$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en estado acuoso, aunque ésta último precipita cuando la concentración del Zn es mayor. Por encima de $\text{pH} \sim 8.4$ predomina el $\text{ZnCO}_3(\text{aq})$, y en condiciones muy alcalinas ($\text{pH} > 11$) aparecen los iones cincatos $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$; por lo que se concluye que el Zn^{2+} es la forma química móvil predominante en medios ácidos a muy ácidos, lo que facilita su extractabilidad (Hepler, 1968, p. 421; Kiekens, 1995, pp. 284-290; Powell et al., 2013; Reddy, Wang y Gloss, 1995; Rudolf, 1986, p. 762).

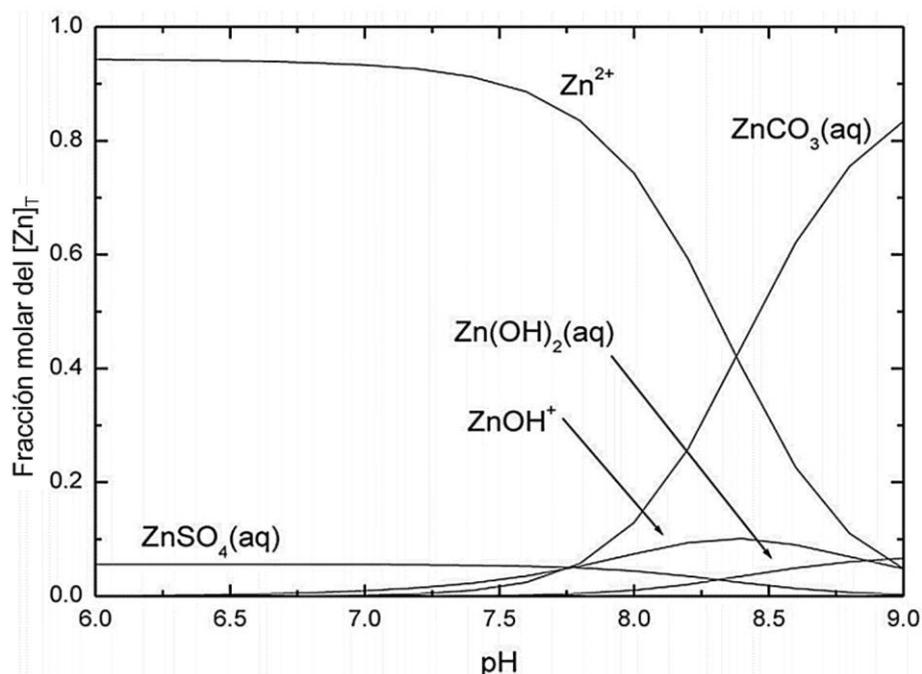


Figura 8. Diagrama de especiación para el sistema $\text{Zn}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{CO}_2 + \text{HPO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ con concentraciones totales $[\text{Cl}^-]_{\text{T}} = 0.23 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{T}} = 0.42 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{T}} = 0.7 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ and $[\text{ZnII}]_{\text{T}} = 1 \text{ nmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Recuperado de “Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 5: The $\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$, Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems (IUPAC Technical Report)”, de Powell, K., et al., 2013, p. 2274, IUPAC.

2.2.2.6.4. Diagrama de Pourbaix para el zinc

El zinc elemental se halla rara vez en la naturaleza ya que el Zn^{+2} es su forma estable, sin embargo, para definir su especie química depende también de las condiciones redox. La Figura 9 muestra el diagrama de Pourbaix (Eh-pH) para el sistema Zn-O-H-S-C, a

25 °C y 1 bar de presión, el cual indica que en condiciones reductoras y por debajo del límite sulfuro-sulfato, el ZnS insoluble es la especie termodinámica estable en amplio rango de pH; ahora bien, para una actividad de 10^{-4} del Zn^{+2} se mantiene en solución en medios ácidos ($pH \leq 7$) y en condiciones oxidantes. En el rango de pH 7-8 y en presencia de CO_2 disuelto se forma $ZnCO_3(s)$; por encima de $pH = 8$ se origina $ZnO(s)$, y en condiciones muy alcalinas ($pH > 11$) este último forma de ZnO_2^{2-} soluble. Por lo tanto, se concluye que el Zn^{2+} es la especie móvil más importante a pH ácido y en medios oxidantes (Brookins, 1988, pp. 54-55; Luxton, Miller y Scheckel, 2014, pp. 433-438; Reddy y DeLaune, 2008, pp. 493-494; Trussell y Wagner, 1996, pp. 91-98).

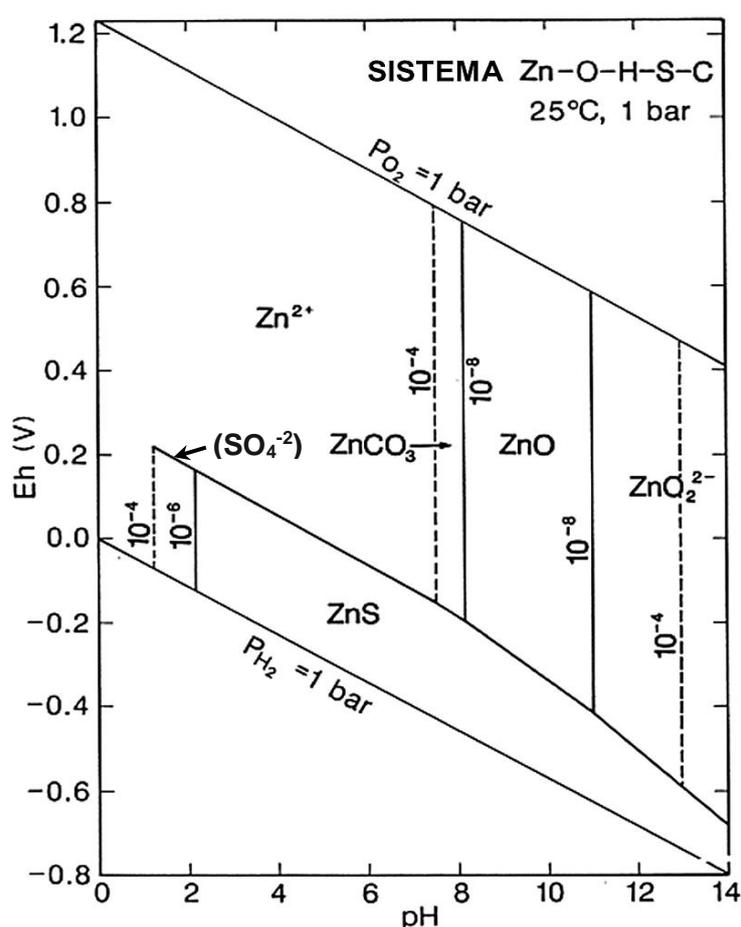


Figura 9. Diagrama Eh-pH para el sistema Zn-O-H-S-C, a 25 °C y 1 bar de presión. Se asume actividades de especies disueltas de la siguiente manera: Zn = 10^{-6} , C = 10^{-3} , S = 10^{-3} . Recuperado de “Eh-pH Diagrams for Geochemistry”, de Brookins, D., 1988, p. 55, Beerfelden.

2.2.2.6.5. Movilidad y biodisponibilidad del zinc en el suelo

La movilidad y biodisponibilidad del zinc en el suelo está en función a su especiación química, a los procesos de formación del suelo, a los minerales originales,

a la química de la solución suelo, al intercambio iónico y adsorción de superficie, a la adsorción por las plantas, al aire del suelo, al pH, al contenido de materia orgánica soluble (SOM) y arcillas, a los microorganismos, al flujo de agua, entre otros (Kabata-Pendias y Szteke, 2015, pp. 355-360; Luxton et al., 2014, pp. 433-438; Sadeghzadeh y Rengel, 2011, pp. 335-340; Scheckel, Chaney, Basta y Ryan, 2009, pp. 22-25).

El Zn es uno de los metales con mayor movilidad en el suelo ya que se mantiene soluble en amplio rango de pH. En condiciones ácidas está como Zn^{+2} y en ambientes muy alcalinos como $Zn(OH)_3^-$, además reacciona con otros iones y forma $ZnCl^+$, $ZnCl_3^-$, $ZnOH^+$, $ZnHCO_3^+$, y ZnO_2^{2-} , todos solubles. Por otra parte, la fase sólida del suelo retiene al Zn por procesos de sorción y se intensifica conforme el pH se incrementa; en medios ácidos, el Zn es inmovilizado en los sitios de intercambio de cationes (arcillas), mientras que en condiciones alcalinas se asocia por quimisorción a los ligandos orgánicos e hidróxidos de Al, Fe y Mn, especialmente a la goetita ($\alpha FeOOH$) (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007, pp. 285-287; Kabata-Pendias y Sadurski, 2004, pp. 79-83; McBride, 1994, p. 339; Smolders y Degryse, 2007, pp. 157-169).

De igual forma, existen otros mecanismos que limitan la movilidad del Zn en el suelo como la retención por la materia orgánica, al mantenerlo en los horizontes superficiales y turbas, o por la formación de precipitados tipo hidróxido, carbonato y sulfuro, y la coprecipitación de Zn^{+2} en sitios octaédricos de óxidos y silicatos (Kabata-Pendias, 2011, pp. 275-280; Kabata-Pendias y Szteke, 2015, pp. 355-358; McBride, 1994, p. 339).

2.2.2.6.6. Toxicidad del zinc

El zinc es un elemento esencial para los seres vivos, aunque su deficiencia o exceso causan efectos adversos en las funciones biológicas (O'Neill, 1998, pp. 201-207). En los seres humanos el zinc es un nutriente indispensable para el crecimiento, desarrollo y reproducción, además posee funciones catalizadoras, co-catalizadoras y estructurales específicas en las enzimas, proteínas y biomembranas. Las fuentes de Zn en los humanos son la ingesta de alimentos, consumo de agua potable, inhalación de aire contaminado, humo de tabaco y la exposición ocupacional (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007, pp. 292-293; Kabata-Pendias y Szteke, 2015, pp. 362-364).

Los efectos patológicos por la deficiencia de zinc son el retraso en el crecimiento, trastornos en el sistema inmune (limita el desarrollo y funcionamiento de neutrófilos, macrófagos, y células T y B), deterioro cognitivo en niños y adultos, alopecia e hipogonadismo (Grider, 2013, p. 842; Prasad, 2004, p. 105-122). Los efectos tóxicos del zinc por la exposición oral ocasionan náuseas, vómitos, calambres abdominales y diarrea. La exposición aguda por inhalación del zinc y sus compuestos desarrolla fiebre por humos metálicos, neumonitis química y obliteración alveolar y bronquial. Sobre los efectos carcinogénicos, no se ha demostrado la incidencia de cáncer en humanos ni animales, por lo que la EPA ha clasificado a los compuestos del zinc en el grupo de carcinogenicidad D, no clasificable en cuanto a carcinogenicidad humana (Franzblau y Fromes, 2005, pp. 988-989; Roney, Smith, Williams, Osier y Paikoff, 2005, pp. 11-15; Sullivan y Krieger, 2001, pp. 903-904).

2.2.3. Tratamiento electroquímico

En la actualidad, las múltiples técnicas en remediación de suelos a fin de minimizar costos y maximizar eficiencias de remoción, son estudiadas y desarrolladas para su aplicación *in situ*. La remediación en estas condiciones presenta potenciales ventajas como la exclusión de los costos de excavación y transporte, y aún más significativo, la conservación de las características geomecánicas del suelo (Volke y Velasco, 2002, p. 29).

El tratamiento electroquímico por sus capacidades y beneficios de ser aplicado *in situ* se muestra como una técnica práctica para la descontaminación de suelos, aunque constantemente se investiga para optimizar su uso a escala real. Esta técnica conocida también como electrorremediación, electrorreclamación, electrorrecuperación, remediación electrocinética o descontaminación electroquímica, tiene como principio teórico que la aplicación de corriente continua (CC) de baja intensidad, del orden de los $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, entre un ánodo y un cátodo sobre un suelo contaminado y total o parcialmente saturado, origine el desplazamiento de iones inorgánicos, moléculas orgánicas polares, agua intersticial y partículas cargadas hacia los electrodos (Acar y Alshawabkeh, 1993; Muñoz, Álvarez y Asedegbega, 2016, p. 372; Sellers, 1999, p. 255; USEPA, 2007, p. 176). En la práctica estos últimos, el cátodo y ánodo, son sumergidos en compartimentos con soluciones electrolíticas a fin de mejorar las condiciones de conductividad eléctrica

del sistema, lo que permite a la electroremediación un flujo dirigido de los contaminantes y evita su dispersión fuera del área de tratamiento, además de ser una técnica idónea para suelos con características de baja permeabilidad (suelos arcillosos) (De la Rosa, Teutli y Ramírez, 2007, p. 131; Volke et al., 2005, p. 84).

Si bien la remediación electrocinética puede tratar contaminantes orgánicos o radiactivos como el uranio (Kim et al., 2012), su principal aplicación ha sido la remoción de metales como el As, Cd, Cu, Cr, Pb, Hg y Zn, al alcanzar eficiencias de remoción por encima del 90% a nivel de laboratorio. La electroremediación además se ha optimizado con técnicas de mejora como el intercambio de electrodos o el uso de agentes potenciadores y quelantes para incrementar la solubilidad y movilidad de los contaminantes (Bhandari et al., 2007, p. 108; Rosestolato, Bagatin y Ferro, 2015; Sah y Chen, 1998; Yang, Kwon, Choi, Baek y O'Loughlin, 2014; Zhou, Xu, Zhu, Wang y Gao, 2018).

Post-tratamiento, los contaminantes que se desplacen hacia los electrodos podrán ser eliminados por electrodeposición, precipitación, adsorción o lavado con agua u otros fluidos, y los que se desplacen directamente hacia las soluciones electrolíticas podrán ser recuperados y tratados en superficie por los mismos procesos (USEPA, 2007, p. 176). La Figura 10 muestra un esquema con la aplicación del tratamiento electrocinético a escala real y los procesos electroquímicos asociados; se observa la disposición de los electrodos a los extremos del sistema y sumergidos en soluciones electrolíticas, a partir de los cuales, fluye corriente continua e induce el desplazamiento de los contaminantes por los procesos de electromigración, electroósmosis y electroforesis. Cabe resaltar también que en los electrodos predomina la electrólisis del agua, lo que provoca un frente ácido en el ánodo y un frente básico sobre el cátodo (Reddy & Cameselle, 2009, p. 4).

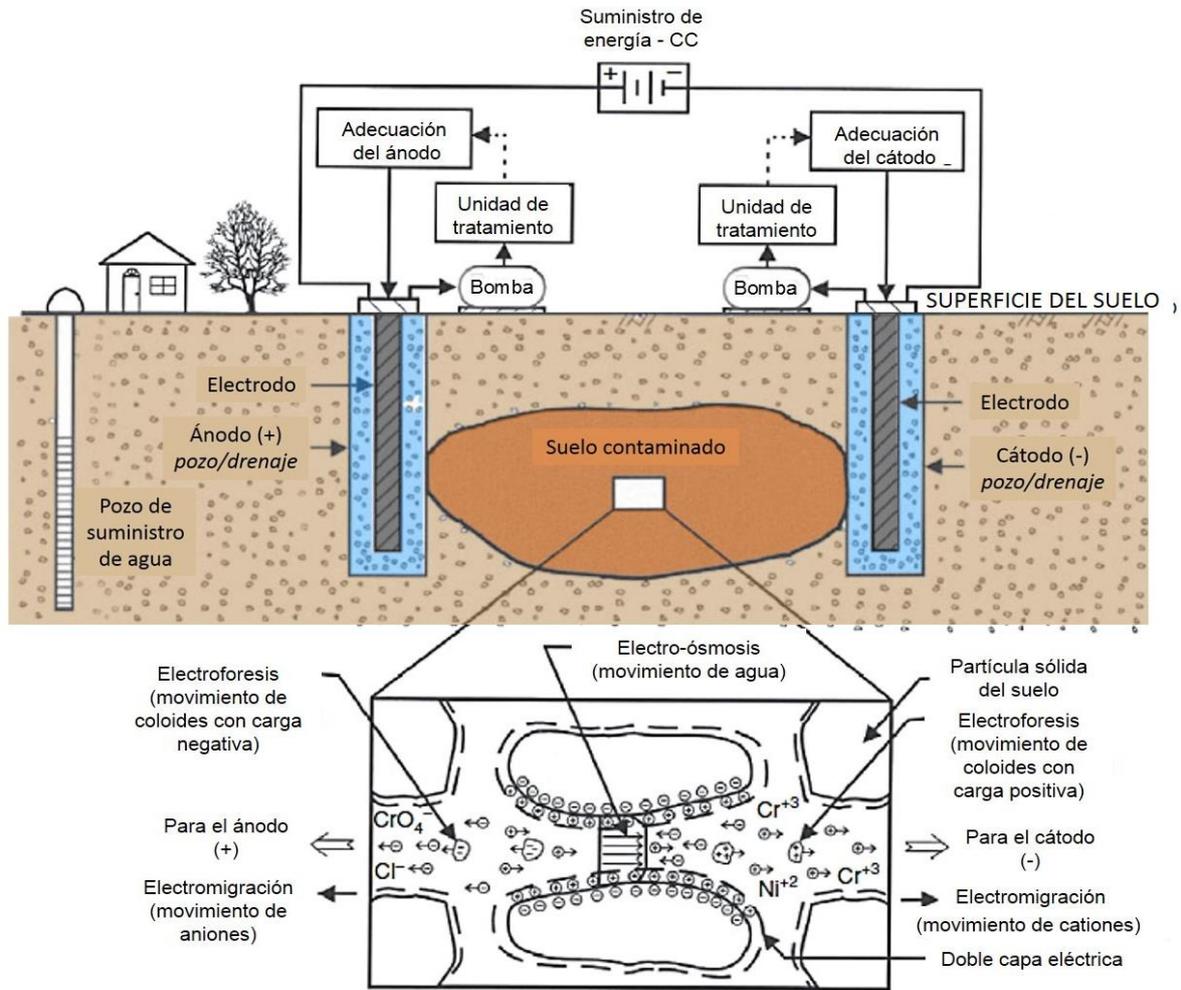


Figura 10. Esquema de aplicación in situ del tratamiento electrocinético y sus procesos asociados. Recuperado de “Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater: Overview of electrochemical remediation technologies”, de Reddy, K., Cameselle, C., 2009, p. 4, New Jersey.

2.2.3.1. Procesos de Remoción

Los fenómenos electrocinéticos y procesos químicos que la electrorremediación experimenta para desplazar los contaminantes del suelo son: la electromigración, electro-ósmosis, electroforesis, difusión química y la electrólisis del agua.

2.2.3.1.1. Electromigración

Definida como el movimiento de los iones disueltos en el agua intersticial hacia los electrodos de carga opuesta por la aplicación de un campo eléctrico de CC. Esto es, los cationes metálicos como el H^+ , el NH_4^+ y compuestos orgánicos con carga positiva migran hacia el cátodo (-), y los aniones tipo OH^- , Cl^- , CN^- , F^- , NO_3^- y compuestos

orgánicos cargados negativamente se desplazan hacia el ánodo (+) a fin de conservar la electroneutralidad del sistema, pues por cada carga positiva movilizada al cátodo se equilibra con una carga negativa que va hacia el ánodo. Además, la electromigración es el principal proceso de desplazamiento de los iones metálicos (Pb^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , entre otros) y moléculas orgánicas polares. Los factores que afectan su desarrollo son la conductividad y porosidad del suelo, el gradiente de pH, el diferencial de potencial aplicado, la concentración inicial del ion y la presencia de iones competitivos (Muñoz et al., 2016, p. 372; Reddy y Cameselle, 2009, pp. 6-7; Volke et al., 2005, p. 85).

El flujo migratorio de un ion desde la solución suelo hacia los electrodos al aplicar un diferencial de potencial eléctrico está determinada por la Ecuación 1:

$$J_j^m = u_j^* c_j \nabla (-E) \quad (1)$$

Donde J_j^m es el flujo migratorio del ion j, u_j^* es la movilidad iónica efectiva del ion j, c_j es la concentración del ion j y E es el potencial eléctrico. De igual forma, la movilidad iónica efectiva u_j^* está establecida por la Ecuación 2:

$$u_j^* = u_j \tau \eta \quad (2)$$

Donde u_j es la movilidad iónica del ion j, τ es el factor de tortuosidad y η es la porosidad del suelo (Acar y Alshawabkeh, 1993).

2.2.3.1.2. Electroósmosis

Es el desplazamiento del agua a través de los poros del suelo hacia uno de los electrodos al aplicar un diferencial de potencial eléctrico. Este fenómeno se da porque en la interfase sólido-líquido se genera la doble capa eléctrica difusa, es decir, la carga superficial negativa de las arcillas retiene a los cationes del agua, y al aplicar el campo eléctrico estos se desplazarán hacia el cátodo y arrastrarán junto a ellos moléculas de agua, lo que produce un flujo neto en esa dirección (Alshawabkeh y Bricka, 2000, pp. 95-96; Ottosen y Jensen, 2005, p. 267).

La teoría de Helmholtz-Smoluchowski ha sido muy utilizada para describir el flujo electroosmótico del agua en los poros del suelo bajo un campo eléctrico. En él se plantea que el flujo electroosmótico del fluido de los poros q_e es función del coeficiente de

permeabilidad electroosmótico k_e y del diferencial de potencial eléctrico E , Ecuación 3.

$$q_e = k_e \nabla (-E) \quad (3)$$

La permeabilidad electroosmótica k_e está definida como la tasa de volumen de agua que fluye a través de un área transversal en los poros, y es proporcional a la constante dieléctrica del fluido D , al potencial zeta de las partículas del suelo ζ y la porosidad n , pero inversamente proporcional a la viscosidad del fluido η , relacionados en la Ecuación 4 (Acar y Alshawabkeh, 1993; Reddy y Cameselle, 2009, pp. 7-8).

$$k_e = \frac{D \zeta}{\eta} n \quad (4)$$

2.2.3.1.3. Electroforesis

Está definida como la movilización de partículas coloidales suspendidas en la solución suelo por la aplicación de un campo de corriente continua. Esto ocurre porque los elementos en suspensión como las arcillas, al presentar carga superficial electronegativa migran hacia el ánodo para compensar las cargas del sistema. Ahora bien, la electroforesis es significativa cuando se intenta formar micelas con sustancias orgánicas al usar surfactantes, por lo que no es representativo para la remoción de iones metálicos como el Pb, Cd, y Zn (Pamukcu y Huang, 2001, pp. 117-118; Acar y Alshawabkeh, 1993).

2.2.3.2. Proceso de electrólisis

Los procesos electrolíticos son reacciones de oxidación-reducción no espontáneas producidas a partir de energía eléctrica (Chang y Goldsby, 2013, p. 843). Durante la electroremediación al aplicar corriente continua sobre los electrodos inertes sumergidos en agua se origina la electrólisis de este último. Es decir, causa la reducción del agua en el cátodo al producir iones OH^- y liberar moléculas de hidrógeno, mientras que en el ánodo se oxida el agua para formar iones H^+ y liberar moléculas de oxígeno. Ambas reacciones químicas representados en la Ecuación 5 y Ecuación 6 respectivamente (Reddy y Cameselle, 2009, p. 6).

En el cátodo (reducción):



En el ánodo (oxidación):



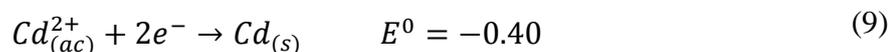
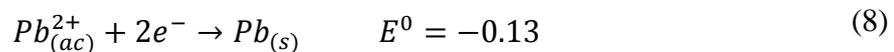
Donde E^0 es el potencial estándar de reducción, medido en volts.

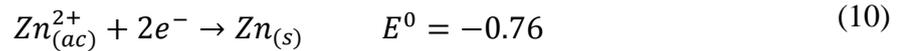
Al generar iones H^+ en la región anódica y por efecto de la electromigración, se produce un frente ácido con dirección al cátodo, el cual acidifica el suelo y favorece la desorción de los metales y disolución de sus precipitados, es decir, mayor disponibilidad de los cationes inorgánicos en la solución suelo y, en consecuencia, mejorar la eficiencia del proceso de electrorremediación. Sin embargo, los iones OH^- electrogenerados en el cátodo provocan un frente alcalino y forman hidróxidos con los metales para insolubilizarlos, proceso que puede ser inhibido con la adición controlada de soluciones ácidas. El punto donde los frentes ácido y alcalino se encuentren se ubicará más cerca al cátodo que al ánodo, porque los iones H^+ poseen mayor movilidad iónica respecto a los iones OH^- en un medio influenciado por un campo eléctrico (Cameselle, 2015, pp. 174-175).

Cabe añadir que en función a la concentración de especies metálicas (Me^{n+}) disponibles en la solución suelo, se producirá también la reducción de los metales en el cátodo, reacción química representada de forma general por la Ecuación 7 (Ottosen y Jensen, 2005, p. 266):



Si bien la reducción de los cationes Pb^{+2} , Cd^{+2} y Zn^{+2} a Pb , Cd y Zn , es teóricamente más factible que la reducción del agua por presentar mayor potencial estándar de reducción (Ecuación 8, Ecuación 9 y Ecuación 10), su baja concentración en el medio limita y dificulta su electrodeposición en el cátodo (Atkins y Jones, 2006, p. 456; Chang y Goldsby, 2013, p. 823).





2.2.3.3. Difusión química

Es el proceso que describe el movimiento de iones o moléculas en una solución al existir una gradiente de concentración química. Esto es, el desplazamiento desde áreas de mayor concentración hacia áreas de menor concentración de contaminantes u otros elementos presentes en el agua intersticial del suelo, lo que ocasiona una distribución uniforme de las especies. En soluciones libres, el flujo difusivo J_j^d de una especie química j puede ser explicada teóricamente por la ley de Fick, el cual es función del coeficiente de difusión D_j y la variación de la concentración de la especie j , $\nabla(-C_j)$, representados en la Ecuación 11. Así mismo, el flujo difusivo de especies en la solución suelo puede ser explicada por la ley de Fick al modificar el coeficiente de difusión D_j por el coeficiente de difusión efectiva D_j^* , el cual vincula al coeficiente de difusión de la especie j (D_j), la tortuosidad (τ) y la porosidad (n) del suelo, como se muestra en la Ecuación 12 (Acar y Alshawabkeh, 1993; Reddy y Cameselle, 2009, p. 9).

$$J_j^d = D_j \nabla(-C_j) \quad (11)$$

$$D_j^* = D_j \tau n \quad (12)$$

Con respecto a la electroremediación del suelo, el proceso de difusión química representa solo un desplazamiento secundario de los contaminantes, lo que indica su importancia única en lugares donde la gradiente de concentración sea significativa, por ejemplo, la zona de encuentro entre los cationes metálicos con los iones hidroxilo (Ribeiro y Rodríguez-Maroto, 2006, pp. 343-344).

En resumen y de manera gráfica, la electromigración, la electroósmosis, la electroforesis y la electrólisis del agua se muestran en la Figura 11 (Nunes, Gomes, Teixeira, Dias-Ferreira y Ribeiro, 2016, p. 182).

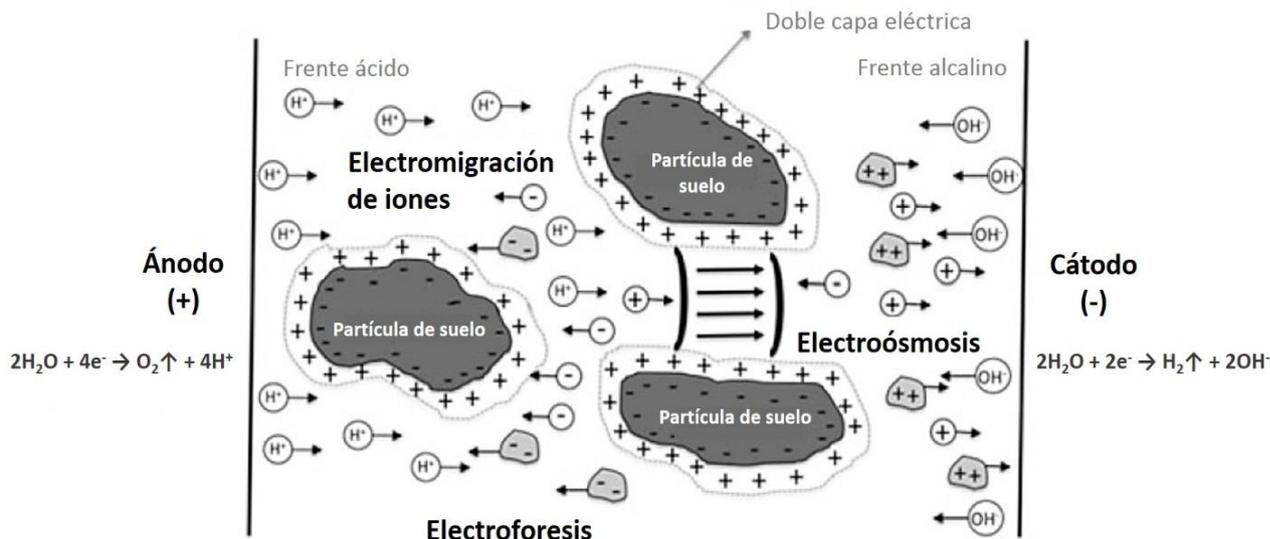
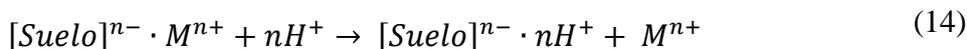
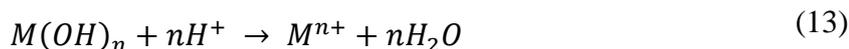


Figura 11. Representación de los principales fenómenos ocurridos en la electrocinética. Recuperado de “Electrokinetics Across Disciplines and Continents: New Strategies for Sustainable Development”, de Ribeiro, A., Mateus, E., Couto, N., 2016, p. 182, Suiza.

2.2.3.4. Factores que influyen en el tratamiento electroquímico

Diversos son los factores que influyen el tratamiento electroquímico, sin embargo, el pH el más importante. Condiciones de acidez, como los que se generan en la región anódica por la hidrólisis del agua favorece la movilidad de los metales, ya que solubiliza los hidróxidos o sales metálicas y produce su desorción en los sitios de intercambio catiónico. Estas dos reacciones se manifiestan en la Ecuación 13 y Ecuación 14 respectivamente (Rajeshwar y Ibanez, 1997, pp. 449-451):



Donde “M” es el metal y “n” su estado de oxidación.

Por el contrario, el frente básico generado en el cátodo limita el movimiento de los metales al formar precipitados y evitar su reducción o migración hacia el fluido catódico. Este problema se resuelve con la adición de soluciones de mejora como el ácido acético (Cameselle, 2015, pp. 174-175).

Otros factores a tener en cuenta son el grado de humedad y conductividad eléctrica del suelo. Teóricamente, los suelos saturados y con buena conductividad eléctrica son favorables para aplicar la electroremediación, pues la transferencia de corriente eléctrica tendrá mínima la resistencia al no haber poros vacíos. Sin embargo, algunos estudios han demostrado altos porcentajes de remoción de metales con tan solo el 56% de saturación, lo que demuestra que el porcentaje de humedad óptimo varía con el tipo de suelo (Meuser, 2013, p. 271; Ribeiro y Rodríguez–Maroto, 2006, pp. 348-349; Santos et al., 2018, p. 301).

2.2.3.5. Celda electroquímica

A nivel de laboratorio, la electroremediación se experimenta en celdas electroquímicas de diversas configuraciones, pero la más común es la constituida por tres compartimentos, una central donde se coloca la muestra de suelo y dos laterales donde se disponen los electrodos y las soluciones de mejora, alimentado por una fuente de voltaje externa (Ottosen, Hansen y Jensen, 2009, pp. 98-99). Además, estas celdas se construyen de forma cilíndrica o rectangular, donde los compartimentos están separados por medios físicos pasivos o por membranas reactivas como las de intercambio iónico (Méndez y Peña, 2009; Saberi, Aghababaei, Ostovar y Mehrnahad, 2018; Viader, Jensen y Ottosen, 2017). La Figura 12 muestra la disposición general de la celda electroquímica a escala de laboratorio (Masi, 2017, p. 71).

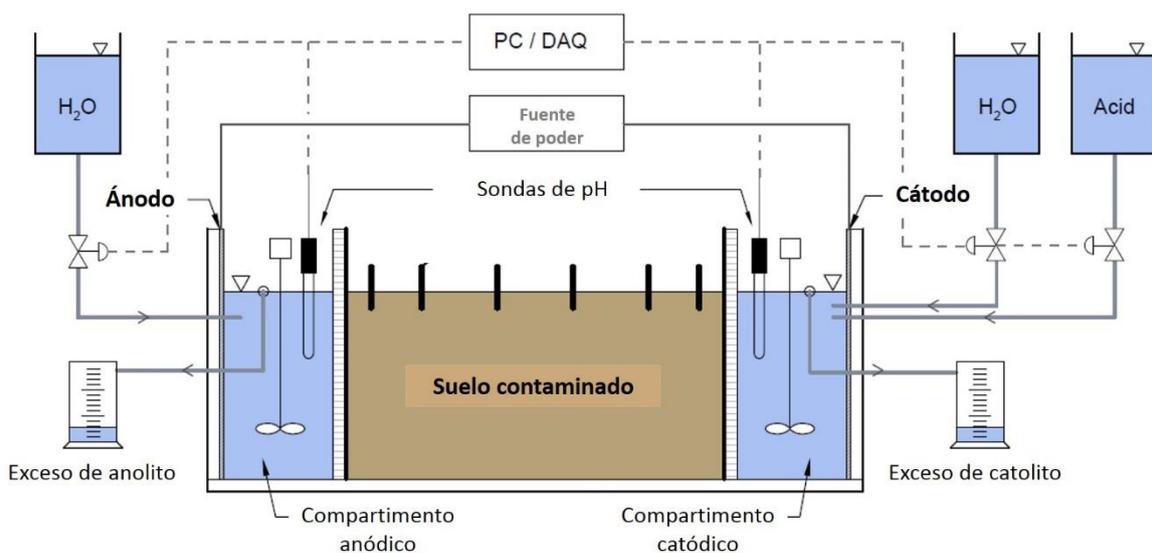


Figura 12. Configuración experimental de laboratorio para pruebas de remediación electrocinética. Recuperado de “Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated marine sediments: experiments and modelling”, Masi, M., 2017, p. 71, Pisa, Italia.

2.2.3.5.1. Electroodos: Materiales y disposición

La disposición y tipo de material del electrodo son variables importantes para el tratamiento electroquímico. La naturaleza anticorrosiva de los electrodos es necesaria para evitar que interactúen con los fluidos, ya que estarán sometidos a condiciones ácidas en el ánodo y de alcalinidad en el cátodo, aunque éste último por lo general es controlado (Alshawabkeh y Bricka, 2000, p. 103). Materiales como el grafito, titanio recubierto, platino o acero han logrado cumplir tal condición, es decir, químicamente inertes y eléctricamente buenos conductores. Algunos criterios a tener en cuenta para la selección del electrodo son: 1) las propiedades de conducción eléctrica del material, 2) disponibilidad del material, 3) facilidad de fabricación a la forma requerida, 4) facilidad de instalación, y 5) costos de materiales, fabricación e instalación (Alshawabkeh, Yeung y Bricka, 1999; Buchireddy, Bricka y Gent, 2009; Cuevas et al., 2016; Hansen, Rojo y Ottosen, 2007; Méndez et al., 2012; Ribeiro y Rodríguez–Maroto, 2006, pp. 356-359).

Durante la construcción de la celda electroquímica, los electrodos pueden ser configurados en 1D (unidimensional) o 2D (bidimensional). El primero implica una disposición de dos electrodos tipo placa en paralelo, que, por su practicidad es utilizada en la mayoría de investigaciones a nivel de laboratorio; en cambio la configuración 2D consiste en instalar múltiples ánodos (tipo laminas o varillas) formando hexágonos, cuadrados, círculos o triángulos alrededor de un solo cátodo. La densidad de corriente en la configuración 1D es constante, pero en la 2D se incrementa linealmente a menor distancia del ánodo con el cátodo (Alshawabkeh et al., 1999; Kim et al., 2012; Krcmar et al., 2017; Turer y Genc, 2005).

2.2.3.5.2. Soluciones de mejora para el tratamiento electroquímico

Actualmente, a fin de incrementar la solubilidad, movilidad y biodisponibilidad de los iones en el suelo, evitar la formación de precipitados metálicos en la zona catódica, y por consiguiente optimizar la eficiencia de la electrorremediación, se adiciona de forma regulada ácidos muy solubles, biodegradables y poco reactivos con el suelo (Alshawabkeh y Bricka, 2000, p. 99; Cameselle, 2015, p. 175). Múltiples estudios han demostrado que el ácido acético (CH_3COOH), ácido nítrico (HNO_3), ácido cítrico ($(\text{HOOC-CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})$) y el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) cumplen

tal función. Sus iones H^+ neutralizan los OH^- electrogenerados y sus aniones no reaccionan significativamente con el suelo, ni forman sales insolubles con los metales al migrar hacia el ánodo. Sin embargo, se debe evitar el exceso de ácido como solución de mejora debido a que podría neutralizar el potencial zeta de los poros y limitar la electroósmosis (Bahemmat et al., 2016; Cameselle y Pena, 2016; Gu, Yeung y Li, 2018; Rajeshwar y Ibanez, 1997, p. 450; Song, Ammami, Benamar, Mezazigh y Wang, 2016; Wong, Hicks y Probstein, 1997).

2.3. MARCO LEGAL

En la actualidad, el Perú posee normas específicas en calidad de suelos y gestión de sitios contaminados. Para ello, en marzo del 2013 se aprobó el Decreto Supremo N° 002-2013-MINAM, el cual estableció los primeros Estándares de Calidad Ambiental para Suelo (ECA-suelo) para diferentes usos: a) suelo agrícola, b) suelo residencial y parques, y c) suelo comercial, industrial y extractivos (Ministerio del Ambiente, 2013). Un año después se publicó el Decreto Supremo N° 002-2014-MINAM con las disposiciones complementarias para la implementación y cumplimiento progresivo del ECA-suelo, en el cual se definió las tres fases de aplicación íntegra en la medida que los objetivos lo requieran: i) fase de identificación (determinar si el suelo está contaminado o no), ii) fase de caracterización (si el suelo está contaminado, cuantificar su extensión y profundidad) y iii) fase de remediación (implementar las actividades contenidas en el Plan de Descontaminación de Suelos) (MINAM, 2014a).

Asimismo, en marzo del 2014 se publicó la Guía para el Muestreo de Suelos y la Guía para la Elaboración de Planes de Descontaminación de Suelos por medio de la Resolución Ministerial N° 085-2014-MINAM. La primera estableció los criterios técnicos y métodos de muestreo de suelos, así como la cantidad mínima de puntos a evaluarse en las distintas fases (MINAM, 2014b). La segunda guía fijó el proceso para la elaboración del Plan de Descontaminación de Suelos (PDS), detallado en el diagrama de flujo de la Figura 13, después de investigar y demostrar que un sitio ha sido contaminado (MINAM, 2014c). En abril del mismo año se aprobó también el Protocolo de Muestreo por Emergencia Ambiental a través de la Resolución Ministerial N° 125-2014-MINAM, cuyo objeto fue normalizar los procedimientos para la toma de muestras de suelo en el contexto de una emergencia ambiental, para identificar los sitios potencialmente contaminados y establecer las medidas

de control a los riesgos de la salud humana y el ambiente (MINAM, 2014d).

Durante el 2015 se publicó la Guía para la Elaboración de Estudios de Evaluación de Riesgos a la Salud y el Ambiente (ERSA) en sitios contaminados, el cual forma parte en la medida que sea necesario, del Plan de Descontaminación de suelos en la fase de caracterización. El objetivo de los estudios de ERSA es definir si la contaminación en un lugar específico representa un potencial riesgo para la salud de las personas y/o del ambiente, y a partir de ello, determinar los niveles cuantitativos de remediación en función a un riesgo aceptable cuando las condiciones técnico-económicas no permitan la remediación de un sitio a niveles menores o iguales al ECA-suelo o a los niveles de fondo (MINAM, 2015).

Finalmente, en diciembre del 2017 se publicó el Decreto Supremo N° 011-2017-MINAM, el cual actualizó los Estándares de Calidad Ambiental para Suelo al suprimir parámetros como el DDT, aldrin, endrín y heptacloro, reducir del nivel del plomo a 800 mg/kg en suelos de uso comercial/industrial/extractivo, e incluir parámetros como el tetracloroetileno, tricloroetileno y cromo total (MINAM, 2017a). Asimismo, se publicó el Decreto Supremo N° 012-2017-MINAM, el cual contiene los criterios de evaluación y remediación para una adecuada gestión de sitios potencialmente contaminados o en su defecto, sitios ya contaminados. (MINAM, 2017b).

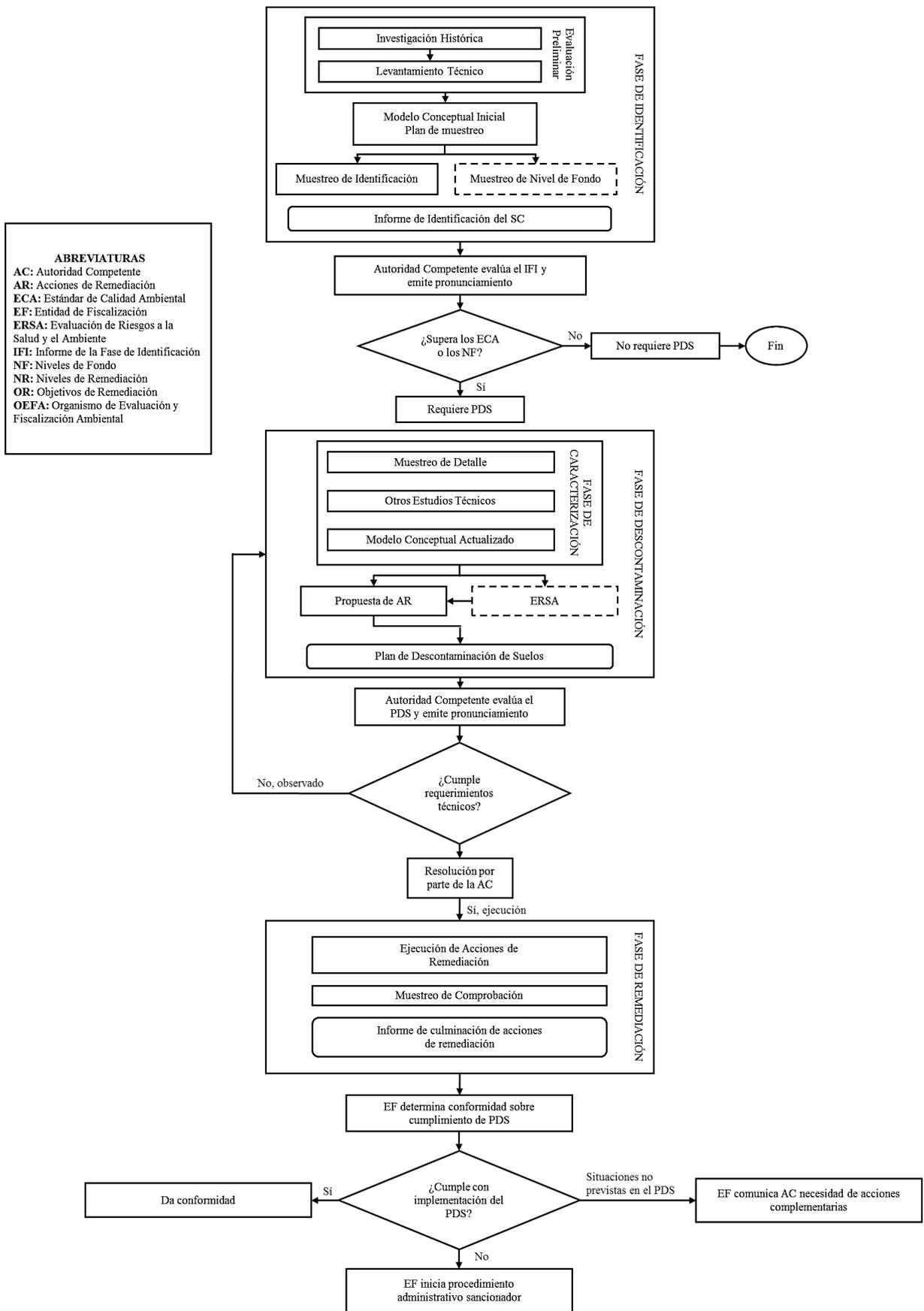


Figura 13. Flujograma para la Elaboración del Plan de Descontaminación de Suelos. Recuperado de “Guía para la Elaboración de Planes de Descontaminación de Suelos”, del Ministerio del Ambiente, 2014, p. 39, Lima, Perú.

En este contexto legal y a fin de determinar si el suelo post-tratamiento electroquímico cumplió con el ECA-Suelo, se tomarán como niveles de referencia para la concentración final del cadmio y plomo los Estándares de Calidad Ambiental para Suelo del Perú, y para el zinc las Guías Canadienses de Calidad del Suelo para la Protección de la Salud Ambiental y Humana (Canadian Council of Ministers of the Environment, 2007, pp. 1-2), los que se resumen en la Tabla 1. Para ambas normas se considerarán los valores de uso agrícola, pues si bien el lugar de procedencia del suelo investigado tiene como fuente primaria de contaminación la actividad minero-metalúrgico, en la actualidad su uso está destinado para el pastoreo libre para ganado local.

Tabla 1

Estándares de calidad ambiental del suelo para el Cd, Pb y Zn.

Parámetros inorgánicos	Perú	Canadá
	Suelo Agrícola	Suelo Agrícola
	<i>Concentración</i> (mg·kg ⁻¹ de peso seco)	<i>Concentración</i> (mg·kg ⁻¹ de peso seco)
Plomo	70	70
Cadmio	1.4	1.4
Zinc	s.d.	200

Nota. Adaptado de “Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Suelo/Decreto Supremo N° 011-2017-MINAM”, del Ministerio del Ambiente, 2017, p.14, Perú, y “Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Summary tables”, del Consejo Canadiense de Medio Ambiente, 2007, pp.1-2, Canadá; s.d. = Sin data.

2.4. MARCO CONCEPTUAL

Ánodo: Electrodo de una celda electroquímica donde tiene lugar la oxidación anódica o pérdida de electrones (Castejón y Santamaría, 2010, p. 52).

Calidad del suelo: Es la capacidad de un tipo específico de suelo para funcionar, dentro de los límites de los ecosistemas naturales o manejados, para mantener la productividad de las plantas y los animales, mantener o mejorar la calidad del agua y el aire, y apoyar la salud y la vivienda humana (Karlen et al., 1997, p. 6).

Cátodo: Es el electrodo de una celda electroquímica donde tiene lugar la reducción (Chang y Goldsby, 2013, p. 1100).

Contaminante: Cualquier elemento, sustancia, compuesto o mezcla, incluidos los agentes desinfectantes, que después de la liberación en el medio ambiente y tras la exposición, ingestión, inhalación o asimilación en cualquier organismo, ya sea directamente desde el ambiente o indirectamente por ingestión a través de cadenas alimenticias, se anticipará o puede razonablemente causar muerte, enfermedad, anomalías de comportamiento, cáncer, mutación genética, disfunciones fisiológicas (incluidas disfunciones en la reproducción) o deformaciones físicas, en tales organismos o en sus descendientes (Lee, 2005, p. 598).

Electrorremediación: Es un tratamiento basado en la teoría de que una corriente de baja densidad movilizará contaminantes en forma de especies cargadas. Una corriente que pasa entre los electrodos está destinada a causar que los medios acuosos, los iones y las partículas se muevan a través del suelo, los desechos y el agua. Los contaminantes que llegan a los electrodos se pueden eliminar mediante electrodeposición, precipitación o coprecipitación, adsorción, complejación con resinas de intercambio iónico o mediante el bombeo de agua (u otro fluido) cerca del electrodo (USEPA, 2007, p. 176).

Estándar de calidad ambiental - ECA: Es la medida que establece el nivel de concentración o del grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos, presentes en el aire, agua o suelo, en su condición de cuerpo receptor, que no representa riesgo significativo para la salud de las personas ni al ambiente (art. 31) (Ley N° 28611, 2005).

Metales pesados: Un grupo de metales que incluye cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio, níquel, selenio y zinc, que se utilizan en la industria y son generalmente tóxicos (Smith y Scott, 2005, p. 203).

Muestra compuesta: Es aquella constituida por un conjunto de muestras simples (submuestras), convenientemente mezcladas y llevadas al laboratorio para su correspondiente análisis, siendo el resultado un valor analítico medio de la propiedad o compuesto analizado. El número de submuestras dependerá de la variabilidad de la sustancia o propiedad a analizar en el área de estudio y tiene la ventaja de permitir un muestreo mayor sin aumentar el número de muestras a analizar (MINAM, 2014b, p. 4).

Muestra simple: Las muestras colectadas en un tiempo y en un lugar particular son llamadas muestras simples. Este tipo de muestras representa las condiciones puntuales de una muestra de la población en el tiempo que fue colectado. Estas muestras siempre se aplicarán para compuestos orgánicos volátiles (COV's), Hidrocarburos y Benceno, Tolueno, Etilbenceno, Xilenos (BTEX) (MINAM, 2014b, p. 4).

Pasivos ambientales: Son considerados pasivos ambientales aquellas instalaciones, efluentes, emisiones, restos o depósitos de residuos producidos por operaciones mineras, en la actualidad abandonadas o inactivas y que constituyen un riesgo permanente y potencial para la salud de la población, el ecosistema circundante y la propiedad (art. 2) (Ley N° 28271, 2004).

Sitio Contaminado: Aquel suelo cuyas características químicas han sido alteradas negativamente por la presencia de sustancias químicas contaminantes depositadas por la actividad humana, en concentraciones tal que en función del uso actual o previsto del sitio y sus alrededores representa un riesgo a la salud humana o el ambiente (MINAM, 2014c, p. 5).

Solución de mejora: Agente dirigido a controlar el pH y a la formación de complejos solubles con los metales pesados en el suelo (Page y Page, 2002, p. 216).

Toxicidad: Es la propiedad inherente de los agentes físicos o compuestos químicos para generar efectos adversos sobre zonas específicas de los organismos vivos, cuando sobrepasan un determinado umbral de concentración (Capó, 2007, p. 12).

CAPÍTULO III

VARIABLES E HIPÓTESIS

3.1. DEFINICIÓN OPERACIONAL DE LAS VARIABLES

Tabla 2

Variable independiente 1: Tipo de solución de mejora

TIPO DE VARIABLE	DEFINICIÓN CONCEPTUAL	DEFINICIÓN OPERACIONAL	DIMENSIÓN	INDICADOR
Independiente Intersujetos, cualitativa	La solución de mejora es un agente humectante del suelo que favorece la desorción/disolución de los metales para incrementar su movilidad.	Se medirá el pH del suelo humectado con la solución de mejora en una relación 1:0.6, con un potenciómetro.	Tipo de solución de mejora	pH del suelo humectado con la solución de mejora
ESCALA DE MEDICIÓN	UNIDAD DE MEDIDA	ÍNDICE	VALOR	TÉCNICAS E INSTRUMENTOS
Razón o proporción	Unidades de pH	pH del suelo + ácido acético 0.1 M	5.8	Experimentación electroquímica.
		pH del suelo + ácido nítrico 0.1 M	5.4	

Nota. Fuente, el autor.

Tabla 3*Variable independiente 2: Distancia del suelo respecto al ánodo*

TIPO DE VARIABLE	DEFINICIÓN CONCEPTUAL	DEFINICIÓN OPERACIONAL	DIMENSIÓN	INDICADOR
Independiente intrasujetos, cuantitativa	Distancia del suelo relativa al ánodo.	Distancia en centímetros del suelo respecto al ánodo en tres secciones o intervalos (0-6, 6-12 y 12-18 cm).	Distancia de 3 secciones del suelo	Distancia en centímetros
ESCALA DE MEDICIÓN	UNIDAD DE MEDIDA	ÍNDICE	VALOR	TÉCNICAS E INSTRUMENTOS
Intervalo	Centímetros	S ₁ S ₂ S ₃	0-6 cm 6-12 cm 12-18 cm	Experimentación electroquímica.

Nota. Fuente, el autor.**Tabla 4***Variable dependiente 1: Concentración de Pb en el suelo*

TIPO DE VARIABLE	DEFINICIÓN CONCEPTUAL	DEFINICIÓN OPERACIONAL	DIMENSIÓN	INDICADOR
Dependiente, cuantitativa	El Pb es un elemento metálico con origen geogénico o antropogénico en el suelo. Cuando supera cierto umbral de concentración contamina el suelo y se convierte en tóxico potencial. Su concentración es la razón entre la cantidad de Pb y la cantidad de suelo.	Miligramos de Pb por kilogramo de suelo seco.	Concentración de Pb	ppm Pb
ESCALA DE MEDICIÓN	UNIDAD DE MEDIDA	ÍNDICE	VALOR	TÉCNICAS E INSTRUMENTOS
Razón o proporción	mg Pb / kg Suelo	mg Pb / kg Suelo	> 1.0 mg Pb / kg Suelo	Experimentación electroquímica.

Nota. Fuente, el autor.

Tabla 5*Variable dependiente 2: Concentración de Cd en el suelo*

TIPO DE VARIABLE	DEFINICIÓN CONCEPTUAL	DEFINICIÓN OPERACIONAL	DIMENSIÓN	INDICADOR
Dependiente, cuantitativa	El Cd es un elemento metálico con origen geogénico o antropogénico en el suelo. Cuando supera cierto umbral de concentración contamina el suelo y se convierte en tóxico potencial. Su concentración es la razón entre la cantidad de Cd y la cantidad de suelo.	Miligramos de Cd por kilogramo de suelo seco.	Concentración de Cd	ppm Cd
ESCALA DE MEDICIÓN	UNIDAD DE MEDIDA	ÍNDICE	VALOR	TÉCNICAS E INSTRUMENTOS
Razón o proporción	mg Cd / kg Suelo	mg Cd / kg Suelo	> 0.1 mg Cd / kg Suelo	Experimentación electroquímica.

Nota. Fuente, el autor.**Tabla 6***Variable dependiente 3: Concentración de Zn en el suelo*

TIPO DE VARIABLE	DEFINICIÓN CONCEPTUAL	DEFINICIÓN OPERACIONAL	DIMENSIÓN	INDICADOR
Dependiente, cuantitativa	El Zn es un elemento metálico con origen geogénico o antropogénico en el suelo. Cuando supera cierto umbral de concentración contamina el suelo y se convierte en tóxico potencial. Su concentración es la razón entre la cantidad de Zn y la cantidad de suelo.	Miligramos de Zn por kilogramo de suelo seco.	Concentración de Zn	ppm Zn
ESCALA DE MEDICIÓN	UNIDAD DE MEDIDA	ÍNDICE	VALOR	TÉCNICAS E INSTRUMENTOS
Razón o proporción	mg Zn / kg Suelo	mg Zn / kg Suelo	> 0.2 mg Zn / kg Suelo	Experimentación electroquímica.

Nota. Fuente, el autor.

3.2. HIPÓTESIS DE LA INVESTIGACIÓN

3.2.1. Hipótesis general

- La aplicación del tratamiento electroquímico mejorado disminuye la concentración de Pb, Cd y Zn de un suelo real, a escala de laboratorio.

3.2.2. Hipótesis específicas

- El ácido nítrico es la solución de mejora idónea para reducir la concentración del Pb, Cd y Zn, ya que por su naturaleza de ácido fuerte aporta más iones H^+ al suelo y, en consecuencia, genera mayor la movilidad de los metales para su posterior transporte por el campo eléctrico.
- La distribución espacial unidimensional de la concentración del Pb, Cd y Zn en el suelo post-tratamiento electroquímico es creciente desde la región anódica hacia la región catódica.

CAPÍTULO IV

MARCO METODOLÓGICO

En el presente capítulo se describe el proceso metodológico que se adoptó a fin de resolver el problema y alcanzar los objetivos planteados. Toda investigación se sustenta en una metodología, la cual detalla cómo se realizará la investigación en función del tipo de estudio, diseño de investigación, población, muestra, instrumentos, técnicas de recolección de datos y el tipo de tratamiento estadístico para especificar la información sobre las variables de estudio (Balestrini, 2006, p. 126).

4.1. MÉTODO DE INVESTIGACIÓN

En función al problema planteado y a los objetivos a conseguir, la presente investigación se considera del tipo aplicada, de enfoque cuantitativo, de diseño experimental, con alcance explicativo y perteneciente a la línea de investigación “Remediación ambiental”. Es aplicada porque tiene el fin de solucionar un problema en concreto, descontaminar un suelo con Pb, Cd y Zn, al aplicar de forma inmediata los conocimientos y no al desarrollo de una teoría (Rodríguez, 2005, p. 23; Tamayo, 2004, p. 43). Es cuantitativo, pues genera conocimiento objetivo, medible, verificable y replicable (Castillo, 2004, p. 15). Tiene un diseño experimental porque se manipula intencionalmente dos variables independientes, tipo de solución de mejora y distancia del suelo respecto al ánodo, con el propósito de influir sobre las variables dependientes, concentración de Pb, Cd y Zn en el suelo, en el contexto de la aplicación del tratamiento electroquímico mejorado (Gómez, 2006, pp. 86-87). Posee un alcance explicativo porque tiene como finalidad exponer las causas que producen los efectos sobre las variables dependiente a través de un patrón predecible, para un grupo de muestras,

e indicar las condiciones en que se manifiesta (Hernández, Fernández y Baptista, 2014, pp. 93-95). En la Figura 14 se muestra la relación causal multivariada de las variables independientes (A y B) con las variables dependientes (C, D y E) de la presente investigación.

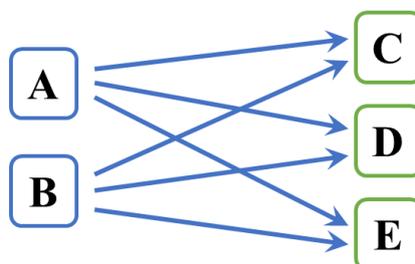


Figura 14. Esquema de relación causal multivariada. Adaptado de “Metodología de la Investigación”, de Hernández, R., Fernández, C., Baptista, P., 2014, p. 112, México.

Donde: A = Tipo de solución de mejora; B = Distancia del suelo respecto al ánodo; C = Concentración de Pb en el suelo; D = Concentración de Cd en el suelo; y E = Concentración de Zn en el suelo.

4.2. DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

El diseño de una investigación está determinado por el tipo de estudio a realizarse y por la hipótesis planteada (Bernal, 2010, p. 145). A partir de ello, la presente investigación se ha definido para un diseño experimental puro porque: i) se manipula intencionalmente dos variables independientes causantes del efecto sobre las tres variables dependientes, ii) se mide el efecto causado sobre las tres variables dependientes, cuyos resultados deben ser válidas y confiables, y iii) se cumple con el control o validez interna (Díaz, 2006, pp. 133-134).

4.2.1. Identificación de variables

Para este estudio se han considerado la evaluación de dos variables independientes y la medición de tres dependientes, detalladas en la Tabla 7.

Tabla 7
Identificación de variables

Variables	
<i>Independientes</i>	<i>Dependientes</i>
<ul style="list-style-type: none"> Tipo de solución de mejora Distancia del suelo respecto al ánodo 	<ul style="list-style-type: none"> Concentración de Pb Concentración de Cd Concentración de Zn

Nota. Fuente: Elaboración propia.

4.2.2. Diseño factorial

El diseño factorial es un tipo de diseño experimental que estudia los efectos causados por múltiples variables independientes sobre la variable dependiente o respuesta. Estas variables independientes se conocen también como factores, los cuales deben tener dos o más niveles para poder explorar el efecto de cambio sobre la variable dependiente, por tanto, el diseño factorial completo es aquel que genera todas las combinaciones posibles de tratamientos entre los niveles de los factores que serán aplicados a las unidades experimentales (Mukerjee y Wu, 2006, pp. 1-2).

4.2.3. Selección de factores y niveles

Los factores seleccionados por el experimentador y sus niveles se muestran en la Tabla 8. El primer factor tiene dos niveles (A₁, A₂), es de naturaleza cualitativa y nominal; mientras que el segundo cuenta con tres niveles (B₁, B₂, B₃).

Tabla 8
Factores y niveles asociados al diseño factorial

Factor	Nombre	Niveles	Descripción	Unidades
A	Tipo de solución de mejora	A ₁	Ácido acético	pH
		A ₂	Ácido nítrico	pH
B	Distancia del suelo respecto al ánodo	B ₁	0-6	cm
		B ₂	6-12	cm
		B ₃	12-18	cm

Nota. Fuente: Elaboración propia.

4.2.4. Diseño factorial mixto

Los factores que generan combinaciones de tratamientos, y que son asignados aleatoriamente a las unidades experimentales, se conocen como factores intersujetos. Asimismo, se pueden medir repetidas veces el efecto otro factor dentro de cada unidad experimental, factor intrasujetos, para estimar su influencia en el tiempo o en el espacio. De ahí que la combinación de ambos factores independientes, entre y dentro de las unidades experimentales, se conoce como diseño factorial mixto (Balluerka & Vergara, 2002, p. 282; Gras, Anguera, & Gómez, 1990, págs. 88-89; Kuehl, 2001, pp. 492-511).

Establecido los factores y sus respectivos niveles, el presente estudio se ha definido para un diseño factorial mixto de dos factores 2×3 con 3 réplicas, del cual resulta un tamaño experimental igual a 18 observaciones por cada variable dependiente (Tabla 9). La variable A “tipo de solución de mejora” es el factor principal intersujetos y la variable B “distancia del suelo respecto al ánodo” es la medida repetida, o variable intrasujetos, dentro de cada unidad experimental (muestras de suelo).

Tabla 9
Arreglo del diseño factorial mixto

Variable intersujetos	Variable intrasujetos		
<i>Tipo de solución de mejora</i>	<i>Distancia del suelo respecto al ánodo</i>		
	B ₁	B ₂	B ₃
A ₁	Y ₁₁₁	Y ₁₂₁	Y ₁₃₁
	Y ₁₁₂	Y ₁₂₂	Y ₁₃₂
	Y ₁₁₃	Y ₁₂₃	Y ₁₃₃
A ₂	Y ₂₁₁	Y ₂₂₁	Y ₂₃₁
	Y ₂₁₂	Y ₂₂₂	Y ₂₃₂
	Y ₂₁₃	Y ₂₂₃	Y ₂₃₃

Tamaño experimental = 18 observaciones

Nota. Y_{ijk} = tratamientos.
Fuente: El autor.

4.3. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA

La etapa experimental se subdividió en tres, una primera fase de campo donde se realizó el muestreo del suelo en un lugar previamente identificado con problemas de afectación por metales. En la segunda fase a nivel de laboratorio, una fracción representativa de suelo muestreado fue enviada a un laboratorio para su caracterización química y de contaminación inicial por Pb, Cd y Zn. Además, se diseñó y construyó las celdas experimentales a fin de montar el sistema electroquímico; también se acondicionó el suelo en grado de humedad y libre de partículas gruesas para obtener una matriz de suelo homogénea. Con el sistema electroquímico operativo y las muestras de suelo preparadas, se aplicó la descontaminación electroquímica en función al diseño experimental. Post-tratamiento, las muestras de suelo fueron enviadas a un laboratorio acreditado para su análisis de Pb, Cd y Zn, y con los resultados en una tercera fase de gabinete, se efectuó el análisis estadístico. Este conjunto de procesos se muestra en el flujograma de la Figura 15.

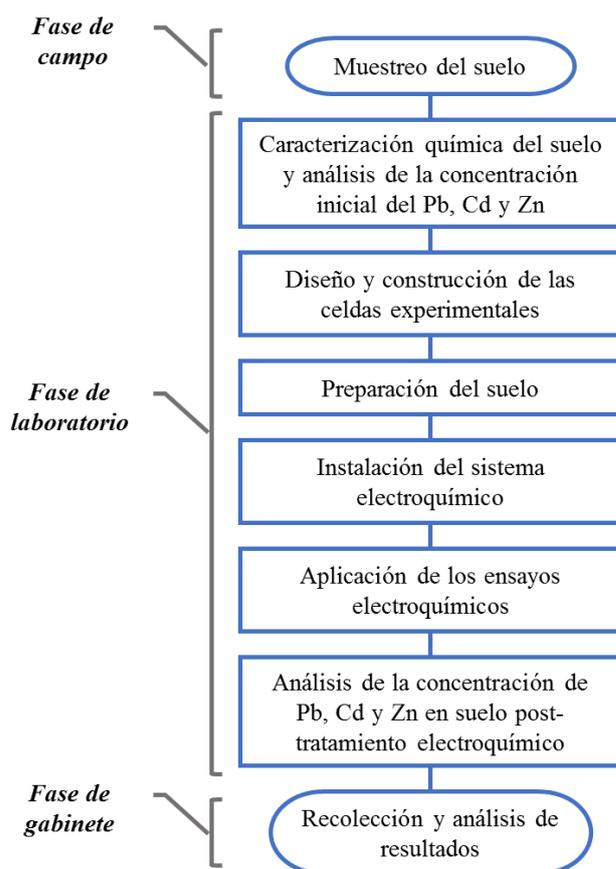


Figura 15. Flujograma de procesos para la etapa experimental.
Fuente, el autor.

4.3.1. Muestreo del suelo

4.3.1.1. Zona de muestreo

El área pertenece a la Comunidad Urbana Champamarca, distrito Simón Bolívar, provincia y departamento de Pasco. Zona de actividad minera intensa, cuyo impacto por el arrastre de partículas y/o por la filtración de drenajes ácidos desde la relavera Excélsior y desmontera Quiulacocha han contaminado su entorno inmediato (LABOR, 2013, pp. 9-11; Van Geen, Bravo, Gil, Sherpa, & Jack, 2012). Precisamente, el top soil no disturbado pero afectado con metales adyacente a dichos componentes mineros es objeto de estudio. Se delimitó el área de muestreo sobre un relieve plano para coleccionar suelos de características semejantes y se utilizó el patrón zig-zag transversal para ubicar los cinco puntos de muestreo (MINAM, 2014b, p. 44), cuyas coordenadas se presentan en la Tabla 10. Para definir su ubicación se utilizaron las imágenes satelitales de Google Earth 2019.

Durante la etapa de campo fue necesario el uso del GPS y un mapa base para su localización, además, una libreta de campo para la descripción morfológica del perfil del suelo y una cámara para el registro fotográfico. El Anexo 2 muestra el mapa de ubicación y distribución de los puntos muestreados.

Tabla 10
Coordenadas de los puntos de muestreo

Estación de muestreo	Matriz	Coordenadas WGS84-Z18S		Altitud (msnm)
		Este (m)	Norte (m)	
CS-01	Suelo	0360914	8817539	4274
CS-02	Suelo	0360976	8817525	4277
CS-03	Suelo	0360925	8817472	4269
CS-04	Suelo	0360884	8817416	4266
CS-05	Suelo	0360836	8817364	4267

Nota. Fuente: El autor.

4.3.1.2. Técnica de muestreo

En función de los objetivos de estudio, a la naturaleza de los metales en el suelo y a las características edáficas del sitio, se consideró como técnica de muestreo la apertura manual de calicatas, las cuales fueron excavadas con una pala y pico de acero inoxidable

de dimensiones 30cm de largo × 30cm de ancho y a una profundidad de 0-30 cm (MINAM, 2014b, pp. 18-19). De cada punto de muestreo se extrajeron 8 kg de suelo y se colectaron en bolsas ziploc rotuladas. Todas se mezclaron y formaron una muestra compuesta de 40 kg, la cual fue secada al aire por 48 h, tamizada por una malla de 2 mm y se sometió a partición hasta obtener dos muestras representativas de 1 kg, una destinada para el análisis de caracterización y la otra para el contenido inicial de Pb, Cd y Zn. El resto fue almacenado para su uso en la experimentación electroquímica.

4.3.2. Análisis de caracterización y de contaminación inicial del suelo

La muestra para caracterización química y mecánica fue enviada al Laboratorio de Análisis de Suelos y Plantas de la Universidad Nacional Agraria La Molina (LASPAF - UNALM), mientras que la muestra para el análisis del contenido de metales (Pb, Cd y Zn) fue remitida al laboratorio ALAB (Analytical Laboratory). La Tabla 11 resume las propiedades evaluadas y sus métodos correspondientes.

Tabla 11
Propiedades químicas y mecánicas del suelo

Parámetro	Unidad	Método
Textura: Arena, limo y arcilla	%	Hidrómetro de Bouyoucos.
pH	Unidad de pH	Potenciómetro en la suspensión suelo:agua relación 1:1.
Conductividad eléctrica (C.E.)	dS·m ⁻¹	Conductividad eléctrica en el extracto acuoso suelo agua, relación 1:1.
Materia orgánica (M.O.)	%	Walkley y Black, oxidación del carbono orgánico con dicromato de potasio.
Capacidad de intercambio catiónico (C.I.C.)	cmol(+).kg ⁻¹	Saturación con acetato de amonio; pH 7.0.
Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺	cmol(+).kg ⁻¹	Reemplazamiento con acetato de amonio, pH 7.0. Cuantificación por fotometría de absorción atómica.
H ⁺ +Al ³⁺	cmol(+).kg ⁻¹	Yuan, extracción con KCl.
Pb, Cd y Zn total	mg·kg ⁻¹	ICP.

Nota. 1 mg·kg⁻¹ de suelo = 1 ppm.

Fuente: LASPAF-UNALM y ALAB.

4.3.3. Diseño y construcción de las celdas electroquímicas

Las celdas electroquímicas fueron diseñadas con geometría rectangular (30 cm de largo, 8 cm de ancho y 15 cm de alto) y construidas de acrílico transparente de 2 mm de

espesor. Disponen de tres compartimentos, dos laterales para los fluidos anódicos y catódicos (5cm×8cm×15cm cada uno), y uno central para la muestra de suelo contaminada (20cm×8cm×15cm) (Bahemmat et al., 2016). Tienen una configuración abierta para liberar de los gases generados por la electrólisis del agua y facilitar la medición del pH del suelo (Turer y Genc, 2005). Se utilizaron placas de acrílico de 8cm×15cm con perforaciones de 0.5 cm de diámetro, recubiertos con papel filtro Whatman N° 40 para separar los fluidos de las muestras de suelo y servir como dispersores de flujo (Cruz et al., 2012). Se usaron asimismo láminas de acero AISI 304 (6cm×7cm) como electrodos, ya que es un material resistente a la oxidación, buen conductor de la electricidad y de bajo costo (Escobar y Ocas, 2016, p. 71). La Figura 16 y el Anexo 3 detallan el diseño de cada celda experimental, los cuales señalan asimismo las posiciones de las tres secciones de suelo a analizar (S1, S2, S3).

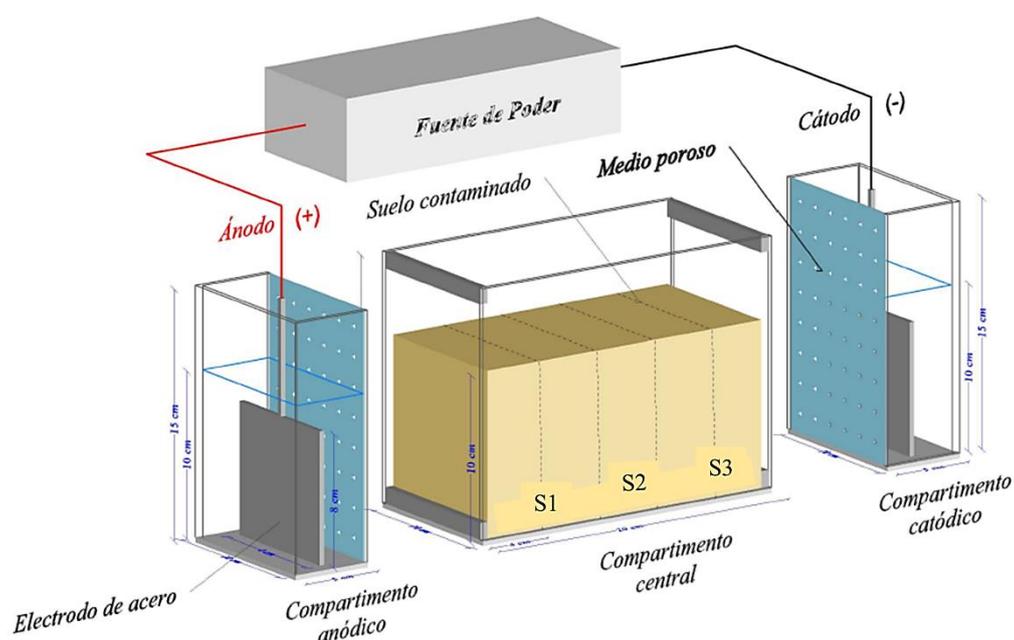


Figura 16. Celda electroquímica de geometría rectangular, a escala de laboratorio. Fuente, el autor.

4.3.4. Acondicionamiento de las muestras de suelo

4.3.4.1. Preparación de las soluciones de mejora

Previo a la experimentación se prepararon 2 L de soluciones estándar de reserva de ácido acético 0.1 M y ácido nítrico 0.1 M para su uso como soluciones de mejora, al

agregar cantidades requeridas de los productos químicos en agua destilada, calculadas a partir de la Ecuación 15:

$$M = \frac{n}{V} \quad (15)$$

Donde “M” es la concentración molar, “n” es el número de moles del soluto y “V” el volumen de la solución (Chang y Goldsby, 2013, p. 145).

4.3.4.2. Pre-tratamiento de las muestras suelo

El suelo fue liberado manualmente de componentes gruesos (gravas) y secado en sombra al aire libre durante 48 horas, luego fue triturado y pasado a través de un tamiz de 2 mm. El suelo resultante se humectó en relación 1:0.6 (g de suelo:ml de solución) con cada solución de mejora en función al orden de los experimentos y se homogenizó de forma manual por varios minutos hasta obtener una pasta, la cual se dejó reposar por 2 horas (Bahemmat et al., 2016).

4.3.5. Instalación del sistema electroquímico

El sistema electroquímico a escala de laboratorio utilizada para esta investigación lo constituyen dos celdas, las cuales trabajaron en paralelo a fin de acortar el periodo de experimentación. La Figura 17 muestra los componentes del sistema, donde las celdas electroquímicas A y B tienen tres compartimentos, el central donde se empaquetó y compactó el suelo contaminado hasta una altura de 10 cm (1.3 kg) y los dos laterales donde se ubicaron los electrodos, los fluidos anódicos y catódicos. Éstos dos últimos se llenaron hasta los 9 cm, 1 cm por debajo del suelo para evitar la mezcla superficial de las soluciones (Masi, 2017, p. 70), además, sus volúmenes de 360 ml fueron actualizados cada 12 h desde sus correspondientes reservorios para mantener la conductividad eléctrica del sistema y controlar el pH del fluido catódico. En el compartimento catódico se dispusieron también aberturas laterales a los 9 cm de altura para purgar el exceso de fluido por el fenómeno electro-osmótico (Ottosen y Jensen, 2005, p. 267).

Cada celda electroquímica estuvo conectada a una fuente de poder de corriente continua (marca UNI-T 30V/5A) para abastecerse de energía, y entre ellos en serie se instaló un multímetro (marca Prasek PR-85) para medir la intensidad de corriente

durante el proceso. Se utilizó un pH-metro marca Hanna HI-98103 para monitorear el pH del suelo y de los fluidos, y en este último se midió también la conductividad eléctrica (CE) con un conductímetro marca TDS&CE.

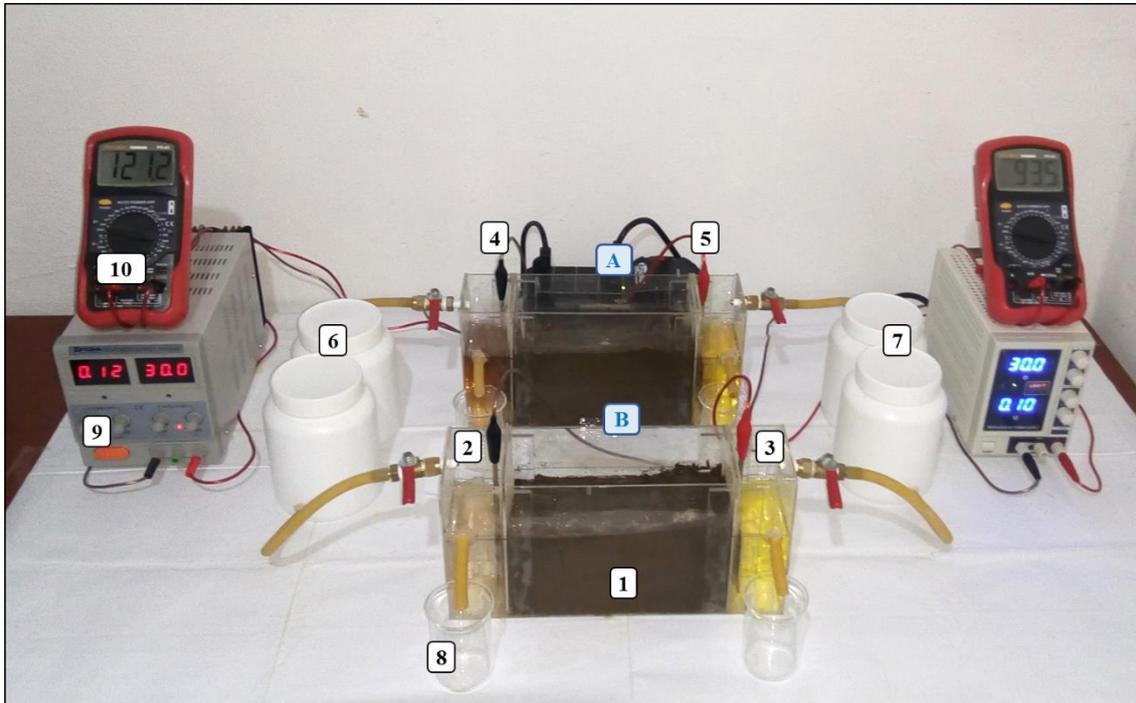


Figura 17. Sistema electroquímico a escala de laboratorio; 1) suelo contaminado; 2) compartimento catódico; 3) compartimento anódico; 4) cátodo; 5) ánodo; 6) fluido catódico de reserva; 7) fluido anódico de reserva; 8) recipiente para el fluido transportado por electro-ósmosis; 9) fuente de voltaje; 10) multímetro. Fuente, el autor.

4.3.6. Aplicación del tratamiento electroquímico

4.3.6.1. Condiciones experimentales

Se realizaron dos ensayos electroquímicos por triplicado, EK-1 y EK-2, durante 5 días (Tabla 12). En ellos, el compartimento anódico se llenó con 360 ml de agua destilada y con 360 ml de ácido nítrico 0.1 M el compartimento catódico; ambos se renovaron cada 12 h fundamentalmente para controlar el pH alcalino del entorno catódico (Bahemmat et al., 2016). Se empaquetaron en el compartimento central 1.3 kg de suelo humectado con 780 mL de solución, es decir, ácido acético 0.1 M para el primer tratamiento (EK-1) y ácido nítrico 0.1 M para el segundo (EK-2), ambos experimentos mejorados (Bahemmat et al., 2016; Escobar y Ocas, 2016; García, Vargas y Reyes, 2011; Kim, Ryu, Park, Seo y Baeka, 2009; Tang, He, Xin, Hu y Liu, 2017).

Todos los tratamientos electroquímicos se experimentaron a un potencial constante de 30 V, equivalente a un campo eléctrico de $1.5 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$. Por medio de un multímetro instalado en el circuito se monitoreó la intensidad de corriente eléctrica cada 2 h las primeras 12 h, luego cada 24 horas. La medición de pH y conductividad eléctrica de los fluidos anódicos y catódicos se realizaron cada 2 h al insertar directamente los sensores. La lectura del pH del suelo se efectuó finalizado cada ensayo en las tres posiciones relativas al ánodo, esto es, entre 0-6 cm, 6-12 cm y 12-18 cm de distancia, codificados como S1, S2 y S3 respectivamente (Bahemmat et al., 2016; Saberi et al., 2018; Tang et al., 2017).

Tabla 12
Condiciones experimentales

Parámetros	Experimento I EK-1	Experimento II EK-2
Diferencia de potencial (V)	30	30
Distancia entre electrodos (cm)	20	20
Campo eléctrico ($\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1.5	1.5
Tiempo de tratamiento (día)	5	5
Electrodos	Acero inoxidable	Acero inoxidable
Área de electrodos (cm^2)	42	42
Volumen del fluido anódico (ml)	360	360
Volumen del fluido catódico (ml)	360	360
Fluido del compartimento anódico	Agua destilada	Agua destilada
Fluido del compartimento catódico	Ácido nítrico 0.1 M	Ácido nítrico 0.1 M
Masa de la muestra de suelo (kg)	1.3	1.3
Relación suelo:solución humectante (g:mL)	1 : 0.6	1 : 0.6
Solución humectante del suelo (solución de mejora)	Ácido acético 0.1M	Ácido nítrico 0.1 M
Distancia del suelo respecto al ánodo (cm)	0-6, 6-12, 12-18	0-6, 6-12, 12-18

Nota. Fuente, elaboración propia.

4.3.7. Análisis de Pb, Cd y Zn en el suelo post-tratamiento electroquímico

Después de cada tratamiento los fluidos anódicos y catódicos se trasvasaron a recipientes vacíos y las muestras de suelo se extrajeron cuidadosamente divididas en 3 submuestras iguales (0-6, 6-12, 12-18 cm). Éstas se almacenaron en recipientes individuales hasta su envío al laboratorio acreditado ALAB para analizar su contenido de metales por el método de digestión ácida USEPA 3050B, procedimiento que utiliza 1 g de suelo seco mezclado con ácido nítrico y clorhídrico para generar un digestato al cual se analiza la concentración de Pb, Cd y Zn por ICP-AES (espectroscopia de emisión

atómica de plasma acoplado por inducción) (Bahemmat et al., 2016; Cameselle y Pena, 2016; USEPA, 1996).

4.3.8. Análisis de resultados

Los resultados de pH y CE obtenidos por medición directa durante la experimentación se utilizaron para generar los perfiles de pH del suelo y de los fluidos anódicos y catódicos. Post-tratamiento, los resultados de concentración de Pb, Cd y Zn de las 3 secciones de suelo (0-6, 6-12, 12-18 cm), fueron empleados para calcular la concentración promedio C_i de cada tratamiento EK1 y EK2 con la Ecuación 16. Asimismo, la concentración residual normalizada de los metales (κ_i) y la eficiencia de remoción (η_i), fueron calculadas con la Ecuación 17 y Ecuación 18 respectivamente (Annamalai, Santhanam, Sundaram y Pazos, 2014; Ortiz-Soto et al., 2018):

$$C_i = \frac{C_{S1} + C_{S2} + C_{S3}}{3} \quad (16)$$

$$\kappa_i = \frac{C_{fi}}{C_{oi}} \quad (17)$$

$$\eta_i(\%) = \left(\frac{C_{oi} - C_{fi}}{C_{oi}} \right) \times 100 \quad (18)$$

Donde C_{oi} es la concentración inicial del metal i ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) y C_{fi} es la concentración final del metal i ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

El consumo de energía de cada experimento fue calculado con la Ecuación 19:

$$E_u = \frac{1}{m_s} \int_0^t V I dt \quad (19)$$

Donde E_u es el consumo total de energía por unidad de masa ($\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$), m_s es la masa de suelo tratado (kg), V es el potencial (V) constante a lo largo de la experimentación, e I es la intensidad de corriente eléctrica (A) en el tiempo “ t ” (Krcmar et al., 2017; Villen-Guzman et al., 2015).

4.4. EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS

4.4.1. Equipos

Tabla 13

Equipos

Equipo	Parámetro	Unidad	Marca
pH-metro	pH	Unidades de pH	Hanna HI-98103
Conductímetro	Conductividad eléctrica	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	TDS&EC
Multitester	Intensidad de corriente	mA	Prasek PR-85
Balanza	Masa	G	Dakota
Fuente de poder	Voltaje	V	UNI-T 30V/5A
Celda electroquímica	Experimentación	%	-
GPS	Coordenadas	M	Garmin Etrex 30
Cámara fotográfica	Imágenes	Píxel	Canon G3x
Computadora e impresoras	Mapas	-	Lenovo Core i5

Nota. Fuente, el autor.

4.4.2. Materiales

Tabla 14

Materiales

De campo	Celda electroquímica	De laboratorio
Pala de acero inoxidable	Acrílico de 2 mm de espesor	Pipetas
Pico de acero inoxidable	Electrodos de acero inoxidable (AISI 340)	Vasos de precipitado
Cinta métrica		Pera pipeteador
Libreta de campo	Papel filtro N°40	Tamices
Pizarra de acrílico	Pegamento Epóxico	Espátula
Bolas ziplock	Cables	Bandejas de polietileno
Sacos de polipropileno	Conectores (cocodrilos)	Guantes de nitrilo
Guantes de nitrilo	Guantes de nitrilo	Lentes y mascarilla

Nota. Fuente, el autor.

4.4.3. Reactivos

Tabla 15

Reactivos

Reactivo	Fórmula química	Número CAS	Concentración
Ácido acético	CH_3COOH	64-19-7	Puro
Ácido nítrico	HNO_3	7697-37-2	65%
Agua destilada	H_2O	-	p.a.

Nota. p.a. = para análisis
Fuente, el autor.

4.5. POBLACIÓN Y MUESTRA

La población está representada por la masa de suelo contaminado con metales de las inmediaciones de los pasivos Excelsior-Quiulacocha, ubicados en el distrito Simón Bolívar, provincia y departamento de Pasco. Estos componentes son depósitos de material refinado y aguas ácidas de las operaciones mineras en el pasado, pero en la actualidad son fuentes de contaminación para el suelo adyacente por la dispersión de material particulado y/o la infiltración de drenajes ácidos (LABOR, 2013, pp. 9-11; Van Geen, Bravo, Gil, Sherpa, & Jack, 2012). Por lo cual, la masa de suelo contaminado con Pb, Cd y Zn se estimó aproximadamente en 9360 t (al considerar 2.6 ha el área afectada, a una profundidad de 0.3 m y con una densidad aparente del suelo de $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). La muestra está representada por una masa de suelo próxima a los 40 kg, el cual se obtuvo por un muestreo no probabilístico intencionado en cinco puntos (ver mapa de ubicación, Anexo 2).

4.6. TÉCNICAS E INSTRUMENTOS DE RECOLECCIÓN DE DATOS

La fuente de información para las variables “tipo de solución de mejora”, “distancia del suelo respecto al ánodo” y “concentración de Pb, Cd y Zn en el suelo” fue primaria, es decir, se generaron a partir de los ensayos electroquímicos. Los instrumentos de medición fueron un pH-metro para determinar la concentración de H^+ del suelo humectado, un flexómetro para medir las distancias del suelo y un equipo de ICP-AES (espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción) para analizar la concentración Pb, Cd, y Zn.

La técnica de recolección de datos fue la medición directa durante la experimentación, esto es, se introdujo un electrodo de pH sobre el suelo humectado con las soluciones de mejora y se realizó la lectura del pH-metro, asimismo, se midieron las tres distancias del suelo respecto al ánodo (0-6, 6-12, 12-18 cm) para coleccionar las submuestras. La concentración de Pb, Cd y Zn en el suelo post-tratamiento electroquímico fue analizada por ICP-AES (espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción).

4.7. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

Esta investigación tuvo como objetivo evaluar si una variable independiente inter-sujetos (tipo de solución de mejora) y una variable independiente intra-sujetos (distancia del suelo respecto al ánodo), tienen o no efectos sobre tres variables dependientes (concentración

de Pb, Cd y Zn en el suelo). Por ello, y al considerar que el grado de correlación entre las variables dependientes es poco significativa, se decidió aplicar múltiples Análisis de Varianza (ANOVA) bidireccionales antes que un Análisis Multivariado de la Varianza (MANOVA) (Balluerka & Vergara, 2002, pp. 34-35; Huberty & Morris, 1989; Leech, Barrett, & Morgan, 2005, pp. 162-163).

El análisis de varianza (ANOVA) es una técnica estadística que permite contrastar las hipótesis nulas (H_0) de que las medias (μ) de dos o más tratamientos son iguales, caso contrario se aceptará la hipótesis alternativa (H_a), donde al menos una media difiere del resto (Doncaster y Davey, 2007, pp. 13-14; Taucher, 1997, p. 161). Esto es, para condiciones de la presente investigación:

- i) $H_0: \mu_{1..} = \dots = \mu_{i..}$, contra
 H_a : por lo menos $\mu_{i..} \neq \mu_{i'..}$ para $i \neq i'$;
- ii) $H_0: \mu_{.1.} = \dots = \mu_{.j.}$, contra
 H_a : por lo menos $\mu_{.j.} \neq \mu_{.j'}$ para $j \neq j'$;
- iii) $H_0: \mu_{ij.} - \mu_{i..} - \mu_{.j.} + \mu = 0$, contra
 $H_a: \mu_{ij.} - \mu_{i..} - \mu_{.j.} + \mu \neq 0$ para algún i y j .

Donde H_0 y H_a representan lo siguiente:

- i) H_0 : El promedio de concentración de Pb, Cd y Zn en el suelo debido al “tipo de solución de mejora” es igual para todos.
 H_a : Existe diferencia significativa entre el promedio de concentración de Pb, Cd y Zn en el suelo debido al “tipo de solución de mejora”.
- ii) H_0 : El promedio de concentración de Pb, Cd y Zn debido a la “distancia del suelo respecto al ánodo”, es igual en todos los casos.
 H_a : Existe diferencia significativa entre el promedio de la concentración de Pb, Cd y Zn debido a la “distancia del suelo respecto al ánodo”.

iii) H_0 : El promedio de concentración de Pb, Cd y Zn debido a la “interacción del tipo de solución de mejora y la distancia del suelo respecto al ánodo” es igual para todos.

H_a : Existe diferencia significativa entre el promedio de concentración de Pb, Cd y Zn debido a la “interacción de la distancia del suelo respecto al ánodo y el tipo de solución de mejora”.

El ANOVA evalúa la variación total de la variable respuesta respecto a una media global, es decir, analiza la variación que ejercen tanto los intergrupos como los intragrupos. Por ejemplo, para el análisis de varianza de un diseño unifactorial, la variación de intergrupos es la que ejerce los “a” niveles del único factor, mientras que la variación intragrupos se refiere a la variación aleatoria dentro del grupo, conocida también como varianza de error (Namakforoosh, 2005, pp. 316-317). Esto representado por la Ecuación 20:

$$\sum_{i=1}^{i=a} \sum_{j=1}^{j=n} (y_{ij} - \bar{y}_{..})^2 = n \sum_{i=1}^{i=a} (\bar{y}_{i.} - \bar{y}_{..})^2 + \sum_{i=1}^{i=a} \sum_{j=1}^{j=n} (y_{ij} - \bar{y}_{i.})^2 \quad (20)$$

Donde el primer miembro es el numerador de la varianza total, el segundo es el numerador de la varianza entre las medias muestrales (o entre tratamientos) y el tercer miembro es también el numerador, pero de la varianza dentro de cada tratamiento o error. Esta fórmula se denomina también como suma de cuadrados, Ecuación 21 (Asociación Española para la Calidad, 2007, pp. 21-23):

$$SUM_{Total} = SUM_{Tratamientos} + SUM_{Error} \quad (21)$$

El fin de calcular éstas sumatorias es generar el cociente entre la varianza de los tratamientos con (a-1) grados de libertad y la varianza del error con a(n-1) grados de libertad, Ecuación 22, conocido también como F de Fisher, indicador que nos permite validar las hipótesis nulas cuando F es muy próxima a la unidad, caso contrario, cuando difiere significativamente de 1 se acepta la hipótesis alternativa porque se demuestra que la variación sobre la variable respuesta se debe a los tratamientos más que a la variación del error (Ross, 2007, p. 496; Serrano, 2003, p. 73).

$$F = \frac{V_{Trat}}{V_{Error}} = \frac{\frac{n \sum_{i=1}^{i=a} (\bar{y}_{i\cdot} - \bar{y}_{\cdot\cdot})^2}{a-1}}{\frac{\sum_{i=1}^{i=a} \sum_{j=1}^{j=n} (y_{ij} - \bar{y}_{i\cdot})^2}{a(n-1)}} \quad (22)$$

Ahora bien, las observaciones de un experimento factorial se representan a través de un modelo matemático completo en función de los factores de variación. Específicamente, en los experimentos factoriales mixtos de dos factores se utiliza el modelo estadístico lineal aditivo de la Ecuación 23:

$$y_{ijk} = \mu + \alpha_j + \eta_{i/j} + \beta_k + (\alpha\beta)_{jk} + (\eta\beta)_{ik/j} + \varepsilon_{ijk} \quad (23)$$

Donde y_{ijk} es la variable de respuesta medida en la i -ésima unidad experimental sujeto bajo el j -ésimo nivel de la variable intersujetos y el k -ésimo nivel de la variable intrasujeto; μ es el efecto de la media global; α_j el efecto del j -ésimo nivel de la variable intersujetos; $\eta_{i/j}$ efecto asociado a la i -ésima unidad experimental dentro del j -ésimo nivel de la variable intersujetos; β_k el efecto por k -ésimo nivel de la variable intrasujetos; $(\alpha\beta)_{jk}$ el efecto debido a la interacción del j -ésimo nivel de la variable intersujetos y el k -ésimo nivel de la variable intrasujetos; $(\eta\beta)_{ik/j}$ efecto por la interacción entre la i -ésima unidad experimental y el k -ésimo nivel de la variable intrasujeto dentro del j -ésimo nivel de la variable intersujetos; y ε_{ijk} el error experimental asociado (Balluerka & Vergara, 2002, pp. 283-284; Kuehl, 2001, pp. 499-500; Montgomery, 2004, p. 624).

Para fines de la presente investigación, el análisis de varianza (ANOVA Mixto) se realizó con el programa estadístico SPSS para un diseño factorial mixto de dos factores y por triplicado, al considerar además 95% como intervalo de confianza y $\alpha = 0.05$ como nivel de significancia, cuyos cálculos se resumen en la Tabla 16 (Cardinal & Aiken, 2006, p. 47):

Tabla 16*Tabla ANOVA para el diseño factorial mixto*

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados Medios	F
<i>Intersujeto (S):</i>				
Factor A	SC_A	$(a - 1)$	SC_A/GL_A	$CM_A/CM_{S/A}$
Error S/A	$SC_{S/A}$	$a(n - 1)$	$SC_{S/A}/GL_{S/A}$	
<i>Intrasujetos:</i>				
Factor B	SC_B	$(b - 1)$	SC_B/GL_B	$CM_B/CM_{B \times S/A}$
Interacción B×A	$SC_{B \times A}$	$(b - 1)(a - 1)$	$SC_{B \times A}/GL_{B \times A}$	$CM_{B \times A}/CM_{B \times S/A}$
Error B×S/A	$SC_{B \times S/A}$	$a(b - 1)(n - 1)$	$SC_{B \times S/A}/GL_{B \times S/A}$	
<i>Total</i>	SC_{Total}	$abn - 1$		

Nota. Recuperado de “ANOVA for the Behavioral Sciences Researcher”, de Cardinal, R., y Aiken, M., 2006, p. 47, New Jersey. **Nota.** a = niveles del factor A; b = niveles del factor B; n = réplicas.

CAPÍTULO V

RESULTADOS

Los resultados de la investigación obtenidos durante la fase de campo, fase de laboratorio y post fase de laboratorio, indican la caracterización químico-mecánica y contaminación inicial del suelo, los datos recabados por medición directa durante la experimentación electroquímica, la concentración residual de los metales, los cálculos matemáticos asociados y el análisis estadístico.

5.1. CARACTERIZACIÓN DEL SUELO

El suelo real presenta una morfología de un horizonte A (top soil), de color pardo (10YR 7/6) en húmedo, con estructura granular media débil y de consistencia friable; presenta raíces finas y muy finas escasas (5%), con gravillas y gravas subangulares (40%), permeabilidad ligeramente rápida y drenaje moderado (Soil Science Division Staff, 2017, pp. 83-234). La Figura 18 muestra el área de estudio.



Figura 18. Zona de muestreo a) inmediaciones de la desmontera Excelsior y relavera Quiulacocho; b) perfil representativo del suelo. Fuente, elaboración propia.

Las propiedades mecánicas y químicas del suelo se observan en la Tabla 17. Estos indicaron que pertenece a la clase textural franco arenoso, de reacción neutra ($6.6 \leq \text{pH} \leq 7.0$), ligeramente salino ($2-4 \text{ dS} \cdot \text{m}^{-1}$), contenido medio de carbonato de calcio (1-5%), alto en materia orgánica ($>4\%$) y una capacidad de intercambio catiónico media (15-25%).

Tabla 17
Propiedades mecánicas y químicas del suelo

Parámetro	Valor
Textura:	
Arena (%)	53
Limo (%)	36
Arcilla (%)	11
pH (unidades de pH)	6.70
Conductividad eléctrica ($\text{dS} \cdot \text{m}^{-1}$)	2.52
CaCO_3 (%)	1.40
Materia orgánica (%)	14.34
Capacidad de intercambio catiónico ($\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$)	22.40

Nota. Adaptado del “Análisis de Suelos: Caracterización”, LASPAF-Universidad Nacional Agraria La Molina, 2019, Anexo 4.

La concentración inicial de los metales en el suelo estuvo determinada por su contenido total (Tabla 18). Éstos indicaron que el Pb, Cd y Zn superaron 12, 10 y 11 veces el ECA-Suelo para uso agrícola, por tanto, estuvo altamente contaminado. Existieron además otros metales en el suelo, de los cuales destacaron el aluminio, calcio y hierro por sus altas concentraciones incluso mayores al Pb, Cd y Zn.

Tabla 18
Concentración inicial de metales en el suelo

Metal	Concentración ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	ECA-Suelo Uso Agrícola ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Plomo [Pb]	834.0	70 ^a
Cadmio [Cd]	14.3	1.4 ^a
Zinc [Zn]	2 130.8	200 ^b
<i>Otros metales</i>		
Aluminio [Al]	6 614.7	N.A.
Calcio [Ca]	26 492.2	N.A.
Hierro [Fe]	42 973.9	N.A.

Nota. Adaptado del “Informe de Ensayo N° IE-19-7569”, Analytical Laboratory ALAB, 2019, Anexo 4; “Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Suelo”, Ministerio del Ambiente, 2017, p.14, Perú, y “Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Summary tables”, Consejo Canadiense del Medio Ambiente, 2007, pp.1-2, Canadá. a = norma peruana; b = norma canadiense; N.A. = no aplica.

De las características del suelo y su contenido de metales se infiere que, aun cuando es de un horizonte superficial con predominancia de arenas, tuvo capacidad para albergar altas concentraciones de Pb, Cd y Zn; por ello, la metodología del muestreo del suelo para fines de esta investigación resultó apropiado. Los valores de las Tabla 17 y Tabla 18, resultados de laboratorio emitidos por LASPAF-UNALM y ALAB, se adjuntan en el Anexo 4.

5.2. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

En principio, se muestran los resultados de parámetros complementarios evaluados durante la electroremediación, que explican en cierta medida el desplazamiento de los metales y otros iones desde el suelo hacia los fluidos y viceversa, tales como el pH y conductividad eléctrica (CE) de los fluidos, el consumo de energía eléctrica y el pH del suelo. Posterior a ello, se muestran los resultados de la concentración de Pb, Cd y Zn en el suelo finalizado los ensayos electroquímicos.

5.2.1. Variación del pH y CE de los fluidos

Se observa en la Figura 19 que el pH del agua destilada, fluido anódico en los ensayos EK-1 (suelo humectado con ácido acético 0.1M) y EK-2 (suelo humectado con ácido nítrico 0.1M), descendió gradualmente desde 5.2 hasta 2.6 después de 2 h, posterior a ello se sostuvo alrededor de 2.0 hasta las 12 h, tiempo previsto para actualizar dicho fluido. Este último proceso se repitió hasta completar los 5 d de tratamiento, en consecuencia se obtuvieron resultados semejantes.

Por el contrario, según la Figura 20, el pH del fluido catódico ácido nítrico se incrementó desde 1.3 hasta 10.3 durante las primeras 8 h para el ensayo EK-1, y viró de 1.3 hasta 11.9 a las 7 h en la prueba EK-2, luego del cual, ambos ensayos mantuvieron su pH alrededor de 12.0, fenómeno que se procuró evitar al actualizar el fluido cada 12 h. Con estos resultados se demostró que existe una tendencia a generar condiciones muy ácidas en el compartimento anódico y condiciones alcalinas en el compartimento catódico, producto de la electrólisis del agua.

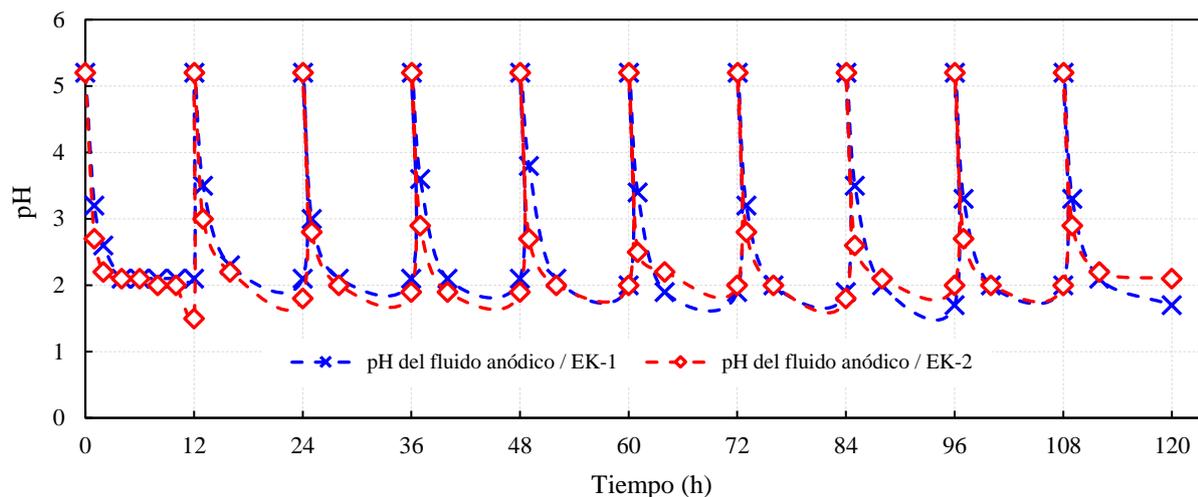


Figura 19. pH del fluido anódico en función del tiempo. Fuente, el autor.

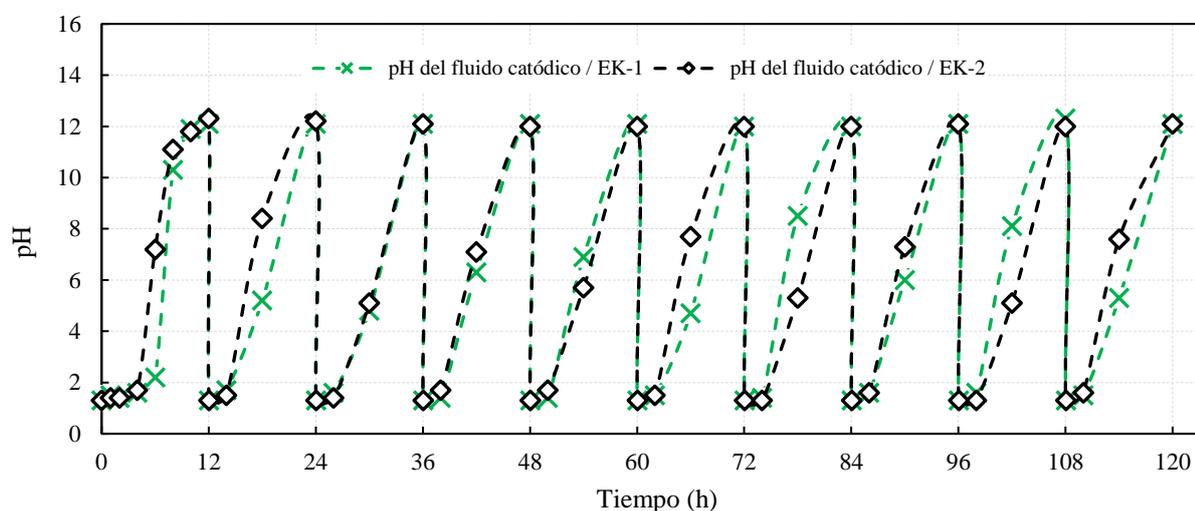


Figura 20. pH del fluido catódico en función del tiempo. Fuente, el autor.

Por otra parte, la Figura 21 muestra que la CE del fluido anódico agua destilada ascendió gradualmente durante las primeras 12 h de 0 a $6302 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (prueba EK-1) y de 0 a $7293 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (prueba EK-2), luego descendió a 0 por la actualización del fluido. Este ciclo se repitió cada 12 h, de manera que los resultados posteriores son similares.

Se observa en la Figura 22 que la CE del fluido catódico, ácido nítrico, disminuyó desde $8102 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $6851 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ después 8 h (prueba EK-1); caso análogo sucedió en la prueba EK-2, donde la CE se redujo de $8102 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $5924 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a las 8h, después de ello, la CE en ambos experimentos fluctuaron en torno a $6500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, ciclo que se repitió cada 12 h. De estos resultados se puede inferir que la CE del fluido anódico se incrementó posiblemente por la migración de iones desde el suelo y por los iones H^+

electrogenerados, mientras que la CE del fluido catódico disminuye potencialmente por el desplazamiento de los OH^- electrogenerados y por la precipitación de los cationes metálicos que llegan a él.

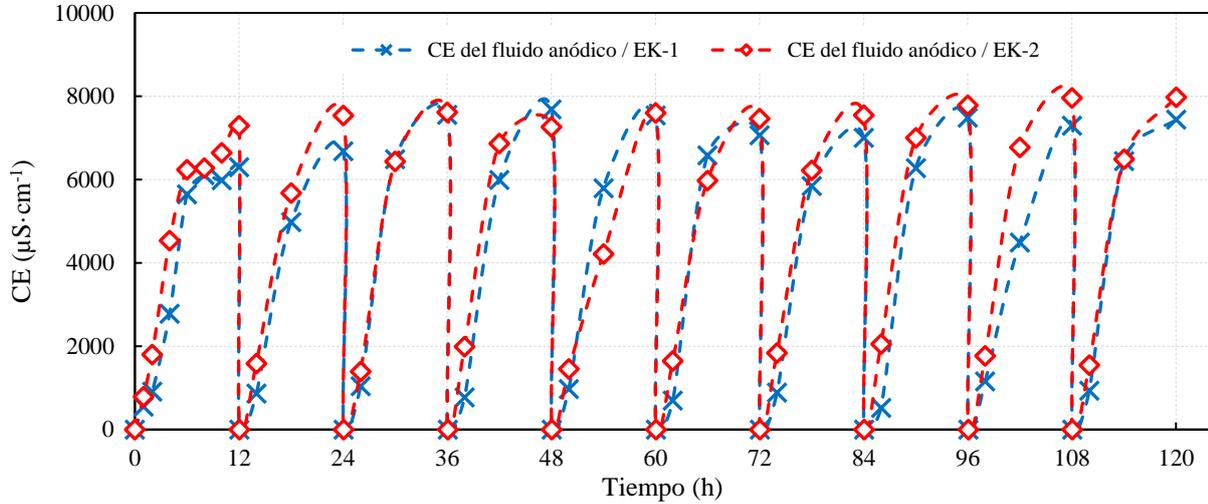


Figura 21. Conductividad eléctrica (CE) del fluido anódico en función del tiempo. Fuente, el autor.

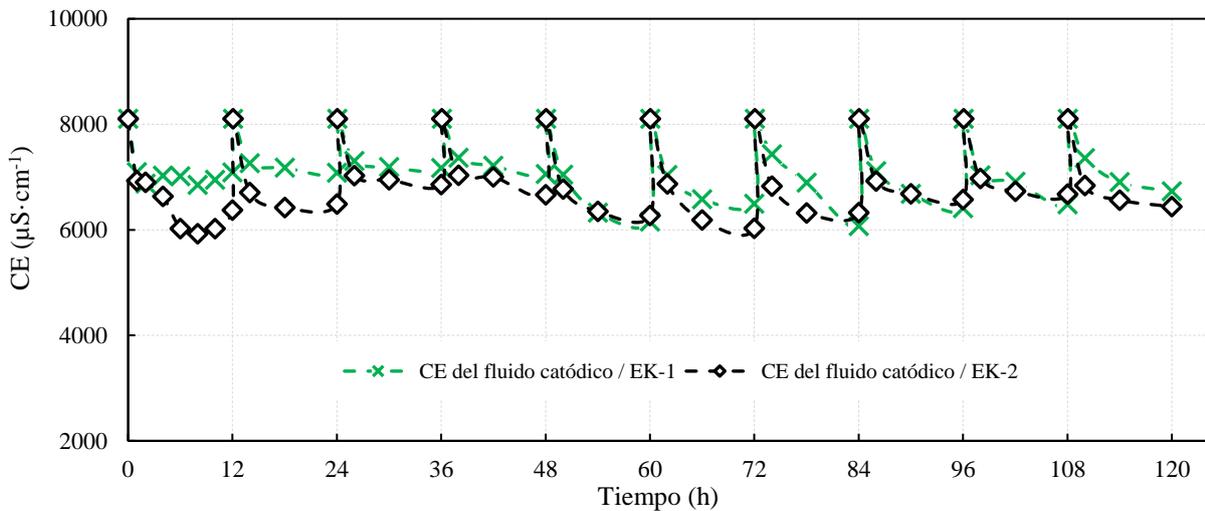


Figura 22. Conductividad eléctrica (CE) del fluido catódico en función del tiempo. Fuente, el autor.

5.2.2. Variación y consumo de corriente eléctrica

El flujo de corriente eléctrica (I) durante los ensayos electroquímicos se muestra en la Figura 23. Para la prueba EK-1 se observó que durante las primeras 10 h la I se incrementó rápidamente de 0 a 97 mA, luego alcanzó un ligero pico de 121.7 mA a las 72 h, para posteriormente fluctuar alrededor de 115 mA. La prueba EK-2 alcanzó

rápida un pico máximo de 154 mA a las 4 h, luego descendió lentamente hasta las 24 h y se mantuvo alrededor de los 95 mA y completar los 5 d de tratamiento. Estos datos permitieron interpretar que en la prueba EK-2 fue más intensa la migración de iones durante las primeras horas, pero en el tiempo descendieron probablemente por el agotamiento de los iones en el suelo. El ensayo EK-1 por su parte mostró un flujo aproximadamente constante en el tiempo, posiblemente por la reducida disponibilidad de iones.

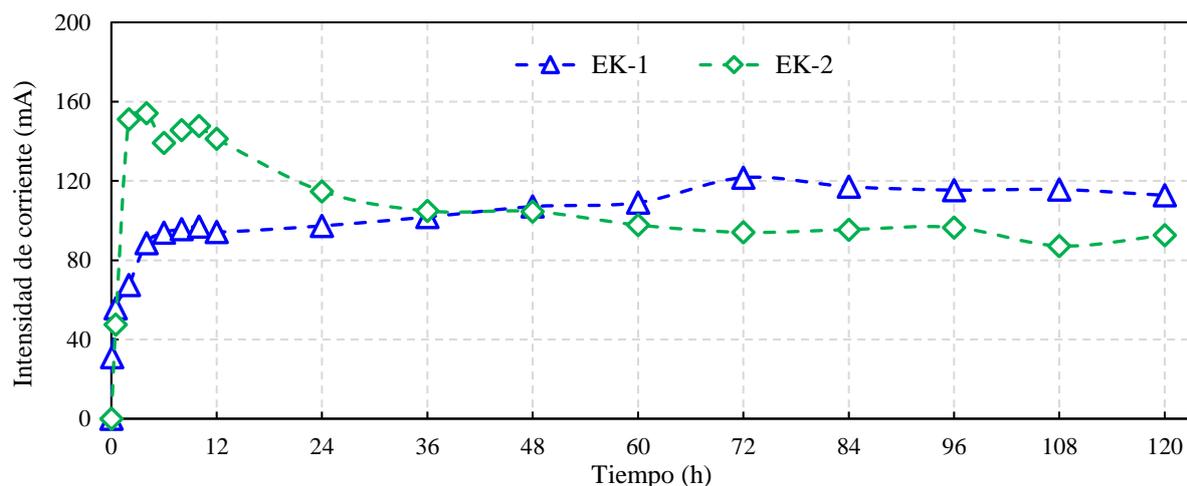


Figura 23. Variación de la corriente eléctrica en función del tiempo. Fuente, el autor.

Se calculó también el consumo de energía eléctrica con los datos de la Figura 23 y la Ecuación 19. En principio el ensayo EK-2 presentó mayores picos de intensidad, sin embargo, en el tiempo fue el ensayo EK-1 quien sostuvo los valores más altos. Según los resultados de la Tabla 19 el consumo de energía fue ligeramente superior para la prueba EK-1, aunque fue razonable inferir que el gasto energético es equivalente para cualquiera de los tratamientos.

Tabla 19
Consumo de energía

Prueba	Solución de mejora	Tiempo (día)	Voltaje (V)	Consumo de energía (kWh · Kg ⁻¹ Suelo)
EK-1	Ácido acético	5	30	0.31
EK-2	Ácido nítrico	5	30	0.29

Nota. Fuente, el autor.

5.2.3. pH del suelo

La Figura 24 muestra el pH del suelo antes y después del tratamiento electroquímico. En un inicio, Figura 24a, el pH del suelo sin tratar y humectado solo con agua destilada fue 6.7 (neutro), el suelo humectado con ácido acético 0.1M, ensayo EK-1, tuvo un pH de 5.8 (ligeramente ácido), y el pH del suelo saturado con ácido nítrico 0.1M, ensayo EK-2, fue 5.4 (moderadamente ácido). Post-tratamiento, Figura 24b, el perfil de pH del suelo en ambos ensayos se modificó y formó gradientes muy parecidas, es decir, una sección de suelo próxima al ánodo fuertemente ácida (0-6 cm), una fracción central de ligera a moderadamente ácida (6-12 cm) y una sección cercana al cátodo de ligera a moderadamente alcalina (12-18 cm). La prueba EK-1 tuvo un valor mínimo de 2.8 y un máximo de 7.9, en tanto EK-2 varió su pH de 2.7 a 7.7, además, EK-1 fue en promedio 0.2 unidades de pH mayor que EK-2.

En síntesis, desde el inicio EK-2 desarrolló un ambiente moderadamente más ácido en el suelo que EK-1, el cual se sostuvo en el tiempo hasta culminar los 5 días de tratamiento; asimismo, en ambos ensayos se formaron gradientes de pH crecientes desde la región anódica hacia la región catódica por la electrólisis del agua, pero la actualización constante del fluido catódico ácido nítrico 0.1M evitó que la fracción de 12 a 18 cm de suelo fuera mucho más alcalina.

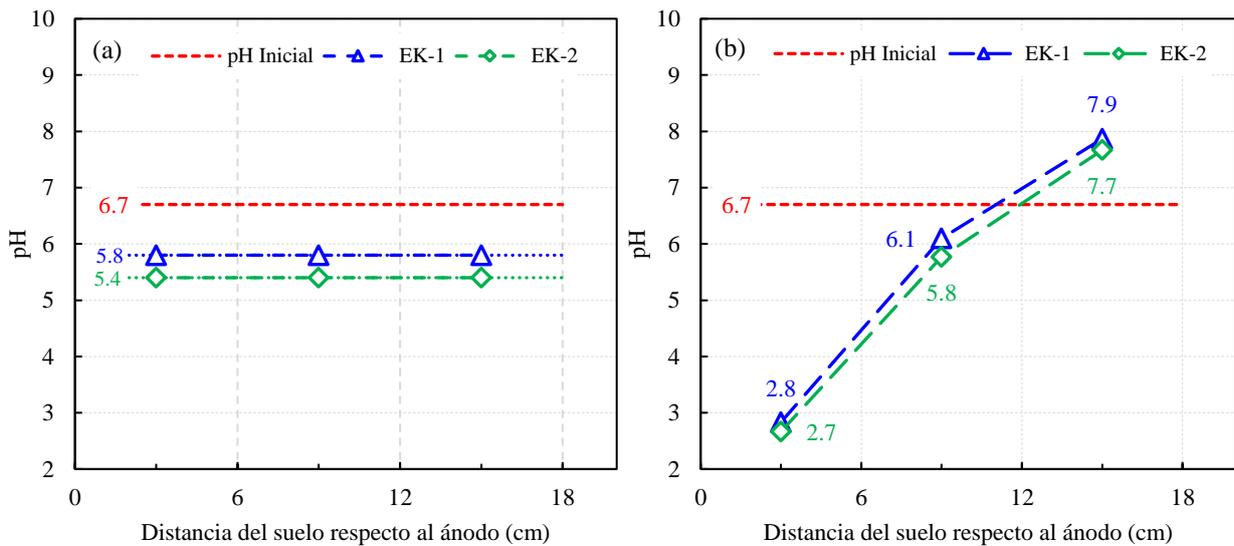


Figura 24. pH del suelo a) pre-tratamiento electroquímico, y b) post-tratamiento electroquímico. Fuente, el autor.

5.2.4. Concentración residual y eficiencia de remoción del Pb, Cd y Zn

La concentración residual del Pb, Cd y Zn en el suelo, su distribución espacial unidimensional y las eficiencias de remoción asociadas se muestran en la Tabla 20 y Figura 25. Se observó que los mayores porcentajes de remoción del Pb, Cd y Zn (Figura 25d), fueron 40%, 23% y 34% respectivamente, al utilizar ácido nítrico como solución de mejora (ensayo EK-2), es decir, en promedio la concentración de plomo se redujo desde 834 ppm hasta 501.24 ppm (Figura 25a), el cadmio de 14.3 ppm a 10.97 ppm (Figura 25b), y el zinc desde 2130.8 ppm hasta 1399.3 ppm (Figura 25c). La solución de mejora ácido acético (prueba EK-1), presentó por su lado las menores eficiencias de eliminación de metales, 10% en el Pb, 2% en el Cd y 3% en el Zn, esto es, de 834 ppm a 747.36 ppm de plomo, de 14.3 ppm a 14.06 ppm de cadmio y de 2130.8 ppm a 2057.73 ppm de zinc.

Respecto a la distribución espacial en el eje ánodo-cátodo, se observó que el Pb, Cd y Zn en la prueba EK-1 mostraron un leve pico de concentración en la fracción de suelo cercana al cátodo (12-18 cm), incluso mayor a su valor inicial en el caso del cadmio. Las otras dos fracciones de suelo solo exhibieron ligeras diferencias de concentración en el zinc, al presentar un mínimo valor en el fragmento 0-6 cm. El ensayo EK-2 por su parte no generó picos ni valles de concentración significativos, por lo que la reducción del Pb, Cd y Zn fue prácticamente homogénea en las tres secciones del suelo.

Estos datos permitieron inferir que el ácido nítrico empleado como solución de mejora (ensayo EK-2), resultó prometedor para la remoción de Pb, Cd y Zn. Por su parte, el ácido acético (prueba EK-1) aunque presentó las menores eficiencias de eliminación, deducimos que solo fue representativo para el Pb mas no para el Cd y Zn. En cuanto a la distribución espacial de los metales en el suelo, los resultados no fueron concluyentes para establecer una gradiente de concentración de Pb, Cd y Zn en ambos ensayos. Esto fue relevante, ya que la constante actualización del fluido catódico para neutralizar el pH alcalino generado por la electrólisis del agua, evitó la precipitación y acumulación de los metales en forma de hidróxidos en la fracción de suelo próxima al cátodo (12-18 cm).

Tabla 20*Concentración de Pb, Cd y Zn en el suelo post-tratamiento electroquímico*

Metal (mg·Kg ⁻¹ suelo)	Tipo de Solución de Mejora	Distancia del Suelo Respecto al Ánodo		
		0-6 cm	6-12 cm	12-18 cm
Plomo [Pb]		899.4	431.8	782.9
	<i>EK-1</i> <i>Ácido acético</i>	807	795.8	849.5
		521.94	830.17	807.76
		369.3	601.1	389.91
	<i>EK-2</i> <i>Ácido nítrico</i>	588.58	382.66	554.62
		566.03	458.18	600.82
Cadmio [Cd]		14.9	6.3	14.2
	<i>EK-1</i> <i>Ácido acético</i>	13.9	14.5	14.6
		11.53	18.55	18.03
		8.19	13.32	8.43
	<i>EK-2</i> <i>Ácido nítrico</i>	12.76	8.45	11.93
		12.14	10.24	13.23
Zinc [Zn]		2154.5	1889.2	2166.3
	<i>EK-1</i> <i>Ácido acético</i>	2050.2	2205	2240.3
		1431.18	2230.5	2152.43
		1077.56	1671.57	1099.03
	<i>EK-2</i> <i>Ácido nítrico</i>	1621.7	1095.13	1543.28
		1507.48	1334.49	1643.49

Nota. Adaptado del “Informe de Ensayo N° IE-19-7569”, Analytical Laboratory ALAB, 2019, Anexo 4.

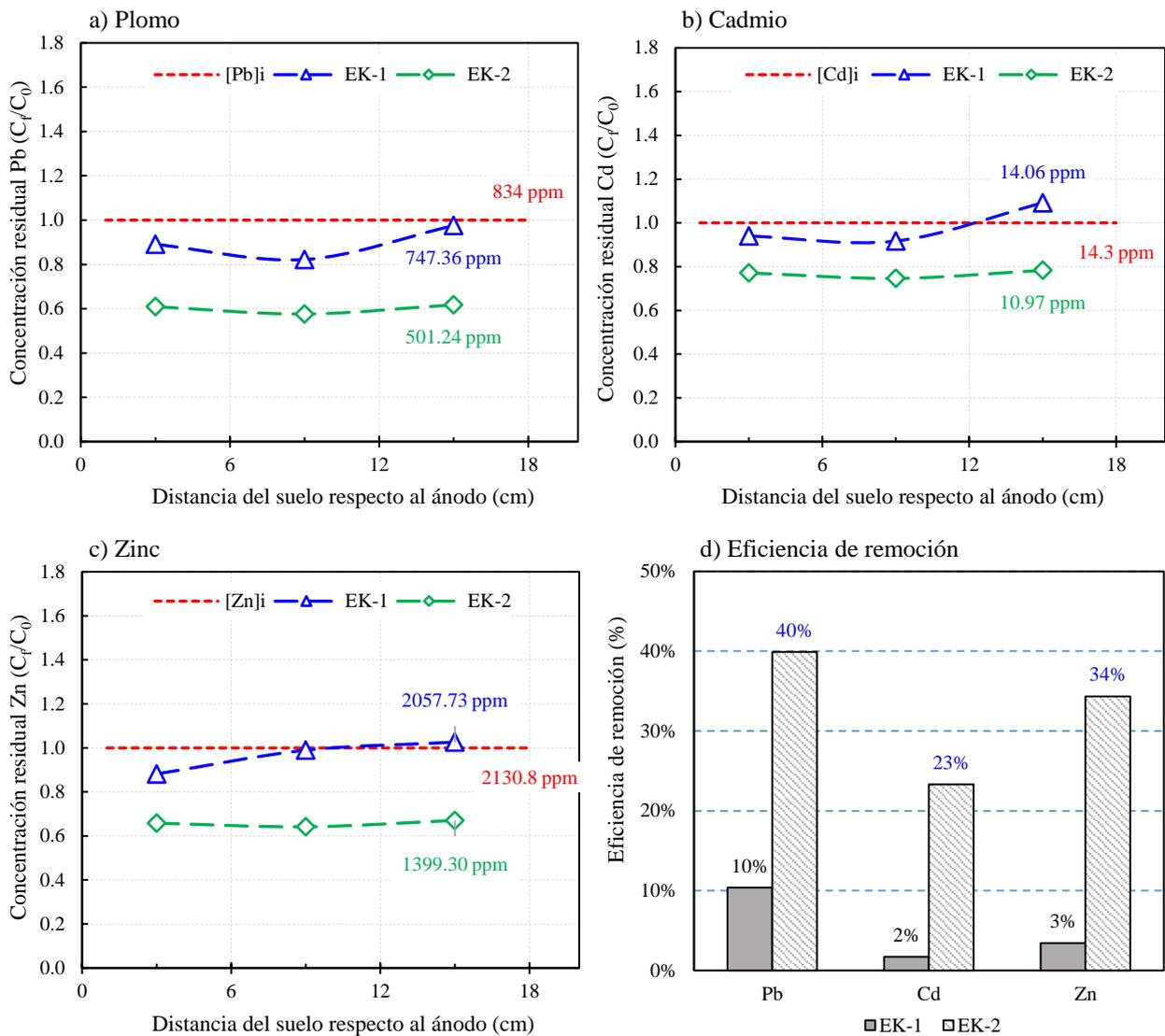


Figura 25. Concentración residual del Pb, Cd y Zn en el suelo en función del espacio y las eficiencias de remoción asociadas. Nota: las concentraciones presentadas en las gráficas son los valores promedio; [Pb]i = concentración inicial del Pb; [Cd]i = concentración inicial del Cd; [Zn]i = concentración inicial del Zn; 1 ppm = mg·Kg⁻¹. Fuente, el autor.

5.2.5. Suelo tratado por electroquímica comparado con el ECA

Se compararon los resultados de los ensayos EK-1 y EK-2 con el ECA-Suelo para determinar si cumplieron o no con el estándar. La Tabla 21 muestra que la concentración final de ninguno de los metales estuvo por debajo del ECA, por lo que aparentemente el suelo permanece contaminado por mucho que el Pb, Cd y Zn se hayan disminuido hasta en un 40%, 23% y 34% respectivamente.

Tabla 21
Suelo post-electrorremediación comparado con el ECA

Metal	Ensayo		Concentración inicial (mg·kg ⁻¹)	Concentración final (mg·kg ⁻¹)	ECA-Suelo Uso Agrícola (mg·kg ⁻¹)
Plomo [Pb]	EK-1	Ácido acético	834.0	747.36	70 ^a
	EK-2	Ácido nítrico		501.24	
Cadmio [Cd]	EK-1	Ácido acético	14.3	14.06	1.4 ^a
	EK-2	Ácido nítrico		10.97	
Zinc [Zn]	EK-1	Ácido acético	2 130.8	2057.73	200 ^b
	EK-2	Ácido nítrico		1399.30	

Nota. Adaptado del “Informe de Ensayo N° IE-19-7569”, Analytical Laboratory ALAB, 2019, Anexo 4; “Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Suelo”, Ministerio del Ambiente, 2017, p.14, Perú, y “Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Summary tables”, Consejo Canadiense del Medio Ambiente, 2007, pp.1-2, Canadá. a = norma peruana; b = norma canadiense.

5.3. RESULTADOS ESTADÍSTICOS (ANOVA Mixto)

Inicialmente se comprobaron la normalidad y homogeneidad de varianzas para la variable inter-sujetos, y la prueba de esfericidad para la variable intra-sujetos. Validados estos supuestos, se aplicó el ANOVA Mixto a cada variable dependiente (datos de la Tabla 20), a fin de rechazar o no las hipótesis nulas.

5.3.1. ANOVA mixto para la concentración de plomo en el suelo

La normalidad de los datos se corroboró con la prueba de Shapiro-Wilk, estadígrafo válido para muestras menores a 50 datos (Sen & Srivastava, 1990, p. 105). En la Tabla 22 se observa que todos los niveles de la variable inter-sujetos “tipo de solución de mejora” tuvieron un p-valor > 0.05, indicador que confirma la distribución normal de los datos. Para la homoscedasticidad se utilizó el Test de Levene, y según Tabla 23 también se corroboró la homogeneidad de varianzas pues todos los grupos mantuvieron un p-valor > 0.05. Además, se respetó el supuesto de esfericidad para la variable intra-sujetos “distancia del suelo respecto al ánodo” con la prueba W de Mauchly, ya que el p-valor fue mayor a 0.05 (Tabla 24).

Tabla 22
Prueba de Normalidad para la concentración de Pb

[Pb]	Tipo de solución de mejora	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	p-valor
0-6 cm	Ácido acético	0.920	3	0.453
	Ácido nítrico	0.826	3	0.179
6-12 cm	Ácido acético	0.814	3	0.149
	Ácido nítrico	0.969	3	0.663
12-18 cm	Ácido acético	0.979	3	0.722
	Ácido nítrico	0.905	3	0.401

Nota. Fuente, SPSS; gl = grados de libertad; nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

Tabla 23
Prueba de igualdad de varianzas de Levene para la concentración Pb

[Pb]	Estadístico de Levene	gl1	gl2	p-valor
0-6 cm	1.136	1	4	0.347
6-12 cm	2.866	1	4	0.166
12-18 cm	5.032	1	4	0.088

Nota. Fuente, SPSS; gl = grados de libertad; nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

Tabla 24
Prueba de esfericidad de Mauchly para la concentración Pb

Efecto intra-sujetos	W de Mauchly	Chi-cuadrado Aprox.	gl	p-valor
Distancia del suelo respecto al ánodo	0.224	4.482	2	0.106

Nota. Fuente, SPSS; gl = grados de libertad; nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

5.3.1.1. Prueba de hipótesis

De acuerdo con el ANOVA mixto para los efectos principales entre-sujetos, intra-sujetos y su interacción (Tabla 25), la prueba de hipótesis indica que:

- i) Existen diferencias significativas entre las medias de concentración de Pb según el “tipo de solución de mejora” ($F = 31.726$; $p\text{-valor} \leq 0.05$), por tanto, se rechaza la hipótesis nula.

- ii) No existen diferencias significativas entre las medias de concentración de Pb según las “distancias del suelo respecto al ánodo” (F 0.356; p-valor > 0.05), por ende, no se rechaza la hipótesis nula.
- iii) No existen diferencias significativas entre las medias de concentración de Pb de acuerdo a la “interacción entre el tipo de solución de mejora y la distancia del suelo respecto al ánodo” (F 0.123; p-valor > 0.05), por consiguiente, no se rechaza la hipótesis nula.

Tabla 25
Prueba de ANOVA para la concentración de Pb

Variable	Suma de cuadrados	gl	Cuadrados medios	F	p-valor
<i>Inter-sujetos:</i>					
Tipo de solución de mejora	272585.284	1	272585.284	31.726	0.005
<i>Intra-sujetos:</i>					
Distancia del suelo respecto al ánodo	19677.129	2	9838.564	0.356	0.711
<i>Interacción:</i>					
Tipo de solución de mejora * Distancia del suelo respecto al ánodo	6773.575	2	3386.787	0.123	0.886

Nota. Fuente, SPSS; gl = grados de libertad; Intervalo de confianza = 95%; Nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

5.3.1.2. Gráfica de perfil

La Figura 26 muestra el efecto de los factores principales sobre la variable respuesta. El cambio de nivel del factor “tipo de solución de mejora” implicó una mejor respuesta para el ácido nítrico, es decir, que la concentración de plomo en el suelo post-tratamiento fue mucho menor en el tratamiento con ácido nítrico que con el ácido acético. Por el contrario, la variación de los niveles del factor “distancia del suelo respecto al ánodo” no fueron significativos o que la leve variación es atribuible a errores de medición.

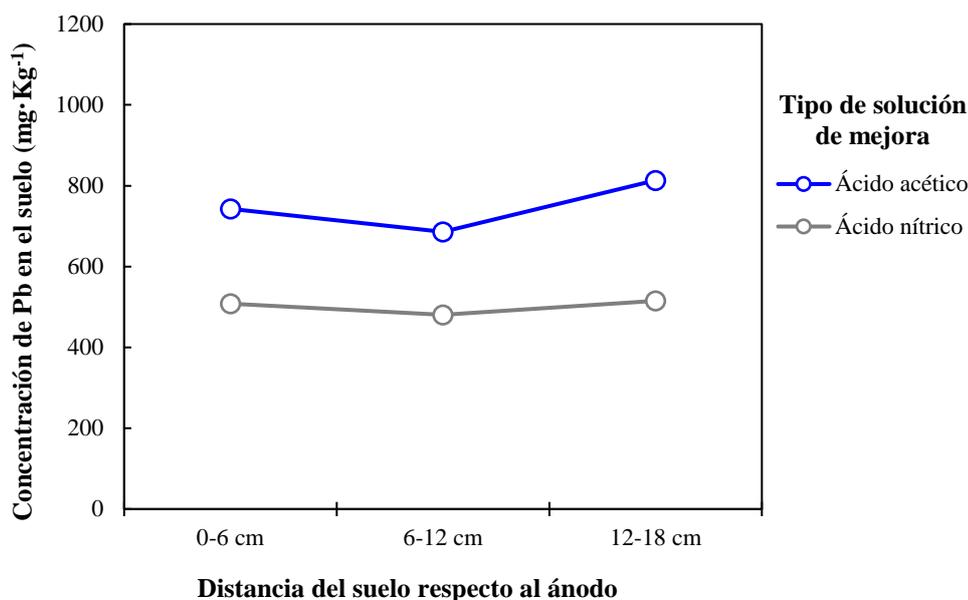


Figura 26. Gráfica de efectos principales sobre la variable respuesta “concentración de Pb en el suelo”. Fuente, SPSS.

5.3.2. ANOVA mixto para la concentración de cadmio en el suelo

La normalidad de los datos se corroboró con la prueba de Shapiro-Wilk, estadígrafo válido para muestras menores a 50 datos (Sen & Srivastava, 1990, p. 105). En la Tabla 26 se observa que todos los niveles de la variable inter-sujetos “tipo de solución de mejora” tuvieron un p-valor > 0.05 , indicador que confirma la distribución normal de los datos. Para la homoscedasticidad se utilizó el Test de Levene, y según Tabla 27 también se corroboró la homogeneidad de varianzas pues todos los grupos mantuvieron un p-valor > 0.05 . Además, se respetó el supuesto de esfericidad para la variable intra-sujetos “distancia del suelo respecto al ánodo” con la prueba W de Mauchly, ya que el p-valor fue mayor a 0.05 (Tabla 28).

Tabla 26
Prueba de Normalidad para la concentración de Cd

[Cd]	Tipo de solución de mejora	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	p-valor
0-6 cm	Ácido acético	0.948	3	0.560
	Ácido nítrico	0.850	3	0.239
6-12 cm	Ácido acético	0.963	3	0.631
	Ácido nítrico	0.977	3	0.710
12-18 cm	Ácido acético	0.827	3	0.182
	Ácido nítrico	0.935	3	0.506

Nota. Fuente, SPSS; gl = grados de libertad; nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

Tabla 27*Prueba de igualdad de varianzas de Levene para la concentración Cd*

[Cd]	Estadístico de Levene	gl1	gl2	p-valor
0-6 cm	0.865	1	4	0.405
6-12 cm	2.473	1	4	0.191
12-18 cm	0.101	1	4	0.767

Nota. Fuente, SPSS; gl = grados de libertad; nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

Tabla 28*Prueba de esfericidad de Mauchly para la concentración Cd*

Efecto intra-sujetos	W de Mauchly	Chi-cuadrado Aprox.	gl	p-valor
Distancia del suelo respecto al ánodo	0.292	3.698	2	0.157

Nota. Fuente, SPSS; gl = grados de libertad; nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

5.3.2.1. Prueba de hipótesis

De acuerdo con el ANOVA mixto para los efectos principales entre-sujetos, intra-sujetos y su interacción (Tabla 29), la prueba de hipótesis indica que:

- i) No existen diferencias significativas entre las medias de concentración de Cd según el “tipo de solución de mejora” (F 5.267; p-valor > 0.05), por tanto, no se rechaza la hipótesis nula.
- ii) No existen diferencias significativas entre las medias de concentración de Cd según las “distancias del suelo respecto al ánodo” (F 0.310; p-valor > 0.05), por ende, no se rechaza la hipótesis nula.
- iii) No existen diferencias significativas entre las medias de concentración de Cd de acuerdo a la “interacción entre el tipo de solución de mejora y la distancia del suelo respecto al ánodo” (F 0.162; p-valor > 0.05), por consiguiente, no se rechaza la hipótesis nula.

Tabla 29
Prueba de ANOVA para la concentración de Cd

Variable	Suma de cuadrados	gl	Cuadrados medios	F	p-valor
<i>Inter-sujetos:</i>					
Tipo de solución de mejora	42.997	1	42.997	5.267	0.083
<i>Intra-sujetos:</i>					
Distancia del suelo respecto al ánodo	7.518	2	3.759	0.310	0.742
<i>Interacción:</i>					
Tipo de solución de mejora * Distancia del suelo respecto al ánodo	3.934	2	1.967	0.162	0.853

Nota. Fuente, SPSS; gl = grados de libertad; Intervalo de confianza = 95%; Nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

5.3.2.2. Gráfica de perfil

La Figura 27 muestra el efecto de los factores principales sobre la variable respuesta. El cambio de nivel del factor “tipo de solución de mejora” no significó una variación relevante en la respuesta, es decir, que la concentración de cadmio en el suelo post-tratamiento fue similar al emplear ácido acético y ácido nítrico. Asimismo, la variación de los niveles del factor “distancia del suelo respecto al ánodo” no fueron significativos o que la ligera variación es atribuible a errores de medición.

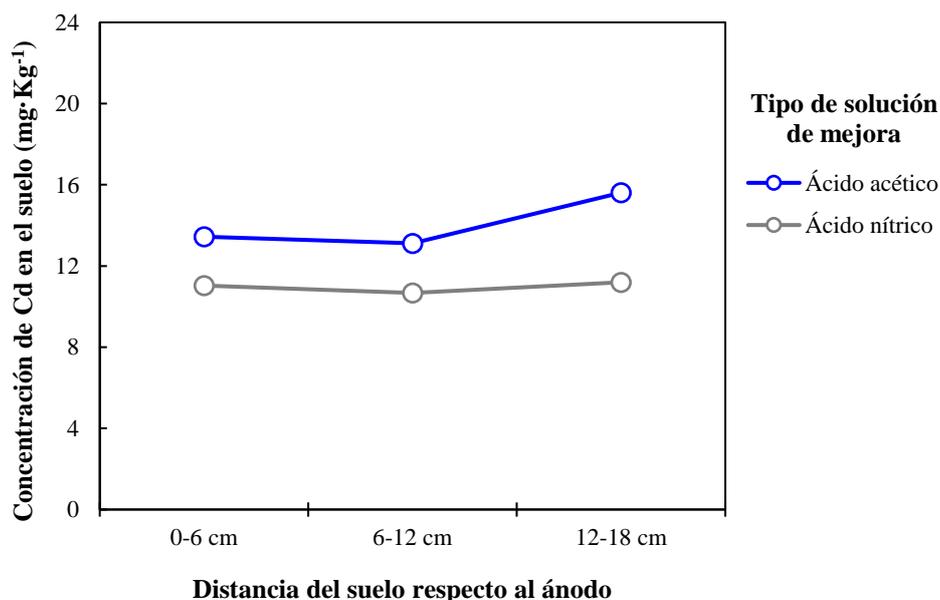


Figura 27. Gráfica de efectos principales sobre la variable respuesta “concentración de Cd en el suelo”. Fuente, SPSS.

5.3.3. ANOVA mixto para la concentración de zinc en el suelo

La normalidad de los datos se corroboró con la prueba de Shapiro-Wilk, estadígrafo válido para muestras menores a 50 datos (Sen & Srivastava, 1990, p. 105). En la Tabla 30 se observa que todos los niveles de la variable inter-sujetos “tipo de solución de mejora” tuvieron un p-valor > 0.05 , indicador que confirma la distribución normal de los datos. Para la homogeneidad de varianzas se utilizó el Test de Levene, y según la Tabla 31, no todos los grupos cumplieron con este supuesto ya que un p-valor fue menor a 0.05, no obstante, el ANOVA es aún robusta ante esta transgresión cuando el tamaño de los grupos es semejante (Pituch & Stevens, 2016, p. 232). Además, se respetó el supuesto de esfericidad para la variable intra-sujetos “distancia del suelo respecto al ánodo” con la prueba W de Mauchly, ya que el p-valor fue mayor a 0.05 (Tabla 32).

Tabla 30
Prueba de Normalidad para la concentración de Zn

[Zn]	Tipo de solución de mejora	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	p-valor
0-6 cm	Ácido acético	0.856	3	0.255
	Ácido nítrico	0.899	3	0.383
6-12 cm	Ácido acético	0.806	3	0.128
	Ácido nítrico	0.991	3	0.814
12-18 cm	Ácido acético	0.865	3	0.281
	Ácido nítrico	0.883	3	0.332

Nota. Fuente, SPSS; gl = grados de libertad; nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

Tabla 31
Prueba de igualdad de varianzas de Levene para la concentración Zn

[Zn]	Estadístico de Levene	gl1	gl2	p-valor
0-6 cm	0.639	1	4	0.469
6-12 cm	0.372	1	4	0.575
12-18 cm	8.545	1	4	0.043

Nota. Fuente, SPSS; gl = grados de libertad; nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

Tabla 32
Prueba de esfericidad de Mauchly para la concentración Zn

Efecto intra-sujetos	W de Mauchly	Chi-cuadrado Aprox.	gl	p-valor
Distancia del suelo respecto al ánodo	0.454	2.371	2	0.306

Nota. Fuente, SPSS; gl = grados de libertad; nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

5.3.3.1. Prueba de hipótesis

De acuerdo con el ANOVA mixto para los efectos principales entre-sujetos, intra-sujetos y su interacción (Tabla 33), la prueba de hipótesis indica que:

- i) Existen diferencias significativas entre las medias de concentración de Zn según el “tipo de solución de mejora” (F 52.839; p-valor ≤ 0.05), por tanto, se rechaza la hipótesis nula.
- ii) No existen diferencias significativas entre las medias de concentración de Zn según las “distancias del suelo respecto al ánodo” (F 0.460; p-valor > 0.05), por ende, no se rechaza la hipótesis nula.
- iii) No existen diferencias significativas entre las medias de concentración de Zn de acuerdo a la “interacción entre el tipo de solución de mejora y la distancia del suelo respecto al ánodo” (F 0.407; p-valor > 0.05), por consiguiente, no se rechaza la hipótesis nula.

Tabla 33
Prueba de ANOVA para la concentración de Zn

Variable	Suma de cuadrados	gl	Cuadrados medios	F	p-valor
<i>Inter-sujetos:</i>					
Tipo de solución de mejora	1950891.876	1	1950891.876	52.839	0.002
<i>Intra-sujetos:</i>					
Distancia del suelo respecto al ánodo	84452.194	2	42226.097	0.460	0.647
<i>Interacción:</i>					
Tipo de solución de mejora * Distancia del suelo respecto al ánodo	74776.872	2	37388.436	0.407	0.679

Nota. Fuente, SPSS; gl = grados de libertad; Intervalo de confianza = 95%; Nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

5.3.3.2. Gráfica de perfil

La Figura 28 muestra el efecto de los factores principales sobre la variable respuesta. El cambio de nivel del factor “tipo de solución de mejora” implicó una mejor respuesta

para el ácido nítrico que para el ácido acético, es decir, la concentración de zinc fue mucho menor para el primer tratamiento. Por el contrario, la variación de los niveles del factor “distancia del suelo respecto al ánodo” no fueron significativos o que la variación es atribuible a errores de medición.

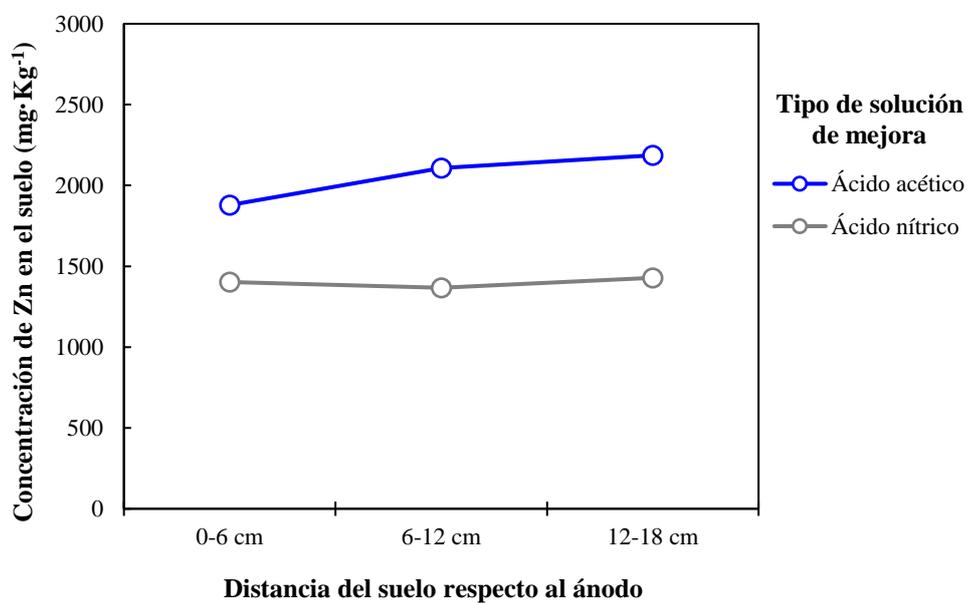


Figura 28. Gráfica de efectos principales sobre la variable respuesta “concentración de Zn en el suelo”. Fuente, SPSS.

CAPÍTULO VI

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A partir de los resultados alcanzados se acepta la hipótesis general, es decir, que la aplicación del tratamiento electroquímico mejorado disminuye la concentración de Pb, Cd y Zn en un suelo real. Esto es coherente a lo hallado por Lu, Qiyan, Meng, & Yuan (2012), Cameselle & Pena (2016) y Bahemmat et al. (2016), quienes sostienen la viabilidad de la electrorremediación para descontaminar suelos con metales básicamente a través de los procesos de electromigración, electroósmosis y potenciado con soluciones de mejora que incrementan la movilidad de los contaminantes.

Respecto al tipo de solución de mejora, esta tesis demostró una mayor reducción en la concentración del Pb, Cd y Zn en el suelo al emplear ácido nítrico en lugar de ácido acético, aunque estadísticamente los niveles de descontaminación solo fueron significativos para el plomo y zinc, es decir, que para la remoción de cadmio resultó indistinto el tipo de solución de mejora. Las máximas eficiencias de remoción fueron 40%, 23% y 34% para el Pb, Cd y Zn, resultados coherentes con los estudios de Giannis & Gidarakos (2005), Hanay, Hasar, Koçer, & Ozdemir (2009) para el plomo y cadmio, quienes hallaron los mejores porcentajes de descontaminación a favor del ácido nítrico, sin embargo, Beyrami, Neyshabouri, Oustan, & Ramezanzadeh (2009) reportaron para la eliminación de zinc un efecto equivalente tanto para el ácido acético como para el ácido nítrico, resultado no acorde a lo encontrado en este estudio. La mayor reducción en la concentración de Pb, Cd y Zn por parte del ácido nítrico se explica porque durante el pre-tratamiento acidificó más el suelo que el ácido acético (pH=5.4 frente a pH=5.8), en consecuencia, intensificó en mayor medida la desorción / disolución de los metales y acrecentó su desplazamiento fuera del suelo por acción del campo eléctrico, Figura 29 (Rajeshwar y Ibanez, 1997, pp. 449-450; Kim, et al., 2009).

Referente a la distribución espacial unidimensional del Pb, Cd y Zn en el suelo post-tratamiento electroquímico, esta investigación no encontró gradientes de concentración crecientes desde la región anódica hacia la región catódica como se esperaba, por el contrario, experimentalmente y estadísticamente se hallaron distribuciones homogéneas en el eje ánodo-cátodo para los tres metales. Los estudios de Ait Ahmed, et al. (2016), Kim, Moon, & Kim (2001), y Cameselle & Pena (2016) mostraron concentraciones crecientes en el suelo y relacionaron dicha disposición con la electrólisis del agua, esto es, los iones H^+ generados en el compartimento anódico se movilizan a través del suelo hacia el cátodo y en su trayecto contribuyen en la desorción/disolución de los metales para facilitar su electrodesplazamiento, por lo que el suelo próximo al ánodo presenta las menores concentraciones; en contraste, los iones OH^- generados en el compartimento catódico migran hacia el ánodo y reaccionan con los cationes metálicos para formar precipitados (hidróxidos) de escasa movilidad, en consecuencia, se acumulan en el suelo cercano al cátodo. Las razones por las cuales no obtuvimos en esta investigación picos ni valles de concentración se deben posiblemente a un menor periodo de experimentación comparados a los otros estudios, y porque el efecto de la modificación del pH del suelo a causa de la electrólisis del agua fue efizcamente controlado por la actualización constante de los fluidos laterales, agua destilada como fluido anódico y ácido nítrico como fluido catódico.

En relación al pH del suelo y de los fluidos, los resultados indicaron una fuerte acidez en y cerca del compartimento anódico, y una ligera a moderada alcalinidad en el entorno catódico. Esto es congruente a lo hallado por Ait Ahmed, y otros (2016) y Ryu, Park, Baek, & Yang (2009), quienes atribuyen este comportamiento a la electrólisis del agua y al control de pH del fluido catódico, es decir, los H^+ y OH^- electrogenerados en los compartimentos laterales se desplazan por electromigración hacia el cátodo y ánodo respectivamente, y en su trayecto modifican el pH del suelo al acidificarlo en la región cercana al ánodo y alcalinizarlo en la región próxima al cátodo, pero al emplear ácido nítrico como fluido catódico para neutralizar parcialmente el frente alcalino, se sostiene el pH del suelo cercano a la neutralidad en ese compartimento.

Acerca de la conductividad eléctrica (CE) de los fluidos anódicos y catódicos en el tiempo, los datos indicaron que en el primer caso se incrementó considerablemente y en el segundo la tendencia fue a decrecer ligeramente. Esto es semejante a lo hallado por Kim, et al. (2001) y Almeira, Peng, & Abou-Shady (2012), quienes fundamentan el aumento de la

CE en el compartimento anódico básicamente porque aparecen iones H^+ producto de la electrólisis del agua. Asimismo, indican que la CE del fluido catódico disminuyó porque los OH^- electrogenerados fueron neutralizados por los H^+ del ácido nítrico, y porque el Pb^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} y otros cationes desplazados hacia él reaccionaron también con los OH^- y precipitaron.

Respecto a la intensidad de corriente eléctrica durante los tratamientos electroquímicos, este estudio encontró ascensos rápidos durante las primeras 12 horas, para luego manifestar un descenso moderado cuando se utilizó ácido nítrico y una fluctuación cuasi-constante cuando se empleó ácido acético hasta culminar los 5 días de experimentación. Esto se asemeja a los hallazgos de Al-Hamdan & Reddy (2008) y Peng & Tian (2010), quienes explican el intenso flujo de corriente eléctrica al principio por la alta concentración de cationes disponibles en el suelo debido a las condiciones de acides; posterior a ello, la intensidad de corriente disminuyó en el tratamiento con ácido nítrico porque los iones en el suelo se agotaron y porque se formó una zona de alta resistencia al precipitar los cationes metálicos cerca al compartimento catódico. En cuanto a los ensayos con ácido acético, después del ascenso rápido de la intensidad de corriente, este se sostuvo en el tiempo probablemente a que la corriente se empleó para movilizar los iones acetato u otros iones metálicos de mayor disponibilidad que el Pd, Cd y Zn. En consecuencia y como los resultados lo indican, el consumo de energía en ambos tratamientos fue equivalente.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1. CONCLUSIONES

A partir de los hallazgos experimentales, ésta investigación concluyó en lo siguiente:

- El tratamiento electroquímico mejorado disminuye la concentración de plomo (Pb), cadmio (Cd) y zinc (Zn) hasta un 40%, 23% y 34% respectivamente, en un suelo real, a escala de laboratorio, durante 5 días de trabajo, sometido a 30 V de potencia y al emplear ácido nítrico en el control del pH del compartimento catódico.
- De acuerdo al tipo de solución de mejora utilizado en el tratamiento electroquímico, se demostró que el ácido nítrico reduce 4.0, 11.5 y 11.3 veces más la concentración de Pb, Cd y Zn del suelo en lugar del ácido acético, aunque estadísticamente las diferencias en los niveles de descontaminación solo fueron significativas para el plomo y zinc, es decir, que el tipo de solución de mejora para la remoción de cadmio en esta investigación resultó indistinto.
- La distribución espacial unidimensional del Pb, Cd y Zn en el suelo post-tratamiento electroquímico mejorado no fue una gradiente de concentración creciente desde la región anódica hacia la región catódica, sino una tendencia homogénea en el eje ánodo-cátodo. Esto se corroboró estadísticamente, ya que no fue significativa la influencia de la distancia del suelo respecto al ánodo (0-6, 6-12 y 12-18 cm) sobre la concentración residual del Pb, Cd y Zn, bajo las condiciones experimentales de esta investigación.

7.2. RECOMENDACIONES

- Llevar adelante otras investigaciones a fin de demostrar la idoneidad de la técnica electroquímica para descontaminar suelos al evaluar mayores tiempos de experimentación, múltiples soluciones de mejora, diversos voltajes, diferentes tipos y disposiciones de electrodos, así como suelos de diversas características.
- Efectuar estudios previos de extracción secuencial de los metales en el suelo con el objetivo de identificar las fracciones de mayor movilidad y potenciar el tratamiento electroquímico.
- Considerar una adecuada caracterización de iones competitivos en el suelo, ya que podrían reaccionar con las soluciones de mejora y limitar el desplazamiento de los metales objetos de descontaminación.
- Evaluar la capacidad buffer del suelo ante la posibilidad de ser un factor limitante en la remoción de los metales.
- Evaluar la distribución espacial de los metales post-tratamiento electroquímico no solo en el eje horizontal, sino también en el espacio tridimensional para visualizar con mayor exactitud su disposición y tendencias de migración.
- Considerar estudios complementarios al suelo como los niveles de fondo o Estudios ERSA al sitio contaminado para redefinir los objetivos de remediación, ya que post-tratamiento el suelo de esta investigación no cumplió con el ECA vigente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acar, Y., & Alshawabkeh, A. (1993). Principles of electrokinetic remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 27(13), 2638-2647. doi:10.1021/es00049a002
- Adriano, D. (2001). *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals* (Second ed.). New York: Springer. doi:10.1007/978-0-387-21510-5
- Ahmed, O., Derriche, Z., Kameche, M., Bahmaní, A., Souli, H., Dubujet, P., & Fleureau, J. (2016). Electro-remediation of lead contaminated kaolinite: An electro-kinetic treatment. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 100, 37-48. doi:10.1016/j.cep.2015.12.002
- Ait Ahmed, O., Derriche, Z., Kameche, M., Bahmani, A., Souli, H., Dubujet, P., & Fleureau, J. (2016). Electro-remediation of lead contaminated kaolinite: An electro-kinetic treatment. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 100, 37-48. doi:10.1016/j.cep.2015.12.002
- Al-Hamdan, A., & Reddy, K. (2008). Transient behavior of heavy metals in soils during electrokinetic remediation. *Chemosphere*, 71(5), 860-871. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.11.028
- Alloway, B. (1995). Soil processes and the behaviour of heavy metals. En B. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils* (Second ed., págs. 11-37). Glasgow, UK: Blackie Academic and Professional-Chapman and Hall. doi:10.1007/978-94-011-1344-1
- Alloway, B. (2001). Soil Pollution and Land Contamination. En R. Harrison (Ed.), *Pollution: Causes, Effects and Control* (Fourth ed., págs. 352-377). Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Almeira, J., Peng, C.-S., & Abou-Shady, A. (2012). Simultaneous removal of cadmium from kaolin and catholyte during soil electrokinetic remediation. *Desalination*, 300, 1-11. doi:10.1016/j.desal.2012.05.023
- Alshawabkeh, A., & Bricka, R. (2000). Basics and Applications of Electrokinetic Remediation. En D. Wise, D. Trantolo, E. Cichon, H. Inyang, & U. Stottmeister (Edits.), *Remediation Engineering of Contaminated Soils* (págs. 95-112). New York: Marcel Dekker.
- Alshawabkeh, A., Yeung, A., & Bricka, M. (1999). Practical aspects of in-situ electrokinetic extraction. *Journal of Environmental Engineering*, 125(1), 27-35. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(1999)125:1(27)
- Annamalai, S., Santhanam, M., Sundaram, M., & Pazos, M. (2014). Electrokinetic remediation of inorganic and organic pollutants in textile effluent contaminated

agricultural soil. *Chemosphere*, 117, 673–678.
doi:10.1016/j.chemosphere.2014.10.023

Anunciación, M. (2001). Contaminación por cadmio en alimentos: Efectos toxicológicos. En M. Vázquez (Ed.), *Avances en Seguridad Alimentaria* (págs. 3-26). España: Altaga.

Arias, A. C. (2007). *Suelos Tropicales*. San José, Costa Rica: EUNED.

Ashraf, M., Sarfraz, M., Naureen, R., & Gharibreza, M. (2015). *Environmental Impacts of Metallic Elements: Speciation, Bioavailability and Remediation*. Singapore: Springer. doi:10.1007/978-981-287-293-7

Asociación Española para la Calidad. (2007). *Fundamentos de estadística: análisis de la varianza y diseño de experimentos*. España: AEC.

Astete, J., Cáceres, W., Gastañaga, M., Lucero, M., Sabastizagal, I., Oblitas, T., . . . Rodríguez, F. (2009). Intoxicación por plomo y otros problemas de salud en niños de poblaciones aledañas a relaves mineros. *Rev Perú Med Exp Salud Pública*, 26(1), 15-19.

Atkins, P., & Jones, L. (2006). *Chemical principles: the quest for insight* (Third ed.). New York: W.H. Freeman and Company.

Atlas, R., & Bartha, R. (2002). *Ecología Microbiana y Microbiología Ambiental* (Cuarta ed.). Madrid: Pearson Educación.

Atwell, B., Kriedemann, P., & Turnbull, C. (Edits.). (1999). *Plants in Action: Adaptation in Nature, Performance in Cultivation*. South Yarra, Australia: Macmillan Education AU.

Bahemmat, M., Farahbakhsh, M., & Kianirad, M. (2016). Humic substances-enhanced electroremediation of heavy metals contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 312, 307-318. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.03.038

Baird, C. (2001). *Química ambiental*. Barcelona: Reverté.

Balestrini, M. (2006). *Cómo se elabora el proyecto de investigación* (Séptima ed.). Caracas: BL Consultores Asociados.

Balluerka, N., & Vergara, A. (2002). *Diseños de Investigación Experimental en Psicología: modelos y análisis de datos mediante el SPSS 10.0*. Madrid: Pearson Educación.

Bautista, F. (1999). *Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados* (Vol. I). México: Universidad Autónoma de Yucatán.

Bernal, C. (2010). *Metodología de la investigación* (Tercera ed.). Colombia: Pearson Educación.

- Beyrami, H., Neyshabouri, M., Oustan, S., & Ramezanzadeh, H. (2009). Effect of Different Treatment on the Efficiency of Electrokinetic Removal of Zn From a Contaminated Clay Soil. *The Journal of Agricultural Science (University of Tabriz)*, 18(4), 53-64.
- Bhandari, A., Surampalli, R., Champagne, P., Ong, S., Tyagi, R., & Lo, I. (Edits.). (2007). *Remediation technologies for soils and groundwater*. Reston: American Society of Civil Engineers.
- Bolan, N., & Kandaswamy, K. (2004). pH. En D. Hillel, C. Rosenzweig, D. Powlson, K. Scow, M. Singer, & D. Sparks (Edits.), *Encyclopedia of Soils in the Environment* (Vol. III, págs. 196-202). USA: Academic Press.
- Bolt, G., Bruggenwert, M., & Kamphorst, A. (1978). Adsorption of Cations by Soil. En G. Bolt, & M. Bruggenwert (Edits.), *Soil Chemistry: Basic Elements* (págs. 54-90). Amsterdam: Elsevier.
- Borobia, C. (Ed.). (2007). *Valoración médica y jurídica de la incapacidad laboral*. Madrid: La Ley.
- Brookins, D. (1988). *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Beerfelden: Springer-Verlag.
- Buchireddy, P., Bricka, R., & Gent, D. (2009). Electrokinetic remediation of wood preservative contaminated soil containing copper, chromium, and arsenic. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 490-497. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.05.092
- Burriel, F., Lucena, F., & Arribas, S. (1967). *Química Analítica Cualitativa (Teoría y Semimicrométodos)* (Quinta ed.). Madrid: Paraninfo.
- Cabildo, P., Claramunt, R., Cornago, P., Escolástico, C., Esteban, S., Farrán, Á., & García, Á. (2008). *Reciclado y tratamiento de residuos*. España: UNED.
- Cameselle, C. (2015). Electrokinetic remediation and other physico-chemical remediation techniques for in situ treatment of soil from contaminated nuclear and NORM sites. En L. Van Velzen (Ed.), *Environmental Remediation and Restoration of Contaminated Nuclear and NORM Sites* (págs. 174-175). Cambridge, UK: Woodhead Publishing. doi:10.1016/C2013-0-16493-8
- Cameselle, C., & Pena, A. (2016). Enhanced electromigration and electro-osmosis for the remediation of an agricultural soil contaminated with multiple heavy metals. *Process Safety and Environmental Protection*, 104, 209-217. doi:10.1016/j.psep.2016.09.002
- Canadian Council of Ministers of the Environment. (2007). Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Summary tables. *Canadian environmental quality guidelines*. Winnipeg, Canada: CCME.
- Capó, M. (2007). *Principios de Ecotoxicología: Diagnóstico, tratamiento y gestión del medio ambiente*. Madrid: Tébar.

- Cárdenas, J., & Montesinos, E. (31 de Octubre de 2019). La distribución ineficaz de fondos públicos para atender a pobladores expuestos a metales tóxicos. *CONVOCA*. Obtenido de <http://convoca.pe/agenda-propia/la-distribucion-ineficaz-de-fondos-publicos-para-atender-pobladores-expuestos-metales>
- Cardinal, R., & Aiken, M. (2006). *ANOVA for the Behavioral Sciences Researcher*. New Jersey, US: Lawrence Erlbaum Associates.
- Casanova, E. (2005). *Introducción a la ciencia del suelo* (Segunda ed.). Caracas: UCV.
- Casas, J. S., & Sordo, J. (2006). An overview of the historical importance, occurrence, isolation, properties and applications of lead. En J. S. Casas, & J. Sordo (Edits.), *Lead: Chemistry, analytical aspects, environmental impact and health effects* (págs. 1-40). Amsterdam, Holanda: Elsevier.
- Casas, R. (2011). *El suelo de cultivo y las condiciones climáticas*. España: Paraninfo.
- Castejón, A., & Santamaría, G. (2010). *Instalaciones solares fotovoltaicas*. Editex.
- Castillo, M. (2004). *Guía para la Formulación de Proyectos de Investigación*. Bogotá: Cooperativa Editorial Magisterio.
- CETESB. (13 de Septiembre de 2018a). Áreas Contaminadas e Reabilitadas. Obtenido de CETESB: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2018/01/Totaliza%C3%A7%C3%A3o-por-Departamento.pdf>
- CETESB. (13 de Septiembre de 2018b). *Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de Sao Paulo - Atividades*. Obtenido de CETESB: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2018/01/Mapa-atividades.pdf>
- Chan, K. (2017). Bulk Density. En R. Lal (Ed.), *Encyclopedia of Soil Science* (Third ed., págs. 258-260). Boca Raton: CRC Press.
- Chang, R., & Goldsby, K. (2013). *Química* (Undécima ed.). México: McGraw-Hill.
- Chhabra, R. (1996). *Soil Salinity and Water Quality*. Rotterdam: Balkema.
- Cobb, A. (2008). *The Elements: Cadmium*. New York: Marshall Cavendish.
- Commission for Environmental Cooperation. (2008). *The North American Mosaic: An Overview of Key Environmental Issues*. Montreal: CEC. Obtenido de <http://www3.cec.org/islandora/en/item/2349-north-american-mosaic-overview-key-environmental-issues-en.pdf>
- Conklin, A. (2005). *Introduction to Soil Chemistry: Analysis and Instrumentation*. New Jersey: John Wiley & Sons.

- Cook, M. (2008). Soil Color. En W. Chesworth (Ed.), *Encyclopedia of soil science* (págs. 641-643). Dordrecht: Springer.
- Cruz, R., Irianda, L., Briones, R., & Rodriguez, I. (2012, junio). Tratamiento de lodos de galvanoplastia para la recuperación de níquel y cromo utilizando un reactor electroquímico-electrocínético. *Póster presentado al XIII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental*. Porto Alegre, Brasil.
- Cruz-Guzmán, M. (2007). *La contaminación de suelos y aguas: su prevención con nuevas sustancias naturales*. Sevilla: Universidad de Sevilla.
- Cuevas, O., Herrada, R., Corona, J., Olvera, M., Sepúlveda-Guzmán, S., Sirés, I., & Bustos, E. (2016). Assessment of IrO₂-Ta₂O₅/Ti electrodes for the electrokinetic treatment. *Electrochimica Acta*, 208, 282-287. doi:10.1016/j.electacta.2016.05.045
- Cullen, J., & Maldonado, M. (2013). Biogeochemistry of Cadmium and Its Release to the Environment. En A. Sigel, H. Sigel, & R. Sigel (Edits.), *Cadmium: From Toxicity to Essentiality* (Vol. XI, págs. 33-34). Dordrecht, The Netherlands: Springer.
- De la Rosa, D., Teutli, M., & Ramírez, M. (2007). Electrorremediación de suelos contaminados, una revisión técnica para su aplicación en campo. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 23(3), 129-138.
- Díaz, V. (2006). *Metodología de la investigación científica y bioestadística para médicos, odontólogos y estudiantes de Ciencias de la Salud*. Santiago: RIL.
- Díaz-Báez, M., Bustos, M., & Espinoza, A. (2004). *Pruebas de toxicidad acuática: Fundamentos y métodos*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Doménech, X., & Peral, J. (2012). *Química Ambiental de Sistemas Terrestres*. Barcelona: Editorial Reverté.
- Doncaster, C., & Davey, A. (2007). *Analysis of Variance and Covariance: How to Choose and Construct Models for the Life Sciences*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Eash, N., Sauer, T., O'Dell, D., & Odoi, E. (2016). *Soil Science Simplified* (Sixth ed.). New Jersey: Wiley Blackwell.
- Ellis, S., & Mellor, A. (1995). *Soils and Environment*. London: Routledge.
- Emsley, J. (2001). *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. Oxford: Oxford University Press.
- Escobar, A., & Ocas, S. (2016). *Electrorremediación en función de la densidad de corriente y la concentración de ácido acético, como alternativa para la disminución de plomo en relaves mineros - Mina Paredones, Cajamarca, 2016 (Tesis de pregrado)*. Universidad Privada del Norte, Cajamarca: Perú.

- Espinoza, J., & Tacza, D. (2014). *Electrorremediación de suelos contaminados por Cd, Zn y As utilizando paneles fotovoltaicos, a nivel de laboratorio (Tesis de pregrado)*. Universidad Nacional del Centro del Perú, Huancayo: Perú.
- Essington, M. (2003). *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*. Boca Ratón: CRC Press.
- Falcó, G., Nadal, M., Llobet, J., & Domingo, J. (2012). Riesgo tóxico por metales presentes en alimentos. En A. Cameán, & M. Repetto (Edits.), *Toxicología alimentaria* (págs. 317-320). Madrid: Diaz de Santos.
- Faroon, O., Ashizawa, A., Wright, S., Tucker, P., Jenkins, K., Ingerman, L., & Rudisill, C. (2012). *Toxicological Profile for Cadmium*. Atlanta: ATSDR.
- Fassbender, H. (1975). *Química de suelos: con énfasis en suelos de América Latina* (Primera ed.). Turrialba, Costa Rica: Editorial IICA.
- Figueruelo, J., & Dávila, M. (2004). *Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales*. Barcelona: Reverté.
- Fleischer, M. (1976). Lead in igneous and metamorphic rocks and in their rock-forming minerals. En T. Lovering (Ed.), *Lead in the Environment* (págs. 25-30). Washington: U.S. Geological Survey.
- Förstner, U. (1995). Land Contamination by Metals: Global Scope and Magnitude of Problem. En H. Allen, C. Huang, G. Bailey, & A. Bowers (Edits.), *Metal Speciation and Contamination of Soil* (págs. 1-34). USA: Lewis Publishers.
- Foth, H. (1990). *Fundamentals of soil science* (Eighth ed.). USA: John Wiley & Sons.
- Franzblau, A., & Fromes, M. (2005). Copper, Manganese, Thallium, Vanadium, Zinc. En L. Rosenstock, M. Cullen, C. Brodtkin, & C. Redlich (Edits.), *Textbook of Clinical Occupational and Environmental Medicine* (Segunda ed., págs. 983-990). Elsevier.
- García, L., Vargas, M., & Reyes, V. (2011). Electrorremediación de suelos arenosos contaminados por Pb, Cd y As provenientes de residuos mineros, utilizando agua y ácido acético como electrolitos. *Superficies y Vacío*, 24(1), 24-29.
- Gavande, S. (1968). *Introducción a la Física de Suelos*. Turrialba: Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas-OEA.
- Giannis, A., & Gidaracos, E. (2005). Washing enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium from real contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 123(1-3), 165-175. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.03.050
- Gómez, M. (2006). *Introducción a la Metodología de la Investigación Científica*. Córdoba: Brujas.

- Gras, J., Anguera, M., & Gómez, J. (1990). *Metodología de la investigación en ciencias del comportamiento* (IV ed.). Murcia: Universidad de Murcia.
- Gray, L. (2006). *The Elements: Zinc*. New York: Marshall Cavendish.
- Gregorich, E., Turchenek, L., Carter, M., & Angers, D. (Edits.). (2001). *Soil and environmental science dictionary*. Boca Raton: CRC Press.
- Grider, A. (2013). Zinc, Copper, and Manganese. En M. Stipanuk, & M. Caudill (Edits.), *Biochemical, Physiological, and Molecular Aspects of Human Nutrition* (Tercera ed., págs. 828-848). Missouri: Elsevier.
- Gu, Y., Yeung, A., & Li, H. (2018). Enhanced electrokinetic remediation of cadmium-contaminated natural clay using organophosphonates in comparison with EDTA. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26, 1152-1159. doi:10.1016/j.cjche.2017.10.012
- Hanay, Ö., Hasar, H., Koçer, N., & Ozdemir, O. (2009). Removal of Pb from sewage sludge by electrokinetics: Effect of pH and washing solution type. *Environmental Technology*, 30(11), 1177-1185. doi:10.1080/09593330903144058
- Hansen, H., Rojo, A., & Ottosen, L. (2007). Electrokinetic remediation of copper mine tailings Implementing bipolar electrodes. *Electrochimica Acta*, 52, 3355–3359. doi:10.1016/j.electacta.2006.02.069
- Hem, J. (1976). Inorganic chemistry of lead in water. En T. Lovering (Ed.), *Lead in the Environment* (pág. 5). Washington: U.S. Geological Survey.
- Hepler, L. (1968). *Principios de Química*. Barcelona: Reverté.
- Hernández, R., Fernández, C., & Baptista, P. (2014). *Metodología de la Investigación* (Sexta ed.). México: McGraw-Hill.
- Hewitt, K., & Wall, T. (2000). *The zinc industry*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Hill, M. (2004). *Understanding Environmental Pollution*. UK: Cambridge University Press.
- Hillel, D. (2004). Salinity. En D. Hillel, C. Rosenzweig, D. Powlson, K. Scow, M. Singer, & D. Sparks (Edits.), *Encyclopedia of Soils in the Environment* (Vol. III, págs. 435-442). USA: Academic Press.
- Hodgson, J. (1987). *Muestreo y descripción de suelos*. Barcelona: Reverté.
- Holleman, A., & Wiberg, N. (2007). *Anorganischen Chemie*. Berlin: Walter de Gruyter.
- Huberty, C., & Morris, J. (1989). Multivariate analysis versus multiple univariate analyses. *Psychological Bulletin*, 105(2), 302-308. doi:10.1037/0033-2909.105.2.302
- Hunt, M. (2012). Análisis de isótopos de plomo. Aplicaciones en la investigación arqueológica de la minería prehistórica e histórica del sudoeste hispano. En A.

- Orejas, & C. Rico (Edits.), *Minería y Metalurgia Antiguas. Visiones y revisiones. Homenaje a Claude Domergue* (pág. 171). Madrid: Casa de Velázquez.
- International Agency for Research on Cancer. (1993). Cadmium and cadmium compounds. En *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* (Vol. 58, págs. 148-161). Lyon.
- Jaramillo, D. (2002). *Introducción a la ciencia del suelo*. Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- Jenny, H. (1994). *Factors of soil formation : a system of quantitative pedology*. New York: Dover Publications.
- Jiménez, R., & Navarro, J. (2017). Introducción a la contaminación de suelos. En R. Jiménez (Ed.), *Introducción a la contaminación de suelos* (págs. 1-21). Madrid: Mundi-Prensa.
- Jones, D. (1996). *Principles and Prevention of Corrosion* (Second ed.). New Jersey: Prentice Hall.
- Jorgensen, S., & Jensen, A. (1984). Processes of metal ions in the environment. En H. Sigel (Ed.), *Metal Ions in Biological Systems: Circulation of the Metals in the Environment* (Vol. 18, págs. 86-88). New York, USA: Marcel Dekker.
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants* (Fourth ed.). Boca Raton: CRC Press.
- Kabata-Pendias, A., & Mukherjee, A. (2007). *Trace Elements from Soil to Human*. Heidelberg: Springer.
- Kabata-Pendias, A., & Sadurski, W. (2004). Trace Elements and Compounds in Soil. En E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, & M. Stoeppler (Edits.), *Elements and their compounds in the environment* (Second ed., págs. 79-99). Weinheim: Wiley-VCH.
- Kabata-Pendias, A., & Szteke, B. (2015). *Trace Elements in Abiotic and Biotic Environments*. Boca Raton: CRC Press.
- Kao, L., & Rusyniak, D. (2017). Intoxicación crónica: metales y otros oligoelementos. En L. Goldman, & A. Schafer (Edits.), *Tratado de medicina interna* (25.a ed., Vol. I, pág. 92). Barcelona: Elsevier.
- Karlen, D., Mausbach, M., Doran, J., Cline, R., Harris, R., & Schuman, G. (1997). Soil Quality: A Concept, Definition, and Framework for Evaluation (A Guest Editorial). *Soil Science Society of America Journal*, 61(1), 4-10. doi:10.2136 / sssaj1997.03615995006100010001x
- Kiekens, L. (1995). Zinc. En B. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils* (Second ed., págs. 284-290). Glasgow: Blackie Academic and Professional.

- Kim, D.-H., Ryu, B.-G., Park, S.-W., Seo, C.-I., & Baeka, K. (2009). Electrokinetic remediation of Zn and Ni-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, *165*, 501-505. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.10.025
- Kim, G.-N., Kim, S.-S., Park, H.-M., Kim, W.-S., Moon, J.-K., & Hyeon, J.-H. (2012). Development of complex electrokinetic decontamination method for soil contaminated with uranium. *Electrochimica Acta*, *86*, 49-56. doi:10.1016/j.electacta.2012.06.041
- Kim, S.-O., Moon, S.-H., & Kim, K.-W. (2001). Removal of Heavy Metals From Soils Using Enhanced Electrokinetic Soil Processing. *Water, Air, and Soil Pollution*, *125*(1), 259-272. doi:doi.org/10.1023/A:1005283001877
- Kim, W.-S., Park, G.-Y., Kim, D.-H., Jung, H.-B., Ko, S.-H., & Baek, K. (2012). In situ field scale electrokinetic remediation of multi-metals contaminated paddy soil: Influence of electrode configuration. *Electrochimica Acta*, *86*, 89-95. doi:10.1016/j.electacta.2012.02.078
- Klaassen, C., & Liu, J. (1999). Metallothionein Transgenic and Knockout Mouse Models in the Study of Cadmium Toxicity. En A. Puga, & K. Wallace (Edits.), *Molecular Biology of the Toxic Response* (pág. 299). New York: Taylor & Francis.
- Klein, C., & Hurlbut, C. (1997). *Manual de Mineralogía* (Cuarta ed., Vol. II). Barcelona: Reverté.
- Kookana, R., Naidu, R., Barry, D., Tran, Y., & Bajracharya, K. (1999). Sorption-Desorption Equilibria and Dynamics of Cadmium During Transport in Soil. En H. Selim, & I. Iskandar (Edits.), *Fate and transport of heavy metals in the vadose zone* (págs. 59-63). Boca Raton: Lewis Publishers.
- Krasilnikov, P., Khasankhanova, G., Abdullaev, U., Baibagyshov, E., Baliuk, S., Chervan, A., . . . Saporov, A. (2018). Regional status of soil pollution: Eurasia. *Proceedings of the Global Symposium on Soil Pollution 2018* (págs. 17-29). Roma: FAO. Obtenido de <http://www.fao.org/3/CA1087EN/ca1087en.pdf>
- Krcmar, D., Varga, N., Prica, M., Cveticanin, L., Zukovic, M., Dalmacija, B., & Corba, Z. (2017). Application of hexagonal two dimensional electrokinetic system on the nickel contaminated sediment and modelling the transport behavior of nickel during electrokinetic treatment. *Separation and Purification Technology*, *192*, 253-261. doi:10.1016/j.seppur.2017.10.008
- Kuehl, R. (2001). *Diseño de experimentos: Principios estadísticos de diseño y análisis de investigación* (Segunda ed.). México: Thomson Learning.
- Kumar, V., Abbas, A., Fausto, N., & Mitchell, R. (2008). *Robbins Patología humana* (octava ed.). Barcelona: Elsevier.

- LABOR. (2013). *Análisis participativo de la calidad de suelos en poblaciones afectadas por la actividad minera en Pasco*. Pasco: Asociación Civil Centro de Cultura Popular Labor. Recuperado el 2018, de http://www.laborpascoperu.org.pe/images/stories/pdfs_boletines/boletin36.pdf
- Lal, R., & Shukla, M. (2004). *Principles of Soil Physics*. New York: Marcel Dekker.
- Lee, C. (2005). *Environmental Engineering Dictionary* (Fourth ed.). USA: Government Institutes.
- Leech, N., Barrett, K., & Morgan, G. (2005). *SPSS for Intermediate Statistics: Use and Interpretation* (Second ed.). New Jersey: Lawrence Erlbaum Associates.
- Lew, K. (2008). *Zinc*. New York: The Rosen Publishing Group.
- Lewis, D. (2008). Bulk Density. En W. Chesworth (Ed.), *Encyclopedia of Soil Science* (págs. 74-75). Dordrecht: Springer.
- Ley N° 28271. (6 de Julio de 2004). Ley que regula los pasivos ambientales de la actividad minera. *Diario Oficial El Peruano*. Lima, Perú.
- Ley N° 28611. (15 de Octubre de 2005). Ley General del Ambiente. *Diario Oficial El Peruano*. Lima, Perú.
- López-Artíguez, M., & Repetto, M. (1995). Estado actual de la toxicología del cadmio. En M. Repetto (Ed.), *Toxicología avanzada* (págs. 402-403). Madrid: Díaz de Santos.
- Lu, P., Qiyang, F., Meng, Q., & Yuan, T. (2012). Electrokinetic remediation of chromium- and cadmium-contaminated soil from abandoned industrial site. *Separation and Purification Technology*, 98, 216-220. doi:10.1016/j.seppur.2012.07.010
- Lund, E. (2008). Measuring and Managing Soil pH. En S. Logsdon, D. Clay, D. Moore, & T. Tsegaye (Edits.), *Soil Science: Step-by-step Field Analysis* (págs. 147-158). Madison: Soil Science Society of America.
- Luxton, T., Miller, B., & Scheckel, K. (2014). Zinc Speciation Studies in Soil, Sediment and Environmental Samples. En S. Bakirdere (Ed.), *Speciation Studies in Soil, Sediment and Environmental Samples* (págs. 433-438). Boca Raton: CRC Press.
- Macarulla, J., & Goñi, F. (1994). *Bioquímica humana: curso básico*. Barcelona: Reverté.
- Maksymiuk, K., Stroka, J., & Galus, Z. (2009). Chemistry, electrochemistry and electrochemical applications: Lead. En J. Garcke, C. Dyer, P. Moseley, Z. Ogumi, D. Rand, & B. Scrosati (Edits.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (págs. 763-764). Amsterdam: Elsevier.
- Malati, M. (1999). *Experimental Inorganic/Physical Chemistry*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

- Manahan, S. (2007). *Introducción a la química ambiental*. Barcelona: Reverté.
- Marín, R. (2003). *Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos: Tratamiento y control de calidad de aguas*. Madrid: Díaz de Santos.
- Masi, M. (2017). *Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated marine sediments: experiments and modelling*. PhD Dissertation, University of Pisa: Italy. doi:10.13131/unipi/etd/01122017-120456
- McBride, M. (1994). *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University Press.
- McCafferty, E. (2010). *Introduction to Corrosion Science*. Virginia, USA: Springer.
- Méndez, E., Pérez, M., Romero, O., Beltrán, E., Castro, S., Corona, J., . . . Bustos, E. (2012). Effects of electrode material on the efficiency of hydrocarbon removal by an electrokinetic remediation process. *Electrochimica Acta*, 86, 148-156. doi:10.1016/j.electacta.2012.04.042
- Méndez, M., & Peña, M. (2009). Diseño y construcción de un sistema para el estudio a escala de laboratorio de fenómenos electrocinéticos en suelos: Remediación electroquímica de suelos contaminados. *Ciencia e Ingeniería*, 30(1), 69-78.
- Meuser, H. (2013). *Soil Remediation and Rehabilitation: Treatment of Contaminated and Disturbed Land*. Dordrecht: Springer.
- Michel, K., & Ludwig, B. (2005). Bioavailability and Biogeochemistry of Metals in the Terrestrial Environment. En A. Sigel, H. Sigel, & R. Sigel (Edits.), *Metal Ions in Biological Systems: Biogeochemistry, Availability, and Transport of Metals in the Environment* (Vol. 44, págs. 75-96). Boca Raton: Taylor & Francis.
- MINAM. (24 de Marzo de 2014a). Aprueban disposiciones complementarias para la aplicación de los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Suelo. *Decreto Supremo N° 002-2014-MINAM*. Lima, Perú.
- MINAM. (2014b). Guía para el Muestreo de Suelos. Lima, Perú: MINAM.
- MINAM. (2014c). Guía para la Elaboración de Planes de Descontaminación de Suelos. Lima, Perú: MINAM.
- MINAM. (30 de Abril de 2014d). Protocolo de Muestreo por Emergencia Ambiental. *Resolución Ministerial N° 125-2014-MINAM*. Lima, Perú.
- MINAM. (2015). Guía para la Elaboración de Estudios de Evaluación de Riesgos a la Salud y el Ambiente (ERSA) en Sitios Contaminados. Lima, Perú: MINAM.
- MINAM. (2 de Diciembre de 2017a). Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Suelo. *Decreto Supremo N° 011-2017-MINAM*. Lima, Perú.

- MINAM. (2 de Diciembre de 2017b). Aprueban Criterios para la Gestión de Sitios Contaminados. *Decreto Supremo N° 012-2017-MINAM*. Lima, Perú.
- Ministerio de Energía y Minas. (13 de Septiembre de 2018). *Actualizan el Inventario Inicial de Pasivos Ambientales Mineros*. Obtenido de <http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/Mineria/REGISTROS/PASIVOS/2018-ANEXOINVENTARIO.pdf>
- Ministerio del Ambiente. (25 de Marzo de 2013). Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Suelo. *Decreto Supremo N° 002-2013-MINAM*. Lima, Perú.
- Molina, F. (2014). *Soil Colloids: Properties and Ion Binding*. Boca Raton: CRC Press.
- Montgomery, D. (2004). *Diseño y análisis de experimentos* (Segunda ed.). México: Limusa Wiley.
- Morell, I., & Hernández, F. (2000). *El agua en Castellón: un reto para el siglo XXI*. Castellón de la Plana: Universitat Jaume.
- Mukerjee, R., & Wu, J. (2006). *A Modern Theory of Factorial Designs*. New York: Springer.
- Muñoz, V., Álvarez, J., & Asedegbega, E. (2016). *Gestión y conservación de aguas y suelos*. Madrid: UNED-Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Nagy, N., & Kónya, J. (2009). *Interfacial Chemistry of Rocks and Soils*. Boca Raton: CRC Press.
- Namakforoosh, M. (2005). *Metodología de la investigación* (Segunda ed.). México: Limusa.
- Navarro, G., & Navarro, S. (2013). *Química agrícola: química del suelo y de los nutrientes esenciales para las plantas* (Tercera ed.). Madrid, España: Mundi-Prensa.
- Navarro, J., Jiménez, R., Meléndez, I., & Almendro, M. (2017). Movilidad de contaminantes en suelos. En R. Jiménez (Ed.), *Introducción a la contaminación de suelos* (pág. 333). Madrid: Mundi-Prensa.
- Nemerow, G., & Bloomer, L. (2003). Control of Communicable and Certain Noninfectious Diseases. En J. Salvato, N. Nemerow, & F. Agardy, *Environmental Engineering* (Fifth ed., págs. 1-166). New Jersey: John Wiley & Sons.
- Nieto, A., García, R., & Cala, V. (2012). Electrokinetic treatment of soils contaminated by tannery waste. *Electrochimica Acta*, 86, 110-114. doi:10.1016/j.electacta.2012.04.132
- Nunes, L., Gomes, H., Teixeira, M., Dias-Ferreira, C., & Ribeiro, A. (2016). Life Cycle Assessment of Soil and Groundwater Remediation: Groundwater Impacts of Electrokinetic Remediation. En A. Ribeiro, E. Mateus, & N. Couto (Edits.), *Electrokinetics Across Disciplines and Continents: New Strategies for Sustainable Development* (págs. 173-202). Suiza: Springer. doi:10.1007/978-3-319-20179-5

- Núñez, J. (2000). *Fundamentos de Edafología* (Segunda ed.). San José, Costa Rica: EUNED.
- Nurchi, V., & Villaescusa, I. (2011). The Chemistry Behind the Use of Agricultural Biomass as Sorbent for Toxic Metal Ions: pH Influence, Binding Groups, and Complexation Equilibria. En D. Matovic (Ed.), *Biomass - Detection, Production and Usage* (págs. 419-420). Rijeka, Croacia: InTech.
- O'Neill, P. (1998). *Environmental Chemistry* (Third ed.). London: Blackie Academic & Professional.
- Ortiz, K., & Vargas, E. (2015). *Remoción del cobre de relaves mediante el método electroquímico a nivel de laboratorio (Tesis de pregrado)*. Univerisdad Nacional del Centro del Perú, Huancayo: Perú.
- Ortiz-Soto, R., Leal, D., Gutierrez, C., Aracena, A., Rojo, A., & Hansen, H. (2018). Electrokinetic remediation of manganese and zinc in copper mine tailings. *Journal of Hazardous Materials*, 365, 905-911. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.11.048
- Ottosen, L., & Jensen, P. (2005). Electro-remediation of heavy-metal contaminated soil. En P. Lens, T. Grotenhuis, G. Malina, & H. Tabak (Edits.), *Soil and Sediment Remediation: Mechanisms, technologies and applications* (págs. 264-288). London: IWA Publishing.
- Ottosen, L., Hansen, H., & Jensen, P. (2009). Electrokinetic Removal of Heavy Metals. En K. Reddy, & C. Cameselle (Edits.), *Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater* (págs. 95-126). New Jersey: Wiley.
- Oxford. (1999). *Diccionario de química*. Madrid: Complutense.
- Páez, F. (2005). Fuentes de Metales en la Zona Costera Marina. En A. Botello, J. Rendón von Osten, G. Gold-Bouchot, & C. Agraz-Hernández (Edits.), *Golfo de México: contaminación e impacto ambiental : diagnóstico y tendencias* (Segunda ed., págs. 337-338). México: EPOMEX-Universidad Autónoma de Campeche.
- Page, M., & Page, C. (2002). Electroremediation of Contaminated Soils. *Journal of Environmental Engineering*, 128(3), 208-219. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:3(208)
- Pamukcu, S., & Huang, C. (2001). In Situ Reemediation of Contaminated Soils by Electrokinetic Processes. En C. Ho (Ed.), *Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook* (págs. 105-142). Boca Raton: CRC Press.
- Pan, J., Chon, H.-S., Cave, M., Oates, C., & Plant, J. (2012). Toxic trace elements. En J. Plant, N. Voulvoulis, & K. Ragnarsdottir (Edits.), *Pollutants, Human Health and the Environment: A Risk Based Approach* (págs. 96-97). West Sussex, UK: Wiley-Blackwell.

- Panagos, P., Van Liedekerke, M., Yigini, Y., & Montanarella, L. (2013). Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network. *Journal of Environmental and Public Health*, 1-11. doi:DOI: 10.1155/2013/158764
- Pastel, S., Golakiya, B., Savalia, S., & Gajera, H. (2008). *A Glossary of Soil Sciences*. India: International Book Distributing Co.
- Peng, G., & Tian, G. (2010). Using electrode electrolytes to enhance electrokinetic removal of heavy metals from electroplating sludge. *Chemical Engineering Journal*, 165(2), 388-394. doi:10.1016/j.cej.2010.10.006
- Petrucci, R. H., Harwood, W. S., & Herring, F. (2003). *Química General* (Octava ed.). Madrid: Pearson Educación, S.A.
- Pituch, K., & Stevens, J. (2016). *Applied Multivariate Statistics for the Social Sciences* (Sixth ed.). New York: Routledge.
- Ponizovsky, A., & Mironenko, E. (2000). Speciation and Sorption of Lead (II) in Soils. En I. Iskandar, & M. Kirkham (Edits.), *Trace elements in soil: bioavailability, flux, and transfer* (págs. 261-273). Boca Raton: Lewis Publishers.
- Porta, J., López-Acevedo, M., & Poch, R. (2014). *Edafología: Uso y protección de suelos* (Tercera ed.). Madrid, España: Mundi-Prensa.
- Pourbaix, M. (1973). *Lectures on electrochemical corrosion*. New York: Plenum Press.
- Powell, K., Brown, P., Byrne, R., Gajda, T., Hefter, G., Leuz, A.-K., . . . Wanner, H. (2011). Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 4: The Cd²⁺ + OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻ systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 83(5), 1163-1214. doi:10.1351/PAC-REP-10-08-09
- Powell, K., Brown, P., Byrne, R., Gajda, T., Hefter, G., Leuz, A.-K., . . . Wanner, H. (2013). Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 5: The Zn²⁺ + OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻ systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 85(12), 2249-2311. doi:10.1351/PAC-REP-13-06-03
- Prasad, A. (2004). Zinc Deficiency: Its Characterization and Treatment. En A. Sigel, & H. Sigel (Edits.), *Metal ions in biological systems: Volume 41 - Metal ions and their complexes in medication* (págs. 104-137). Netherlands: Marcel Dekker.
- Prasad, R., & Power, J. (1997). *Soil Fertility Management for Sustainable Agriculture*. Boca Raton: CRC Press.
- Punshon, T. (2001). Tree Crops. En M. Prasad (Ed.), *Metals in the Environment: Analysis by Biodiversity* (págs. 321-352). New York: Marcel Dekker.

- Rajeshwar, K., & Ibanez, J. (1997). *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*. California: Academic Press.
- Ramirez, J., Lázaro, J., Mejia, G., Calvo, K., & Cjuna, J. (2015). Modelo de electroremediación de un suelo artificial contaminado con Pb; y su determinación cuantitativa por voltamperometría de redisolución anódica. En M. Montoya (Ed.), *Encuentro Científico Internacional 2015 de verano "François Piuzzi"* (págs. 33-35). Lima: Universidad Nacional de Ingeniería.
- Reddy, K., & Cameselle, C. (2009). Overview of electrochemical remediation technologies. En K. R. Reddy, & C. Cameselle (Eds.), *Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater* (págs. 3-28). New Jersey: Jhon Wiley y Sons.
- Reddy, K., Wang, L., & Gloss, S. (1995). Solubility and mobility of copper, zinc and lead in acidic environments. *Plant and Soil*, 171(1), 53-58.
- Reddy, R., & DeLaune, R. (2008). *Biogeochemistry of wetlands: science and applications*. Boca Raton: CRC Press.
- Rengel, Z. (2002). Role of pH in Availability of Ions in Soil. En Z. Rengel (Ed.), *Handbook of Plant Growth: pH as the Master Variable* (págs. 323-350). New York: Marcel Dekker.
- Repetto, R., & Repetto, G. (2000). Metales. En E. Mencías, & L. Mayero (Eds.), *Manual de Toxicología Básica* (pág. 628). Madrid: Díaz de Santos.
- Ribeiro, A., & Rodríguez-Maroto, J. (2006). Electroremediation of Heavy Metal-Contaminated Soils - Processes and Applications. En M. Prasad, K. Sajwan, & R. Naidu (Eds.), *Trace elements in the environment: biogeochemistry, biotechnology, and bioremediation* (págs. 341-365). Boca Raton: CRC Press.
- Rieuwerts, J., Thornton, I., Farago, M., & Ashmore, M. (1998). Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 10(2), 61-75. doi:10.3184/095422998782775835
- Ritchie, G. (1989). The Chemical Behaviour of Aluminium, Hydrogen and Manganese in Acid Soils. En A. Robson (Ed.), *Soil Acidity and Plant Growth* (págs. 1-49). Australia: Academic Press.
- Rochow, E. (1981). *Química inorgánica descriptiva*. Barcelona: Reverté.
- Rodríguez, E. (2005). *Metodología de la Investigación*. México: Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
- Rodríguez-Eugenio, N., McLaughlin, M., & Pennock, D. (2018). *Soil Pollution: a hidden reality*. Roma: FAO. Obtenido de <http://www.fao.org/3/I9183EN/i9183en.pdf>

- Román, F. (1999). *Diccionario de medio ambiente y materias afines*. Madrid: Fundación Confemental.
- Roney, N., Smith, C., Williams, M., Osier, M., & Paikoff, S. (2005). *Toxicological Profile for Zinc*. Atlanta: ATSDR. Obtenido de <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60.pdf>
- Rosestolato, D., Bagatin, R., & Ferro, S. (2015). Electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals (mercury in particular). *Chemical Engineering Journal*, 264, 16-23. doi:10.1016/j.cej.2014.11.074
- Ross, S. (2007). *Introducción a la estadística*. Barcelona: Reverté.
- Roundhill, M. (Ed.). (2001). *Extraction of Metals from Soils and Waters*. New York: Springer Science+Business Media.
- Rozas, F. (2015). *Sedimentos dragados como recurso en construcción: descontaminación electrocinética y viabilidad de reutilización (Tesis doctoral)*. Universidad Complutense de Madrid, Madrid: España.
- Ruda de Schenquer, E., Mongiello, A., & Acosta, A. (2004). *Contaminación y salud del suelo*. Santa Fe, Argentina: Ediciones UNL.
- Rudolf, H. (1986). *Fundamentos de la química general e inorgánica*. Barcelona: Reverté.
- Ryu, B.-G., Park, S.-W., Baek, K., & Yang, J.-S. (2009). Pulsed Electrokinetic Decontamination of Agricultural Lands around Abandoned Mines Contaminated with Heavy Metals. *Separation Science and Technology*, 44(10), 2421-2436. doi:10.1080/01496390902983778
- Saberi, N., Aghababaei, M., Ostovar, M., & Mehrnahad, H. (2018). Simultaneous removal of polycyclic aromatic hydrocarbon and heavy metals from an artificial clayey soil by enhanced electrokinetic method. *Journal of Environmental Management*, 217, 897-905. doi:10.1016/j.jenvman.2018.03.125
- Sadeghzadeh, B., & Rengel, Z. (2011). Zinc in Soils and Crop Nutrition. En M. Hawkesford, & P. Barraclough (Edits.), *The Molecular and Physiological Basis of Nutrient Use Efficiency in Crops* (págs. 332-375). West Sussex: Wiley-Blackwell.
- Sah, J., & Chen, J. (1998). Study of the electrokinetic process on Cd and Pb spiked soils. *Journal of Hazardous Materials*, 58(3), 301-315. doi:10.1016/S0304-3894(97)00140-4
- Santos, C., Ribeiro, A., Silva, D., Lobo, V., Silva, P., Teijeiro, C., & Estes, M. (2018). Electrokinetic Soil Remediation: An Efficiency Study in Cadmium Removal. En F. Torrens, D. Balköse, & S. Thomas (Edits.), *High-Performance Materials and Engineered Chemistry* (págs. 295-312). Oakville: Apple Academic Press.

- Scheckel, K., Chaney, R., Basta, N., & Ryan, J. (2009). Advances in Assessing Bioavailability of Metal(Loid)s in Contaminated Soils. En D. Sparks (Ed.), *Advances in Agronomy* (págs. 22-25). Burlington: Academic Press.
- Sellers, K. (1999). *Fundamentals of Hazardous Waste Site Remediation*. Boca Raton: Lewis Publishers.
- Sen, A., & Srivastava, M. (1990). *Regression Analysis: Theory, Methods, and Applications*. Virginia: Springer.
- Serrano, R. (2003). *Introducción al análisis de datos experimentales: Tratamiento de datos en bioensayos*. Catelló de la Plana: Universitat Jaume I.
- Shukla, M. (2014). *Soil Physics: An Introduction*. Boca Raton: CRC Press.
- Siegel, F. (2002). *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*. Berlin: Springer.
- Skopp, J. (2001). Physical Properties of Primary Particles. En A. Warrick (Ed.), *Soil physics companion* (págs. 1-16). Boca Raton: CRC Press.
- Smith, P., & Scott, J. (2005). *Dictionary of Water and Waste Management* (Second ed.). Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann.
- Smolders, E., & Degryse, F. (2007). Fixation of Cadmium and Zinc in Soils: Implications for Risk Assessment. En *Natural Attenuation of Trace Element Availability in Soils* (págs. 157-171). US: CRC Press.
- Smolders, E., & Mertens, J. (2013). Cadmium. En B. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability* (Tercera ed., págs. 290-294). Dordrecht: Springer.
- Soil Science Division Staff. (2017). *Soil Survey Manual*. (C. Ditzler, K. Scheffe, & H. Monger, Edits.) Washington: USDA.
- Soil Science Society of America. (2008). *Glossary of soil science terms*. Madison: Soil Sci. Soc. of Am.
- Soil Survey Staff. (1999). *Soil Taxonomy: A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys* (Second ed.). Natural Resources Conservation Service-USDA. Obtenido de https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/nrcs142p2_051232.pdf
- Song, Y., Ammami, M.-T., Benamar, A., Mezazigh, S., & Wang, H. (2016). Effect of EDTA, EDDS, NTA and citric acid on electrokinetic remediation of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn contaminated dredged marine sediment. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 23(11), 10577-10586. doi:10.1007/s11356-015-5966-5
- Sordo, M. (Ed.). (2014). *Tabla Periódica de los Elementos: Ilustrada*. México: Larousse.

- Spellman, F. (1999). *The Science of Environmental Pollution*. Lancaster: Technomic Publishing Company.
- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils* (Second ed.). New York: Oxford University Press.
- Sullivan, J., & Krieger, G. (Edits.). (2001). *Clinical Environmental Health and Toxic Exposures* (Second ed.). Philadelphia: Lippincott Williams y Wilkins.
- Sumner, M., Fey, M., & Noble, A. (1991). Nutrient Status and Toxicity Problems in Acid Soils. En B. Ulrich, & M. Sumner (Edits.), *Soil Acidity* (págs. 149-182). Heidelberg: Springer-Verlag.
- Tamayo, M. (2004). *El proceso de la investigación científica* (Cuarta ed.). Mexico: LIMUSA.
- Tan, K. (2011). *Principles of Soil Chemistry* (Fourth ed.). Boca Raton: CRC Press.
- Tang, J., He, J., Xin, X., Hu, H., & Liu, T. (2017). Biosurfactants enhanced heavy metals removal from sludge in the electrokinetic treatment. *Chemical Engineering Journal*, 334, 2579-2592. doi:10.1016/j.cej.2017.12.010
- Taucher, E. (1997). *Bioestadística*. Santiago de Chile: Editorial Universitaria.
- Templeton, D., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.-G., Muntau, H., Van Leeuwen, H., & Lobisnki, R. (2000). Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and Applied Chemistry*, 72(8), 1453-1470. doi:10.1351/pac200072081453
- Thornton, I. (1986). Cadmium in the Environment: Geochemistry of cadmium. En H. Mislin, & O. Ravera (Edits.), *Cadmium in the Environment* (págs. 8-10). Basel: Birkhäuser Verlag.
- Thornton, I., Rautiu, R., & Brush, S. (2001). *Lead: The facts*. Surrey: Ian Allan Printing.
- Thwaites, R. (2017). Color. En R. Lal (Ed.), *Encyclopedia of Soil Science* (Third ed., Vol. I, págs. 452-455). Boca Raton: CRC Press.
- Tidball, R. (1976). Lead in soils. En T. Lovering (Ed.), *Lead in the Environment* (págs. 43-45). Washington: U.S. Geological Survey.
- Tipler, P., & Mosca, G. (2003). *Física para la ciencia y la tecnología* (Quinta ed., Vol. I). Barcelona: Reverté.
- Trussell, R., & Wagner, I. (1996). Corrosion of galvanized pipe. En AWWAR, *Internal Corrosion of Water Distribution Systems* (Second ed., págs. 91-94). Denver: American Water Works Association.

- Tuesca, R., Ávila, H., Sisa, A., & Pardo, D. (2015). *Fuentes de abastecimiento de agua para consumo humano*. Barranquilla: Universidad del Norte.
- Turer, D., & Genc, A. (2005). Assessing effect of electrode configuration on the efficiency of electrokinetic remediation by sequential extraction analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 119(1-3), 167-174. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.12.003
- UNCTAD. (2004). *Atlas de productos básicos*. Nueva York: Naciones Unidas.
- United States Environmental Protection Agency. (13 de Septiembre de 2018). *Superfund: National Priorities List (NPL)*. Obtenido de <https://www.epa.gov/superfund/superfund-national-priorities-list-npl>
- USEPA. (1996). *Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils*. Washinton D.C.: Revisión 2.
- USEPA. (2007). *Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report (12th Ed.)/Office of Solid Waste and Emergency Response*. Washington D.C.: US EPA. Obtenido de www.epa.gov/tio
- Van der Perk, M. (2014). *Soil and Water Contamination (Second ed.)*. Boca Raton: CRC Press.
- Van Geen, A., Bravo, C., Gil, V., Sherpa, s., & Jack, D. (2012). Lead exposure from soil in Peruvian mining towns: a national assessment supported by two contrasting examples. *Bulletin of the World Health Organization*, 90(12), 878-886. doi:10.2471/BLT.12.106419
- Vasudevan, D., Sreekumari, S., & Vaidyanathan, K. (2011). *Texto de Bioquímica (Sexta ed.)*. Guadalajara: Cuéllar Ayala.
- Vera, G., & Climent, B. (2004). Intoxicaciones por metales pesados. En R. Bataller (Ed.), *Toxicología clínica* (págs. 171-192). Valencia: Universitat de València.
- Viader, R., Jensen, P., & Ottosen, L. (2017). Electrodialytic remediation of municipal solid waste incineration residues using different membranes. *Chemosphere*, 169, 62-68. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.11.047
- Vijver, M., Jager, T., Posthuma, L., & Peijnenburg, W. (2003). Metal uptake from soils and soil-sediment mixtures by larvae of *Tenebrio molitor* (L.) (Coleoptera). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 54, 277-289. doi:10.1016/S0147-6513(02)00027-1
- Villa, I., Navarro, Í., & Martín, A. (1999). Elementos traza. En M. Hernández, & A. Sastre, *Tratado de nutrición* (págs. 244-245). Madrid: Diaz de Santos.
- Villen-Guzman, M., Paz-Garcia, J., Rodriguez-Maroto, J., Garcia-Herruzo, F., Amaya-Santos, G., Gomez-Lahoz, C., & Vereda-Alonso, C. (2015). Scaling-up the acid-

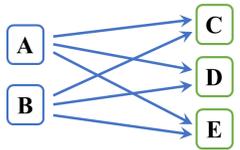
- enhanced electrokinetic remediation of a real contaminated soil. *Electrochimica Acta*, 181, 139-145. doi:10.1016/j.electacta.2015.02.067
- Voegelin, A., Tokpa, G., Jacquat, O., Barmettler, K., & Kretzschmar, R. (2008). Zinc fractionation in contaminated soils by sequential and single extractions: influence of soil properties and zinc content. *J. Environ. Qual.*, 37(3), 1190-200. doi:10.2134/jeq2007.0326
- Volke, T., & Velasco, J. (2002). *Tecnologías de remediación para suelos contaminados*. México: INE-SEMARNAT.
- Volke, T., Velasco, J., & De la Rosa, D. (2005). *Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación*. México: Instituto Nacional de Ecología.
- Watt, S. (2002). *The elements: Lead*. New York: Marshall Cavendish.
- White, R. (2006). *Principles and practice of soil science: the soil as a natural resource* (Fourth ed.). Malden: Blackwell Publishing.
- Wilkin, R. (2007). Cadmium. En R. Ford, R. Wilkin, & R. Puls (Edits.), *Monitored Natural Attenuation of Inorganic Contaminants in Ground Water: Assessment for Non-Radionuclides Including Arsenic, Cadmium, Chromium, Copper, Lead, Nickel, Nitrate, Perchlorate, and Selenium* (Vol. II, págs. 1-9). Oklahoma: EPA. Obtenido de <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/60000N76.PDF?Dockey=60000N76.PDF>
- Wong, J., Hicks, E., & Probst, R. (1997). EDTA-enhanced electroremediation of metal-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 55, 61-79. doi:10.1016/S0304-3894(97)00008-3
- Wuana, R., & Okieimen, F. (2014). Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. En E. Asrari (Ed.), *Heavy Metal Contamination of Water and Soil: Analysis, Assessment, and Remediation Strategies* (págs. 1-50). Oakville: Apple Academic Press.
- Wulfsberg, G. (1991). *Principles Of Descriptive Inorganic Chemistry*. California: University Science Books.
- Yang, J., Kwon, M. J., Choi, J., Baek, K., & O'Loughlin, E. (2014). The transport behavior of As, Cu, Pb, and Zn during electrokinetic remediation of a contaminated soil using electrolyte conditioning. *Chemosphere*, 117, 79-86. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.05.079
- Young, S. (2013). Chemistry of Heavy Metals and Metalloids in Soils. En B. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability* (Third ed., págs. 51-95). Dordrecht: Springer. doi:10.1007/978-94-007-4470-7

- Yu, T. (1997). Introduction: Scope of Soil Chemistry. En T. Yu (Ed.), *Chemistry of Variable Charge Soils* (págs. 3-16). New York: Oxford University Press.
- Zhang, X. (1996). *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. New York: Springer Science-Business Media.
- Zhou, M., Xu, J., Zhu, S., Wang, Y., & Gao, H. (2018). Exchange electrode-electrokinetic remediation of Cr-contaminated soil using solar energy. *Separation and Purification Technology*, 190, 297-306. doi:10.1016/j.seppur.2017.09.006

ANEXOS

Anexo 1. Matriz de consistencia

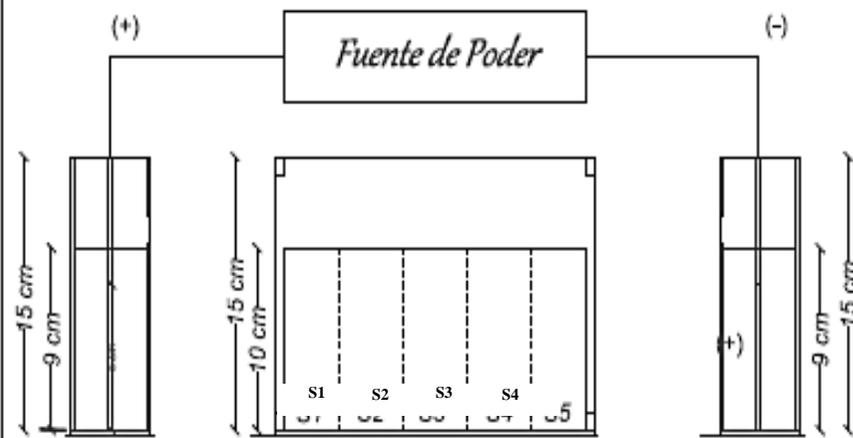
PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPÓTESIS Y VARIABLES	DIMENSIONES, INDICADORES E INDICES DE VARIABLES																					
<p>PROBLEMA GENERAL:</p> <p>¿La aplicación del tratamiento electroquímico mejorado disminuye la concentración de Pb, Cd y Zn en un real, a escala de laboratorio?</p> <p>PROBLEMAS ESPECIFICOS</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. ¿Cuál es el tipo de solución de mejora, utilizado para incrementar la movilidad de los metales durante el tratamiento electroquímico, idóneo para reducir la concentración del Pb, Cd y Zn en el suelo? 2. ¿Cuál es la distribución espacial unidimensional del Pb, Cd y Zn en el suelo post-tratamiento electroquímico mejorado? 	<p>OBJETIVO GENERAL:</p> <p>Disminuir la concentración de Pb, Cd y Zn en un suelo real, al aplicar tratamiento electroquímico mejorado, a escala de laboratorio.</p> <p>OBJETIVOS ESPECIFICOS</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Determinar el tipo de solución de mejora, utilizado para incrementar la movilidad de los metales en el suelo durante el tratamiento electroquímico, idóneo para reducir la concentración del Pb, Cd y Zn. 2. Evaluar la distribución espacial unidimensional del Pb, Cd y Zn en el suelo post-tratamiento electroquímico mejorado. 	<p>HIPÓTESIS</p> <p>La aplicación del tratamiento electroquímico mejorado disminuye la concentración de Pb, Cd y Zn en un suelo real, a escala de laboratorio.</p> <p>HIPÓTESIS ESPECIFICAS</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. El ácido nítrico es la solución de mejora idónea para reducir la concentración del Pb, Cd y Zn en el suelo, ya que por su naturaleza de ácido fuerte aporta más iones H^+ al suelo y, en consecuencia, genera mayor movilidad de los metales para su posterior transporte por el campo eléctrico. 2. La distribución espacial unidimensional de la concentración del Pb, Cd y Zn en el suelo post-tratamiento electroquímico es creciente desde la región anódica hacia la región catódica. 	<p>VARIABLE 1: Tratamiento electroquímico mejorado</p> <table border="1" data-bbox="1377 359 2161 742"> <thead> <tr> <th data-bbox="1377 359 1630 435">Dimensiones o sub-variables</th> <th data-bbox="1630 359 1883 435">Indicadores</th> <th data-bbox="1883 359 2161 435">Índices</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="1377 435 1630 606">I. Tipo de solución de mejora</td> <td data-bbox="1630 435 1883 606">pH del suelo humectado con la solución de mejora</td> <td data-bbox="1883 435 2161 606">pH del suelo + ácido acético 0.1 M pH del suelo + ácido nítrico 0.1 M</td> </tr> <tr> <td data-bbox="1377 606 1630 742">II. Distancia del suelo respecto al ánodo</td> <td data-bbox="1630 606 1883 742">Distancia del suelo en centímetros</td> <td data-bbox="1883 606 2161 742">S1 (0-6 cm) S2 (6-12 cm) S3 (12-18 cm)</td> </tr> </tbody> </table> <p>VARIABLE 2: Concentración de Pb, Cd y Zn en el suelo</p> <table border="1" data-bbox="1377 861 2161 1181"> <thead> <tr> <th data-bbox="1377 861 1619 925">Dimensiones</th> <th data-bbox="1619 861 1883 925">Indicadores</th> <th data-bbox="1883 861 2161 925">Índices</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="1377 925 1619 1010">I. Concentración de Pb</td> <td data-bbox="1619 925 1883 1010">ppm de Pb</td> <td data-bbox="1883 925 2161 1010">mg Pb/kg suelo</td> </tr> <tr> <td data-bbox="1377 1010 1619 1094">II. Concentración de Cd</td> <td data-bbox="1619 1010 1883 1094">ppm de Cd</td> <td data-bbox="1883 1010 2161 1094">mg Cd/kg suelo</td> </tr> <tr> <td data-bbox="1377 1094 1619 1181">III. Concentración de Zn</td> <td data-bbox="1619 1094 1883 1181">ppm de Zn</td> <td data-bbox="1883 1094 2161 1181">mg Zn/kg suelo</td> </tr> </tbody> </table>	Dimensiones o sub-variables	Indicadores	Índices	I. Tipo de solución de mejora	pH del suelo humectado con la solución de mejora	pH del suelo + ácido acético 0.1 M pH del suelo + ácido nítrico 0.1 M	II. Distancia del suelo respecto al ánodo	Distancia del suelo en centímetros	S1 (0-6 cm) S2 (6-12 cm) S3 (12-18 cm)	Dimensiones	Indicadores	Índices	I. Concentración de Pb	ppm de Pb	mg Pb/kg suelo	II. Concentración de Cd	ppm de Cd	mg Cd/kg suelo	III. Concentración de Zn	ppm de Zn	mg Zn/kg suelo
Dimensiones o sub-variables	Indicadores	Índices																						
I. Tipo de solución de mejora	pH del suelo humectado con la solución de mejora	pH del suelo + ácido acético 0.1 M pH del suelo + ácido nítrico 0.1 M																						
II. Distancia del suelo respecto al ánodo	Distancia del suelo en centímetros	S1 (0-6 cm) S2 (6-12 cm) S3 (12-18 cm)																						
Dimensiones	Indicadores	Índices																						
I. Concentración de Pb	ppm de Pb	mg Pb/kg suelo																						
II. Concentración de Cd	ppm de Cd	mg Cd/kg suelo																						
III. Concentración de Zn	ppm de Zn	mg Zn/kg suelo																						

METODO Y DISEÑO	POBLACIÓN Y MUESTRA	INSTRUMENTOS Y TECNICAS	TRATAMIENTO ESTADÍSTICO
<p>METODO:</p> <p>En función al problema planteado y a los objetivos a conseguir, la presente investigación se considera del tipo aplicada, de enfoque cuantitativo, de diseño experimental factorial mixto y con alcance explicativo.</p> <p>DISEÑO:</p> <p>Esta investigación se ha definido para un diseño experimental puro, porque: i) se manipula intencionalmente dos variables independientes, quienes causan un efecto sobre la variable dependiente, ii) se mide el efecto causado sobre la variable dependiente, y iii) se cumple con el control o validez interna.</p> <p>El siguiente esquema corresponde a este tipo de diseño:</p>  <p>Donde:</p> <p>A: Tipo de solución de mejora B: Distancia del suelo respecto al ánodo C: Concentración de Pb en el suelo D: Concentración de Cd en el suelo E: Concentración de Zn en el suelo</p>	<p>POBLACION:</p> <p>La población está representada por 9360 t de suelo contaminado con metales, proveniente de las inmediaciones de los pasivos mineros Excelsior-Quiulacocha, ubicados en el distrito Simón Bolívar, Provincia y departamento de Pasco.</p> <p>MUESTRA:</p> <p>La muestra de estudio está constituida por una masa de 40 kg de suelo contaminado con Pb, Cd y Zn, obtenida por un muestreo no probabilístico intencionado de cinco puntos.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Los instrumentos de medición fueron un pH-metro para determinar la concentración de H⁺ del suelo humectado, un flexómetro para medir las distancias del suelo y un equipo de ICP-AES (espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción) para analizar la concentración Pb, Cd, y Zn. - La técnica de recolección de datos fue la medición directa durante la experimentación, esto es, se introdujo un electrodo de pH sobre el suelo humectado con las soluciones de mejora y se realizó la lectura del pH-metro, asimismo, se midieron las tres distancias del suelo respecto al ánodo (0-6, 6-12, 12-18 cm) para coleccionar las submuestras. La concentración de Pb, Cd y Zn en el suelo post-tratamiento electroquímico, fue analizada por el laboratorio ALAB a través de la técnica de digestión ácida USEPA-3050B. 	<p>En esta investigación se decidió aplicar múltiples Análisis de Varianza (ANOVA), el cual es una técnica estadística que permite contrastar las hipótesis nulas (H₀) de que las medias (μ) de dos o más tratamientos son iguales, caso contrario se aceptará la hipótesis alternativa (H_a), donde al menos una media difiere del resto (Doncaster y Davey, 2007, pp. 13-14; Taucher, 1997, p. 161).</p> <p>El ANOVA evalúa la variación total de la variable respuesta respecto a una media global, es decir, analiza la variación que ejercen tanto los intergrupos como los intragrupos (Namakforoosh, 2005, pp. 316-317), representado por la siguiente ecuación:</p> $\sum_{i=1}^{i=a} \sum_{j=1}^{j=n} (y_{ij} - \bar{y}_{..})^2 = n \sum_{i=1}^{i=a} (\bar{y}_{i.} - \bar{y}_{..})^2 + \sum_{i=1}^{i=a} \sum_{j=1}^{j=n} (y_{ij} - \bar{y}_{i.})^2$ <p>Donde el primer miembro es el numerador de la varianza total, el segundo es el numerador de la varianza entre las medias muestrales (o entre tratamientos) y el tercer miembro es también el numerador, pero de la varianza dentro de cada tratamiento o error. El fin de calcular éstas sumatorias es generar el cociente entre la varianza de los tratamientos y la varianza del error, conocido también como F de Fisher, indicador que nos permite validar las hipótesis nulas cuando F es muy próxima a la unidad, caso contrario, cuando difiere significativamente de 1 se acepta la hipótesis alternativa porque se demuestra que la variación sobre la variable respuesta se debe a los tratamientos más que a la variación del error (Ross, 2007, p. 496; Serrano, 2003, p. 73).</p> <p>F de Fisher:</p> $F = \frac{V_{Trat}}{V_{Error}} = \frac{n \sum_{i=1}^{i=a} (\bar{y}_{i.} - \bar{y}_{..})^2}{a - 1}{\sum_{i=1}^{i=a} \sum_{j=1}^{j=n} (y_{ij} - \bar{y}_{i.})^2}{a(n - 1)}$

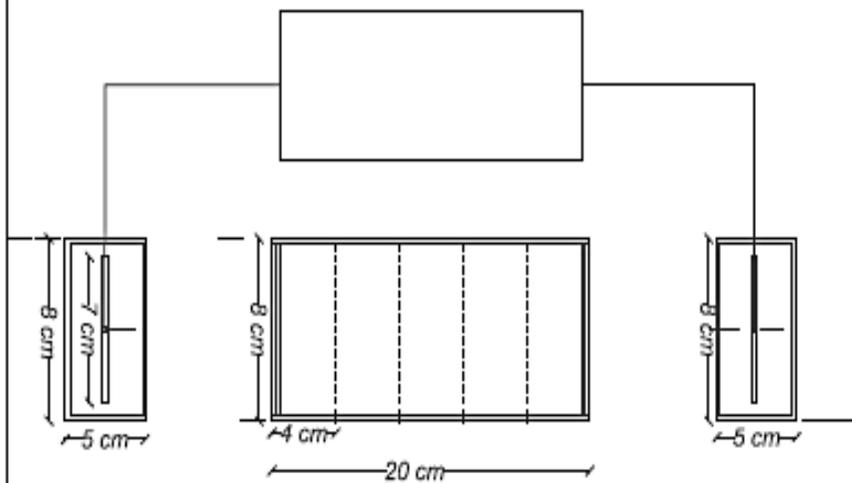
Anexo 2. Mapa de los puntos de muestreo de suelos

Anexo 3. Plano de diseño de la celda electroquímica

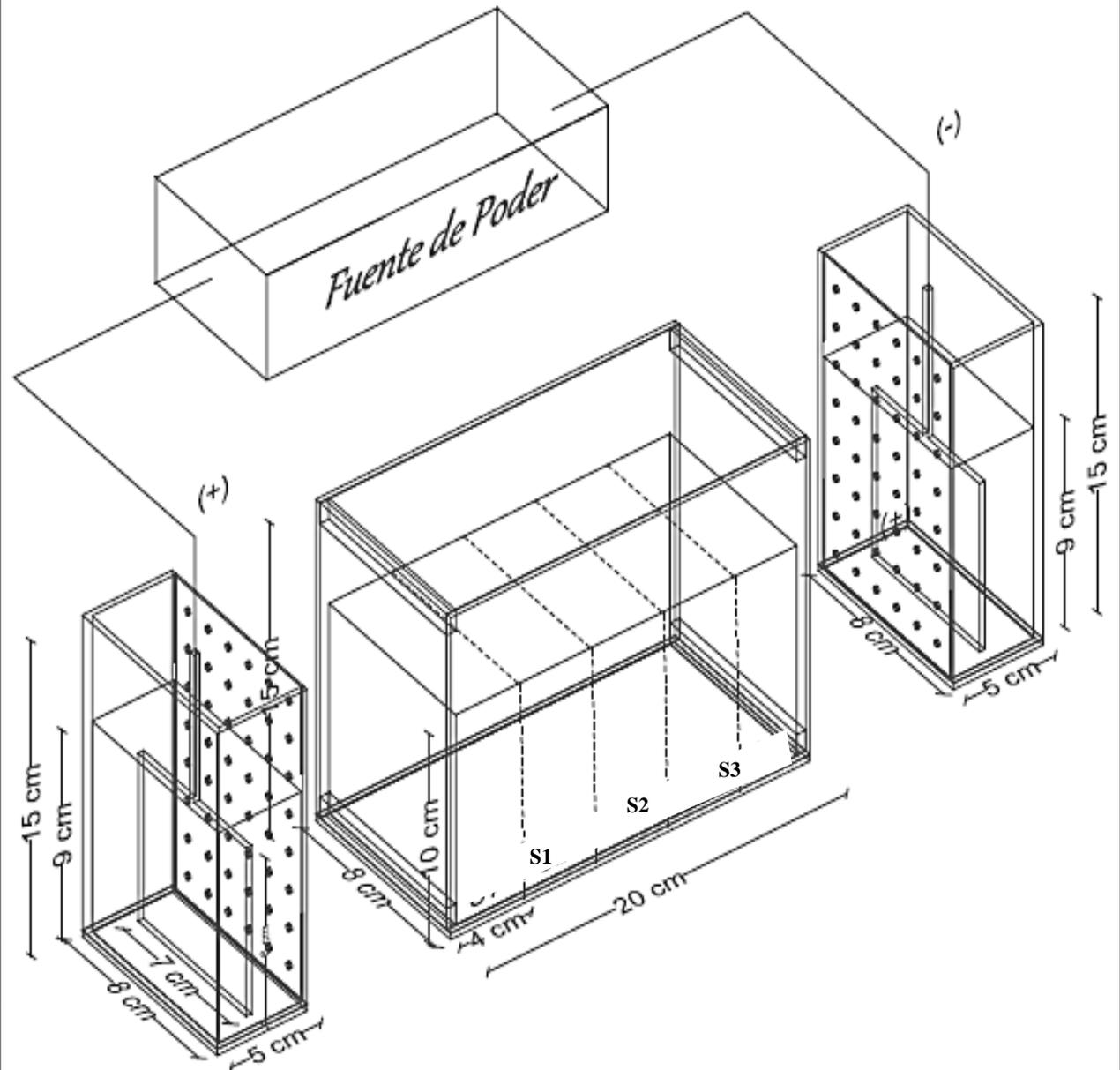
"Vista frontal"



"Vista superior"



"Vista isométrica S0"



UNIVERSIDAD
NACIONAL TECNOLÓGICA
DE LIMA SUR

"Tratamiento electroquímico mejorado"

PLANO DE DISEÑO:
Celda electroquímica de geometría rectangular

DIBUJÓ:	C.T.Z	APROBÓ:	E.M.T.	Lámina
FECHA:	Enero 2019	ESCALA:	1 / 300	01

Anexo 4. Resultados de laboratorio



UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA LA MOLINA
FACULTAD DE AGRONOMIA - DEPARTAMENTO DE SUELOS
 LABORATORIO DE ANALISIS DE SUELOS, PLANTAS, AGUAS Y FERTILIZANTES



ANALISIS DE SUELOS : CARACTERIZACION

Solicitante : CARLOS TORRES ZEVALLOS

Departamento : PASCO
 Distrito : SIMON BOLIVAR
 Referencia : H.R. 70676-138C-19

Bolt.: 3700

Provincia : PASCO
 Predio : SECTOR EXCELSIOR
 Fecha : 15/11/19

Número de Muestra		pH (1:1)	C.E. (1:1) dS/m	CaCO ₃ %	M.O. %	P ppm	K ppm	Análisis Mecánico			Clase Textural	CIC	Cationes Cambiables					Suma de Cationes	Suma de Bases	% Sat. De Bases
Lab	Claves							Arena %	Limo %	Arcilla %			Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺	Na ⁺	Al ⁺³ + H ⁺			
10158	EK-CAR	6.70	2.52	1.40	14.34	11.4	151	53	36	11	Fr.A.	22.40	21.56	0.38	0.31	0.15	0.00	22.40	22.40	100

A = Arena ; A.Fr. = Arena Franca ; Fr.A. = Franco Arenoso ; Fr. = Franco ; Fr.L. = Franco Limoso ; L = Limoso ; Fr.Ar.A. = Franco Arcillo Arenoso ; Fr.Ar. = Franco Arcilloso ; Fr.Ar.L. = Franco Arcillo Limoso ; Ar.A. = Arcillo Arenoso ; Ar.L. = Arcillo Limoso ; Ar. = Arcilloso



 Ing. Braulio La Torre Martínez
 Jefe del Laboratorio

INFORME DE ENSAYO N°: IE-19-7569

I.- DATOS DEL SERVICIO

- 1.-RAZON SOCIAL : CARLOS TORRES ZEVALLOS
- 2.-DIRECCIÓN : NO INDICA
- 3.-PROYECTO : EK- EXCELSIOR
- 4.-PROCEDENCIA : PASCO-SIMON BOLIVAR- EXCELSIOR
- 5.-SOLICITANTE : CARLOS TORRES ZEVALLOS
- 6.-ORDEN DE SERVICIO N° : OS-19-2571
- 7.-PLAN DE MONITOREO : NO APLICA
- 8.-MUESTREADO POR : EL CLIENTE
- 9.-FECHA DE EMISIÓN DE INFORME : 2019-12-01

II.-DATOS DE ÍTEMS DE ENSAYO

- 1.-PRODUCTO : SUELO
- 2.-NÚMERO DE MUESTRAS : 6
- 3.-FECHA DE RECEPCIÓN DE MUESTRA : 2019-11-19
- 4.-PERÍODO DE ENSAYO : 2019-11-19 al 2019-12-01


José Luis Chipana Chipana
Químico
Director Técnico
CQP 1104

INFORME DE ENSAYO N°: IE-19-7236

IV. RESULTADOS

ITEM	1	2	3	4	5	6		
CÓDIGO DE LABORATORIO:	M-19655	M-19656	M-19657	M-19658	M-19659	M-19660		
CÓDIGO DEL CLIENTE:	EK-CS	EK-1-1-1	EK-1-1-2	EK-1-1-3	EK-1-2-1	EK-1-2-2		
COORDENADAS:	E: 0360925							
UTM WGS 84:	N: 8817472							
PRODUCTO:	SUELOS							
INSTRUCTIVO DE MUESTREO:	NO APLICA							
INICIO DE MUESTREO	FECHA:	2019-07-21	2019-07-21	2019-07-21	2019-07-21	2019-07-21		
	HORA:	12:00	06:20	06:20	06:20	08:20		
ENSAYO	UNIDAD	L.D.M.	RESULTADOS					
Metales Totales								
Aluminio	mg/Kg MS	2.0	6 614.7	6 336.0	6 462.8	6 249.0	6 266.3	6 650.3
Antimonio	mg/Kg MS	0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8
Arsénico	mg/Kg MS	0.8	658.8	700.7	469.3	645.9	637.0	666.6
Bario	mg/Kg MS	0.1	90.4	92.1	94.2	89.3	86.3	89.6
Berilio	mg/Kg MS	0.03	0.1	0.1	<0.03	0.1	0.1	0.1
Bismuto	mg/Kg MS	0.7	< 0.07	< 0.07	< 0.07	< 0.07	< 0.07	< 0.07
Cadmio	mg/Kg MS	0.1	14.3	14.9	6.3	14.2	13.9	14.5
Calcio	mg/Kg MS	1.0	26 492.2	14 160.7	24 636.4	27 042.9	14 129.2	26 183.7
Cerio	mg/Kg MS	2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
Cobalto	mg/Kg MS	0.2	4.5	5.7	4.5	4.4	5.3	4.6
Cobre	mg/Kg MS	0.3	556.0	606.8	551.0	572.2	615.5	612.9
Cromo	mg/Kg MS	0.4	4.9	7.3	4.5	4.7	5.9	5.1
Estaño	mg/Kg MS	0.7	<0.7	<0.7	<0.7	<0.7	<0.7	<0.7
Estroncio	mg/Kg MS	0.03	42.0	34.4	40.5	41.2	30.0	42.2

L.D.M.: Limite de detección del método

Los resultados contenidos en el presente documento sólo están relacionados con los ítems ensayados.

No se debe reproducir el informe de ensayo, excepto en su totalidad, sin la aprobación escrita de Analytical Laboratory E.I.R.L.

Los resultados de los ensayos, no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado

del sistema de calidad de la entidad que lo produce.

INFORME DE ENSAYO N°: IE-19-7236

IV. RESULTADOS

ITEM	1	2	3	4	5	6
CÓDIGO DE LABORATORIO:	M-19655	M-19656	M-19657	M-19658	M-19659	M-19660
CÓDIGO DEL CLIENTE:	EK-CS	EK-1-1-1	EK-1-1-2	EK-1-1-3	EK-1-2-1	EK-1-2-2
COORDENADAS:	E: 0360925					
UTM WGS 84:	N: 8817472					
PRODUCTO:	SUELOS					
INSTRUCTIVO DE MUESTREO:	NO APLICA					
FECHA:	2019-07-21	2019-07-21	2019-07-21	2019-07-21	2019-07-21	2019-07-21
HORA:	12:00	06:20	06:20	06:20	08:20	08:20

ENSAYO	UNIDAD	L.D.M.	RESULTADOS					
Metales Totales								
Fosforo	mg/Kg MS	6.0	1 299.3	1 365.9	1 201.2	1 241.8	1 201.1	1 302.8
Hierro	mg/Kg MS	3.0	42 973.9	45 294.3	40 546.3	42 890.9	43 966.5	44 224.1
Litio	mg/Kg MS	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Magnesio	mg/Kg MS	2.0	1 123.8	749.8	1 109.3	1 145.1	697.9	1 082.7
Manganeso	mg/Kg MS	0.1	1 867.8	1 852.9	1 520.1	2 050.7	1 885.6	1 979.2
Molibdeno	mg/Kg MS	0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
Niquel	mg/Kg MS	0.5	11.7	51.8	6.5	11.4	44.0	12.0
Plata	mg/Kg MS	0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Plomo	mg/Kg MS	1.0	834.0	899.4	431.8	782.9	807.0	795.8
Potasio	mg/Kg MS	30.0	1 074.8	833.6	986.1	930.0	850.0	1 004.0
Selenio	mg/Kg MS	2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
Sodio	mg/Kg MS	3.0	217.7	170.7	209.5	116.5	320.7	397.9
Talio	mg/Kg MS	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Titanio	mg/Kg MS	2.0	26.9	21.1	17.9	19.7	12.1	29.8
Uranio	mg/Kg MS	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Vanadio	mg/Kg MS	0.3	12.6	12.5	12.1	11.7	11.3	13.0
Zinc	mg/Kg MS	0.2	2 130.8	2 154.5	1 889.2	2 166.3	2 050.2	2 205.0

L.D.M.: Limite de detección del método

Los resultados contenidos en el presente documento sólo están relacionados con los ítems ensayados.

No se debe reproducir el informe de ensayo, excepto en su totalidad, sin la aprobación escrita de Analytical Laboratory E.I.R.L.

Los resultados de los ensayos, no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce.

INFORME DE ENSAYO N°: IE-19-7236

IV. RESULTADOS

ITEM	7
CÓDIGO DE LABORATORIO:	M-19661
CÓDIGO DEL CLIENTE:	EK-1-2-3
COORDENADAS:	E: 0360925
UTM WGS 84:	N: 8817472
PRODUCTO:	SUELOS
INSTRUCTIVO DE MUESTREO:	NO APLICA
FECHA:	2019-07-21
HORA:	08:20
INICIO DE MUESTREO	

ENSAYO	UNIDAD	L.D.M.	RESULTADOS
Metales Totales			
Aluminio	mg/Kg MS	2.0	6 797.2
Antimonio	mg/Kg MS	0.8	<0.8
Arsénico	mg/Kg MS	0.8	666.6
Bario	mg/Kg MS	0.1	91.5
Bismuto	mg/Kg MS	0.7	<0.07
Berilio	mg/Kg MS	0.03	0.1
Cadmio	mg/Kg MS	0.1	14.6
Calcio	mg/Kg MS	1.0	27 629.1
Cerio	mg/Kg MS	2.0	<2.0
Cobalto	mg/Kg MS	0.2	4.8
Cobre	mg/Kg MS	0.3	597.1
Cromo	mg/Kg MS	0.4	5.1
Estaño	mg/Kg MS	0.7	<0.7
Estroncio	mg/Kg MS	0.03	42.9
Fosforo	mg/Kg MS	6.0	1 281.0
Hierro	mg/Kg MS	3.0	45 217.8
Litio	mg/Kg MS	0.1	<0.1
Magnesio	mg/Kg MS	2.0	1 284.7

L.D.M.: Limite de detección del método

Los resultados contenidos en el presente documento sólo están relacionados con los ítems ensayados.

No se debe reproducir el informe de ensayo, excepto en su totalidad, sin la aprobación escrita de Analytical Laboratory E.I.R.L.

Los resultados de los ensayos, no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce.

INFORME DE ENSAYO N°: IE-19-7236
IV. RESULTADOS

ITEM	7
CÓDIGO DE LABORATORIO:	M-19661
CÓDIGO DEL CLIENTE:	EK-1-2-3
COORDENADAS:	E: 0360925
UTM WGS 84:	N: 8817472
PRODUCTO:	SUELOS
INSTRUCTIVO DE MUESTREO:	NO APLICA
FECHA:	2019-07-21
HORA:	08:20
INICIO DE MUESTREO	

ENSAYO	UNIDAD	L.D.M.	RESULTADOS
Metales Totales			
Manganeso	mg/Kg MS	0.1	2 122.5
Molibdeno	mg/Kg MS	0.4	<0.4
Niquel	mg/Kg MS	0.5	11.7
Plata	mg/Kg MS	0.2	<0.2
Plomo	mg/Kg MS	1.0	849.5
Potasio	mg/Kg MS	30.0	1074.2
Selenio	mg/Kg MS	2.0	<2.0
Sodio	mg/Kg MS	3.0	279.5
Talio	mg/Kg MS	0.1	<0.1
Uranio	mg/Kg MS	1	<1
Titanio	mg/Kg MS	2.0	19.7
Vanadio	mg/Kg MS	0.3	12.0
Zinc	mg/Kg MS	0.2	2 240.3

L.D.M.: Limite de detección del método

Los resultados contenidos en el presente documento sólo están relacionados con los ítems ensayados.

No se debe reproducir el informe de ensayo, excepto en su totalidad, sin la aprobación escrita de Analytical Laboratory E.I.R.L.

Los resultados de los ensayos, no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce.

"FIN DE DOCUMENTO"

INFORME DE ENSAYO N°: IE-19-7370

IV. RESULTADOS

ITEM	1	2	3	4	5	6		
CÓDIGO DE LABORATORIO:	M-20099	M-20100	M-20101	M-20102	M-20103	M-20104		
CÓDIGO DEL CLIENTE:	EK-2-1-1	EK-2-1-2	EK-2-1-3	EK-2-2-1	EK-2-2-2	EK-2-2-3		
COORDENADAS:	E: 0360925	E: 0360925	E: 0360925	E: 0360925	E: 0360925	E: 0360925		
UTM WGS 84:	N: 8817472	N: 8817472	N: 8817472	N: 8817472	N: 8817472	N: 8817472		
PRODUCTO:	SUELO							
INSTRUCTIVO DE MUESTREO:	NO APLICA							
MUESTREO	FECHA:	2019-11-09	2019-11-09	2019-11-09	2019-11-10	2019-11-10		
	HORA:	18:00	18:00	18:00	12:10	12:10		
ENSAYO	UNIDAD	L.D.M.	RESULTADOS					
Metales Totales								
Aluminio	mg/Kg MS	2.00	2 788.45	4 832.25	2 841.80	4 700.37	2 767.85	4 026.31
Antimonio	mg/Kg MS	0.80	<0.80	<0.80	<0.80	<0.80	<0.80	<0.80
Arsénico	mg/Kg MS	0.80	296.45	473.92	302.79	455.52	308.31	419.58
Bario	mg/Kg MS	0.10	31.63	53.00	33.61	54.72	32.16	46.82
Berilio	mg/Kg MS	0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Bismuto	mg/Kg MS	0.70	<0.70	<0.70	<0.70	<0.70	<0.70	<0.70
Boro	mg/Kg MS	0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
Cadmio	mg/Kg MS	0.10	8.19	13.32	8.43	12.76	8.45	11.93
Calcio	mg/Kg MS	1.00	7 984.99	17 695.75	13 590.85	10 958.55	12 430.99	17 102.95
Cerio	mg/Kg MS	2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00
Cobalto	mg/Kg MS	0.20	2.67	3.91	2.56	4.16	2.58	3.70
Cobre	mg/Kg MS	0.30	251.85	425.35	251.37	408.74	261.17	382.82
Cromo	mg/Kg MS	0.40	2.11	1.42	1.43	4.47	0.77	1.15
Estaño	mg/Kg MS	0.70	<0.70	<0.70	<0.70	<0.70	<0.70	<0.70
Estroncio	mg/Kg MS	0.03	15.69	29.54	22.36	23.30	20.19	25.93
Fosforo	mg/Kg MS	6.00	636.13	968.66	643.92	939.63	661.50	837.98
Hierro	mg/Kg MS	3.00	19 221.86	32 400.80	19 899.90	30 576.40	19 673.35	25 766.70
Litio	mg/Kg MS	0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Magnesio	mg/Kg MS	2.00	277.54	711.94	552.93	421.75	467.59	745.97

L.D.M.: Limite de detección del método, "<"= Menor que el L.D.M.

Los resultados contenidos en el presente documento sólo están relacionados con los ítems ensayados.

No se debe reproducir el informe de ensayo, excepto en su totalidad, sin la aprobación escrita de Analytical Laboratory E.I.R.L.

Los resultados de los ensayos, no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce.

INFORME DE ENSAYO N°: IE-19-7370

IV. RESULTADOS

ITEM	1	2	3	4	5	6
CÓDIGO DE LABORATORIO:	M-20099	M-20100	M-20101	M-20102	M-20103	M-20104
CÓDIGO DEL CLIENTE:	EK-2-1-1	EK-2-1-2	EK-2-1-3	EK-2-2-1	EK-2-2-2	EK-2-2-3
COORDENADAS:	E: 0360925					
UTM WGS 84:	N: 8817472					
PRODUCTO:	SUELO					
INSTRUCTIVO DE MUESTREO:	NO APLICA					
MUESTREO	FECHA:	2019-11-09	2019-11-09	2019-11-09	2019-11-10	2019-11-10
	HORA:	18:00	18:00	18:00	12:10	12:10

ENSAYO	UNIDAD	L.D.M.	RESULTADOS					
Metales Totales								
Manganeso	mg/Kg MS	0.10	871.58	1 849.31	1 014.13	1 266.36	1 127.93	1 491.14
Molibdeno	mg/Kg MS	0.40	<0.40	<0.40	<0.40	<0.40	<0.40	<0.40
Niquel	mg/Kg MS	0.50	15.53	7.75	4.99	26.04	5.41	7.00
Plata	mg/Kg MS	0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
Plomo	mg/Kg MS	1.00	369.30	601.10	389.91	588.58	382.66	554.62
Potasio	mg/Kg MS	30.00	324.83	621.65	372.96	582.30	328.34	547.89
Selenio	mg/Kg MS	2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00
Silice	mg/Kg MS	0.20	55.07	9.29	149.57	10.17	62.21	6.66
Silicio	mg/Kg MS	0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Sodio	mg/Kg MS	3.00	25.88	64.05	28.20	46.42	25.70	65.82
Talio	mg/Kg MS	0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Titanio	mg/Kg MS	2.00	14.25	4.31	14.72	4.30	15.80	2.52
Uranio	mg/Kg MS	1.00	<1.00	<1.00	<1.00	<1.00	<1.00	<1.00
Vanadio	mg/Kg MS	0.30	5.82	9.33	5.89	9.63	6.39	7.77
Zinc	mg/Kg MS	0.20	1 077.56	1 671.57	1 099.03	1 621.70	1 095.13	1 543.28

L.D.M.: Limite de detección del método, "<"= Menor que el L.D.M.

Los resultados contenidos en el presente documento sólo están relacionados con los ítems ensayados.

No se debe reproducir el informe de ensayo, excepto en su totalidad, sin la aprobación escrita de Analytical Laboratory E.I.R.L.

Los resultados de los ensayos, no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado

del sistema de calidad de la entidad que lo produce.

"FIN DE DOCUMENTO"

INFORME DE ENSAYO N°: IE-19-7569

IV. RESULTADOS

ITEM	1	2	3	4	5	6
CÓDIGO DE LABORATORIO:	M-20736	M-20737	M-20738	M-20739	M-20740	M-20741
CÓDIGO DEL CLIENTE:	EK-2-3-1	EK-2-3-2	EK-2-3-3	EK-1-3-1	EK-1-3-2	EK-1-3-3
COORDENADAS:	E: 360925					
UTM WGS 84:	N: 8817472					
PRODUCTO:	SUELO					
INSTRUCTIVO DE MUESTREO:	NO APLICA					
MUESTREO	FECHA:	2019-11-18	2019-11-18	2019-11-18	2019-11-18	2019-11-18
	HORA:	10:00 p.m	10:00 p.m	10:00 p.m	09:30 p.m	09:30 p.m

ENSAYO	UNIDAD	L.D.M.	RESULTADOS					
Metales Totales								
Aluminio	mg/Kg MS	2.00	5 134.51	3 978.15	5 076.67	4 789.14	7 331.69	7 506.61
Antimonio	mg/Kg MS	0.80	<0.80	<0.80	<0.80	<0.80	<0.80	<0.80
Arsénico	mg/Kg MS	0.80	442.00	363.76	470.82	413.99	656.64	641.27
Bario	mg/Kg MS	0.10	63.94	49.45	65.01	56.35	95.32	89.50
Berilio	mg/Kg MS	0.03	0.04	0.03	<0.03	0.04	<0.03	<0.03
Bismuto	mg/Kg MS	0.70	<0.70	<0.70	<0.70	<0.70	<0.70	<0.70
Boro	mg/Kg MS	0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
Cadmio	mg/Kg MS	0.10	12.14	10.24	13.23	11.53	18.55	18.03
Calcio	mg/Kg MS	1.00	9 173.32	12 716.09	19 233.81	8 726.85	25 374.04	25 488.38
Cerio	mg/Kg MS	2.00	7.03	4.55	6.44	6.12	9.71	10.03
Cobalto	mg/Kg MS	0.20	4.39	2.93	3.83	3.81	5.37	5.25
Cobre	mg/Kg MS	0.30	384.84	322.99	428.62	365.54	621.88	590.99
Cromo	mg/Kg MS	0.40	3.89	2.23	2.80	4.41	4.28	4.42
Estaño	mg/Kg MS	0.70	<0.70	<0.70	<0.70	<0.70	<0.70	<0.70
Estroncio	mg/Kg MS	0.03	24.89	22.78	33.45	23.78	45.02	44.16
Fosforo	mg/Kg MS	6.00	934.50	757.42	1 013.94	883.09	1 409.10	1 395.87
Hierro	mg/Kg MS	3.00	30 332.24	24 326.88	32 974.80	27 877.61	43 139.50	42 672.37
Litio	mg/Kg MS	0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10

L.D.M.: Limite de detección del método, "<"= Menor que el L.D.M.

Los resultados contenidos en el presente documento sólo están relacionados con los ítems ensayados.

No se debe reproducir el informe de ensayo, excepto en su totalidad, sin la aprobación escrita de Analytical Laboratory E.I.R.L.

Los resultados de los ensayos, no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce.

INFORME DE ENSAYO N°: IE-19-7569
IV. RESULTADOS

ITEM	1	2	3	4	5	6
CÓDIGO DE LABORATORIO:	M-20736	M-20737	M-20738	M-20739	M-20740	M-20741
CÓDIGO DEL CLIENTE:	EK-2-3-1	EK-2-3-2	EK-2-3-3	EK-1-3-1	EK-1-3-2	EK-1-3-3
COORDENADAS:	E: 360925					
UTM WGS 84:	N: 8817472					
PRODUCTO:	SUELO					
INSTRUCTIVO DE MUESTREO:	NO APLICA					
MUESTREO	FECHA:	2019-11-18	2019-11-18	2019-11-18	2019-11-18	2019-11-18
	HORA:	10:00 p.m	10:00 p.m	10:00 p.m	09:30 p.m	09:30 p.m

ENSAYO	UNIDAD	L.D.M.	RESULTADOS					
Metales Totales								
Magnesio	mg/Kg MS	2.00	534.36	491.93	831.88	411.44	1 008.37	1 235.04
Manganeso	mg/Kg MS	0.10	1 268.74	1 175.46	1 656.13	1 169.87	2 229.96	2 024.94
Molibdeno	mg/Kg MS	0.40	<0.40	<0.40	<0.40	<0.40	<0.40	<0.40
Niquel	mg/Kg MS	0.50	36.84	6.28	8.06	22.05	11.49	11.74
Plata	mg/Kg MS	0.20	<0.20	<0.20	0.24	<0.20	0.33	0.33
Plomo	mg/Kg MS	1.00	566.03	458.18	600.82	521.94	830.17	807.76
Potasio	mg/Kg MS	30.00	832.34	613.97	776.21	745.15	1 164.04	1 201.10
Selenio	mg/Kg MS	2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00
Silice	mg/Kg MS	0.20	198.53	22.00	129.41	220.10	398.64	174.58
Silicio	mg/Kg MS	0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Sodio	mg/Kg MS	3.00	144.82	50.36	119.09	62.89	136.19	149.60
Talio	mg/Kg MS	0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Titanio	mg/Kg MS	2.00	16.69	3.23	9.50	17.10	23.47	16.68
Uranio	mg/Kg MS	1.00	<1.00	<1.00	<1.00	<1.00	<1.00	<1.00
Vanadio	mg/Kg MS	0.30	10.28	7.92	10.54	9.54	15.08	15.14
Zinc	mg/Kg MS	0.20	1 507.48	1 334.49	1 643.49	1 431.18	2 230.50	2 152.43

L.D.M.: Limite de detección del método, "<"= Menor que el L.D.M.

Los resultados contenidos en el presente documento sólo están relacionados con los ítems ensayados.

No se debe reproducir el informe de ensayo, excepto en su totalidad, sin la aprobación escrita de Analytical Laboratory E.I.R.L.

Los resultados de los ensayos, no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado

del sistema de calidad de la entidad que lo produce.

"FIN DE DOCUMENTO"