



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TUXTLA GUTIÉRREZ



INGENIERÍA BIOQUÍMICA

Departamento de química y bioquímica

“COMPARACIÓN DE LA REMOCIÓN DE MERCURIO CON UNA BARRERA REACTIVA DE CARBÓN BASE BIOMASA RESPECTO A UNA DE FIERRO DESPUÉS DE UN TRATAMIENTO ELECTROCINÉTICO DE SUELO CONTAMINADO”

RODRIGO GUTIÉRREZ SANTIAGO

LUGAR DEL PROYECTO: CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA S.C. (CIDETEQU), SANFANDILA, PEDRO ESCOBEDO, QUERÉTARO.

ASESOR EXTERNO: DRA. ERIKA BUSTOS BUSTOS.

ASESOR INTERNO: DR. JUAN JOSÉ VILLALOBOS MALDONADO.

TUXTLA GUTIÉRREZ, CHIAPAS

ENERO - JUNIO DEL 2016

Índice

1. Introducción.	3
2. Justificación.	4
3. Objetivos.	5
3.1 General.	5
3.2 Específicos.	5
4. Caracterización del área en que participó.	6
4.1 Organigrama de CIDETEQ S.C.	6
5. Problemas a resolver, priorizándolos.	7
6. Alcances y limitaciones.	8
7. Fundamentos teóricos	9
7.1 Contaminación por metales pesados.	9
7.2 Tipos de tratamientos para remover metales pesados.	9
7.3 Tratamiento electrocinético.	10
7.4 Barrera Permeable Reactiva (BPR).	11
7.5 Hierro (Fe).	12
7.6 Carbón (C).	13
7.7 Acoplamiento tratamiento electrocinético - BPR.	14
7.8 El mercurio.	15
8. Procedimiento y descripción de las actividades realizadas	16
8.1 Curva de calibración.	17
8.2 Evaluación de la remoción de mercurio con la BPR-Fe°.	18
8.3 Evaluación de la remoción de mercurio con la BPR-Carbón base biomasa.	19
9. Resultados, planos, gráficas, prototipos y programas	20
9.1 Curva de calibración.	20

10. Conclusiones y recomendaciones	24
11. Anexos	25
11.1 Voltamperometría de Redisolución Anódica (VRA).	25
11.2 Límite de detección (L.D.) y Límite de Cuantificación (L.C.).	26
11.3 Caracterización fisicoquímica de las muestras.	26
11.4 Remoción de mercurio de la BPR mediante modificación de pH.	27
12. Bibliografía	30

1. Introducción.

La extracción de minerales en la industria de la minería no siempre se realiza bajo los métodos de control establecidos, lo cual puede ocasionar una grave contaminación del ambiente. El suelo es un recurso natural de gran importancia, el cual es una mezcla tanto de materia orgánica, materia inorgánica y organismos vivos; y es el suelo uno de los principales receptores de ésta contaminación [1].

Entre los metales más comúnmente aprovechados por la actividad minera destaca el mercurio (Hg), el cual se extrae para su aprovechamiento, además de ser empleado por la misma industria de la minería debido a la capacidad que tiene de poder formar amalgamas con otros metales, para posteriormente evaporar el mercurio y recuperar otros metales de interés. En la actualidad en nuestro país la extracción de mercurio está vedada debido a la contaminación y el riesgo que representa para la salud de los seres vivos, puede fácilmente incorporarse a plantas y organismos que se desarrollan en el suelo [2,3].

Si además el suelo es utilizado para el cultivo, tanto la población como los animales de pastoreo están en riesgo de incorporar el mercurio en su sistema, pues si bien aún no se sabe cuán importante es el papel que juegan las plantas en el ciclo biogeoquímico del mercurio hay estudios que demuestran que las plantas incorporan el mercurio presente en suelos a su sistema. Una vez que el mercurio se acumula en los humanos puede ocasionar diferentes daños a la salud, ya que el sistema nervioso central puede sufrir diversos daños por la presencia de mercurio [4].

El objetivo del presente proyecto es comparar la remoción de mercurio con una barrera reactiva de carbón base biomasa respecto a una de fierro después de un tratamiento electrocinético de suelo contaminado.

2. Justificación.

Uno de los principales problemas en la industria de la minería es la contaminación que esta actividad ocasiona, siendo uno de estos contaminantes el mercurio debido a que además de ser obtenido a través de actividades mineras también es usado en la misma industria por su capacidad de formar amalgamas y extraer así otros metales preciosos que se desean. La mala disposición de los residuos que contienen mercurio, provenientes de actividades mineras en zonas como San Joaquín, Querétaro han ocasionado afectaciones en los suelos de cultivo y que dicha contaminación se propague fuera de las zonas mineras lo que pone en peligro la salud de los seres humanos debido a la toxicidad que posee el mercurio [4].

Por lo mencionado anteriormente, se desarrollan desde hace algún tiempo en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ S.C.) proyectos destinados a la remediación de los suelos contaminados con mercurio, desarrollando técnicas que puedan remover dicho contaminante de los suelos que se han visto afectados reportando eficiencias de remoción mayores al 80% siendo una de esas técnicas el empleo de una Barrera Permeable Reactiva (BPR) [5], la cual remueve el mercurio presente en solución. Sin embargo, persiste la búsqueda continua de materiales que permitan que el proceso de remoción de éste contaminante sea más eficiente.

Es por eso que éste proyecto tiene la finalidad de evaluar la remoción de las aguas residuales provenientes de un tratamiento electrocinético de suelos contaminados y así, determinar cuál de los elementos utilizados como barrera reactiva es más eficiente en la remoción del contaminante.

3. Objetivos.

3.1 General.

Comparar la remoción de mercurio con una barrera reactiva de carbón base biomasa (BRP-Carbón base biomasa) respecto a una de hierro (BRP-Fe⁰) después de un tratamiento electrocinético de suelo contaminado.

3.2 Específicos.

- Proveer las mejores condiciones para remover el mercurio de aguas residuales provenientes del tratamiento electrocinético de suelos contaminados (pH, conductividad eléctrica, tamaño y tipo de electrodo).
- Evaluar la eficiencia de remoción de mercurio en aguas residuales provenientes del tratamiento electrocinético de suelos contaminados, con el uso de una BPR-Fe⁰ y con una BPR-Carbón base biomasa.

4. Caracterización del área en que participó.

A continuación se muestra el área en la cual se llevó a cabo la realización del proyecto con ayuda de un organigrama de la institución.

4.1 Organigrama de CIDETEQ S.C.



Figura 4.1. Organigrama de CIDETEQ S.C. extraído de su manual de organización (2015).

5. Problemas a resolver, priorizándolos.

Uno de los principales problemas de la remoción de mercurio radica en el hecho de que su presencia en los suelos contaminados llega a exceder el límite máximo permisible establecido por la Norma Oficial Mexicana “NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (23 partes por millón).

Es por ello que es necesario diseñar nuevas estrategias y buscar elementos o materiales que nos permitan separar al mercurio de los suelos que se encuentran afectados por el mercurio y que permitan así, poder darle una disposición final a dicho contaminante.

Con respecto a la BPR-Fe⁰, la cual es la que presentó un mejor desempeño en experimentos realizados anteriormente en CIDETEQ, la problemática radica en que su vida útil se ve afectada por el hecho de que su efectividad va disminuyendo debido a que ésta se satura con mercurio conforme pasa el tiempo y hasta el momento no se ha encontrado un elemento que presente una mejor opción como barrera permeable reactiva.

Sabiendo esto, se piensa comparar, a través de los experimentos y técnicas empleadas a lo largo de este proyecto, las eficiencias de remoción entre el carbón base biomasa y el fierro al emplearlos como barreras reactivas y así poder determinar cuál de ellos representa una mejor opción como agente removedor tomando en cuenta la cantidad de mercurio que puede remover cada uno y la cantidad de material utilizado para elaborar la barrera reactiva.

6. Alcances y limitaciones.

Los alcances que pretende tener este proyecto fueron, en primera instancia, contribuir con nuevos conocimientos al avance científico sobre técnicas electroquímicas empleadas en el tratamiento de contaminación por metales pesados (tratándose en éste caso del mercurio), proveer una técnica electroquímica accesible que permita remover el mercurio, donde se obtenga una alta eficiencia de remoción del contaminante con el empleo de un material (en pequeñas proporciones) que sirva como BPR.

A su vez este proyecto podría incursionar en los programas que realiza la Secretaria de Agricultura y Desarrollo Rural, para obtener financiamiento para el desarrollo y optimización de la técnica para su escalamiento y aplicación en zonas contaminadas con mercurio además de que el carbón base biomasa tiene como materia prima para su elaboración los desechos agroindustriales de penca de agave.

El principal limitante de este proyecto es el tiempo que se dispone para su realización, debido a que eso limita la posibilidad de llevar a cabo una variedad de pruebas y experimentos que podrían arrojar resultados que aportarían todavía más información al conocimiento científico, por otra parte, el proyecto no cuenta con financiamiento por parte de algún programa de gobierno y/o la industria, lo que no permite llevar a cabo pruebas y experimentos que tengan costos monetarios altos.

7. Fundamentos teóricos

7.1 Contaminación por metales pesados.

El suelo es alterado como resultado de las actividades mineras. Una de las anomalías biogeoquímicas que se generan al momento de la extracción, es el aumento de la cantidad de microelementos (como lo son los metales pesados) en el suelo convirtiéndolos a niveles de macroelementos los cuales afectan negativamente la calidad del suelo; estos afectan el número, diversidad y actividad de los organismos del suelo, inhibiendo la descomposición de la materia orgánica del además de que algunos metales pesados son tóxicos para los organismos vivos y son inhibidores de factores ecológicos afectando el crecimiento de las plantas.

Ha sido reportado que excesivas concentraciones de metales en el suelo podrían impactar la calidad de los alimentos, la seguridad de la producción de cultivos y la salud del medio ambiente, ya que estos se mueven a través de la cadena alimenticia vía consumo de plantas por animales y estos a su vez por humanos [6].

7.2 Tipos de tratamientos para remover metales pesados.

En la actualidad existe una gran variedad de tratamientos para la remoción de metales pesados presentes en suelos [Tabla 7.1], los cuales se basan en principios fisicoquímicos, térmicos y biológicos. Por lo tanto, se han utilizado estos tratamientos para la remoción de metales pesados como mercurio, plomo, arsénico, y cadmio [7, 8].

Con respecto a las técnicas presentadas en la Tabla 7.1, se han reportado remediaciones inadecuadas en suelos de baja permeabilidad y heterogéneos, es decir que presentan una mezcla de contaminantes.

Tabla 7.1 Técnicas de tratamiento de suelos con metales pesados.

Tratamiento	In – situ	Ex – situ
Aislamiento.		
Encapsulado con barreras impermeables.	*	
Barreras sub superficiales.	*	
Inmovilización.		
Solidificación/estabilización	*	*
Vitrificación.	*	*
Reducción de toxicidad.		
Tratamiento químico.	*	
Barreras permeables reactivas (BPR).	*	
Tratamiento biológico	*	
Separación física.		
Barreras impermeables		*
Bombeo y tratamiento		*
Extracción.		
Lavado de suelos.	*	*
Tratamiento térmico	*	*
Extracción pirometalúrgica (o de vapores).	*	*
Tratamiento electrocinético	*	*

7.3 Tratamiento electrocinético.

La remediación electroquímica, electrorremediación, o tratamiento electrocinético, ha sido reconocida como una alternativa prometedora para la remoción de metales pesados en suelos. El tratamiento electrocinético se basa en la generación de un campo eléctrico debido a la imposición de una corriente directa o un potencial mediante electrodos (Figura 7.1), los cuales se colocan directamente en el suelo. Se utiliza un electrolito para mejorar el transporte de los contaminantes, el cual es una sal inerte que favorece los procesos de

transporte de carga por el movimiento iónico en la matriz sólida. Esta técnica ha mostrado tener eficiencias mayores a un 80 % en compuestos orgánicos e inorgánicos en tiempos cortos (horas o días) de acuerdo al tipo, ubicación y extensión de suelo. También ha mostrado altas eficiencias en suelos de baja permeabilidad.

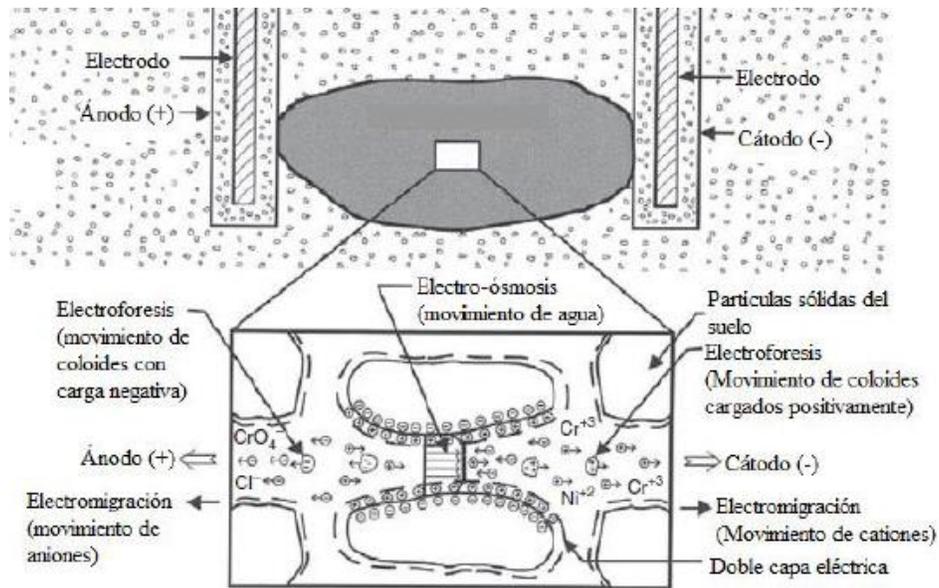


Figura 7.1 Esquema del tratamiento electrocinético [6].

El tratamiento electrocinético presenta la flexibilidad de ser aplicado tanto *in - situ* como *ex - situ*, puede ser aplicado tanto a suelos de baja permeabilidad, heterogéneos, como en suelos saturados o insaturados y puede ser integrado con otro tratamiento para incrementar las eficiencias. Algunas limitaciones del tratamiento es promover la solubilidad de los metales en suelo por lo que se adicionan sustancias removedoras, tanto complejantes como secuestradoras [9, 10].

Una vez que se remueven los contaminantes del suelo, éstos pasan a formar parte de una matriz líquida, la cual se almacena o se trata para reducir la contaminación del agua.

7.4 Barrera Permeable Reactiva (BPR).

Las BPR son un tipo de tratamiento semi-pasivo utilizando un medio que promueve reacciones químicas, bioquímicas o de adsorción, para transformar o inmovilizar contaminantes, ya sea mediante precipitación, adsorción o degradación de los

contaminantes. Estas barreras reactivas pueden contener catalizadores metálicos para degradar contaminantes orgánicos volátiles, quelantes para inmovilizar metales, nutrientes y oxígeno para que microorganismos mejoren la biorremediación, entre otros agentes. Las reacciones llevadas a cabo en estas barreras promueven la generación de productos inocuos. Las barreras de precipitación reaccionan con los contaminantes para generar productos insolubles. Las barreras de adsorción adsorben o acomplejan los contaminantes a la superficie de la barrera. Las reacciones que tienen lugar en las barreras son función de variables tales como concentración del contaminante, pH, potencial redox, y reacciones cinéticas. Han sido reportadas eficiencias de hasta un 97 % [11].

7.5 Hierro (Fe).

La adsorción de los metales en hierro en condiciones ligeramente ácidas, donde los hidróxidos de hierro están presentes y pueden acomplejarse con los iones metálicos de los metales pesados. El proceso que se lleva a cabo se origina cuando un catión metálico interactúa con los electrones libres del oxígeno presente en los hidróxidos de hierro.

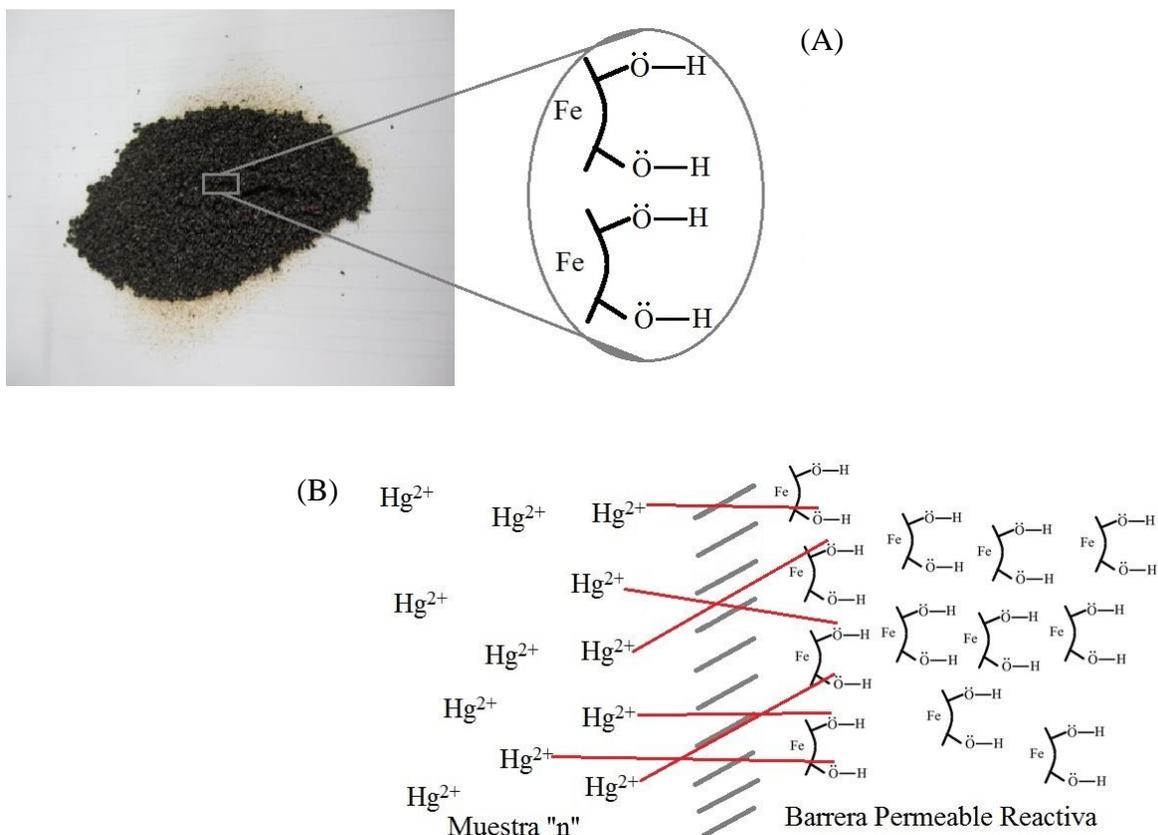


Figura 7.5.1 Donde (A) Grupos funcionales presentes en el hierro, (B) Representación de la interacción Fe – Hg.

7.6 Carbón (C).

Este material es muy eficiente y empleado como agente removedor de muchas sustancias y contaminantes, debido a su alta porosidad aumenta la superficie de contacto con el material que se desea remover por técnicas de adsorción.

Tiene la propiedad de atraer y atrapar de manera preferencial ciertas moléculas del fluido que rodea al carbón.

La adsorción de los metales a este tipo de estructuras de carbón se atribuye principalmente a las reacciones que se llevan a cabo en su interior.

Siendo la primera etapa de intercambio iónico una protonación, siendo la siguiente etapa, la adsorción del catión metálico en la superficie del carbón protonado [11].

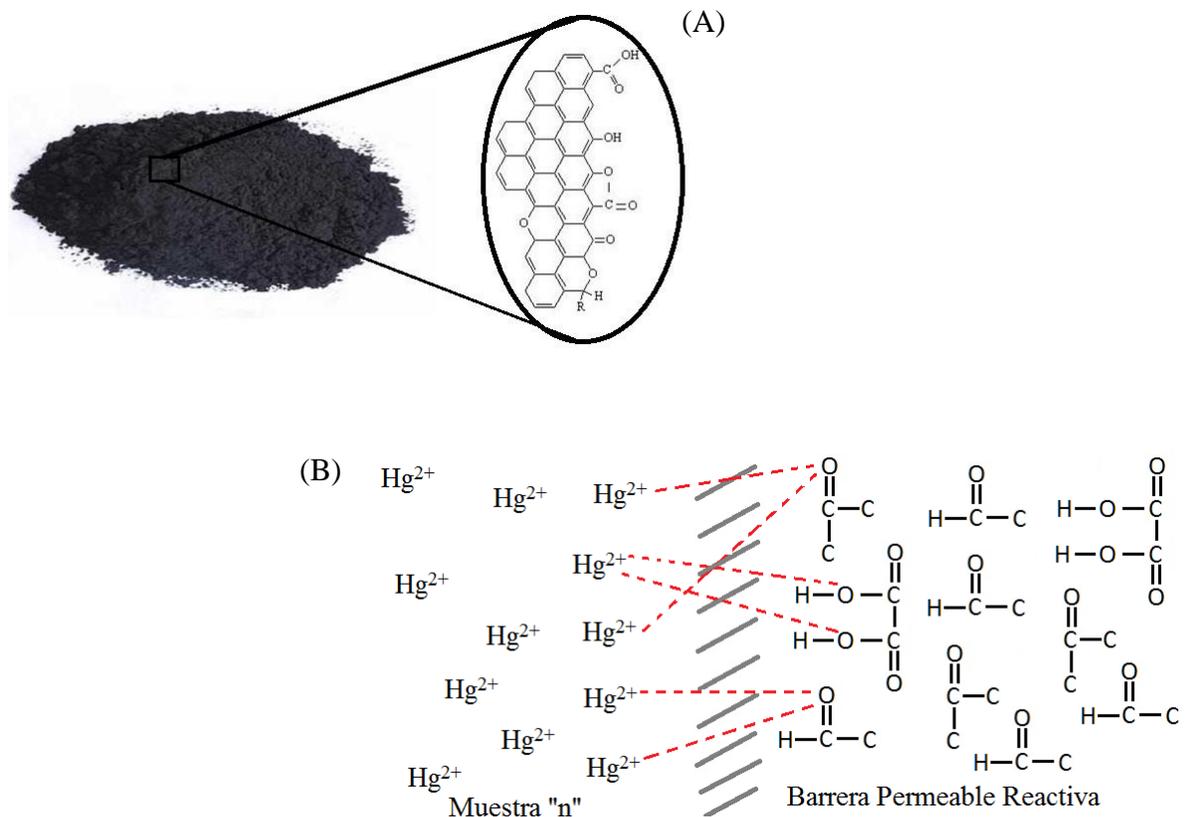


Figura 7.6.1 Donde (A) Grupos funcionales presentes en el carbón, (B) Representación de la interacción C – Hg.

La habilidad de complejación es muy amplia debido al oxígeno contenido en los grupos funcionales como: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ y $-\text{C}=\text{O}$ [13].

7.7 Acoplamiento tratamiento electrocinético - BPR.

Se han llevado a cabo experimentos donde se han podido acoplar fácilmente el tratamiento electrocinético de suelos y el uso de BPR para el tratamiento del agua residual contaminada con mercurio.

De la sección correspondiente a la aplicación del tratamiento electrocinético a suelos contaminados, en dichos experimentos se pudo observar que después de comparar dos reactores para el tratamiento electrocinético, se seleccionó el sistema rectangular sin flujo. Este reactor posee un arreglo más sencillo de operar, un menor costo asociado a la energía y una menor cantidad de EDTA utilizada.

El mercurio forma predominantemente un complejo muy estable con el EDTA, $[\text{Hg-EDTA}]^{2-}$, el cual migra hacia el ánodo de donde se extrajo la solución rica en mercurio. La cantidad de mercurio extraída en el cátodo fue despreciable. En este reactor rectangular se logró una remoción del 76 % de mercurio en un tiempo de 72 horas.

El mercurio que quedó en el suelo después del tratamiento electrocinético, se distribuye en el suelo teniendo una concentración mayor cerca del ánodo debido a que el complejo $[\text{Hg-EDTA}]^{2-}$ se traslada hacia el ánodo, donde se recuperó.

Finalmente, la solución obtenida del tratamiento electrocinético se trató en un reactor de flujo horizontal utilizando una PRB de Fe^0 , donde se recuperó el 84.5 % de Hg^{2+} extraído del suelo, lo cual indica que se puede constituir un sistema continuo de tratamiento electrocinético de suelo contaminado con Hg^{2+} , para finalmente extraer el Hg^{2+} del suelo a una solución que será tratada con un PRB de Fe^0 [5].

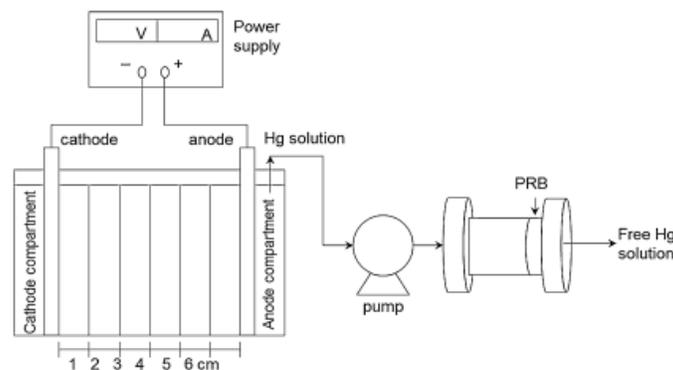


Figura 7.7.1 Acoplamiento de Tratamiento Electrocinético – BPR tomado de [5].

7.8 El mercurio.

El mercurio es un metal de transición del grupo B, con la particularidad de que es el único metal líquido a temperatura ambiente. La principal fuente de mercurio es el cinabrio o sulfuro de mercurio (HgS), un compuesto estable e insoluble, usualmente recuperado como subproducto del procesamiento de minerales. El mercurio en esta forma, se encuentra en la corteza terrestre a concentraciones promedio de 0.5 ppm. El mercurio es un elemento tóxico que afecta el sistema nervioso central, y en su forma gaseosa (Hg^0), es absorbido por los tejidos pulmonares [2, 15–18].

Una de las características más importantes del mercurio radica en su capacidad para disolver muchos otros metales, entre ellos la plata, para formar soluciones llamadas amalgamas, usados por muchos años por dentistas y actualmente descontinuados por sus efectos tóxicos [3, 17, 18, 20]. El mercurio elemental (Hg^0) se usa principalmente para la producción de gas cloro y sosa caustica, y forma parte de algunos tipos de baterías alcalinas, lámparas fluorescentes, contactos eléctricos, e instrumentos como manómetros y termómetros, entre otros. Las sales de mercurio se usaban en cremas y ungüentos antisépticos y para aclarar la piel [20–22]. Entre las actividades que generan la mayor contaminación por mercurio, se encuentra la combustión de carbón y las plantas cloro-álcali, otras fuentes importantes son la minería y la metalurgia, así como la quema de residuos sólidos municipales, que pueden contener instrumentos como manómetros, termómetros, baterías alcalinas y lámparas fluorescentes. El mercurio liberado al aire tiende a depositarse y adherirse a la materia orgánica del suelo [1,23].

El mercurio presente en el medio ambiente puede existir en forma elemental (Hg^0), reducida como mercúrica (Hg^{2+}) o mercuriosa (Hg^+), y alquilada como metilmercurio (CH_3Hg^+) o etilmercurio ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$). Las formas mercúrica y mercuriosa son estables bajo condiciones oxidantes. En condiciones reductoras, el Hg orgánico o inorgánico puede reducirse a su forma elemental y ser convertido a formas alquiladas por procesos bióticos o abióticos: estas son las formas más tóxicas del mercurio, además de ser solubles y volátiles. El Hg^{2+} forma fuertes complejos solubles con una variedad de ligandos orgánicos e inorgánicos en sistemas acuosos oxidados. La adsorción de mercurio en suelos, sedimentos y materiales húmicos es un proceso que ocurre de manera natural, puesto que sus componentes pueden fácilmente acomplejarse con el mercurio [1].

8. Procedimiento y descripción de las actividades realizadas

La metodología general que se llevó a cabo durante la realización de este proyecto fue la siguiente:

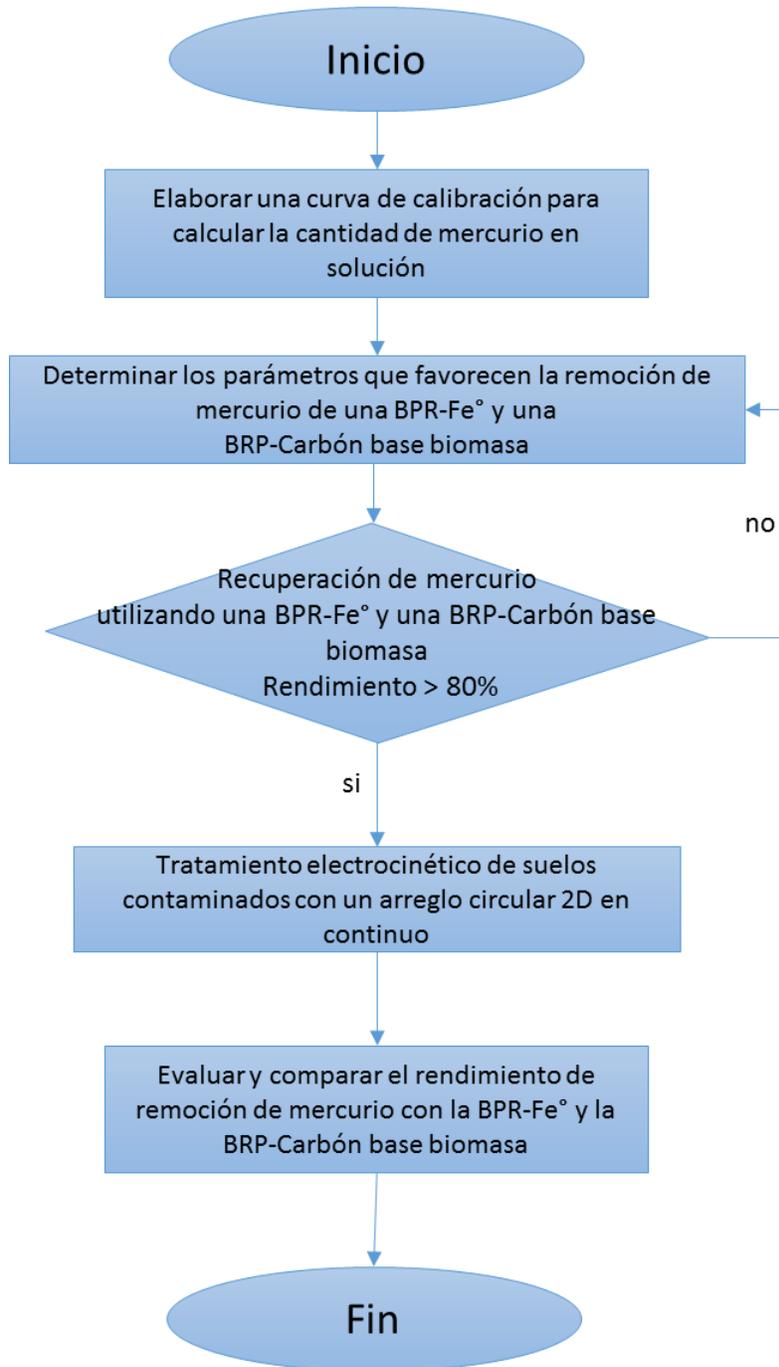


Figura 8.1: Metodología general del proyecto.

8.1 Curva de calibración.

Ésta actividad tuvo como objetivo la elaboración de una curva de calibración que permitiera en primera instancia la detección de mercurio (Hg^{2+}), la cual permitió calcular la concentración de mercurio en los experimentos posteriores, además de poder calcular los límites de detección y cuantificación de ésta técnica analítica.

- Se tomaron 10 mL de EDTA 0.1 M y se depositaron en la celda electroquímica.
- Se sometió la solución a agitación magnética durante 10 min. a 800 rpm.
- Lavar los tres electrodos (electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo) con agua destilada.
- Se pulió el electrodo de trabajo utilizando alúmina 1.0 μm , alúmina 0.3 μm y alúmina 0.05 μm (en ese orden).
- Pasados los 10 min de agitación, se colocaron los electrodos en la celda electroquímica.
- Se llevó a cabo una Voltamperometría de Redisolución Anódica (VRA) [Anexo 11.1]. Los parámetros utilizados fueron: Potencial de depósito= -600 mV, Potencial inicial= -500 mV, Potencial final= 600 mV, Tiempo de depósito= 300 seg y un Tiempo de reposo de 40 seg.
- Se hizo otra determinación usando el mismo procedimiento usado con la muestra de EDTA pero adicionando 5 μL de HgCl_2 antes de los 10 min. de agitación magnética a 800 rpm.
- Se realizaron determinaciones posteriores siguiendo el mismo procedimiento adicionando 5 μL de HgCl_2 cada vez, hasta tener al menos 6 determinaciones con 6 volúmenes diferentes de HgCl_2 sin contar el electrolito soporte (determinación que contiene únicamente EDTA).
- Los resultados obtenidos por la técnica VRA fueron exportados a formato de Excel para la elaboración del voltamperograma.
- Para poder realizar el gráfico de regresión lineal (curva de calibración) fue necesario pasar de “volumen de Hg^{2+} ” a $[\text{Hg}^{2+}]$.

- A partir del voltamperograma se calculó la intensidad de corriente de cada señal registrada por cada una de las muestras.
- Se realizó un gráfico donde se relacionaban en el eje de las abscisas la intensidad de corriente y en el eje de las ordenadas la concentración de mercurio de las muestras y se ajustó el gráfico para arrojar la ecuación de la recta $y = m x + b$.
- Se determinaron tanto el límite de detección (L.D.) como el de cuantificación (L.C.) con sus respectivas fórmulas [Anexo 11.2].

8.2 Evaluación de la remoción de mercurio con la BPR-Fe⁰.

- Se preparó una BPR-Fe⁰ de 18 gramos.
- Se montó el reactor de flujo horizontal con la BPR-Fe⁰ conectado a una bomba peristáltica con una solución EDTA-HgCl₂ a 23 ppm. de uno de los extremos y del otro lado se colocó un vaso de precipitados que sirvió como receptor de la solución después de pasar por la BPR.
- Se hizo pasar la solución de EDTA-HgCl₂ por el reactor de flujo horizontal y se tomaron muestras de 20 mL de la solución después de pasar por la BPR a diferentes tiempos (5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos), para realizar una VRA a éstas muestras por duplicado.
- Se preparó otra BPR-Fe⁰ de 18 gramos y se montó el reactor de flujo horizontal con la BPR-Fe⁰ conectado a la bomba peristáltica como se reportó anteriormente.
- Se colocó la muestra del agua residual del tratamiento electrocinético de Jales mineros que se hará pasar por la BPR y del otro lado se colocó un vaso de precipitados que sirvió como receptor de la solución después de pasar por la BPR.
- Se tomaron muestras de 20 mL de la solución después de pasar por la BPR a diferentes tiempos (5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos), para realizar una VRA a éstas muestras por duplicado.
- Se calcularon los porcentajes de remoción del contaminante en los diferentes tiempos, tomando como concentración inicial de mercurio la concentración que se obtuvo en la muestra de los 5 minutos y se construyó un gráfico donde se mostraron dichos resultados.

8.3 Evaluación de la remoción de mercurio con la BPR-Carbón base biomasa.

- Se preparó una BPR-Carbón base biomasa de 0.8 gramos, material procedente de un desecho agroindustrial de penca de agave proporcionado por la Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Se montó el reactor de flujo horizontal con la BPR-Carbón base biomasa conectado a una bomba peristáltica con una solución EDTA-HgCl₂ a 23 ppm. de uno de los extremos y del otro lado se colocó un vaso de precipitados que sirvió como receptor de la solución después de pasar por la BPR.
- Se hizo pasar la solución de EDTA-HgCl₂ por el reactor de flujo horizontal y se tomaron muestras de 20 mL de la solución después de pasar por la BPR a diferentes tiempos (5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos), para realizar una VRA a éstas muestras por duplicado.
- Se preparó otra BPR-Carbón base biomasa de 0.8 gramos y se montó el reactor de flujo horizontal con la BPR conectado a la bomba peristáltica como se reportó anteriormente.
- Se colocó la muestra del agua residual del tratamiento electrocinético de Jales mineros que se hará pasar por la BPR y del otro lado se colocó un vaso de precipitados que sirvió como receptor de la solución después de pasar por la BPR.
- Se tomaron muestras de 20 mL de la solución después de pasar por la BPR a diferentes tiempos (5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos), para realizar una VRA a éstas muestras por duplicado.
- Se calcularon los porcentajes de remoción del contaminante en los diferentes tiempos, tomando como concentración inicial de mercurio la concentración que se obtuvo en la muestra de los 5 minutos y se construyó un gráfico donde se mostraron dichos resultados.

9. Resultados, planos, gráficas, prototipos y programas

9.1 Curva de calibración.

A continuación en la Figura 9.1 se muestra el voltamperograma que se construyó de acuerdo a la experimentación del punto 8.1 de éste reporte. Se puede observar que existe una relación directamente proporcional entre la cantidad de mercurio presente en solución con respecto a la intensidad de corriente a un potencial de 0.26 mV vs Ag | AgCl.

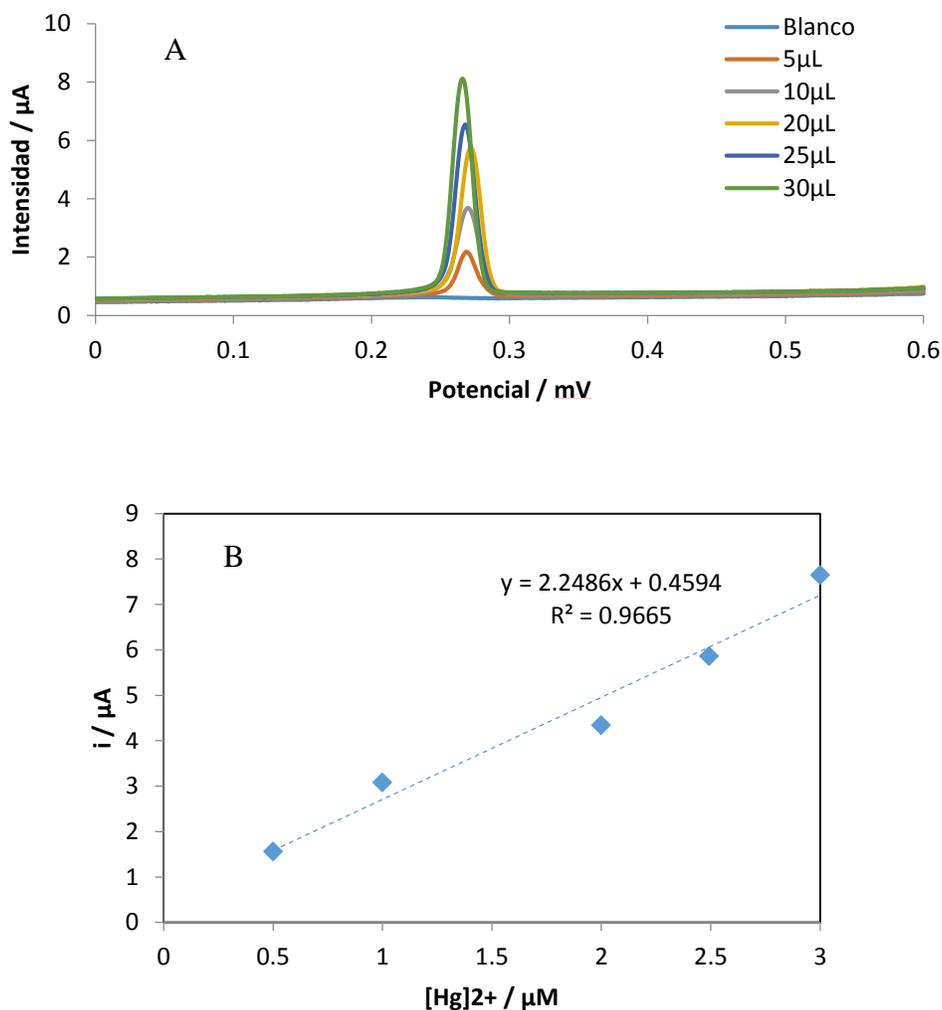


Figura 9.1 Voltamperograma de la curva de calibración (A) y curva de calibración (B).

Con los datos del voltamperograma se elaboró la curva de calibración de acuerdo a la metodología ya presentada obteniendo una $R^2 = 0.9665$ y una desviación estándar de 0.0731, lo que nos muestra que hay un alto grado de fiabilidad de los resultados obteniendo además un L.D.= 9.762×10^{-8} Molar y un L.C.= 3.254×10^{-7} Molar.

8.2 Evaluación de la remoción de mercurio con la BPR-Fe⁰ y la BPR-Carbón base biomasa.

A continuación se muestran los gráficos de porcentaje de remoción del mercurio tanto con la BPR-Fe⁰ y con la BPR-Carbón base biomasa. Se puede apreciar en los gráficos, que tanto en la remoción de mercurio de la solución sintética como en la muestra de Jales mineros, la que tuvo un mejor desempeño fue la BPR-Carbón base biomasa, motivo por el cual se evaluó además una muestra de suelo de cultivo siguiendo la metodología del punto 8.3 descrito en la metodología (Figura 9.2).

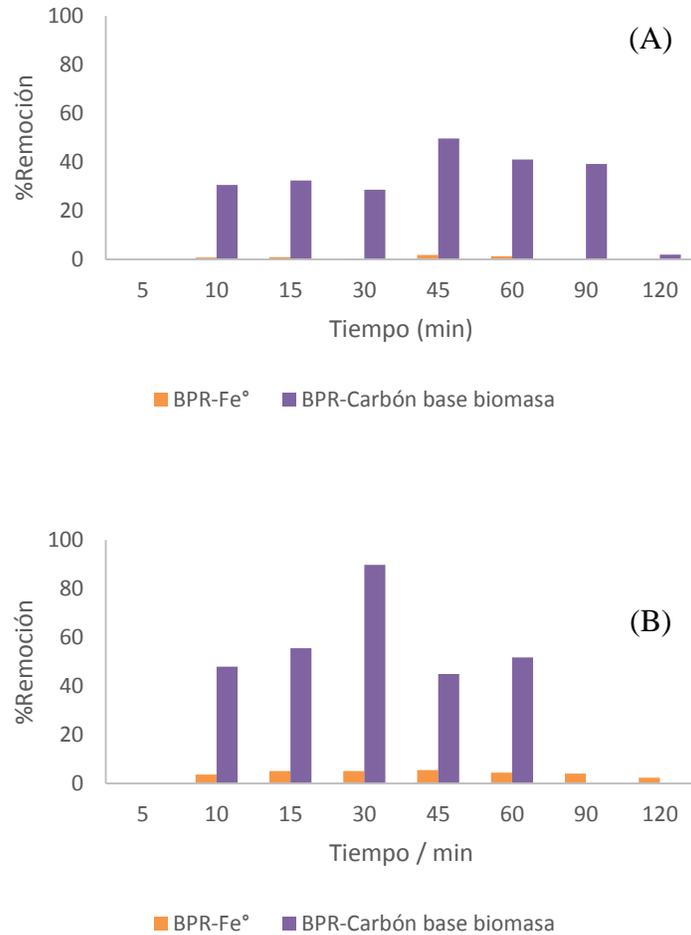


Figura 9.2 Remoción de mercurio, donde (A) Remoción de mercurio de la solución sintética y (B) Remoción de mercurio de la muestra de Jales mineros.

Se puede ver claramente que la remoción de mercurio tuvo un mejor desempeño en la muestra de Jales mineros a los 30 minutos con una remoción de más del 90% seguida de la remoción en Suelo de cultivo y por último de la muestra sintética con mercurio a 23 ppm. Esto se debe en primera instancia a las características que presentaban las muestras de Jales mineros y Suelo de cultivo [Anexo11.3] motivo por el tiempo y la máxima cantidad de mercurio que se pudo remover de dichas muestras fue diferente, además de que la materia orgánica facilitó el transporte del contaminante al paso por la BPR por lo cual tuvieron una mejor eficiencia en comparación con la muestra sintética.

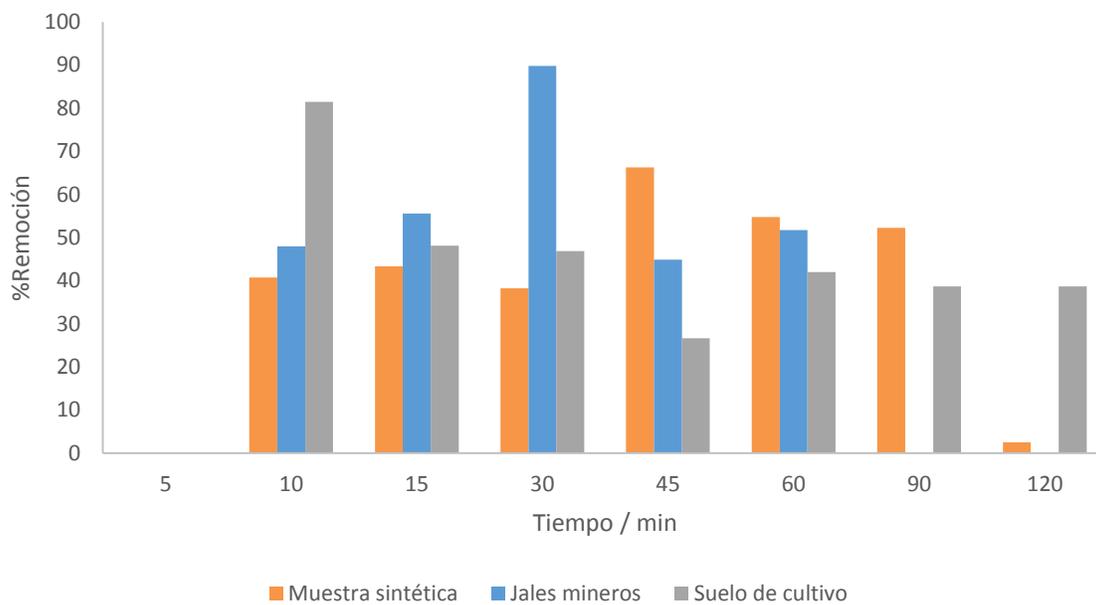


Figura 9.3 Remoción de mercurio de diferentes muestras con una BPR-Carbón base biomasa.

Además, se intentó remover el contaminante de la BRP para ver si era posible removerlo y con ello incrementar la vida útil de la misma, experimentación de la que se habla más a detalle en el Anexo 11.4.

10. Conclusiones y recomendaciones

Con la ayuda de la curva de calibración se pudo calcular la concentración de mercurio que se encontraba presente en las muestras de agua residual que utilizaron a lo largo de las otras pruebas experimentales. Se recomienda, si se pretende reproducir la experimentación de la elaboración de la curva de calibración, tomar una mayor cantidad de puntos en las adiciones de Hg para poder obtener así una R^2 que confiera un mayor grado de fiabilidad de los resultados.

Como ya se mostró en el apartado de resultados de éste reporte, la BPR que presentó una mayor eficiencia de remoción de mercurio fue la que se encontraba constituida de Carbón base biomasa, a lo cual se le atribuye la misma naturaleza del material (material sumamente poroso) y al tipo de interacción que tiene con el mercurio utilizado obteniendo una eficiencia mucho mejor de remoción del contaminante en un intervalo de tiempo pequeño (alrededor de 30 minutos).

Con lo anterior se puede concluir que los objetivos que se plantearon para el proyecto se cumplieron exitosamente, así mismo se esperaba que fuese la BPR-Carbón base biomasa fue más eficiente respecto a la BPR-Fe^o, lo cual fue respaldado por los resultados obtenidos.

11.Anexos

11.1 Voltamperometría de Redisolución Anódica (VRA).

Los métodos de redisolución comprenden una variedad de procedimientos electroquímicos que tienen en común una etapa inicial característica. En todos estos procedimientos, el analito se deposita primero sobre un electrodo, normalmente a partir de una disolución agitada, esta etapa equivale a una pre-concentración electroquímica; es decir, la concentración del analito en la superficie del electrodo es mucho mayor que en el seno de la disolución. Después de un tiempo, exactamente medido, se interrumpe la electrólisis, se detiene la agitación y se determina el analito depositado mediante alguno de los procedimientos voltamperométricos. Durante esta segunda etapa del análisis, el analito se re-disuelve o libera del electrodo; de ahí el nombre de estos métodos. En la redisolución anódica, el electrodo se comporta como un cátodo durante la etapa de la deposición y como un ánodo durante la etapa de la redisolución, siendo oxidado el analito de nuevo a su forma original.

Posterior a todas estas condiciones sigue el paso de la redisolución mediante un barrido de potencial mediante el cual se realiza la determinación de las especies que se encuentran en el electrodo. Esta sección se puede considerar completamente aparte del depósito pues hay toda una serie de técnicas electroquímicas para realizarlo, y su detección depende, en general, del equipo del que se dispone y de la sensibilidad que se quiere alcanzar [36].

11.2 Límite de detección (L.D.) y Límite de Cuantificación (L.C.).

El límite de detección (L.D.) de acuerdo con la IUPAC se define como la cantidad más baja de especie de interés que una técnica analítica puede detectar, sin que la señal analítica se relacione con la concentración real del mismo. El límite de cuantificación (L.C.), se refiere a la concentración más baja que pueda ser medida cuantitativamente por una técnica analítica; en este caso la cantidad que se detecta debe ser una señal que se relacione con la concentración del analito.

Ambos límites se calculan como:

$$L.D. = \frac{3\sigma}{m} \text{ y } L.C. = \frac{10\sigma}{m}$$

Donde σ es la desviación estándar del ruido y, m es la pendiente obtenida de la curva de calibración correspondiente a ese analito.

11.3 Caracterización fisicoquímica de las muestras.

A continuación se muestran las propiedades de las muestras utilizadas en éste proyecto, dichas muestras fueron caracterizadas en el laboratorio de edafología en el centro de geociencias de la UNAM, Juriquilla.

Suelo de cultivo
pH = 8.45
C.E. (mS/cm) = 2465.00
C.I.C. (meq/100g) = 118.17
M.O. (%) = 6.99

Jales mineros
pH = 8.21
C.E. (mS/cm) = 4320.00
C.I.C. (meq/100g) = 128.68
M.O. (%) = 3.21

Donde C.E. = Conductividad eléctrica, C.I.C. = Capacidad de intercambio catiónico y M.O. = Materia orgánica.

11.4 Remoción de mercurio de la BPR mediante modificación de pH.

- Se prepararon soluciones de EDTA a diferentes pH (adicionando HCl y NaOH respectivamente cuando fue necesario), de pH 1, pH 3, pH5, pH7, pH9, pH 11 y pH 13.
- Se añadieron 2.8 gramos de BPR del experimento con muestra sintética, a cada solución de pH más un blanco que se prepara conteniendo solo EDTA.
- Se sometieron a agitación magnética todas las muestras a 350 rpm. durante 18 horas.
- Se filtraron todas las muestras pasadas las 18 horas de agitación utilizando un embudo y papel filtro.
- Se les realizó a todas las muestras una VRA por duplicado siguiendo la metodología ya mencionada en este reporte.
- Se construyó un voltamperograma donde se concentraron todos los datos para encontrar así el pH óptimo para remoción de Hg, relacionando la concentración de Hg (en μM) con respecto al pH.
- Se convierte la concentración de Hg a ppm y se crea un gráfico donde se relación el porcentaje de remoción de Hg en cada solución de pH tomando como concentración inicial 23 ppm.

Los resultados obtenidos de ésta experimentación fueron los siguientes:

Como se puede observar en la figura 11.4.1, fue posible remover más del 90% del mercurio que quedó contenida en la BPR mediante la modificación de pH. Se pudo observar que los mejores rendimientos de remoción fueron aquellos donde el pH era ácido, siendo el mejor de todos, el de la solución a pH 3 y que las soluciones de pH básicos tuvieron un peor desempeño en la remoción del contaminante.

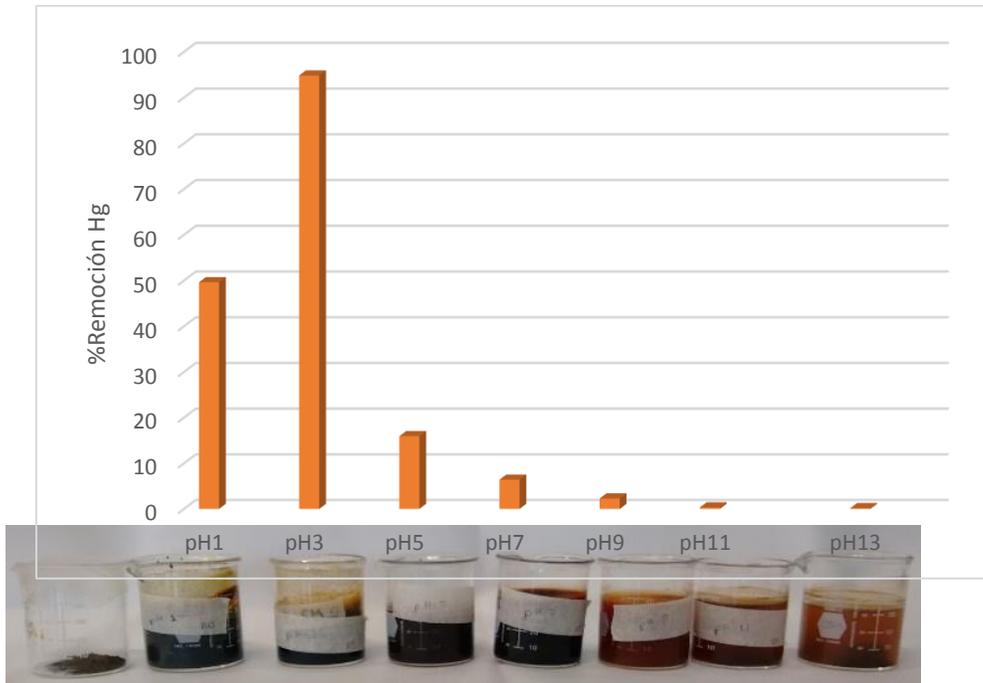


Figura 11.4.1 Remoción de mercurio de la BPR mediante modificación de pH.

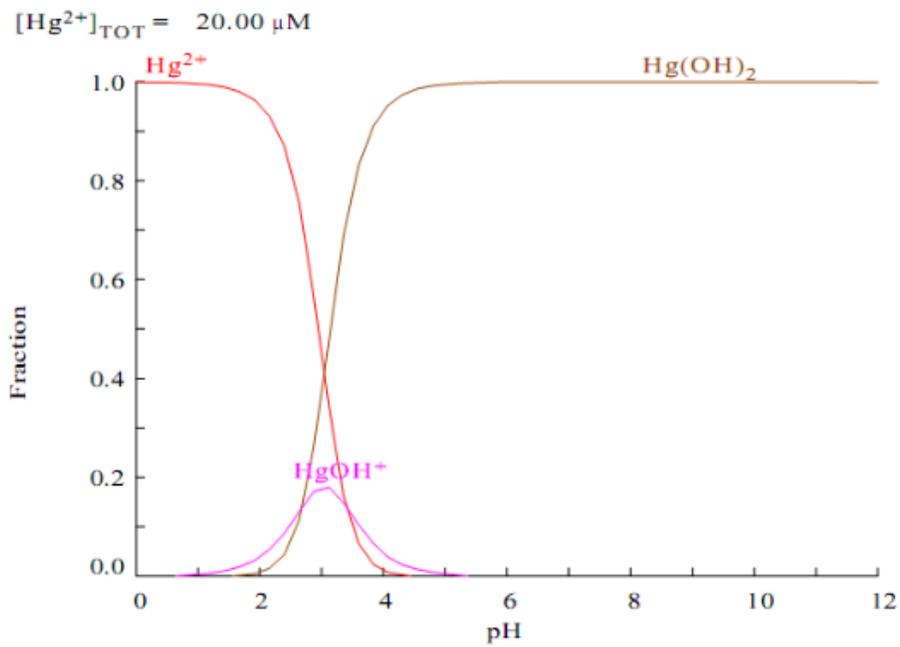


Figura 11.4.2. Diagrama de predominio de especies del Hg.

Dichos resultados concuerdan con el diagrama de predominio de especies del mercurio, donde se muestra que a pH 3 existen 2 especies con valencia 2+ (Hg^{2+} , HgOH^+) las cuales, son las que se pueden detectar con la técnica VRA y la metodología usada a lo largo de éste proyecto.

Se espera que ésta prueba realizada sea de utilidad para futuros experimentos donde se espera verificar si se puede extender la vida útil de la BPR ya que por cuestiones de tiempo no fue posible determinarlo en éste proyecto, además de ser información importante si se pretende hacer un depósito electroquímico del mercurio presente en la BPR.

12. Bibliografía

- [1] T. Volke Sepúlveda, J.A. Velasco Trejo, D.A. de la Rosa Pérez, Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación, 2005.
- [2] M. a. Walvoord, B.J. Andraski, D.P. Krabbenhoft, R.G. Striegl, Transport of elemental mercury in the unsaturated zone from a waste disposal site in an arid region, *Appl. Geochemistry*. 23 (2008) 572–583. doi:10.1016/j.apgeochem.2007.12.014.
- [3] R. Ebinghaus, R. Turner, L. de Lacerda, O. Vasiliev, W. Salomons, *Mercury Contaminated Sites: Characterization, Risk Assessment and Remediation*, Springer, 1999.
- [4] F.M.M. Morel, A.M.L. Kraepiel, M. Amyot, The chemical cycle and bioaccumulation of mercury, *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 29 (1998) 543–566. doi:10.1146/annurev.ecolsys.29.1.543.
- [5] I. Robles, et al. (2015). Electrokinetic Treatment Of Mercury-Polluted Soil Facilitated By Ethylenediaminetetraacetic Acid Coupled With A Reactor With A Permeable Reactive Barrier Of Iron To Recover Mercury (II) From Water. *Elsevier*, 181, 68-72.
- [6] Gulson B.L., Mizon K.J., Korsch M.J. & Howarth D. 1996. Non-orebody sources are significant contributors to blood lead of some children with low to moderate lead exposure in a mayor mining community. *The science of the total environment*. 181: 223-230
- [7] I. Robles, J. Lakatos, P. Scharek, Z. Planck, G. Hernández, S. Solís, et al., Characterization and Remediation of Soils and Sediments Polluted with Mercury : Occurrence , Transformations , Environmental Considerations and San Joaquin ’ s Sierra Gorda Case, in: M.C. Soriano Hernandez (Ed.), *Environ. Risk Assess. Soil Contam.*, 2014. doi:10.5772/57284.
- [8] C.R. Evanko, D.A. Dzombak, *Remediation of Metals-Contaminated*, Pittsburgh, 1997.

- [9] A. Giannis, E. Gidakos, Washing enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium from real contaminated soil, *J. Hazard. Mater.* 123 (2005) 165–75.
- [10] T. Serrano, I. Robles, E. Bustos, *Electrorremediación de suelo contaminado con mercurio (II) facilitado por EDTA*, Querétaro, 2013.
- [11] C. Ruíz, J.M. Anaya, V. Ramírez, G.I. Alba, M.G. García, a. Carrillo-Chávez, et al., Soil arsenic removal by a permeable reactive barrier of iron coupled to an electrochemical process, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 548–560.
- [12] C. Eliwe, N. Okolue, C. Nwambu, C. Nwoko, Adsorption thermodynamics and kinetics of mercury (II), cadmium (II) and Lead (II) on lignite, *Chem. Eng. Technol.* 22 (1999) 45–49.
- [13] A. Demirbas, Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 220–9. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.024.
- [14] T.F. Frescholtz, M.S. Gustin, Soil and foliar mercury emission as a function of soil concentration, *Water. Air. Soil Pollut.* 155 (2004) 223–237. doi:10.1023/B:WATE.0000026530.85954.3f.
- [15] R.P. Mason, J.R. Reinfelder, F.M.M. Morel, Bioaccumulation of mercury and methylmercury, in: *Water. Air. Soil Pollut.*, 1995: pp. 915–921. doi:10.1007/BF01189744.
- [16] R.D. Vidic, E. V. Borguet, K.J. Johnson, Combined theoretical and experimental investigation of mechanisms and kinetics of vapor-phase mercury uptake by carbonaceous surfaces, 2000. doi:FG26-98FT40119.
- [17] N.E. Selin, Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review, *Annu. Rev. Environ. Resour.* (2009). doi:10.1146/annurev.environ.051308.084314.

- [18] J. Hinton, M. Veiga, Mercury Contaminated Sites: A Review of Remedial Solutions, (2001).
- [19] D. Grdenic, The structural chemistry of mercury, Q. Rev. Chem. Soc. (1965). doi:10.1039/QR9651900303.
- [20] A.L. Villarejo Doadrio, Ecotoxicología y acción toxicologica del mercurio, 2000.
- [21] G.J. Zagury, C.-M. Neculita, C. Bastien, L. Deschênes, Mercury fractionation, bioavailability, and ecotoxicity in highly contaminated soils from chlor-alkali plants, Environ. Toxicol. Chem. 25 (2006) 1138–1147. doi:10.1897/05-302R.1.
- [22] M. Jelusic, D. Lestan, Effect of EDTA washing of metal polluted garden soils. Part I: Toxicity hazards and impact on soil properties, Sci. Total Environ. 475 (2014) 132–41. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.11.049.
- [23] C. Hissler, J.L. Probst, Impact of mercury atmospheric deposition on soils and streams in a mountainous catchment (Vosges, France) polluted by chlor-alkali industrial activity: The important trapping role of the organic matter, Sci. Total Environ. (2006). doi:10.1016/j.scitotenv.2005.05.023.