

Estudio preliminar físico y matemático del proceso de electroremediación en una celda cilíndrica

García Hernández Laura^{1*}, Vargas Ramírez Marissa¹, Reyes Cruz Víctor E¹, Veloz Rodríguez María Aurora¹, González Martínez Ignacio²

¹Area Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, ICBI, UAEH. Car. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42128, Mineral de la Reforma, Hidalgo México

²Departamento de Química de UAM-I. Departamento de Química, San Rafael Atlixco 185, Col. Vicentina 09340 México D. F.

*e-mail: lauragh09@yahoo.com.mx

Palabras clave: Electroremediación, simulación, modelos matemáticos, metales pesados, COMSOL 3.2.

1. Introducción

Los diferentes procesos mineros, tales como la exploración, explotación, beneficio, fundición, refinación, causan diversos impactos ambientales, la operación de presas de jales que trae consigo el arrastre de residuos peligrosos, la descarga de aguas residuales y la emisión de polvo [1,2]. Para el tratamiento de estos sitios contaminados en las últimas décadas se han propuesto diversas tecnologías, el término «tecnología de tratamiento» implica cualquier operación unitaria o serie de operaciones unitarias que altera la composición de una sustancia peligrosa o contaminante a través de acciones químicas, físicas o biológicas de manera que reduzcan la toxicidad, movilidad o volumen del material contaminado [3]. El uso de una tecnología de remediación en particular depende además de los factores específicos del sitio y de las propiedades fisicoquímicas del contaminante, de su disponibilidad, de la fiabilidad demostrada o proyectada, de su estado de desarrollo (laboratorio, escala piloto o gran escala) y de su costo [4]. Estas tecnologías pueden clasificarse de diferentes maneras, con base en los siguientes principios:

- a) Estrategias de remediación.
- b) Lugar en el que se realiza el proceso de remediación.
- c) Tipo de tratamiento [3,4,5] estos se basan en el principio de la tecnología de remediación y se divide en tres tipos de tratamiento, biológicos (bioremediación), fisicoquímicos y térmicos.

Dentro de los tratamientos fisicoquímicos, la remediación electrocinética también conocida como electroremediación, electrorestauración, electroreclamación, descontaminación electroquímica o electromigración, es una tecnología en desarrollo que aprovecha las propiedades conductivas del suelo, cuyo objetivo es separar y extraer contaminantes orgánicos e inorgánicos (metales) de suelos, lodos y sedimentos, con el uso de un campo eléctrico que permite remover las especies cargadas (iones). Por otra parte los modelos matemáticos presentan una alternativa para poder simular los fenómenos de transporte presentes involucrados en la electroremediación, es por ello que en el presente trabajo se realiza este proceso y se toma como fundamento para el desarrollo de un modelo matemático.

2. Experimental

2.1 Muestras

El suelo para llevar a cabo el experimento fue obtenido de un muestreo sistemático cerrado de las principales zonas de exposición de riesgo en el distrito minero de Zimapán, Hidalgo (México). Se recolectaron muestras de 49 perfiles subdivididas en horizontes a diferentes profundidades (Figura 1); las muestras fueron secadas a 40 °C durante 48 horas y se tamizaron a un tamaño de partícula de -200 mallas para su empleo. El análisis químico de las muestras de suelos, se realizó previa digestión en horno de microondas, empleando una mezcla de HNO₃ al 25% y HCl al 10% para determinar el total recuperable.

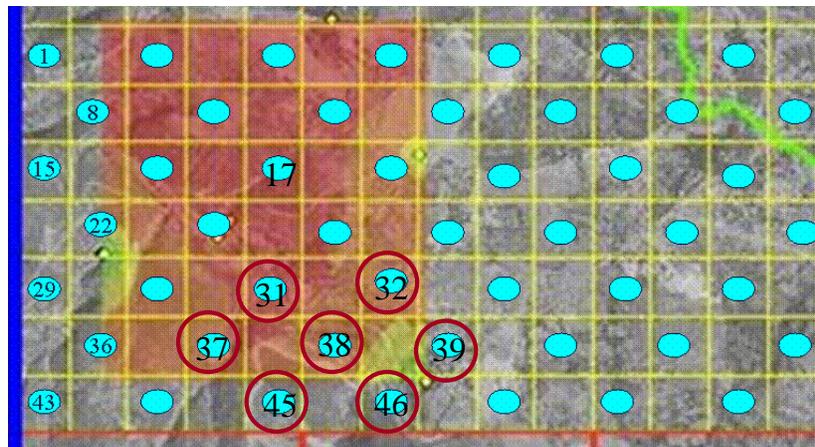


Figura 1. Puntos muestreados en la malla cerrada en el distrito minero de Zimapán, Hidalgo.

En la tabla 1 se presentan algunos resultados del análisis químico de metales pesados en los extractos de la digestión de los suelos [5].

Tabla 1 Contenido de metales de algunos suelos (ppm)

Identificación del suelo	Horizonte	Concentración de As, Pb y Cd presentes en los suelos contaminados del distrito minero de Zimapán (ppm)			
		As	Pb	Cd	Clase de textura
MCP31	HS	297	675	4.6	Franco Arenosa
MCP32	HS	11000	1620	28.5	Arenoso Franca
MCP37	HS	442	783	4.5	Franco Arenosa
MCP38	HS	314	481	1.6	Arenoso Franca
MCP39	HS	549	1100	5.6	Arenoso Franca
MCP45	HS	757	619	4.5	Franco Arenosa
MCP46	HS	260	164	1.6	Franco Arenosa

De acuerdo con el análisis de textura de los suelos del distrito minero de Zimapán estos entran dentro de la clasificación de franco arenoso y arenoso franco, por lo que se toma una arena (composición 99.5 % SiO) para ser utilizada como blanco dentro de este experimento y el suelo MCP38HS. Este suelo se decide utilizar para este estudio preliminar por encontrarse dentro de una zona cercana a los jales y con un nivel de concentración de plomo.

Para la preparación de los electrodos de trabajo se utilizó polvo de grafito Alfa Aesar, con un tamaño de partícula de 2-15 μm con 99.9995% de pureza. El aceite de silicón que se utilizó como aglutinante fue de Sigma-Aldrich [Densidad 0.963 g ml^{-1} (25°C), Viscosidad 200 cSt (25 °C)].

2.2 Celda de electroremediación

Se realizó un experimento en una celda de electroremediación cilíndrica de 0.045 m de diámetro y 0.1 m. de longitud con dos electrodos funcionando como ánodo y cátodo, se empaca la celda para el primer experimento con arena previamente contaminada con PbCO_3 , en la región anódica se hace recircular una solución de acetato de amonio 10^{-3} M con un flujo de $0.01525 \text{ L min}^{-1}$, mientras que el compartimiento catódico se utilizó

una solución de ácido acético 10^{-3} M para el control del pH debido a la reacción de electrolisis, se aplicó una densidad de corriente de 0.5 mA el experimento se llevó a cabo durante 24 horas. Para el segundo experimento se empaca la celda con el suelo MCP38HS, haciendo recircular los mismos electrolitos en ánodo y cátodo que el primer experimento la densidad de corriente y el tiempo de duración del experimento fue el mismo que para el primer experimento.

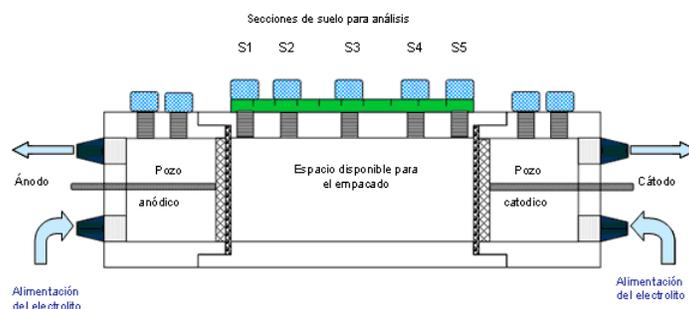


Figura 2. Celda de electroremediación. Con regiones anódica y catódica y fracciones para el análisis de suelo.

Terminado los experimentos se recupera el suelo y se fracciona el suelo en 5 secciones (figura 2) una se analiza químicamente por espectroscopia de plasma por inducción acoplada (ICP), se determina el pH y la conductividad de cada sección y electroquímicamente por Voltamperometría con electrodos de pasta de carbón.

2.3 Equipos y Procedimientos

Para los estudios electroquímicos de las fracciones de suelo, se utilizó una celda típica de tres electrodos a temperatura ambiente y acondicionada para mantener una atmósfera inerte (con nitrógeno). Como contra-electrodo se utilizó una barra sólida de grafito. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo saturado de sulfatos (SSE) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)}/\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{sat})}$ [$E = 615$ mV vs SHE], inmerso en un capilar de Luggin. Todos los valores de potencial fueron convertidos a la escala del electrodo estándar de hidrógeno (SHE, sumando 0.615 Volts). Para preparar los electrodos de trabajo se mezclaron cuidadosamente 0.2 g de grafito y 0.8 g de suelo con 0.3 ml de aceite de silicón, hasta homogeneizar en un mortero de ágata. La pasta resultante se colocó

dentro de un tubo de 7 cm de longitud con 0.2 cm de diámetro interno, el cual tiene la función de contenedor del electrodo de trabajo. La superficie del electrodo fue renovada y homogeneizada antes de cada experimento. El electrolito usado es semejante a la solución lixivante de los jales mineros (Na_2CO_3 0.018 M, NaHCO_3 0.0094 M, NaCl 0.059 M, Na_2SO_4 0.19 M) a un pH 8.0, ajustado con HNO_3 . Se utilizó agua desionizada con una resistencia específica de $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, los reactivos utilizados fueron de grado analítico. El electrolito fue burbujeado previamente y mantenido con atmósfera de nitrógeno durante todo el experimento.

Para la realización de los estudios electroquímicos se utiliza un equipo potenciostato-galvanostato de la marca PAR, modelo 263A conectado a una PC. El manejo de las técnicas se realiza mediante el software proporcionado por la misma compañía. Las densidades de corriente fueron calculadas dividiendo la corriente entre el área de la sección transversal (0.0314 cm^2) de la superficie del electrodo de trabajo que está en contacto con el electrolito.

2.4 Modelo matemático

La ley de Darcy es el pilar fundamental de la hidrología subterránea, el software COMSOL 3.2 maneja el cálculo de las velocidades de Darcy, que junto con la ecuación de continuidad, simula el movimiento del fluido en un medio poroso homogéneo.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varepsilon) + \nabla \cdot \rho \left(-\frac{k}{\eta} \nabla p \right) = 0$$

La ley de Darcy en combinación con la ecuación de continuidad provee de un modelo matemático para una variedad de aplicaciones que involucran flujo en medio poroso. En el modo de aplicación de la ley de Darcy, se puede combinar esta ecuación con las condiciones límite para una presión dada ($P = P_0$).

Para definir el flujo electrocinético se considera un material de porosidad media con dos electrodos generando una diferencia de potencial, la conductividad es muy pequeña y los efectos de las reacciones electroquímicas sobre las superficies de los electrodos es despreciable.

Las ecuaciones para el balance de masa está dado por: $\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot N = 0$

Donde N es el vector de flujo acorde a la siguiente ecuación de Nernst-Planck

$$N = -D\nabla c - z u_m F c \nabla \phi + c u$$

Donde D es la difusividad (m^2s^{-1}), c la concentración (mol m^{-3}), z la carga, u_m la movilidad ($\text{mol m}^2\text{J}^{-1}\text{s}^{-1}$) y F es la constante de Faraday (A s mol^{-1}).

Se trabajo a un tiempo de 36000 segundos a intervalos de 60 segundos considerando un factor de escala de 1 y 920 nodos de mallado.

3. Discusión de resultados

La figura 3 se muestra la respuesta voltamperométrica del suelo MCP38HS cuando se concentra los productos de oxidación de los sulfuros en la interfase del electrodo de pasta de carbón.

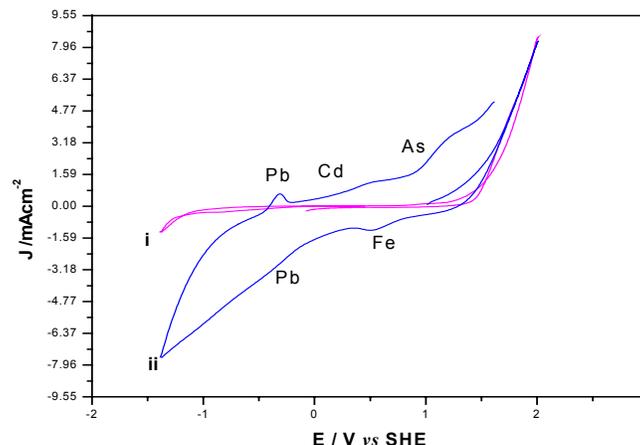


Figura 3. Voltamperogramas de la reducción y oxidación de suelo MCP38HS cuando se concentran aplicando un potencial de oxidación durante 600 segundos.

En el voltamperograma de las figura 3i iniciada en dirección catódica no se aprecian procesos de reducción y oxidación atribuidos a elementos potencialmente tóxicos (EPT's) provenientes de los jales que contaminan al suelo MCP38HS.

Por otra parte, en el voltamperograma cuando se concentran los EPT's y se inicia en dirección anódica se observa un proceso de oxidación que inicia en 0.31 V. Al invertir el barrido se aprecian los procesos de reducción de Fe, Pb Cd y As. Al invertir nuevamente el barrido de potencial se observan los procesos de oxidación. La atribución de estos EPT's provenientes de la lixiviación de los Jales presentes en el Suelo MCP38HS en los voltamperogramas se logra debido a los estudios de los minerales puros de otro trabajo [6].

Los resultados del voltamperograma de este trabajo muestran la movilidad del plomo en el suelos y cuya respuestas de oxidación se encuentra en el intervalo de potencial de – 0.5 a 1.0 V.

Estudios geoquímicos y mineralógicos recientes [5] presenta en una alta bioaccesibilidad en los suelos del distrito Minero de Zimapán es por ello que es importante removerlo. Por esta razón se realiza la electroremediación en arena (99.5 % SiO) y suelo MCP38HS.

La figura 4 muestra la respuesta voltamperométrica de las secciones del suelo MCP38HS después un proceso de electroremediación al imponer una corriente de 0.5mv durante 24 horas.

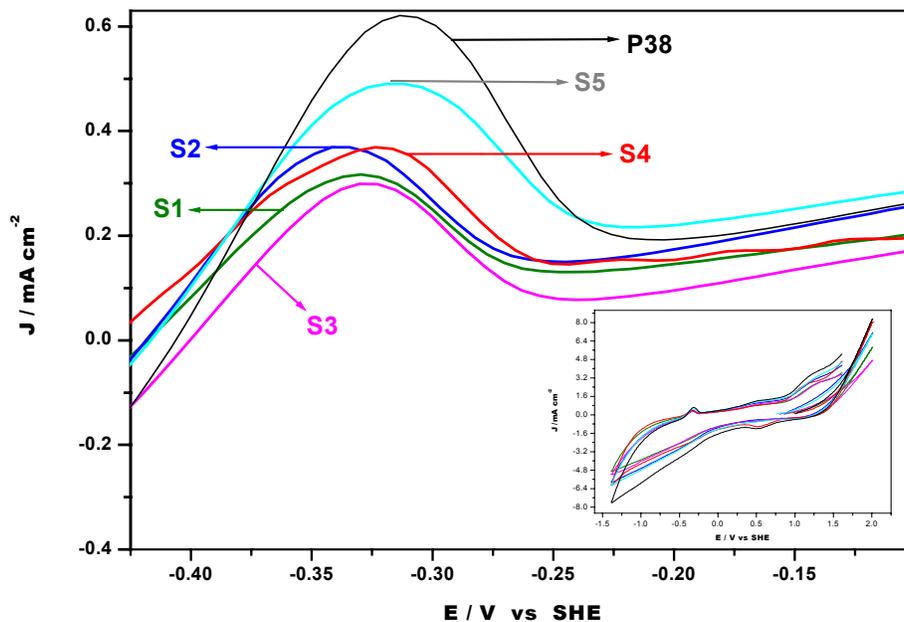


Figura 4. Voltamperogramas de el suelo MCP38HS y de cada fracción después de la electroremediación en celda.

En la respuesta voltamperométrica de S1 que es la más próxima al ánodo se aprecia una disminución considerable de la concentración de Pb con respecto a la concentración inicial, mientras que en S2 aumenta esta concentración, cuando que se aproxima a S3 la concentración de Pb vuelve a disminuir (figura 4). Por otra parte, en las secciones S4 y S5 la concentración de Pb se vuelve a incrementar, lo cual es atribuidos a que la movilidad de Pb que se reduce en el cátodo.

En la figura 5 se muestra el análisis químico de cada fracción de suelo comparando con cada fracción de arena.

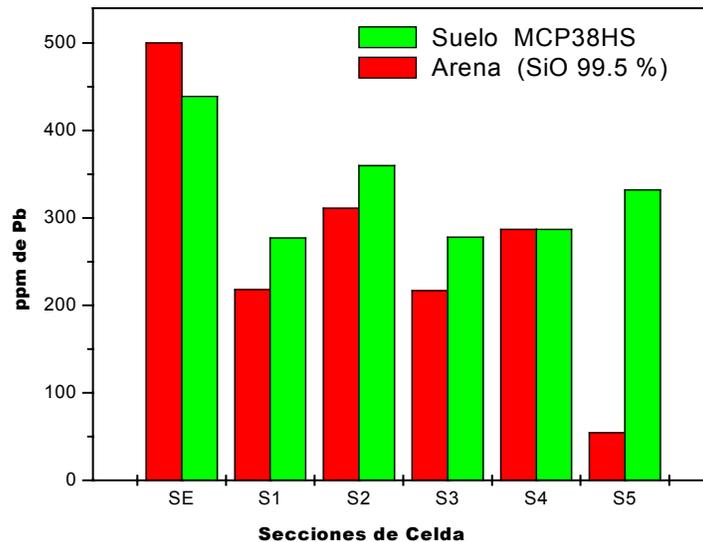


Figura 5. Análisis químico de cada fracción de arena y suelo MCP38HS.

En el análisis químico de las secciones figura 5, se puede observar que en la S1 del proceso de electroremediación hay una disminución de la cantidad de Pb presente en el suelo en S2 aumenta en S3 disminuye permaneciendo muy semejante en S4 y en S5 vuelve a aumentar. La tendencia de estos resultados concuerda con la caracterización electroquímica de la figura 4. Mientras que el comportamiento de la arena tomada como blanco presenta el mismo comportamiento que el suelo, excepto en la S5 ya que en este experimento se presento un depósito blanco sobre la superficie de los

electrodos lo que se puede atribuir a la acumulación de Pb en la sección 5. Es importante resaltar que la máxima disminución de Pb en el suelos es 37 % y en la arena 89.11 %.

Los resultados muestran que se puede realizar la electroremediación de Pb. Sin embargo es necesario realizar el modelado para predecir el comportamiento de la celda y encontrar las condiciones que permitan tener una mayor remoción de Pb. En este trabajo se realiza sólo la simulación de la migración del agua dentro de la celda de electroremediación.

La figura 6 muestra el comportamiento de la simulación de la electrólisis del agua y la generación de los frentes ácido y básico dentro de la celda.

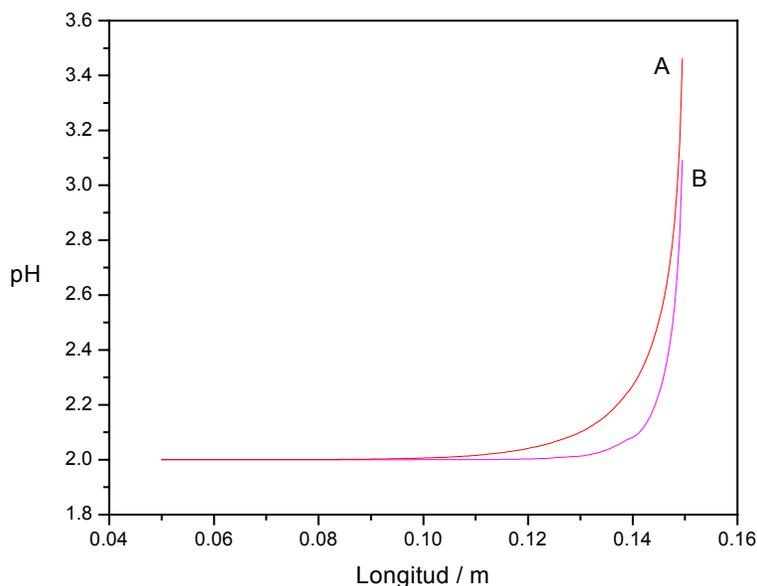


Figura 6. Comportamiento del pH a lo largo de la celda con respecto al tiempo obtenido del modelo matemático. A) 1 hora., B) 10 horas.

En la figura 6 se observa que el pH es ácido cercano a la región anódica y como aumenta rápidamente conforme se acerca a la región catódica. Estos resultados indican que es posible remover EPT's como el Pb al generar los frentes ácidos, A) para un tiempo de 1 hora y B) para tiempos de 10 horas.

4. Conclusiones

- La celda de electroremediación representa una alternativa para disminuir el impacto ambiental de los jales en las zonas mineras, ya que debido a la baja corriente aplicada no se alteran las propiedades físicas del suelo.
- Es posible caracterizar por medio de electrodos de pasta de carbono las fracciones de suelo electroremediado.
- El modelo matemático indica la migración del frente ácido a lo largo de la celda, el incremento del pH cerca de la región catódica y el comportamiento de este a través del tiempo.
- Los resultados del modelo pueden servir de base para un futuro escalamiento del proceso de electroremediación.

5. Referencias.

1. Volke S.T, Velasco J.A. (2002). INE-SEMARNAT. México
2. Secretaria de Energía, Minas e Industria Paraestatal. (1994). México. <http://www.energia.gob.mx/>.
3. U.S. Environmental Protection Agency (EPA). 2001. Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report. 10th Edition.
4. Sellers K. (1999). Fundamentals of hazardous waste site remediation. Lewis Publishers. 326 pp.
5. Jiménez I. Protocolo de maestría UASLP (2005).
6. Urbano G., Reyes V. E., Veloz M.A., González I., Memorias XXII Congreso Nacional SMEQ (2007).
7. Reddy K.R., Saichek R.E., Maturi K., Ala P. Indian Geotechnical Journal. 32 (2), (2002), 258.
8. Konikow L.F. United States Geological Survey, Reston, Virginia, USA. Temas: Guías y manuales. ISBN: 84-7840-465-1.
9. Mascia M., Palmas S., Polcado A.M, in press Electrochimica Acta (2006), doi:10.1016/j.electacta. 2006.04.066.
10. Lashanizadegan A., Ayatollahi SH. and Kazemi H., Environmental Technology (2007), Vol. 28. pp 743-750.
11. Frizon F., Lorente S., Ollivier J. P., and Thouvenot P., Journal of Porous Media 7(3), 1–13 (2004).
12. Mishchuk N., Kornilovich B., et al., Colloids and Surfaces, 306 (2007).
13. Dzenitis J.M., Environment. Science & Technology. Vol 31 No. 4, (1997).
14. Page M.M., Page C.L., Journal of Environmental Engineering (2002).
15. Teutli-León M.M., Oropeza M.T., González M. I., Soria A., American Institute of Chemical Engineers Journal. (2005).