



SIMULACIÓN DEL PROCESO DE ELECTRO-REMEDIACIÓN EN ARENA CONTAMINADA CON Pb(II)

García Hernández Laura^a, Vargas Ramírez Marissa^a, Reyes Cruz Víctor E^a.

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, ICBI, UAEH. Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, CP 42128.

e-mail: lauragh09@yahoo.com.mx

Resumen.

En el presente trabajo se realizaron los estudios preliminares del proceso de electro-remediación de una arena (99 % SiO₂) sin contaminar y contaminada con 200 ppm de Pb(II), aplicando un potencial constante de 20 V durante 24 horas, se utilizó agua como humectante y electrolito para el control del pH tanto en el ánodo como en el cátodo. Terminados los experimentos el suelo se recuperó y se seco a temperatura ambiente, se determinó el pH y la conductividad eléctrica al inicio y final de los experimentos encontrándose una variación mínima, por lo que se determinó que no hay alteración de las propiedades fisicoquímicas de la arena por la imposición del potencial eléctrico. Se analizó por AA la concentración de Pb encontrándose una disminución de esta en todas las secciones de la arena a tiempos relativamente cortos. Se estudio el precipitado del catolito, encontrándose el Pb en forma de óxidos, por lo que se concluye que el proceso de electro-remediación también es factible para suelos de tipo arenoso, pudiendo concentrar el contaminante en la región catódica. De igual manera se simuló el proceso bajo las mismas condiciones y con las dimensiones reales de la celda, en el software COMSOL 3.2, encontrándose las mismas tendencias de las variables que se simularon, con los resultados obtenidos experimentalmente, por lo que el proceso de simulación nos ayuda al entendimiento del mismo para su futuro escalamiento.

Palabras clave: Electro-remediación, arena, plomo, simulación, COMSOL.

1. Introducción.

En México, la minería es una de las actividades económicas de mayor tradición, la cual se ha desarrollado por casi cinco siglos. Siendo relevante este tipo de actividad por la evolución tecnológica en el beneficio y recuperación de metales, desde los procesos primitivos de fundición, amalgamación (método de patio), cianuración, flotación, hasta los métodos modernos de lixiviación. Sin embargo, esta actividad también conlleva un problema de actualidad, la acumulación de residuos mineros (jales y estériles) que se ha producido durante todo ese de tiempo (Moreno, 1998). Los residuos mineros (llamados jales en México) normalmente son depositados en embalses o presas sobre distintos tipos de terrenos de la superficie donde permanecen expuestos a las condiciones climáticas ambientales. Bajo estas condiciones puede ocurrir la dispersión de contaminantes por medios físicos (erosión, transporte eólico y pluvial) y/o por su alteración (reacción y neoformación) y movilidad química (disolución y transporte en medio acuoso) que dan origen a una mineralogía secundaria (precipitación de fases minerales secundarias como óxidos, oxihidróxidos, sulfatos e hidroxisulfatos (Nordstrom & Alpers, 1999).

Para el tratamiento de estos sitios contaminados se han propuesto diversas tecnologías, 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 (Lynch et al. 2007, Page, 2002). Dentro de los tratamientos fisicoquímicos, la remediación electrocinética también conocida como electroremediación, es una tecnología 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). Implica la aplicación de una corriente directa de baja intensidad entre un electrodo positivo y uno negativo (Reddy et al. 2002, Alshawabkeh et al. 1999).





Es por esto que es necesario ante esta situación, desarrollar metodologías que permitan evaluar la movilidad de elementos tóxicos en suelos de tipo arenoso, que son característicos de la zona de Zimapán Hidalgo.

2. Materiales y procedimiento experimental.

2.1 Celda de electroremediación.

Se utilizó una celda de acrílico de forma cilíndrica, de 0.045 m de diámetro y 0.2 m. de longitud, que constó de 3 compartimentos, como se muestra en la figura 1.

Parte central (1): para contener la muestra de suelo, de 0.1 m de longitud y 0.045 m de diámetro, cuenta con 5 orificios cada 2 cm (10) para el monitoreo del pH y el potencial durante el desarrollo de los experimentos.

Compartimentos electrolíticos (2,3): uno para el ánodo y otro para el cátodo, de 0.05 m de longitud y 0.045 m de diámetro, ambos cerrados en uno de los extremos y provistos de una entrada y una salida para fluidos, cuenta con 5 orificios para el monitoreo del pH durante el desarrollo de los experimentos (Murillo, 2006).

Electrodos (6 y 7): se emplearon rejillas circulares de 0.045 m de diámetro, de titanio recubiertos con óxido de rutenio, tanto para el ánodo como para el cátodo.

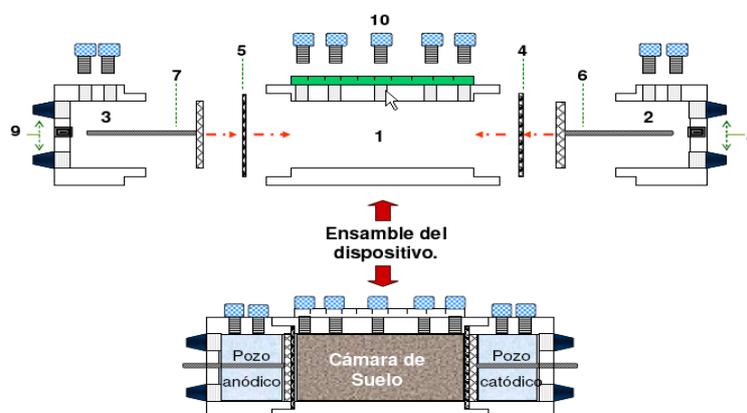


Figura 1. Esquema de los compartimentos que conforman la celda para el estudio de electroremediación 1) Compartimiento Central 2 y 3) Compartimentos electrolíticos, 4 y 5) Elemento filtrante, 6 y 7) Electrodos, 8 y 9) Olivas de teflón para entrada y salida del electrolito, y 10) Puertos de muestreo. Además una imagen de la celda ensamblada.

2.2 Procedimiento experimental.

La celda experimental se empacó con aproximadamente 250 gramos de arena (98 % SiO₂) humectada a capacidad de campo el primer experimento se realizó sin contaminantes, el otro consistió en arena contaminada con PbCO₃ a 200 ppm. Los electrolitos (agua desionizada) se hicieron recircular con una bomba peristáltica de 2 vías con un flujo de 0.016 L min⁻¹ para los dos compartimentos anódico y catódico para el control del pH. Se aplicó un potencial constante de 20 V, los experimentos se llevaron a cabo durante 24 horas. Durante el desarrollo se monitoreó el potencial de la celda, así como de los electrolitos. Terminados los experimentos se recuperó el suelo y se fraccionó en 5 secciones como se muestra en la figura 1, se seca a temperatura ambiente y se analiza químicamente por absorción atómica para determinar la concentración de plomo presente antes y después de los experimentos, se determina el pH y la conductividad en una dilución de 1:2.5 (suelo / agua) de cada sección así como la concentración de Pb (II).



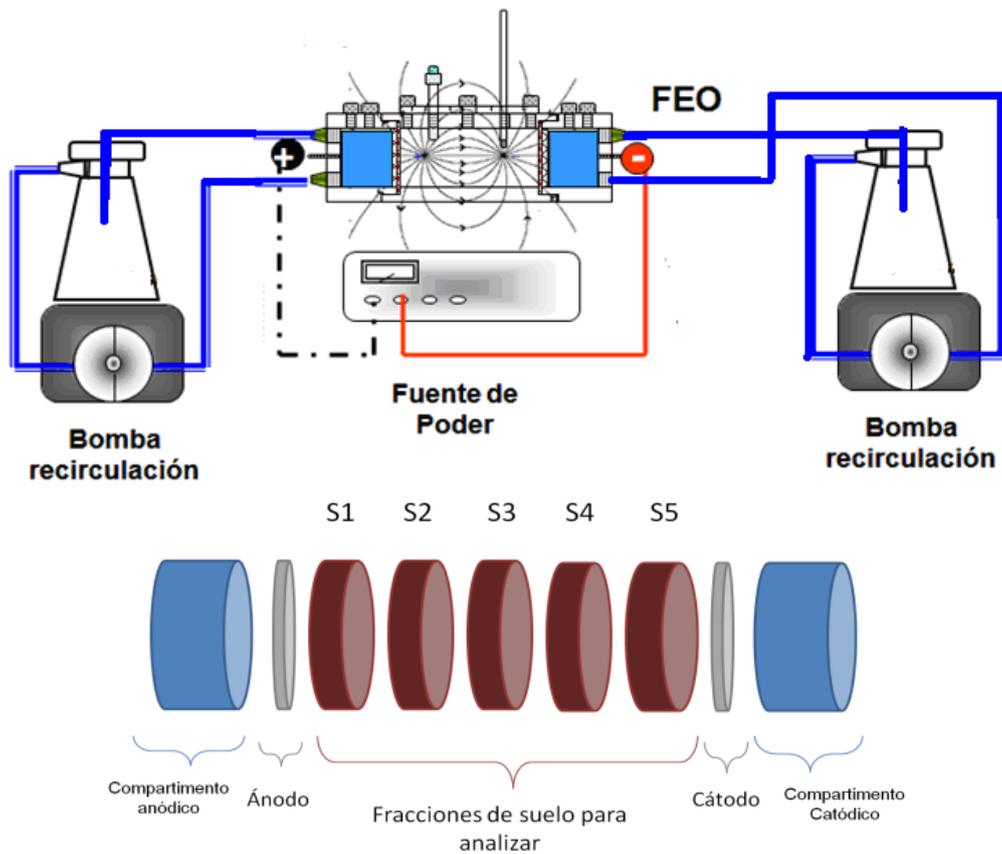


Figura 2. Que muestra el diseño experimental para celda experimental de electroremediación, así como las secciones en que se fracciona el suelo para su posterior análisis químico.

3. Resultados y Discusión.

En la figura 3 se muestra la variación del pH antes y después de los experimentos, calculada a una dilución de 1,2.5 (arena/agua).

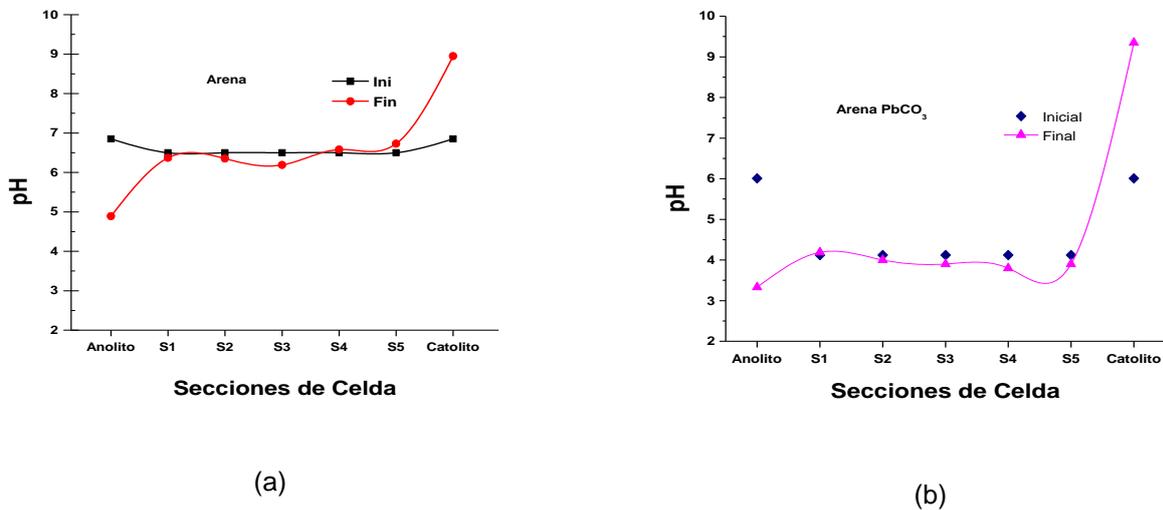


Figura 3, (a) Muestra la variación del pH antes y después del experimento en la arena sin contaminar, (b)





muestra la misma variación pero en la arena contaminada a 200 ppm de Pb, el pH se determino a una dilución 1.2.5 (arena/agua).

Se observa que la variación del pH en la arena sin contaminar, presenta variaciones despreciables, ya que después del experimento el pH prácticamente vuelve a ser el inicial, con lo que se puede apreciar que mediante la aplicación de este potencial, no se altera las propiedades fisicoquímicas del suelo. Por otra parte se observa que la variación del pH en la arena cuando esta tiene la presencia del contaminante, varía desde el inicial, ya que este disminuye en comparación con la arena sin contaminante, y después de terminados los experimentos el pH no presenta alteraciones, ya que prácticamente vuelve a ser el mismo que el inicial.

En la figura 4 se muestra el resultado de la variación de la conductividad eléctrica en la arena con y sin contaminante

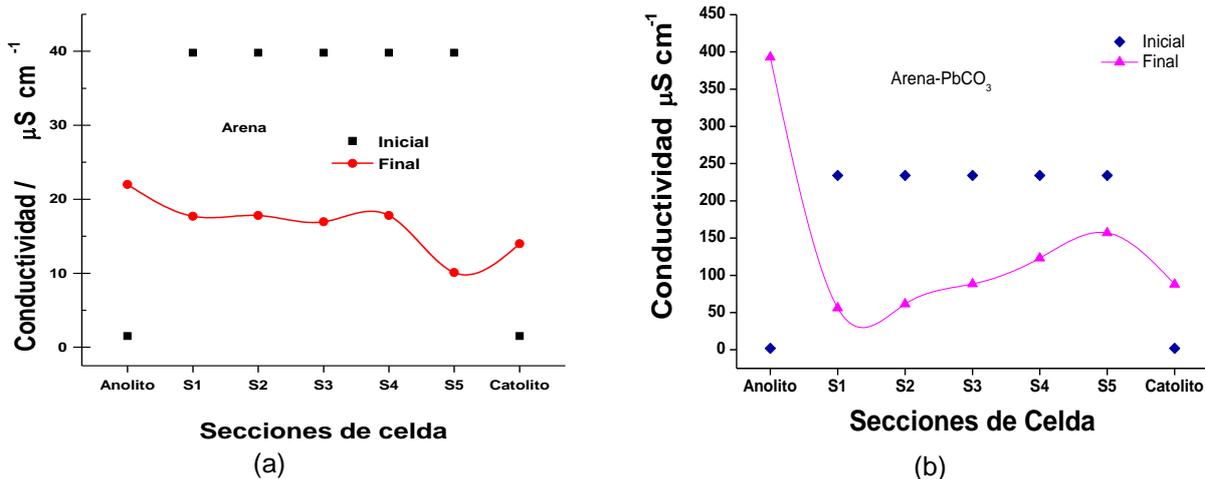


Figura 4, (a) Muestra la variación de la conductividad eléctrica antes y después del experimento en la arena sin contaminar, (b) muestra la misma variación pero en la arena contaminada a 200 ppm de Pb, el pH se determino a una dilución 1.2.5 (arena/agua)

En la figura 4 (a) se observa que de acuerdo al comportamiento presentado la arena tienen una pequeña capacidad de intercambio iónico favorecido por el frente ácido y por la permeabilidad que presentan; dado que su conductividad disminuye en las secciones de la celda pero aumentan en los electrolitos, lo que se atribuye a las reacción de electrolisis del agua y a la migración iónica. Asimismo en la figura (b) se observa que la presencia del contaminante incrementa considerablemente la conductividad eléctrica, también se observa que después de los experimentos de electrorremediación se logra disminuir la conductividad en todas las secciones del suelo, por lo que diferencia entre la conductividad inicial y final, indica que se presento movilidad de especies portadoras de carga, por lo que las arenas también presentan este comportamiento parecido al de las arcillas pero en mucha menor proporción, ya que la conductividad eléctrica de un material está dada por la concentración y la movilidad de los portadores de carga (electrones o iones).

En la figura 5, se muestra el flujo electroosmótico obtenido para el experimento de arena cuando se utiliza agua humectante y como electrolitos, a un potencial de 20 V durante 24 horas.



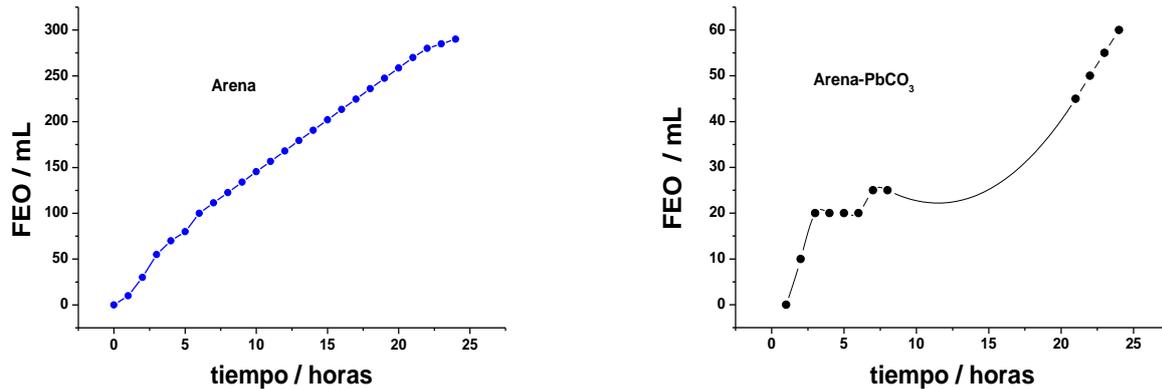


Figura 5, (a) Muestra el flujo electroosmótico durante el desarrollo del experimento en la arena sin contaminar, (b) muestra la misma variación en la arena contaminada a 200 ppm de Pb.

Se muestra el flujo electroosmótico obtenido durante el experimento de arena utilizando agua como humectante y electrolitos, (a) sin contaminante, se observa que desde las primeras horas se presenta flujo electroosmótico y este se incrementa durante la duración del experimento, llegando a un flujo máximo de 300 ml durante las 24 horas.

Debido a la permeabilidad relativamente alta que presentan las arenas, y a su alta porosidad, y a que la imposición del potencial no está generando efecto Joule, Además los resultados en la celda sin imponer potencial eléctrico, indican que no se presenta flujo electroosmótico y que no hay efecto de presión hidráulica de los pozos hacia la arena, por lo que el flujo presentado solo es atribuido a la imposición del potencial.

En la figura 6, se muestran los resultados obtenidos por absorción atómica del análisis químico del experimento de arena contaminada artificialmente con Pb(II) a 200 ppm al inicio y final del experimento, una vez que el suelo se ha fraccionado y secado a temperatura ambiente.

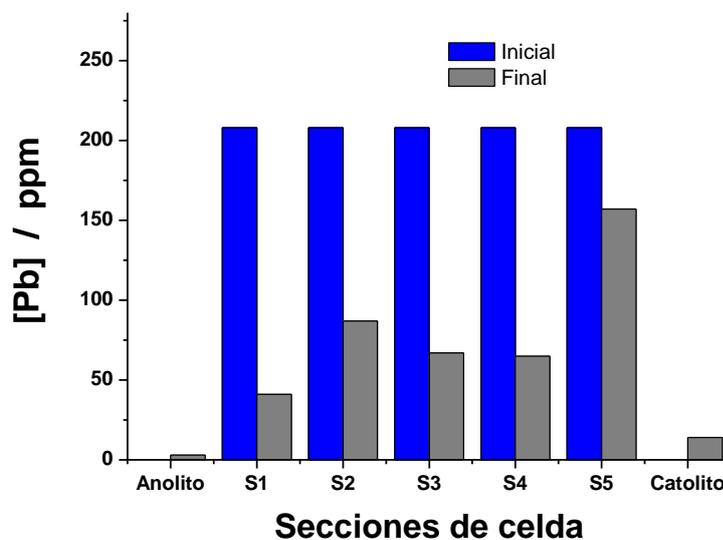


Figura 6. Muestra la comparación de la concentración de plomo al inicio y final del experimento de arena contaminada con Pb(II) a 200 ppm, el análisis se determinó por absorción atómica.





Se puede observar la disminución de la concentración en todas las secciones del suelo después de la imposición del potencial de 20 V durante 24 horas respecto a la concentración inicial. Se aprecia una disminución en las secciones S1, S2, S3 y S4 de la celda respecto a la concentración inicial de Pb; lográndose remover más de 100 ppm de Pb en estas secciones.

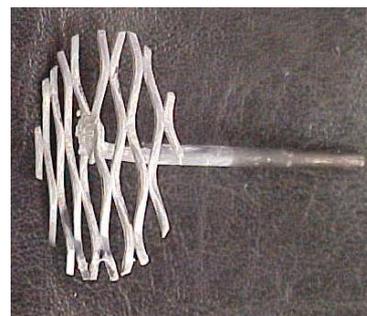
Por otra parte, aprecia que en la S5 que esta más cercana a la región catódica se incrementa la concentración de Pb. Este comportamiento puede es atribuir a la migración del medio ácido en dirección ánodo a cátodo que provocando la remoción de la especie de plomo presente en la arena.

Es importante mencionar que no se presenta una concentración mayor a la inicial en la S5 debido a que cercano a la región catódica la generación del frente alcalino y la difusión de la especie OH^- hacia el suelo empieza a dificultar y a precipitar la especie contaminante en forma de óxidos.

En la figura 7, se presentan los electrodos después de terminado el experimento de arena contaminada artificialmente con Pb a 200 ppm.



(a)



(b)

Figura 7, muestra los electrodos utilizados en el experimento de arena contaminada artificialmente con Pb a 200 ppm, (a) ánodo que no muestra depósitos, y (b) el cátodo con un depósito blanco en toda la malla del electrodo.

En la figura 7, en (a) se observa el electrodo utilizado como ánodo el cual no presenta depósitos sobre su superficie y (b) el cátodo, que presenta un depósito blanco en toda la malla del electrodo, así como en el compartimiento catódico, se analizó el precipitado y los resultados se presentan en la siguiente figura.

Figura 8, muestra (a) micrografía del precipitado depositado en el compartimiento catódico y en la superficie del electrodo, (b) análisis por EDS del precipitado



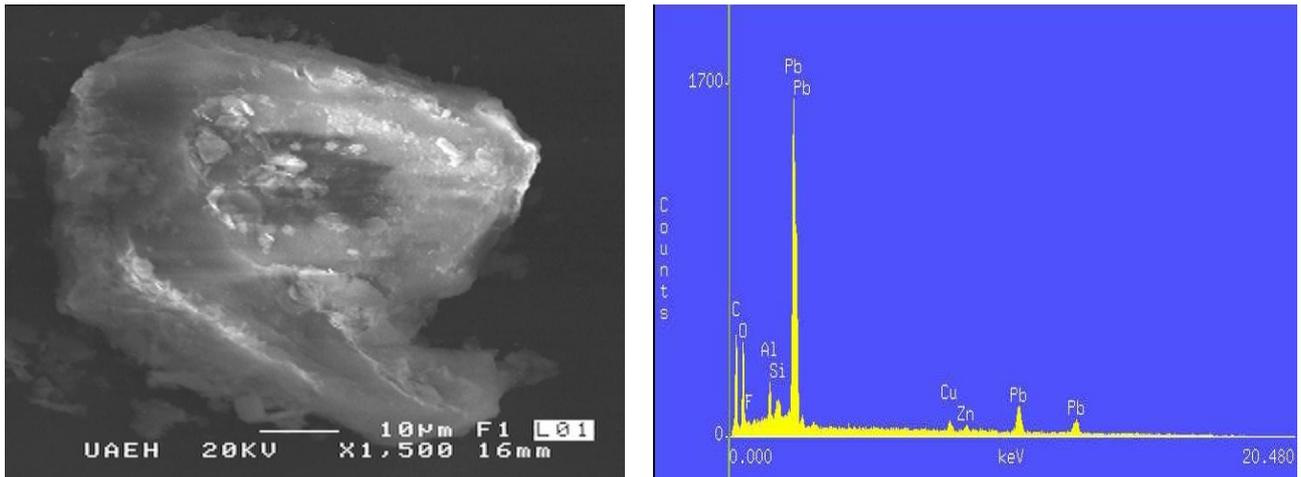


Figura 8, (a) micrografía del precipitado depositado en el compartimiento catódico y en la superficie del electrodo, (b) análisis por EDS del precipitado, mostrando al Pb en forma de óxido.

La figura 8, (a) se presenta el depósito precipitado en el compartimiento catódico, con un crecimiento amorfo, el cual se analizó semi-cuantitativamente por EDS, encontrándose fases mayoritarias de Pb, reportadas como óxidos e hidróxidos de Pb, esto puede ser debido al fuerte ambiente alcalino cercano a la región catódica que favorece la precipitación de estas especies preferentemente en forma de óxidos metálicos insolubles.

En la figura 9, se presenta el perfil de velocidades dentro de los electrolitos y del medio poroso dentro de la celda. El cálculo de estas velocidades se hace con el fin de estimar si estas tienen contribución por presión hidráulica dentro de suelo (arena).

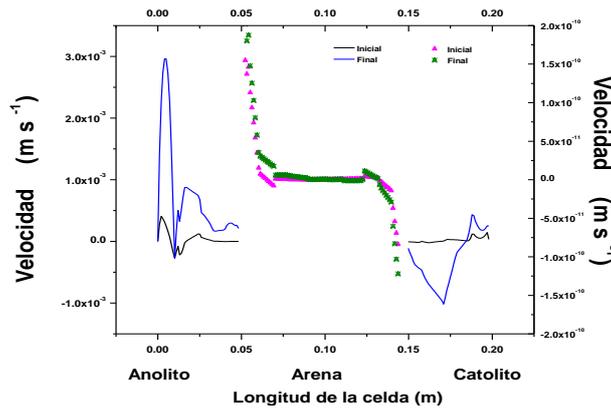


Figura 9, perfil de velocidades para los electrolitos y para el medio poroso (arena) calculado en la celda a un tiempo de 24 horas.

Se aprecia la velocidad del electrolito en el compartimiento anódico aumenta hasta $3e-3 \text{ m s}^{-1}$, pero esta disminuye al acercarse al límite con el suelo, por otro lado en el compartimiento catódico la velocidad máxima es de $0.5e-3$, pero igual disminuye al acercarse al límite con el suelo, debido a estas magnitudes y en relación con el número de Reynolds obtenido mediante la simulación se consideran que los flujos son laminares y no tienen contribución por presión hidráulica en el suelo.

Estas velocidades para el medio poroso son del orden de 10^{-10} cerca al ánodo y disminuyen en un orden de magnitud, siendo de 10^{-11} en la región cercana al cátodo. Se considera que debido a la magnitud de estas, no se atribuye movimiento del electrolito por presión, por lo que el flujo que existe dentro de la celda es el provocado por la imposición del potencial eléctrico. Esta es una variable que se puede estimar mediante la simulación más no experimentalmente. Cuando el agua penetra a un suelo y se mueve dentro de él, lo hace a través de los poros, que varían en forma, diámetro y dirección. Debido a estas condiciones, la velocidad



con que se mueve el agua en el suelo es muy variable, por lo que el movimiento es más rápido a través de los poros grandes que en los pequeños.

En la figura 10, se representa la distribución del potencial a lo largo de la celda a un tiempo de 24 horas, de forma experimental (puntos) y mediante la simulación (línea continua).

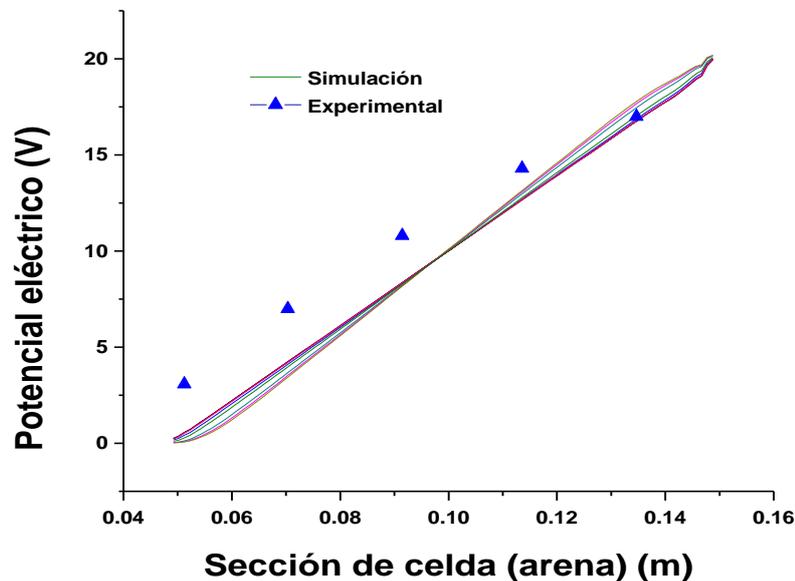


Figura 10. Distribución de Potencial al tiempo de 24 horas, a lo largo de la celda electroquímica, en la región correspondiente a la arena

Se observa que la distribución del potencial a lo largo de la celda obtenida mediante la simulación es menor cercano al ánodo, y aumentada conforme se va acercando a la región catódica y coincide con el medido experimentalmente cuando la medición se hace tomando al ánodo como electrodo de referencia, así mismo se observa la misma tendencia en la distribución del potencial al medido experimentalmente.

Por otra parte, se comparó el pH medido experimentalmente una vez que se ha terminado el experimento con el calculado mediante simulación. La figura 11, muestra las predicciones del pH obtenidas a un tiempo de 24 horas mediante la simulación (línea continua) y son comparadas con el pH medido experimentalmente (puntos),



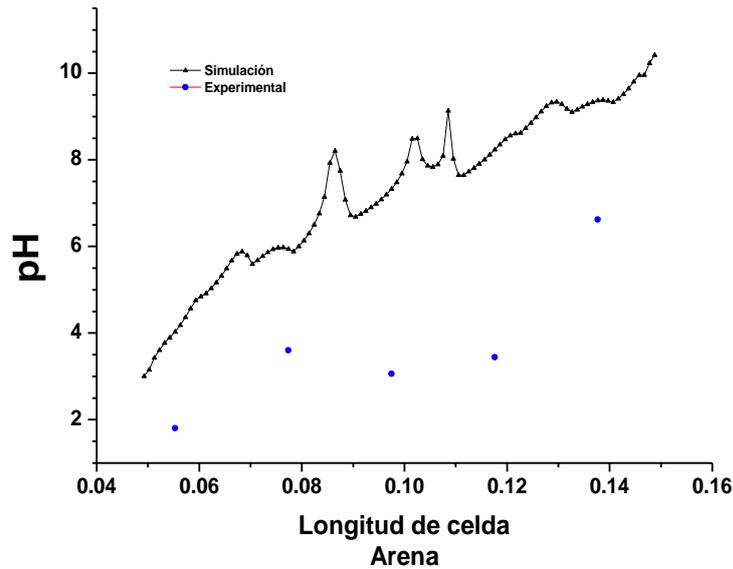


Figura 11, perfil de pH dentro del anolito, suelo y catolito de la celda de electrorremediación, los puntos representan los valores experimentales y la línea continua la simulación.

Los resultados puede ser atribuidos a la reacción de electrolisis del agua provocada por la imposición del potencial eléctrico, en el anolito el pH es ácido, mientras que en el suelo cercano a la región anódica es ácido y este se va incrementando conforme se acerca a la región catódica, siendo alcalino en el catolito, así mismo se puede apreciar una misma tendencia entre los resultados experimentales y los obtenidos mediante los cálculos matemáticos de simulación.

4. Conclusiones.

- La variación del pH en los experimentos de arena con y sin contaminante, demuestran que después del tiempo de imposición del potencial eléctrico y a pesar de las grandes variaciones registradas, una vez que se da tiempo a la arena de secarse, esta presenta una capacidad de amortiguamiento, ya que prácticamente el pH vuelve a ser el inicial, por lo que no se presentan alteraciones de las propiedades fisicoquímicas de la arena.
- La conductividad eléctrica si presenta disminución de la inicial con respecto a la final, lo que es atribuible a la migración iónica de las especies presentes.
- El flujo electroosmótico que presentan las arenas, favorecen el proceso de electrorremediación, ayudando a la migración iónica de las especies presentes.
- El análisis de los precipitados en el compartimento catódico indica la presencia de especies precipitadas insolubles de Pb, lo que presenta una viabilidad en la remoción de contaminantes en este tipo de suelos.
- Las velocidades obtenidas mediante la simulación confirman que la contribución por presión hidráulica por parte del electrolito hacia el medio poroso es despreciable.
- La distribución del potencial de celda no excede al aplicado durante la experimentación, y presenta la misma tendencia el calculado experimentalmente con el obtenido mediante simulación.
- El pH calculado mediante la simulación presenta la misma tendencia con los valores obtenidos experimentalmente.
- Los resultados del modelo matemático proporcionan el comportamiento de las diferentes variables que intervienen en el proceso electrocinético.





- Los resultados del modelo pueden servir de base para un futuro escalamiento del proceso de electroremediación cuando se traten suelos contaminados con metales pesados como el Pb.

5. Referencias.

1. Moreno TR., Téllez HJ., Monroy FMG. (2005), Caracterización de jales sulfurosos del estado de hidalgo como apoyo a la identificación de modelos geoambientales en Hidalgo, México, Memoria XXV Convención internacional de Minería de la AIMMGM, Acapulco, México.
2. Nordstrom, D.K. & Alpers, C.N. (1999), Geochemistry of acid mine waste, in Plumlee, G. S. and Logsdon, M. J., Eds. Reviews, in Economic Geology, The environmental geochemistry of ore deposits. Part A: Processes, techniques and health issues, v. 6A, p.p. 133-160.
3. Ritcey G.M. (1989), Tailings Management, Elsevier, Amsterdam.
4. USEPA (1994), Technical Document. Acid mine drainage prediction. EPA 530-R-94-036, NTIS PB94-201829, Environmental Protection Agency, USA
5. Gray N.F. (1997), Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem: Environmental Geology, v. 30, p 62-71.
6. Younger P.L. (2000), The longevity of minewater pollution: a basis for decision-making: The Science of the Total Environment, v. 194-195, p 457-466.
7. Blowes D.W., Jambor J.L. (1990), The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada: Applied Geochemistry, v. 5, p 39-46.
8. Lynch RJ., Muntoni A., Ruggeri R., Winfield KC. (2007), Preliminary test of an electrokinetic barrier to prevent heavy metal pollution of soils, *Electrochim Acta*, 55 3432-3440.
9. Page MM and Page CL., Electroremediation of Contaminated Soils, *J of Enviromental Engineering* 128, 3, (2002) 208-218.
10. Reddy KR., Saichek RE., Maturi K., Alan P. (2002), Effects of soil moisture and heavy metal concentrations on electrokinetic remediation, *Indian Geotechnical Journal*. 32, 2, 258-288.
11. Alshwabkeh AN., Yeung AT., Bricka MR. (1999), Practical aspects of in-situ electrokinetic extraction, *J of Enviromental Engineering* 125, 1, 27-35.
12. B. Murillo, (2006), Diseño y construcción de un dispositivo para evaluar y caracterizar la electrorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos. Tesis Maestría UAM-I

