

Estudio Electrocinético en una celda de Electroremediación

García Hernández Laura,^{1*} Vargas Ramírez Marissa,¹ Reyes Cruz Victor¹

¹Area 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.

Email ^{1*}: lauragh09@yahoo.com.mx

En este trabajo se realizaron estudios potenciostáticos en una celda de electroremediación, utilizando arena como medio poroso, agua como electrolito y humectante, se aplicó un potencial constante de 20 V durante 24 horas. Se realizó la simulación del mismo proceso en tres dimensiones con el software COMSOL 3.2, con las medidas reales de la celda, considerando un factor de escala de 5 y 3275 nodos de mallado, el potencial y la duración fue el mismo que el experimental. Para determinar el perfil de velocidad de los electrolitos se utilizó la ecuación de Navier Stokes, y para la arena la ecuación de Darcy. El balance de masa se realizó con la ecuación de Nernst-Planck. Se determinó el pH experimentalmente y mediante simulación, observándose que debido a la reacción de electrolisis del agua el pH del anolito disminuye con respecto al inicial, en el suelo el pH es ácido cercano a la región anódica, y este incrementa cerca a la región catódica, mientras en el catolito el pH es alcalino. Los resultados de la simulación presentan la misma tendencia a los obtenidos experimentalmente. Mediante el modelo se evaluaron diferentes variables del proceso electrocinético ayudando al entendimiento del proceso de electroremediación.

Palabras claves: Electroremediación, COMSOL, simulación, modelo matemático.

1. Introducción

La producción minera en México, ha estado aunada a la producción de diferentes tipos de residuos, que fueron y siguen siendo depositados sin considerar sus posibles afectaciones ambientales. Los jales son uno de estos tipos de residuos, estos son el producto de la trituración y molienda del mineral una vez que se han recuperado los metales comerciales mediante procesos físicos y químicos. Consecuentemente, los jales pueden contener cantidades variables de sulfuros, minerales de ganga y residuos de los reactivos utilizados en el proceso de beneficio [1]. Los sulfuros metálicos de los jales al estar expuestos al intemperismo pueden oxidarse y liberar metales y metaloides tóxicos en el proceso conocido como drenaje ácido de minas, produciendo aguas con un bajo pH y elevadas concentraciones de sulfatos [2,3,4,5]. Además las condiciones climáticas prevalecientes en el sitio de disposición, puede dar lugar a una dispersión de contaminantes por medios físicos (erosión, transporte eólico y pluvial), o bien una alteración de los residuos con la consecuente movilidad química (disolución y transporte en medio acuoso) de elementos potencialmente tóxicos, (EPT's) [6]. Para el tratamiento de estos sitios contaminados, en las últimas décadas se han propuesto diversas tecnologías, estas implica cualquier operación unitaria o serie de operaciones unitarias que alteran 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 [7]. 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, de su estado de desarrollo (laboratorio, escala piloto o gran escala) y de su costo [8].

Las tecnologías de remediación se basan en los tipos de tratamiento que estas utilizan y se divide en tres grupos: Biológicos (bioremediación), fisicoquímicos y térmicos.

Dentro de los tratamientos fisicoquímicos, la remediación electrocinética también conocida como electroremediación, es una tecnología aplicada con éxito a suelos de baja permeabilidad, que aprovecha las propiedades conductivas del suelo, y cuyo objetivo es separar y extraer contaminantes orgánicos e iónicos, de suelos, lodos y sedimentos, con la aplicación de un campo eléctrico que permite remover las especies cargadas.

La electrorremediación, involucra la aplicación de un potencial de baja intensidad, en una matriz porosa que generalmente se encuentra saturada con agua o algún electrolito de interés. Como consecuencia de la imposición de este potencial eléctrico, se generan principalmente tres fenómenos electrocinéticos.

→*Electroósmosis*, representa el movimiento del líquido con respecto a las superficies sólidas inducido por el campo eléctrico. Esto se produce debido a que en las superficies no equilibradas de las partículas del suelo predominan las cargas negativas, y atraen al líquido hacia el cátodo, que se comporta como un gran catión.

→*Electromigración*, es el mecanismo primario de la remediación. También llamado migración iónica, es el movimiento de especies iónicas disueltas, que están presentes en el fluido del poro, debido a la influencia de un campo eléctrico.

→*Electroforesis*, corresponde al desplazamiento de partículas coloidales cargadas en suspensión en un líquido, tiene una importancia muy inferior a la de los dos fenómenos anteriores en este proceso.

Por el tiempo involucrado en la electrorremediación, los modelos matemáticos, presentan una alternativa para simular los fenómenos de transporte involucrados en la electrorremediación, es por ello que en el presente trabajo se realiza, un modelo basado en las ecuaciones de Darcy y Navier-Stokes para el cálculo de las velocidades y flujos en los electrolitos y a través del suelo, y en la ecuación de Nernts-Planck para el balance de masa de las especies. Así mismo se considera al suelo como un medio conductor para la distribución de potencial dentro de la celda, de esta forma se establecen las condiciones para el desarrollo de un modelo matemático del proceso de electrorremediación en tres dimensiones.

2. Condiciones experimentales

2.1 Celda de electroremediación

Se realizaron los experimentos en una celda de electroremediación cilíndrica experimental, de 0.045 m de diámetro y 0.1 m. de longitud con dos electrodos funcionando como ánodo y cátodo [9], se empacó la celda con arena (composición 99.5 % SiO), en la región anódica y catódica se hace recircular agua desionizada con un pH inicial de 6.0 y una conductividad de 1.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, con un flujo de 0.015 L min^{-1} , se aplicó un potencial de 20 V, el experimento se llevó a cabo durante 24 horas. Durante el desarrollo de los experimentos se registró el potencial de la celda en los puntos, S1, S2, S3, S4 y S5 (se indica en la figura 1), introduciendo una varilla del mismo material del electrodo, la medición se realizó con un multímetro de alta impedancia,

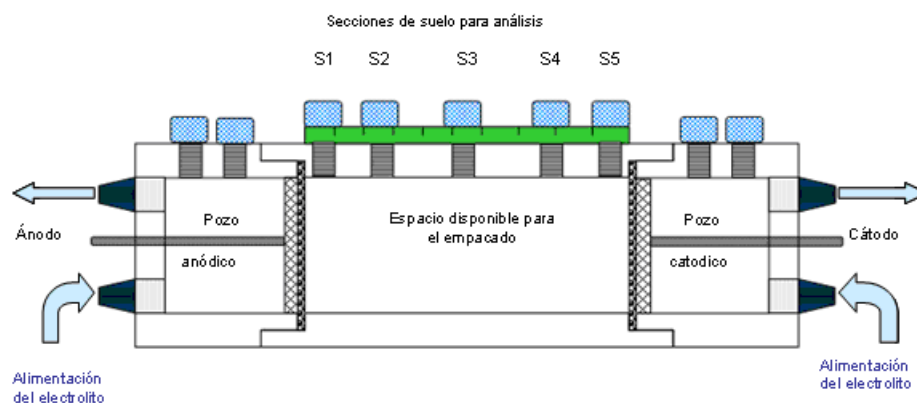


Figura 1. Esquema de la celda de electroremediación, indicando los puntos (S1, S2, S3, S4 y S5), para la medición del potencial durante el desarrollo del experimento.

2.2 Modelo matemático.

Se realizó la simulación en el software COMSOL 3.2, con las dimensiones reales de la celda, figura 2, trabajando a un tiempo de 24 horas a intervalos de 5 minutos considerando un factor de escala de 5 y 3275 nodos de mallado triangular.

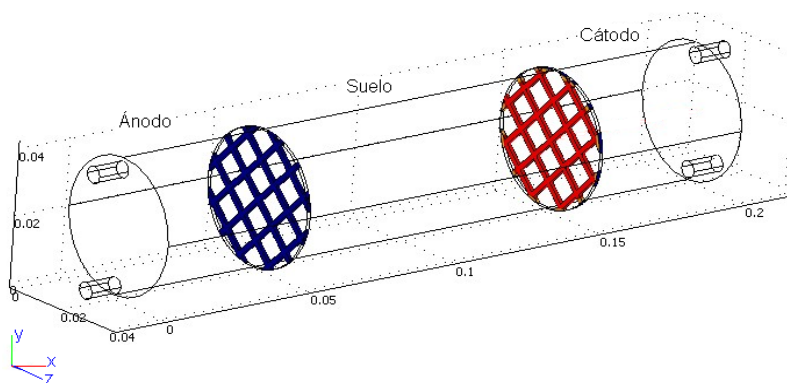


Figura 2. Celda electroquímica utilizada en COMSOL 3.2, indicando la posición de los electrodos, los cuales se encuentran separados mediante un papel filtro en la frontera con el suelo.

Se establecen las condiciones límite para la integración en espacio y en tiempo las cuales se indican en la tabla 1.

Tabla 1. Subdominios y condiciones límite utilizados.

Ecuación	Subdominio	Límite
Navier-Stokes	Compartimientos anódico y catódico	Velocidades, presión
Darcy	Suelo	Velocidades y presión
Nernst-Planck	Compartimientos anódico, catódico y suelo	Concentración iónica
Medio conductor	Electrodos	Potencial

Las ecuaciones de Navier-Stokes describen el movimiento de un fluido y se toman de base para simular el movimiento del electrolito dentro de los compartimentos anódico y catódico de la celda.

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \nabla \cdot \eta (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} + \nabla p = \mathbf{F} \quad (1)$$

Donde \mathbf{u} es el vector de velocidad (m s^{-1}), ρ es la densidad (Kg m^{-3}), η es la viscosidad dinámica del fluido Pa·s, \mathbf{F} son vectores de fuerza del volumen $\text{N} \cdot \text{m}^{-3}$, para la influencia de los pequeños efectos de compresibilidad y P es la presión en Pa.

Para el cálculo de las velocidades dentro del suelo, se utilizó la ecuación de Darcy, que junto con la ecuación de continuidad, simula el movimiento del fluido en un medio poroso homogéneo.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \varepsilon) + \nabla \cdot \rho \left(-\frac{k}{\eta} \nabla p \right) = 0 \quad (2)$$

Donde ρ es la densidad (Kg m^{-3}), ε es la fracción volumen (adimensional), k la permeabilidad (m^2), η la viscosidad dinámica (Pa.s). 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 ($P = P_0$).

La ecuación para el cálculo del potencial en un medio conductor (considerando al suelo humedecido como este medio).

$$-\nabla \cdot d(\sigma \nabla \phi - \mathbf{J}^e) = dQ_j \quad (3)$$

Donde Q_j es la fuente de corriente (A m^{-3}), \mathbf{J}^e es la densidad de corriente externa (A m^{-2}), d es el espesor del medio (m), σ es la conductividad eléctrica del medio (S m^{-1}), ϕ es el potencial eléctrico (V).

En la primera parte del modelo, las ecuaciones de continuidad para la velocidad de flujo y la densidad de corriente en el estado estacionario, están dadas por:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{u} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{I} &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

Aquí \mathbf{u} denota la velocidad (m/s), e \mathbf{I} representa el vector de la densidad de corriente (A). La velocidad \mathbf{u} , incluye dos términos de fuerza, un término de presión y un término electroósmotico

$$\mathbf{u} = -\frac{\varepsilon_p r^2}{8\eta\tau} \nabla p + \frac{\varepsilon_p \varepsilon_w \zeta}{\eta\tau} \nabla \phi \quad (5)$$

Donde ε_p denota la porosidad, r el radio promedio de los poros es (m), η es la viscosidad dinámica del fluido (Pa·s), τ representa la tortuosidad de la estructura porosa (adimensional), ε_w es la permitividad del fluido (F/m), p es la presión (Pa), ζ es el potencial zeta (V), y ϕ es el potencial (V).

El término $-\frac{\varepsilon_p r^2}{8\eta\tau} \nabla p$, es la contribución al movimiento dentro del medio poroso, causado por el gradiente de presión, considerando factores físicos del suelo.

El término $\frac{\varepsilon_p \varepsilon_w \zeta}{\eta\tau} \nabla \phi$, es el término de la velocidad de flujo electroosmotico esta dada por la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski, corregida para suelos, se introduce una modificación por tortuosidad τ .

Para definir el flujo electrocinético se considera: un medio poroso, dos electrodos generando una diferencia de potencial, una conductividad muy pequeña y los efectos de las reacciones electroquímicas sobre las superficies de los electrodos despreciables. Las ecuaciones para el balance de masa esta dado por:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N} = 0 \quad (6)$$

Donde \mathbf{N} es el vector de flujo acorde a la siguiente ecuación de Nernst-Planck

$$\mathbf{N} = -D\nabla c - z\mathbf{u}_m Fc\nabla \phi + c\mathbf{v} \quad (7)$$

La movilidad iónica esta dada por la ecuación de Nernst-Einstein.

$$\mathbf{u}_m = D/RT \quad (8)$$

Donde \mathbf{u}_m es la movilidad ($\text{mol m}^2 \text{J}^{-1} \text{s}^{-1}$), D es el coeficiente de difusión ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), R la constante universal de los gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T la temperatura (K), c la concentración (mol m^{-3}), z la carga iónica y F es la constante de Faraday (A s mol^{-1}) [10]. En la ecuación de Nernst-Planck, el término $-D\nabla c$, representa el flujo difusivo (*Electroosmosis*), el segundo

término $-z u_m F c \nabla \phi$, representa el flujo por migración (*Electromigración*) y el tercer termino $c v$ el flujo convectivo (*Electroforesis*).

Se establecen las condiciones de frontera y condiciones iniciales (tiempo=0) para la integración en espacio y en tiempo; se considera que la entrada se ubica en la posición $X=0$, mientras que en la salida se encuentra en la posición $X=L$. Las condiciones iniciales (CI), las condiciones frontera (CF) para las variables H^+ y OH^- están definidas con las siguientes ecuaciones [11].

Para H^+

$$CI (t = 0) \quad [H^+]^0 = 10^{-pH_0}$$

$$CF. 1, (X = 4.5) \quad v^0 [H^+]^0 + \frac{I}{nF} = N_{H^+}$$

$$CF. 2, (X = 14.5) \quad [H^+][OH^-] = K_w$$

Para OH^-

$$CI (t = 0) \quad [OH^-]^0 = \frac{K_w}{[H^+]^0}$$

$$CF. 1, (X = 4.5) \quad [H^+][OH^-] = K_w$$

$$CF. 2, (X = 14.5) \quad \frac{I}{nF} = -N_{OH^-}$$

3. Resultados y discusión

En la figura 3, se presenta el perfil de velocidades dentro de los electrolitos de los compartimentos anódico y catódico 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).

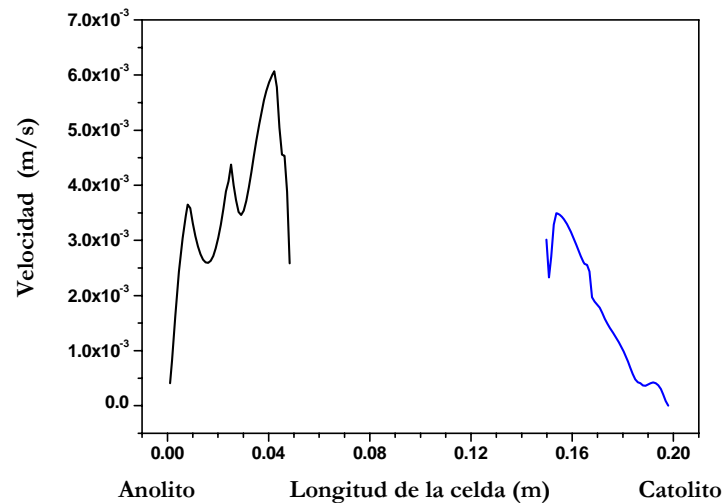


Figura 3. Perfil de velocidades para los electrolitos en la celda a un tiempo de 24 horas

Se aprecia la velocidad del electrolito en el compartimiento anódico aumenta hasta 6×10^{-3} , pero que disminuye al acercarse al límite con el suelo, por otro lado en el compartimiento catódico la velocidad máxima es de 3.5×10^{-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.

La figura 4 muestra las velocidades dentro del medio poroso, siendo estas del orden de 10^{-5} , e incrementándose cerca del cátodo.

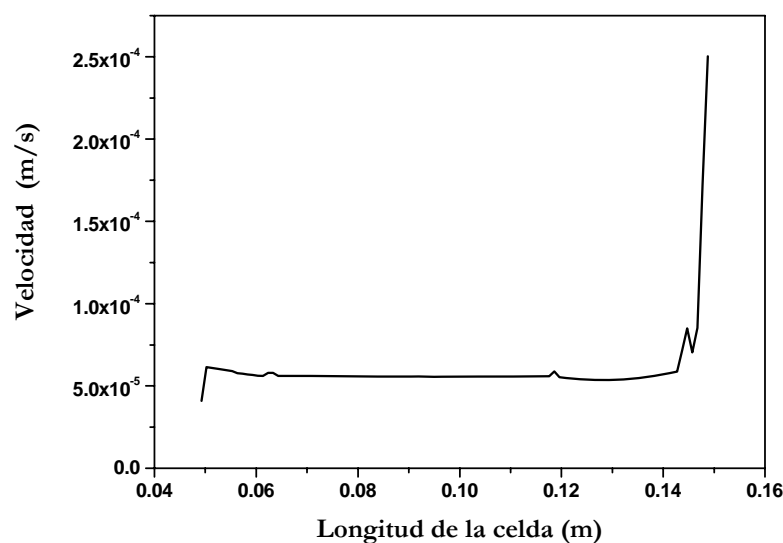


Figura 4. Perfil de velocidades para el medio poroso (arena) en la celda a un tiempo de 24 horas.

Estas velocidades son del orden de 10^{-5} cerca al ánodo y se incrementan en un orden de magnitud, siendo de 10^{-4} 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 5, 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).

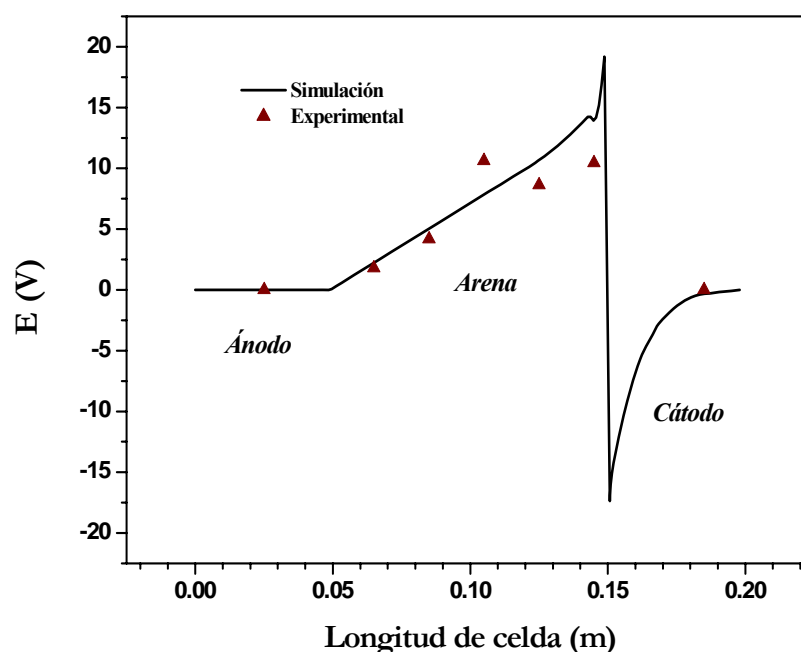


Figura 5. Distribución de Potencial al tiempo de 24 horas, a lo largo de la celda electroquímica.

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.

En la figura 6, se muestra la distribución de los flujos difusivo, convectivo y por migración, que contribuyen al balance de masa para la especie H^+ dentro del anolito.

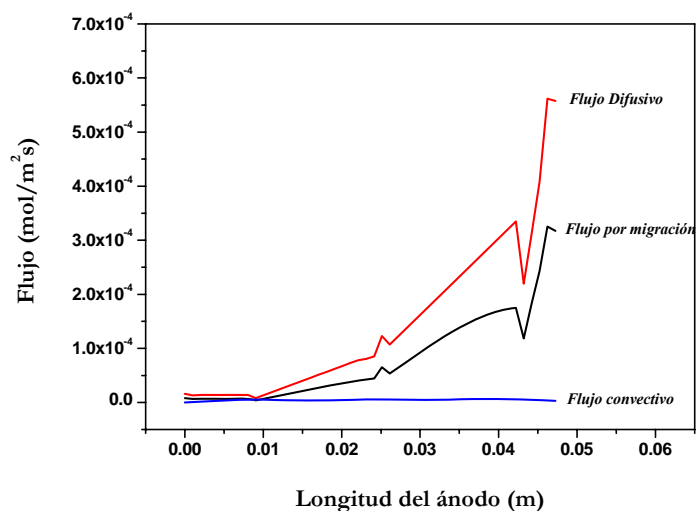


Figura 6. Distribución de los flujos, difusivo, por migración y convectivo que se presentan en el ánodo al tiempo de 24 horas.

Se observa que la contribución más fuerte para el flujo másico de la especie H^+ , es el proceso de difusión, así mismo el flujo por migración también tiene contribución dentro del flujo másico, mientras que el flujo convectivo se considera despreciable para el balance de masa del H^+ . Los altos valores del flujo difusivo se pueden atribuir a que cercano a la frontera con el ánodo, y sobre la interfase de este se presenta la reacción de electrolisis del agua, lo que implica una alta concentración de H^+ cerca al ánodo, y una baja concentración cercana al cátodo.

La figura 7, muestra los flujos, difusivo, migratorio y convectivo para la especie H^+ dentro del medio poroso (suelo), y que contribuyen para el balance de masa dentro de la celda.

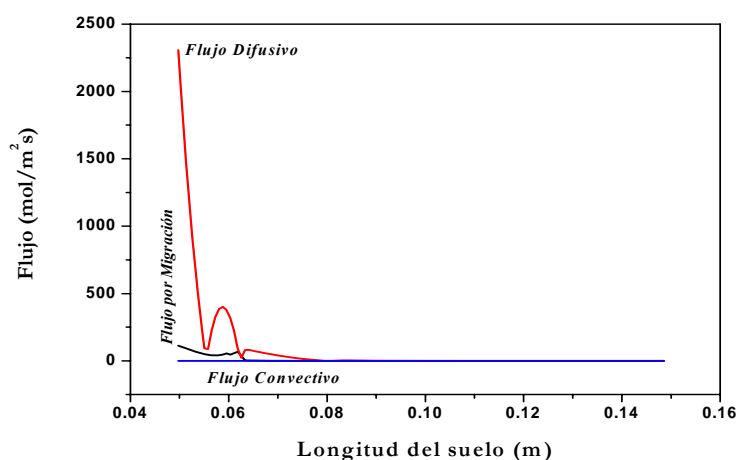


Figura 7. Distribución de los flujos, difusivo, migrativo y convectivo que se presentan en el medio poroso (arena), al tiempo de 24 horas.

Se observa que el flujo difusivo de la especie H^+ es de varios órdenes de magnitud mayor comparado con el flujo que se presenta en el anolito, sobre todo en la región cercana al electrodo (ánodo), lo que se puede atribuir a la generación del H^+ por la reacción de electrolisis del agua sobre la superficie del electrodo, así mismo se aprecia que los flujos son de intensidad mayor cercano al ánodo y disminuye al entrar al suelo, esto se debe a la permeabilidad del suelo, que depende de su porosidad, tamaño, geometría y distribución de los poros. Por otra parte la fluidez del agua depende de la presión a la que este sometida y de su temperatura, la cual afecta directamente a la viscosidad y la densidad.

La figura 8, muestra las predicciones del pH obtenidas a un tiempo de 24 horas mediante la simulación (línea continua) y son comparadas con el pH experimental (puntos),

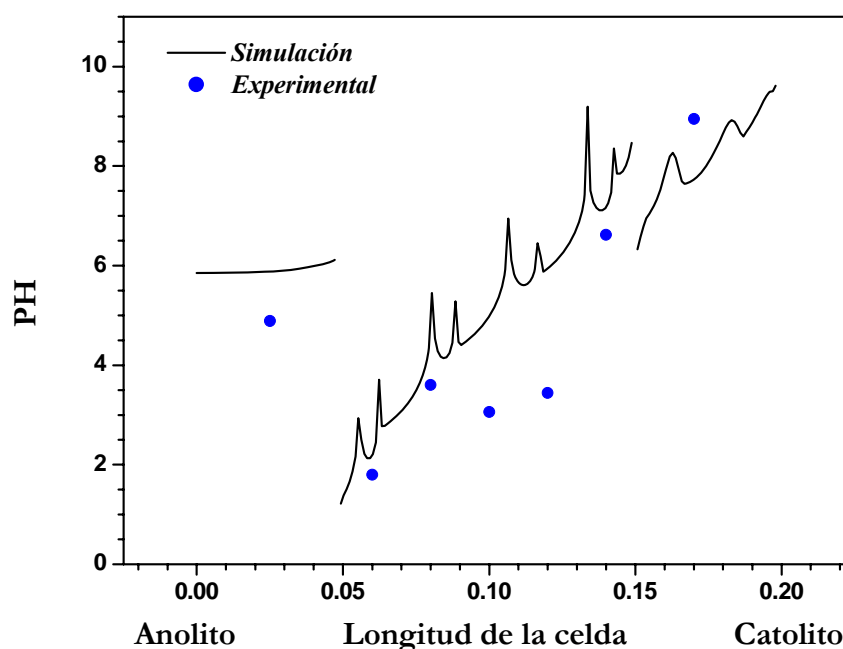


Figura 8, Perfil de pH dentro del anolito, suelo y catolito de la celda de electrorremediación.

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

- Las velocidades obtenidas mediante la simulación confirman que la contribución por presión hidráulica por parte del electrolito es despreciable.
- La distribución del potencial de celda no excede al aplicado durante la experimentación.
- Los flujos, difusivo, convectivo y migratorio contribuyen al balance de masa de las especies dentro de la celda.
- El pH calculado mediante la simulación concuerda con los valores obtenidos experimentalmente.
- Los resultados del modelo matemático proporcionan el comportamiento de las diferentes variables que intervienen en el proceso electrocinético.
- El estudio matemático de los fenómenos electrocinéticos ayuda al entendimiento del proceso de electroremediación.
- Los resultados del modelo pueden servir de base para un futuro escalamiento del proceso de electroremediación cuando se traten suelos contaminados con EPT's.

5. Referencias

1. MA. Armienta, G. Villaseñor, and FM. Romero, XXVI Convención Internacional de Minería, Veracruz, México, (2005).
2. GM. Ritcey, *Tailings Management*, Elsevier, Amsterdam, (1989).
3. USEPA, Technical Document. Acid mine drainage prediction. EPA 530-R-94-036, NTIS PB94-201829, Environmental Protection Agency, USA, (1994).
4. N.F.Gray, *Environmental Geology*, v. 30: 62-71 (1997).
5. P.L.Younger, *The Science of the Total Environment*, v. 194-195, p 457-466 (2000).
6. K.S. Smith and H.L.O. Huyck. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. In Plumlee, G.S. and Logsdon, JJ. (Eds.): *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A. Processes, Techniques, and health Issues*, Soc. Econ. Geol. Review in Econ. Geol., 6A: 29(1999)
7. K. Sellers, *Fundamentals of hazardous waste site remediation*. Lewis Publisher 326 pp. (1999).
8. ST. Volke and JA.Velasco, *Tecnologías de Remediación para suelos contaminados*. INE-SEMARNAT (2002).
9. Murillo B. Diseño y construcción de un dispositivo para evaluar y caracterizar la electroremediación de suelos contaminados con hidrocarburos. Tesis de Maestría, UAMI. (2006).
10. Femlab Modeling Guide, by COMSOL 3.2. (2004).
11. MM. Teutli-Leon, MT. Oropeza, I. Gonzalez and A. Soria, *Journal American Institute of Chemical Engineers*. (51) 6:1822-1832. (2005).