

## ESTUDIO DE LOS FENÓMENOS FÍSICOS EN UNA CELDA DE REMEDIACIÓN

GARCÍA HERNÁNDEZ LAURA<sup>1</sup>, VARGAS RAMÍREZ MARISSA<sup>1</sup>, REYES CRUZ VÍCTOR E.<sup>1</sup>, CRUZ RAMÍREZ ALEJANDRO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>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.

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Metalúrgica. ESIQIE-IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional, México DF, México, CP 07738.

### RESUMEN

En el presente trabajo se realizaron los estudios físicos y matemáticos de los fenómenos generados en un medio poroso (arena), mediante la imposición de un potencial eléctrico constante de 20 V durante 24 horas, el proceso se simuló bajo las mismas condiciones experimentales en el software COMSOL 3.2, considerando un factor de escala de 5 y 3275 nodos de mallado. 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 mediante la ecuación de Nernst-Planck. Se observó que los resultados de simulación presentan la misma tendencia en el pH, y en la distribución del potencial con los obtenidos experimentalmente, por lo que el modelo sirvió para el entendimiento del proceso de remediación de suelos.

### INTRODUCCIÓN

La actividad minera ha sido un factor primordial en el desarrollo económico de México. Sin embargo, el desarrollo de esta industria ha estado aunado a la producción de diferentes tipos de residuos que en su mayoría fueron depositados, sin considerar sus posibles afectaciones ambientales. 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 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 (1). 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 (2).

Los tipos de tratamiento se basan en el principio de la tecnología de remediación y se divide en tres grupos, biológicos (bioremediación), fisicoquímicos y térmicos. Dentro de los tratamientos fisicoquímicos, la remediación electrocinética también conocida como electrorremediación,

es una tecnología en desarrollo que aprovecha las propiedades conductivas del suelo, cuyo objetivo es separar y extraer contaminantes orgánicos e iónicos, de suelos, lodos y sedimentos, con el uso de un campo eléctrico que permite remover las especies cargadas.

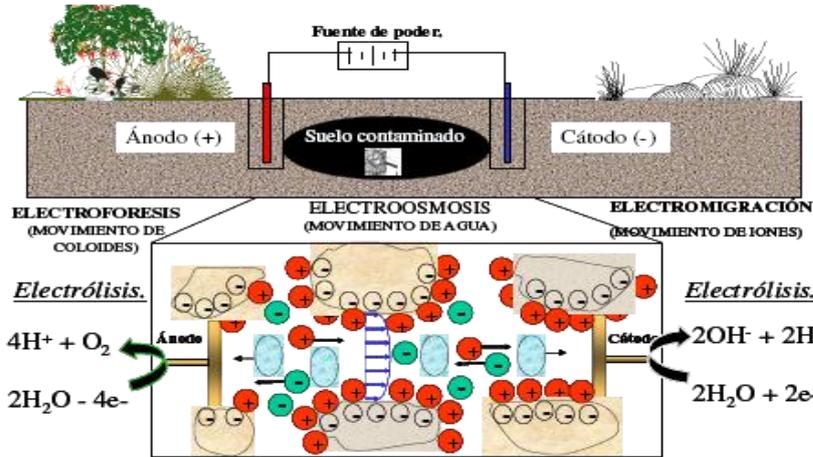


Figura 1. Proceso típico de electroremediación electrocinética

La electroremediación, involucra la aplicación de un campo eléctrico de baja intensidad en una matriz porosa que generalmente se encuentra saturada con agua o algún electrolito de interés (3). Como consecuencia a la aplicación del campo eléctrico, se generan principalmente tres fenómenos electrocinéticos mostrados en la figura 2.

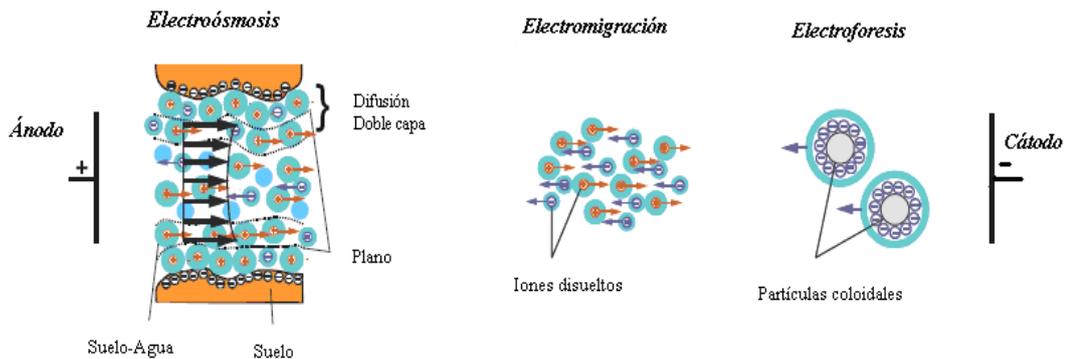


Figura 2. Principales fenómenos que se presentan en el suelo debido a la aplicación de campo eléctrico.

→ *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.

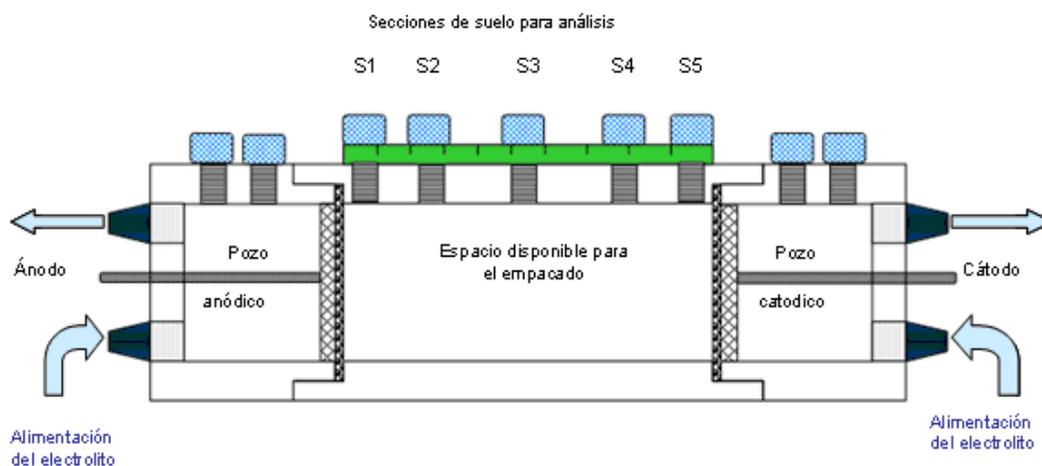
→ *Electroforesis*, corresponde al desplazamiento de partículas coloidales cargadas en suspensión en un líquido, tiene una importancia muy inferior a la de los dos anteriores en este proceso.

Estos fenómenos son los responsables de transportar los contaminantes a través de la matriz del suelo, los cuales están representados en cada término de la ecuación de Nernst-Planck para el balance de masa.

## DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Celda de electrorremediación.

El dispositivo experimental es una celda de electroremediación cilíndrica que se presenta en la figura 3, de 0.045 m de diámetro y 0.1 m de longitud, con dos compartimientos de 0.045 cm de longitud, para recepción de los electrolitos, así como dos electrodos funcionando como ánodo y cátodo (4).



**Figura 3. Celda de electrorremediación. Con regiones anódica y catódica.**

Se establece la celda experimental empacada con arena (composición 99.5 % SiO), humedecida con agua al 26%, como anolito y catolito se utilizó agua desionizada con un pH inicial de 6.0 y una conductividad de 1.5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , los electrolitos se hicieron recircular con un flujo de 0.015 L  $\text{min}^{-1}$ , se aplicó un potencial de 20 V, el experimento se llevo acabo durante 24 horas. Durante el desarrollo se monitoreo el potencial de la celda, el pH del anolito y el catolito.

En la figura 4, se muestra el esquema del desarrollo experimental.

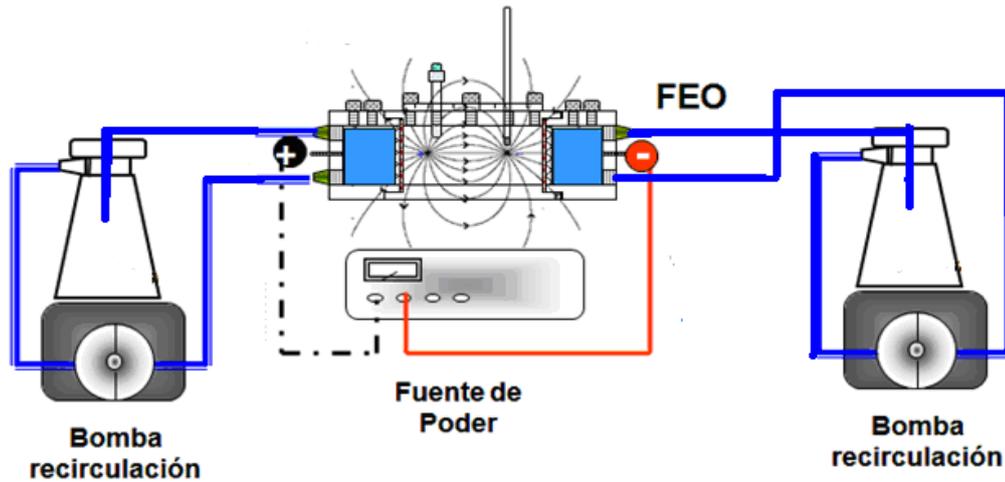


Figura 4. Dispositivo experimental que muestra el funcionamiento y la aplicación del Potencial durante el experimento de electroremediación.

### MODELO MATEMÁTICO

El software COMSOL 3.2 es una herramienta de modelado y análisis para prototipos virtuales de fenómenos físicos, puede modelar virtualmente cualquier fenómeno físico que se pueda describir con ecuaciones diferenciales parciales (PDEs), soportando la integración de problemas de diferentes campos (Multifísica).

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

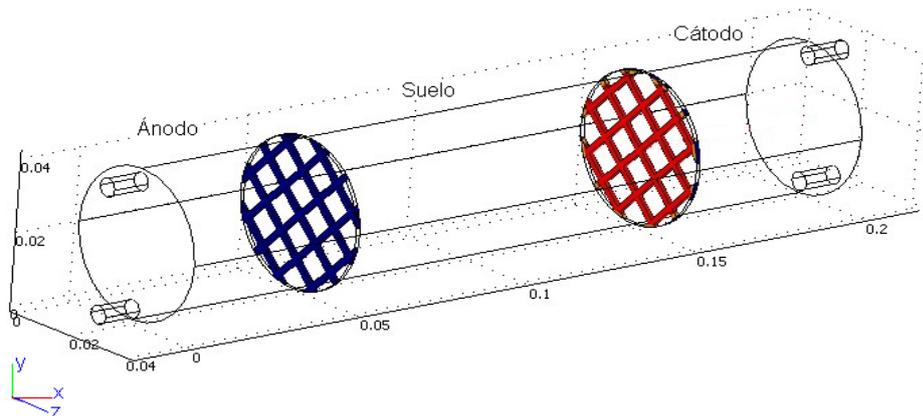


Figura 5. Celda electroquímica utilizada en COMSOL 3.2

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.

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot [-p2I + \eta(\nabla u + (\nabla u)^T)] + F \quad (1)$$

Donde  $\rho$  es la densidad ( $\text{Kg m}^{-3}$ ),  $\eta$  es la viscosidad dinámica del fluido  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,  $\mathbf{F}$  son vectores de fuerza del volumen  $\text{N}\cdot\text{m}^3$ , y  $P$  es la presión en Pa.

Para el cálculo de las velocidades del fluido 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 (5).

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

Donde  $\rho$  es la densidad ( $\text{Kg m}^{-3}$ ),  $\varepsilon$  es la fracción volumen (adimensional),  $k$  la permeabilidad ( $\text{m}^2$ ),  $\eta$  la viscosidad dinámica ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ). 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).

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

Donde  $Q_j$  es la fuente de corriente ( $\text{A (m}^3)^{-1}$ ),  $\mathbf{J}^e$  es la densidad de corriente externa ( $\text{A (m}^2)^{-1}$ ),  $d$  es el espesor del medio (m).

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 electroósmótico.

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

Donde  $\varepsilon_p$  denota la porosidad,  $r$  el radio promedio de los poros es (m),  $\eta$  es la viscosidad dinámica del fluido ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ),  $\tau$  representa la tortuosidad de la estructura porosa (adimensional),  $\varepsilon_w$  es la permitividad del fluido ( $\text{F/m}$ ),  $p$  es la presión (Pa),  $\zeta$  es el potencial zeta (V), y  $\phi$  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 electroosmótico esta dada por la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski, corregida para suelos, se introduce una modificación por tortuosidad  $\tau$ .

Para definir el flujo electrocinético se considera un material poroso, 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, Figura 4. Las ecuaciones para el balance de masa esta dado por:

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

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

$$N = -D\nabla c - zu_m Fc\nabla \phi + c\nu \quad (7)$$

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

$$u_m = D/RT \quad (8)$$

Donde  $u_m$  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 ( $\text{mol m}^{-3}$ ),  $z$  la carga iónica y  $F$  es la constante de Faraday ( $\text{A s mol}^{-1}$ ) [10]. En la ecuación de Nernst-Planck, el término  $-D\nabla c$ , representa el flujo difusivo (*Electroosmosis*), el segundo término  $-zu_m Fc\nabla \phi$ , representa el flujo migrativo (*Electromigración*) y el tercer término  $c\nu$  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 (6).

Para  $H^+$

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

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

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

Para OH

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

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

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

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 6, 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).

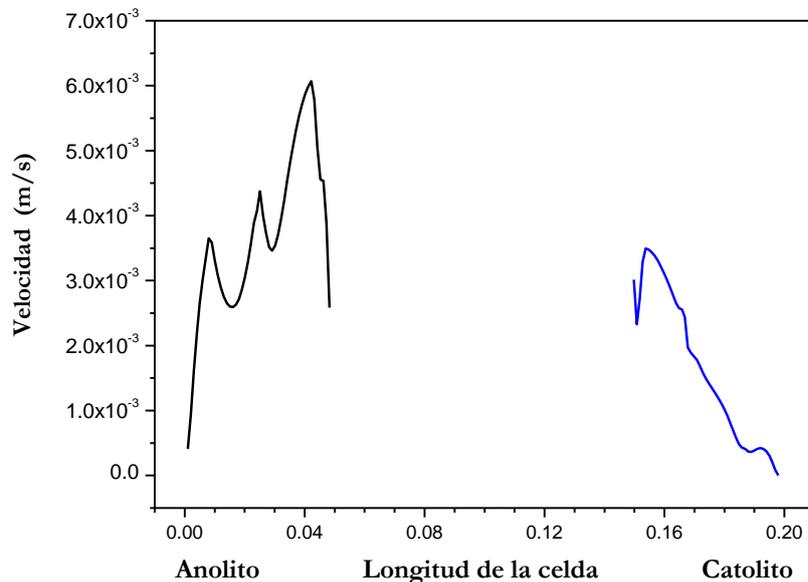
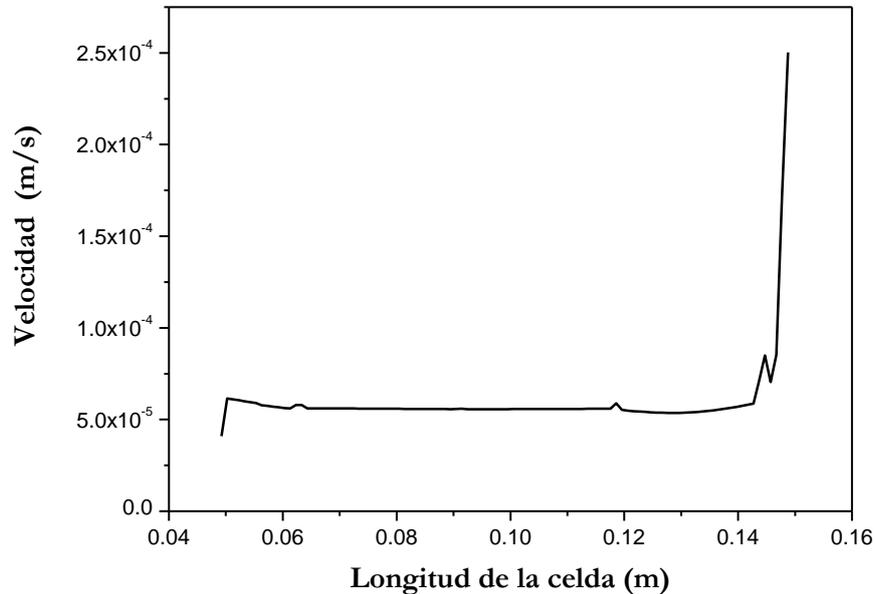


Figura 6. Perfil de velocidades para los electrolitos en la celda a un tiempo de 24 horas

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

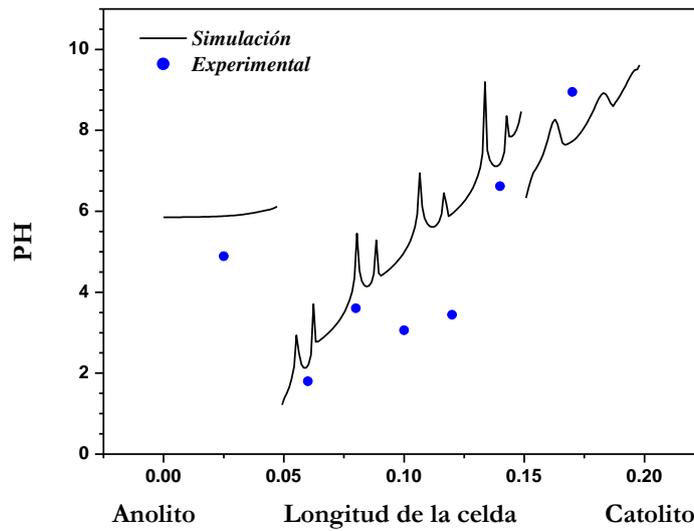
La figura 7 muestra las velocidades dentro del medio poroso



**Figura 7. Perfil de velocidades de darcy para el medio poroso en la celda a un tiempo de 24 horas**

Estas velocidades son muy pequeñas del orden de  $10^{-4}$  cerca al ánodo y se incrementan, siendo mayores en la región cercana al cátodo. 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.

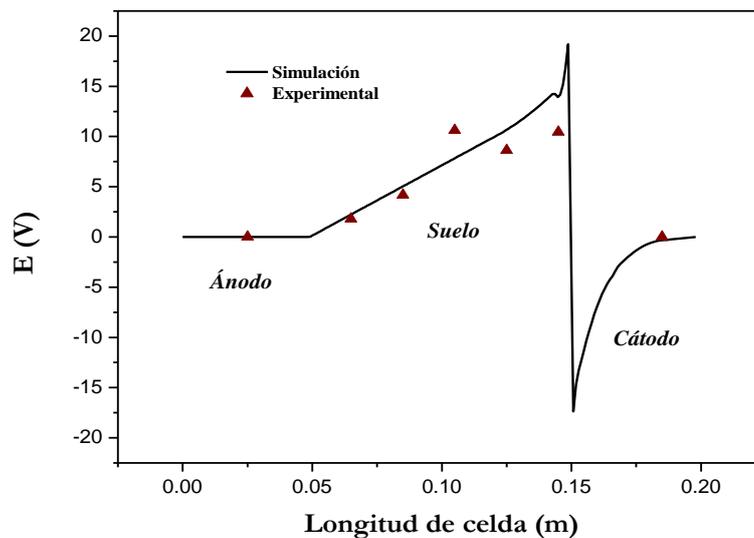
La figura 6, muestra las predicciones del pH obtenidas a un tiempo de 24 horas mediante la simulación (línea continua) y son comparadas con el pH experimental (puntos), Se observa que no coinciden con los experimentales, aunque su tendencia es cercana a la experimental



**Figura 6, Perfil de pH dentro de la celda de electroremediación**

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 totalmente alcalino en el catolito, así mismo se puede apreciar una concordancia entre los resultados experimentales y los obtenidos mediante los cálculos matemáticos de simulación.

En la figura 7, se representa el potencial que se encuentra distribuido a lo largo de la celda al tiempo de 24 horas, medido de forma experimental y mediante la simulación.



**Figura 7. 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 experimentalmente tomando al ánodo como electrodo de referencia.

## CONCLUSIONES

- El pH calculado mediante la simulación concuerda con los valores obtenidos experimentalmente.
- La distribución del potencial de celda no excede al aplicado durante la experimentación.
- 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.

## BIBLIOGRAFÍA

1. K. Sellers, Fundamentals of hazardous waste site remediation. Lewis Publishers. 326 pp. 1999.
2. ST. Volke, JA. Velasco. *Tecnologías de Remediación para suelos contaminados*. INE-SEMARNAT. 2002.
3. KR. Reddy, RE. Saichek, K. Maturi and P. Ala, *Indian Geotechnical Journal*, 32 (2), 2002
4. Murillo B. Diseño y construcción de un dispositivo para evaluar y caracterizar la electrorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos. Tesis UAMI. (2006).
5. Femlab Modeling Guide, by COMSOL 3.2. 2004.
6. MM. Teutli-Leon, MT. Oropeza, I. Gonzalez and A. Soria, *Journal American Institute of Chemical Engineers*. (51) 6:1822-1832. (2005).
7. Moreno G D. *Toxicología ambiental. Evaluación de riesgos para la salud humana*. Mc Graw Hill. España. 2003.