



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

---

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES**

**“SIMULACIÓN FÍSICA Y MATEMÁTICA DE LA  
ELECTORREMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON  
METALES PESADOS”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

**DOCTORA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

Presenta:

**Química Laura García Hernández**

Directora de Tesis:

**Dra. Marissa Vargas Ramírez**

Mineral de la Reforma Hgo., Diciembre de 2010



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**  
**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**  
 ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES  
 DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES



**M. EN C. JULIO CESAR LEINES MEDÉCIGO**  
**DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR,**  
**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO.**  
**PRESENTE.**

Por este conducto le comunico, que el jurado asignado a la estudiante de Doctorado en Ciencias de los Materiales Quím. Laura García Hernández, quien presenta el trabajo intitulado **“Simulación Física y Matemática de la Electrorremediación de Suelos Contaminados con Metales Pesados”** para la obtención del grado de Doctor, después de revisar el trabajo en la reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado.

- PRESIDENTE: Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz
- PRIMER VOCAL: Dra. Marissa Vargas Ramírez
- SECRETARIO: Dr. Alejandro Cruz Ramírez
- SUPLENTE: Dr. Isauro Rivera Landero

Se muestran tres líneas con firmas manuscritas correspondientes a los miembros del jurado mencionados en la lista.

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE  
 “AMOR, ORDEN Y PROGRESO”  
 Mineral de la Reforma Hgo., 24 de Noviembre de 2010.

Firma manuscrita del Director del ICBI.



M. en C. Octavio Castillo Acosta  
 Director del ICBI.

C.c.p. Archivo  
 OCA/pov.

## *Dedicatoria*

### *A Dios*

*Por ser el camino, la verdad y la vida.*

*Te adoro, Señor, porque eres mi creador y te anhelo porque eres mi fin,  
gracias Señor por tu infinito amor y misericordia, y por ser el guía y arquitecto de mi  
destino,*

### *A mi Hija Laura Itzel Márquez García.*

*Por ser el amor de mi vida y el motor que me impulsa, porque contigo a mi lado vale la  
pena seguir, gracias por todo, Te Amo.*

### *A mis Padres:*

### *Rita Hernández Ríos y Humberto García Martínez*

*Por todo su amor y su comprensión, Por guiarme, ayudarme y estar siempre conmigo  
Gracias*

### ***Agradecimientos Institucionales:***

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por la beca otorgada para la realización de mis estudios de Doctorado, Becario Número de Registro: 199545.

A la **Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH)**, mi Alma Mater, por siempre Gracias.

A la **Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales (AACTYM)**, por las facilidades otorgadas en las instalaciones y laboratorios, durante mi formación doctoral.

A la **Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa (UAM-I)**, por el apoyo brindado para la realización de mis estancias de investigación en el Departamento de Química, en el área de Electroquímica.

A la **Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP)**, a la facultad de Ingeniería en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental por las facilidades otorgadas para la realización de mi estancia de investigación.

A la dirección de Intercambio Académico de la UAEH, por la Beca de Movilidad Nacional **SANTANDER-SERFIN**, para la realización de mi Estancia de Investigación.

### ***Agradecimientos Académicos:***

A mi directora de Tesis, Dra. Marissa Vargas Ramírez, por el apoyo brindado para la realización de este trabajo, y por colaborar en mi formación académica.

Al Dr. Víctor E. Reyes Cruz, por sus valiosas aportaciones, facilidades y todo el apoyo brindado para la realización del presente trabajo.

A la comisión revisora por sus comentarios y aportaciones para el mejoramiento de la presente tesis, Dra. Marissa Vargas Ramírez, Dr. Víctor E. Reyes Cruz, Dr. Alejandro Cruz Ramírez, Dr. Isauro Rivera Landero y Dra. Ma. Aurora Veloz Rodríguez.

Al Dr. Ignacio González Martínez, gracias por las contribuciones a mi formación doctoral, y por su valiosa amistad.

A la Dra. Ma. M. Margarita Teutli León, por todas las aportaciones y consejos durante mi formación doctoral, pero sobre todo gracias por su confianza.

### ***Agradecimientos Personales:***

A todos aquellos que contribuyeron directa o indirectamente de forma física, moral, espiritual o intelectual para poder alcanzar esta meta.

A los Doctores Francisco Patiño Cardona y Eleazar Salinas, por su amistad apoyo y confianza.

Al Licenciado Jesús Osiris Leines Medécigo, director de la Esc. Preparatoria Numero 4, gracias por tu confianza, apoyo y amistad.

Un agradecimiento especial al Químico Martín Alamilla, por todo tu apoyo, pero sobre todo por tu cariño y amistad.

A mis amigos del Doctorado, Guillermo Juárez, Jesús Canales, Raúl Barrientos gracias por todo.

Un agradecimiento muy especial a Pedro A. Ramírez Ortega, gracias por tu cariño, comprensión, por tu apoyo, por escucharme, pero sobre todo por tu valiosa amistad, que es uno de mis tesoros más preciados.

A mis compañeros con quienes inicie esta aventura Eduardo Cerecedo, Moisés Fernández e Iván Lira por todos los momentos compartidos.

A mi amigo Martín Reyes, gracias por tu valiosa amistad, y por estar ahí siempre que lo requerí.

A Famari Valdez, por tu amistad, por los momentos y enseñanzas compartidas, gracias.

A mis amigos de la Preparatoria Número 4 por todas sus palabras de aliento y su amistad en especial a Adrianita Cortázar, Sonia Navarrete, Rufina González, Lety Bárcenas, Román H. Genis y Oscar M. Herrerías.

A mi hermana Rita y a mi sobrino Emmanuel, porque siempre están en mi corazón.

A mi hermana Claudia y a José Juan, por todos los momentos compartidos.

A mis amigos encontrados durante esta travesía Uriel Flores, Julio Juárez, Iván, Román Hernández, y a todos los compañeros con los que compartí espacios y tiempos, gracias.

## Índice general

	<b>Página</b>
Índice general	i
Lista de abreviaturas y nomenclatura	v
Índice de figuras	vi
Índice de tablas	xii
Resumen	xiii
Abstract	xiv
<b>Capítulo 1. Introducción General</b>	
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos General y Específicos	3
<b>Capítulo 2. Antecedentes</b>	4
2.1 Proceso de Electrorremediación.	7
2.2 Modelos Matemáticos del Proceso de Electrorremediación	13
2.3 Justificación.	15
<b>Capítulo 3. Marco Teórico</b>	
3.1 Sitios contaminados	17
3.2 Contaminación de suelos por metales pesados	18
3.2.1 Efectos en la salud	19
3.2.1.1 Plomo	20
3.2.1.2 Cadmio	22
3.2.1.3 Arsénico	23
3.3 Factores importantes antes de aplicar un proceso de remediación.	25
3.3.1 Factores ambientales	25
3.3.1.1. Temperatura	25
3.3.1.2 Humedad	25
3.3.1.3 Tipo de suelo	26
3.3.1.4. pH	26
3.3.1.5. Aceptores de electrones	26
3.3.1.6. Potencial redox	27
3.3.1.7. Permeabilidad	27
3.3.2. Características de los contaminantes	27
3.3.2.1. Toxicidad	28
3.3.2.2. Concentración	28



3.3.2.3.	Solubilidad	28
3.3.2.4.	Sorción	28
3.3.2.5.	Volatilidad	29
3.3.2.6.	Polaridad y carga iónica	29
3.3.3.	Factores microbiológicos	29
3.4	Alternativas de remediación	29
3.5	Clasificación de las tecnologías de remediación	30
3.6	Estrategia de remediación	30
3.7	Lugar de realización del proceso de remediación	31
3.8	Tipo de tratamiento	31
3.8.1	Tratamientos biológicos	31
3.8.2	Tratamientos térmicos	32
3.8.3	Tratamientos fisicoquímicos	32
3.9	Proceso de Electrorremediación	32
3.10	Mecanismo de remoción en el proceso de electrorremediación	35
3.10.1	Electromigración	36
3.10.2	Electroosmósis	36
3.10.3	Electroforesis	36
3.11	Características del proceso de electrorremediación	36
3.12	Mecanismos físicos de transporte de soluto en un medio poroso saturado	38
3.12.1	Difusión	40
3.12.2	Migración	42
3.12.3	Convección	42
3.13	Conducción de la electricidad en electrolitos	43
3.13.1	Electrolitos	44
3.13.2	Conductividad	44
3.13.3	Conductividad eléctrica de un suelo	45
3.14	Clasificación textural de suelos	47

## Capítulo 4. Modelos Matemáticos

4.1	Descripción de un modelo matemático	48
4.1.1	Ecuación de continuidad	50
4.1.2	Métodos numéricos para resolver las ecuaciones	50
4.1.3	Condiciones de contorno e iniciales	50
4.1.4	Diseño de la malla	51
4.2	Ecuación de Navier-Stokes para flujos laminares	53
4.3	Ecuación de Darcy	55
4.4	Ecuación de Nernst –Planck.	56
4.4.1	Balance de transporte en combinación con un campo de potencial dado para aplicaciones de flujo Electrocinético.	57
4.5	Ecuaciones para Medios Conductores	59



4.6	COMSOL MultipHysics	63
4.6.1	Geometría utilizada	64

## Capítulo 5. Metodología Experimental

5.1	Estrategia experimental	65
5.2	Parte experimental	66
5.2.1	Muestras de suelo	66
5.2.2	Reactivos	66
5.2.3	Celda de electrorremediación	67
5.3	Equipos y procedimientos	68
5.4	Diseño de experimentos	70
5.5	Desarrollo del modelo matemático	72
5.5.1	Ecuaciones de Navier-Stokes	73
5.5.2	Ley de Darcy	74
5.5.3	Ecuación de Nernst-Planck	74
5.5.4	Ecuación de Medios Conductores para el cálculo del Potencial	75

## Capítulo 6. Resultados y Discusión.

6.1	Estudio hidrodinámico en celda de electrorremediación	76
6.2	Macroelectrólisis en la celda de electrorremediación a corrientes controladas en un suelo modelo	77
6.3	Caracterización Físicoquímica de suelos contaminados del distrito minero de Zimapán	78
6.3.1	Localización de los suelos	78
6.3.2	Caracterización química de MCP17 y MCP31	81
6.3.3	Análisis granulométrico y clasificación textural de suelos	82
6.4	Resultados de la simulación Física del proceso de electrorremediación	85
6.4.1	pH, conductividad, Flujo electroosmótico y distribución de potencial para la arena utilizada como blanco sin contaminante	85
6.4.2	pH, conductividad, fujo electroosmótico, distribución de potencial, concentración, y caracterización de precipitado catódico, para la arena contaminada con Pb (II) a 200 ppm	92
6.5	Resultados de los suelos MCP17 y MCP31	100
6.5.1	pH	101
6.5.2	Distribución de potencial de celda	112
6.5.3	Conductividad	115
6.5.4	Cambio de concentración de los EPT's	117
6.6	Resultados de simulación matemática para la arena	127
6.6.1	Desarrollo de geometría	127
6.6.2	Creación de mallas	128
6.6.3	Resultados de Ley de Darcy	124





6.6.4	Resultados de Ecuación de Navier-Stokes	131
6.6.5	Resultados de Ecuación de Medio Conductor	133
6.6.6	Resultados de Ecuación de Nernst –Planck	136
6.6.6.1	Flujos para la arena obtenidos mediante simulación	140
6.6.6.2	Variación de la conductividad eléctrica	141
	<b>Conclusiones</b>	143
	<b>Referencias</b>	146
	<b>Apéndice</b>	152



---

# Resumen

En el presente trabajo se aplicó el proceso de electrorremediación a suelos de Zimapán contaminados por metales pesados causados por la modificación de residuos mineros por las condiciones del sitio y por intemperismo. Los resultados indican que es posible la remediación de un suelo arenoso mediante la imposición de un potencial eléctrico, obteniendo acumulación de elementos potencialmente tóxicos (EPT's) en las regiones catódicas. La celda experimental consiste de tres compartimientos, a los extremos se sitúan la sección anódica y catódica y en la parte central contiene arena compactada, la cual simula el suelo; se utilizó agua y ácido acético como electrolitos para el control del pH y favorecer la movilidad de los EPT's.

Los estudios de macroelectrólisis se llevaron a cabo para evaluar la viabilidad del proceso de electrorremediación, se determinaron las condiciones energéticas de corriente y potencial en la celda de electrorremediación sin alterar las propiedades fisicoquímicas del suelo. Se obtuvieron remociones de 10% de plomo, 25% de cadmio y 20 % arsénico a tiempos relativamente cortos.

Se llevó a cabo una simulación matemática en COMSOL 3.2 de una celda de electrorremediación en tres dimensiones. Las ecuaciones de Navier Stokes y Darcy se utilizaron para modelar el comportamiento el electrolito y el suelo, respectivamente. El balance de masa para el ión hidrógeno se llevo a cabo con la ecuación de Nernst-Planck para las regiones del ánodo y el suelo. Los principales parámetros que contribuyen al balance de iones hidrogeno son el flujo difusivo y la migración eléctrica. Experimentalmente se aplico un potencial de 20 Volts por 24 h y el potencial de hidrógeno se registro continuamente. El potencial de hidrógeno experimental se incremento de la región anódica a la catódica de acuerdo a las reacciones de electrólisis del agua. Los resultados de la simulación matemática coinciden con los obtenidos experimentalmente.



---

# Abstract

In the present work, the electroremediation process was applied on contaminated soils by heavy metals of mine waste from the mining district of Zimapan. The results showed that it is possible the remediation of a sandy soil due to the imposition of an electric potential. This process involves the accumulation of potentially toxic elements (PTE's) in the cathodic regions. The experimental cell contains three compartments, the central compartment of the cell contains sand (99.5% SiO<sub>2</sub>) as the soil, and the extremes are the anode and cathode regions. Water and acetic acid were used as electrolytes for pH control and PTE's mobility.

Macro electrolysis studies were carried out to determine the feasibility of the electroremediation process; the current conditions and potential energy in the cell electroremediation were obtained without change the chemical properties of soil. Removals of 10% lead, 25% cadmium, and 20% arsenic were achieved at relatively short times.

A mathematical modeling was carried out with COMSOL 3.2 software of an electroremediation cell in three dimensions. The Navier Stokes and Darcy equations were used to model the behavior of the electrolyte and the soil, respectively. The mass balance for hydrogen ion was carried out with Nernst-Planck equation for the anode and soil regions. The main parameters that contributed to the hydrogen ion balance were the diffusive flux and electric migration. The mathematical modeling was validated with an experimental arrangement consisted of an electroremediation cell which contained sand and water as porous medium and electrolyte, respectively. A potential of 20 V was applied for 24 hours and the pH was measured continuously. The experimental hydrogen potential increased from the anode to the cathode region in accordance with the water electrolysis reactions. The results of the model are in good agreement with those obtained experimentally.



## Lista de abreviaturas:

USEPA	United States Environmental Protection Agency
EPT's	Elementos Potencialmente Tóxicos
NOM	Norma Oficial Mexicana
SEMARNAP	Secretaria de Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca
SEMARNAT	Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales
DAR	Drenaje Ácido de Roca
ATDSR	Agency for Toxic Substances and Disease Control
IARC	International Agency for Research on Cancer
INE	Instituto Nacional de Ecología
EPA	Environmental Protection Agency

## Nomenclatura:

$I$  = matriz unidad diagonal,

$u$  = vector de velocidad ( $m\ s^{-1}$ ),

$\rho$  = densidad ( $Kg\ m^{-3}$ ),

$\eta$  = viscosidad dinámica (Pa·s)

$P$  = presión (Pa).

$k$  = permeabilidad ( $m^2$ ),

$u_m$  = movilidad ( $mol\ m^2\ J^{-1}\ s^{-1}$ ),

$D$  = coeficiente de difusión ( $m^2\ s^{-1}$ ),

$R$  = constante universal de los gases ( $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ ),

$T$  = temperatura (K),

$c$  = concentración ( $mol\ m^{-3}$ ),

$z$  = carga iónica (adimensional)

$F$  = constante de Faraday ( $A\ s\ mol^{-1}$ )

$Q_j$  = fuente de corriente ( $A\ m^{-3}$ ),

$J^e$  = densidad de corriente externa ( $A\ m^{-2}$ ),

$d$  = espesor del medio (m),

$\sigma$  = conductividad eléctrica del medio ( $S\ m^{-1}$ ),

$V$  = potencial eléctrico (V).



## Índice de figuras

Figura	Título	Página
1	Electrorremediación in situ de un suelo contaminado. Durante el proceso, los iones con carga positiva (cationes) migran hacia el cátodo y los de carga negativa (aniones), hacia el ánodo.	33
2	Fenómenos electrocinéticos presentes en un suelo debido a la imposición de un potencial eléctrico.	35
3	Movimiento de fluidos a través de granos en un medio poroso.	38
4	Fenómeno de dispersión hidrodinámica.	39
5	Difusión de menor a mayor concentración.	40
6	Migración de especies por imposición de un campo eléctrico.	42
7	Convección por transporte.	42
8	Diagrama experimental del proceso	65
9	Componentes de la celda de electroremediación utilizada.	67
10	Diseño experimental de los experimentos de electroremediación.	69
11	Celda experimental, se muestran las secciones en que se fracciona el suelo para su posterior análisis químico.	70
12	Diagrama de flujo del planteamiento matemático.	72
13	Potencial por la imposición de diferentes corrientes, en arena en un tiempo de 24 horas.	75
14	Localización de Zimapán (marcada en verde), el color rojo indica la localización de los jales históricos, las líneas amarillas ubican los puntos del muestreo cerrado, el punto blanco identifica al punto de muestreo denominado MCP17, y el azul al MCP31.	77
15	Mapa de dispersión del (a) plomo y (b) cadmio en Zimapán, indicando con escala de colores la concentración del mismo.	80



16	Triángulo de clasificación textural de suelos.	82
17	pH en los electrolitos durante el desarrollo del experimento, utilizando agua como humectante de la arena, como anolito y catolito dentro de la celda de electrorremediación.	83
18	pH en los electrolitos y en las diferentes secciones de la celda medido durante el desarrollo el experimento consistió en arena utilizando agua como humectante y electrolitos con una imposición de potencial de 20 V durante 24 horas.	84
19	Distribución del pH en cada sección de la celda al inicio y final del experimento. Dilución 1:2.5 Agua/arena, por 24 horas a un potencial de 20 V.	87
20	Conductividad eléctrica del experimento de arena utilizando agua como humectante y como electrolitos, a un potencial de 20 V durante 24 horas; dilución 1:2.5 arena / agua.	88
21	Flujo electro-osmótico obtenido con arena, utilizando agua y electrolito humectante, a un potencial de 20 V, durante 24 horas.	89
22	Distribución de potencial en arena utilizando como humectante y electrolitos, a un potencial de 20 V durante 24 horas.	90
23	pH en los electrolitos durante el desarrollo del experimento de electrorremediación de arena contaminada con 200 ppm de Pb, utilizando agua como humectante de la arena, como anolito y catolito.	92
24	pH en las diferentes secciones de la celda durante el experimento de arena utilizando agua como humectante y electrolitos a un potencial de 20 V durante 24 horas.	93
25	pH inicial y final de la arena contaminada a 200 ppm de Pb(II), a una dilución 1.2.5 (arena/agua).	94
26	Conductividad eléctrica inicial y final del experimento en la arena contaminada a 200 ppm de Pb (II), la conductividad se determino a una dilución 1.2.5 (arena/agua).	95
27	Flujo electroosmótico durante el desarrollo del experimento de electrorremediación en la arena contaminada a 200 ppm de Pb(II) con un potencial constante de 20 V durante 24 horas.	96



28	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.	97
29	Electrodos utilizados en el experimento de macroelectrólisis de arena contaminada artificialmente con Pb(II) a 200 ppm, (a) ánodo que no muestra depósitos, y (b) el cátodo con un depósito blanco en toda la malla del electrodo.	98
30	(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	99
31	pH en el anolito y catolito durante la realización de los experimentos I, II, III y IV A, planteados para el suelo MCP17 a un potencial de 20 V durante 24 horas.	101
32	pH en el anolito y catolito de los experimentos I, II, III y IVB planteados para el suelo MCP31 a un potencial de 20 V durante 24 horas.	102
33	pH durante el desarrollo del experimento IA (utilizando acetato de amonio 0.001 M como humectante y ácido acético 0.001 M como electrolitos) para cada sección del suelo MCP17 a un potencial 20 V durante 24 horas.	103
34	pH durante el desarrollo del experimento IB (utilizando acetato de amonio 0.001 M como humectante y ácido acético 0.001 M como electrolitos) para cada sección del suelo MCP31 imponiendo un potencial 20 V durante 24 horas.	104
35	pH durante el desarrollo del experimento IIA (utilizando agua como humectante y ácido acético 0.001 M como anolito y catolito) para el suelo MCP17 imponiendo un potencial 20 V durante 24 horas.	105
36	pH durante el desarrollo del experimento IIB utilizando agua como humectante y ácido acético 0.001 M como anolito y catolito) para el suelo MCP31 imponiendo un potencial 20 V durante 24 horas.	105
37	pH durante el desarrollo del experimento IIIA (utilizando agua como humectante del suelo y anolito, y ácido acético 0.001 M como catolito) para el suelo MCP17 imponiendo un potencial 20 V durante 24 horas.	106



38	pH durante el desarrollo del experimento IIIB (utilizando agua como humectante del suelo y anolito y ácido acético 0.001 M como catolito) para el suelo MCP31 imponiendo un potencial 20 V durante 24 horas.	107
39	pH durante el desarrollo del experimento IVA (utilizando agua como humectante del suelo, como anolito y catolito) para el suelo MCP17 a un potencial 20 V durante 24 horas.	108
40	pH para el experimento IVB (utilizando agua como humectante del suelo, como anolito y catolito) para cada sección del suelo MCP31 en de la celda de electroremediación a un potencial 20 V durante 24 horas.	108
41	pH inicial y fina de cada sección de suelo y de los electrolitos determinada a una relación 1:2.5 suelo/agua, para los experimentos planteados para la muestra MCP17, indicando el detalle de las secciones de suelo.	110
42	pH inicial y final de cada sección de suelo y de los electrolitos determinada a una relación 1:2.5 suelo/agua, para los experimentos del suelo MCP31, indicando el detalle de las secciones de suelo.	111
43	Distribución del potencial dentro de la celda durante el desarrollo de la macroelectrólisis a un potencial de 20 V con una duración de 24 horas, medida con respecto al cátodo (líneas continuas) y con respecto al ánodo (líneas punteadas), para los experimentos IA (a), IIA (b), IIIA (c) y IVA (d) planteados para el suelo MCP17.	113
44	Distribución del potencial dentro de la celda durante el desarrollo de la macroelectrólisis a un potencial de 20 V con una duración de 24 horas, medida con respecto al cátodo (líneas continuas) y con respecto al ánodo (líneas punteadas), para los experimentos IB (a), IIB (b), IIIB (c) y IVB (d) para los experimentos planteados para el suelo MCP31.	114
45	Conductividades finales de cada sección del suelo a una dilución 1:2.5 Suelo / Agua, para los experimentos IA, IIA, IIIA y IVA, para el suelo MCP17, comparadas con la conductividad inicial del mismo.	116
46	Conductividades finales de cada sección del suelo a una dilución 1:2.5 Suelo / Agua, para los experimentos IB, IIB, IIIB y IVB, para el suelo MCP31, comparadas con la conductividad inicial del mismo.	117





47	Análisis de absorción atómica para la concentración de Pb de las secciones S1, S2, S3, S4 y S5 para los experimentos IA, IIA, IIIA y IVA, llevados a cabo con a un de potencial de 20 V durante 24 horas para el suelo MCP17.	118
48	Resultados del análisis de absorción atómica para la concentración de Pb de las secciones S1, S2, S3, S4 y S5 para los experimentos IB, IIB, IIIB y IVB, llevados a cabo a un potencial de 20 V durante 24 horas para el suelo MCP31.	119
49	Análisis de absorción atómica para la concentración de Cd de las secciones S1, S2, S3, S4 y S5 para los experimentos IB, IIB, IIIB y IVB, llevados a cabo con una imposición de potencial de 20 V durante 24 horas para el suelo MCP17	120
50	Análisis de absorción atómica para la concentración de Cd de las secciones S1, S2, S3, S4 y S5 para los experimentos IB, IIB, IIIB y IVB, llevados a cabo a un potencial de 20 V durante 24 horas para el suelo MCP31	121
51	Análisis de absorción atómica para la concentración de As de las secciones S1, S2, S3, S4 y S5 para los experimentos IA, IIA, IIIA y IVA, llevados a cabo a un de potencial de 20 V durante 24 horas para el suelo MCP17.	122
52	Análisis de absorción atómica para la concentración de As de las secciones S1, S2, S3, S4 y S5 para los experimentos IB, IIB, IIIB y IVB, llevados a cabo a un potencial de 20 V durante 24 horas para el suelo MCP31	123
53	Depósitos blancos sobre el cátodo durante los experimentos de electrorremediación de los suelos MCP17 y MCP31	124
54	Micrografía del precipitado y análisis por EDS del mismo indican restos de la matriz de la arena y algunos elementos contaminantes.	125
55	Fotografía de la celda experimental.	127
56	Geometría utilizada en COMSOL 3.2, con las dimensiones reales de la celda.	128
57	Representación grafica del mallado triangular estimado para calcular el número de nodos utilizados en la solución de las ecuaciones.	124



58	Perfil de velocidades para el medio poroso (arena) calculado mediante simulación a lo largo de la longitud la celda a un tiempo de 0 y 24 horas.	130
59	Perfil de velocidades para los electrolitos calculado a un tiempo de 0 y 24 horas calculado mediante simulación.	133
60	Representación grafica mediante escala de colores de la distribución del potencial eléctrico obtenido mediante simulación a 24 horas.	135
61	Distribución de Potencial al tiempo de 24 horas, a lo largo de la celda electroquímica, en la región correspondiente a la arena.	135
62	Condiciones establecidas en la generación de iones mediante la reacción de electrolisis del agua, y del movimiento de aniones y cationes debido a la presencia del electrodo.	137
63	Representación esquemática mediante escala de colores la distribución del pH obtenido, (a) 1 hora y (b) 24 horas, calculado mediante la simulación, considerando un potencial de 20 V.	138
64	Perfil de pH dentro del anolito, suelo y catolito de la celda de electrorremediación, los puntos representan los valores experimentales y la línea continúa la simulación.	139
65	Distribución de los flujos, difusivo, por migración y convectivo que se presentan en el medio poroso (arena), con una imposición de potencial de 20 V a un tiempo de 24 horas.	140
66	Conductividad eléctrica calculada mediante simulación a 24 horas comparada con la obtenida experimentalmente a una dilución 1.2.5 (arena/agua).	141



## Índice de tablas

<b>Tabla</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
I	Ventajas y desventajas de las tecnologías de remediación, clasificadas de acuerdo con el tipo de tratamiento.	6
II	Diseño del experimento utilizado como blanco en el proceso de electroremediación.	68
III	Electrolitos utilizados y nombres de los experimentos para el suelo MCP17.	68
IV	Electrolitos utilizados y nombres de los experimentos para el suelo MCP31.	69
V	Resultados obtenidos por absorción atómica para la concentración de plomo, cadmio y arsénico presente en los suelos a tratar.	79
VI	Concentraciones de referencia de la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.	
VII	Resultados del análisis granulométrico para el suelo MCP17.	81
VIII	Resultados del análisis granulométrico para el suelo MCP31	81
IX	Resultados del análisis por EDS del precipitado catódico.	97
X	Condiciones iniciales para los experimentos planteados para los suelos MCP17 Y MCP31.	
XI	Porcentaje de elementos presentes en el precipitado catódico analizados por EDS.	122



# Capítulo 1

## Introducción General

### 1.1 Introducción

La actividad minera ha sido un factor primordial en el desarrollo económico de México desde la época colonial hasta nuestros días. Sin embargo, el desarrollo de esta industria ha generado diferentes tipos de residuos que en su mayoría fueron confinados hasta la primera mitad del siglo pasado, sin considerar sus posibles afectaciones ambientales. Los jales 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 (Armienta, et al., 2005). 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 (Ritcey, 1989, USEPA 1994, Gray, 1997, Younger, 2000). Dentro de los jales en función de factores fisicoquímicos y de su mineralogía, se desarrollan procesos químicos que pueden promover o limitar la liberación de los metales al ambiente (Blowes y Jambor, 1990; McGregor et al., 1998; Roussel et al., 2000). La exposición no controlada a 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) (Smith y Huyck, 1998).

En el caso del distrito minero de Zimapán se han depositado residuos mineros en presas de jales en diferentes épocas y mediante diversos procesos de explotación para mineralizaciones tipo skarn. Los jales de Zimapán tienen un alto contenido de contaminantes potenciales, entre los



que destacan arsénico (As), cadmio (Cd), plomo (Pb), selenio (Se), antimonio (Sb) y bismuto (Bi), (Moreno et al., 2003). Además, en el sitio son evidentes los productos de reacción característicos del drenaje ácido de roca. Algunos de los jales del área de estudio, que son clasificados como históricos, exhiben actualmente un aspecto superficial de avanzado estado de alteración, producto de la oxidación de minerales sulfurosos bajo condiciones de intemperismo. Estos estudios señalan que estos residuos podrían clasificarse como peligrosos al ambiente por su toxicidad asociada a la concentración de metales en los lixiviados, además el As, Pb y Cd rebasan el límite máximo permisible por la NOM-052-ECOL-1993 (Moreno et al., 2003). Esto implica que, si los residuos mineros han impactado suelos del área, tanto por la dispersión como la movilidad de sus contaminantes contenidos, aunado a que estudios geoquímicos y mineralógicos recientes de la zona han demostraron una alta bioaccesibilidad en los suelos del distrito minero de Zimapán, esto podría ser una fuente importante de riesgo en la salud de la población expuesta. (Jiménez I, 2005), es por ello que es importante plantear las bases para una propuesta de remediación.

Debido a la presencia de metales pesados en suelo y agua, organismos como la EPA en Estados Unidos y SEMANART en México han promulgado criterios restrictivos para la presencia de estos (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004). Una de las alternativas para eliminarlos la representa la utilización de tecnologías de remediación.

Dada la gran problemática que representan los residuos mineros depositados a lo largo y ancho del país, y a la dispersión de estos provocada por los diferentes factores medioambientales como el eólico y pluvial, entre otros, así como por la disolución y movilidad química provocada por el intemperismo, aunado a que esta dispersión ya ha alcanzado las zonas habitadas y/o zonas donde se llevan a cabo actividades económicas, es importante el proporcionar estudios para el entendimiento de los procesos fisicoquímicos que ocurren en el seno del medio (suelo) y del contaminante para poder fundamentar las alternativas de solución para el tratamiento de sitios con esta problemática. Por lo que se presentan los siguientes objetivos para este trabajo.



## 1.2 Objetivos

### Objetivo General:

Estudio físico y matemático del proceso de electroremediación de metales pesados (Plomo, Cadmio y Arsénico) en suelos aledaños a los jales del distrito minero de Zimapán, Hidalgo.

### Objetivos Específicos:

1. Caracterizar y clasificar los suelos de Zimapán utilizados de acuerdo a su clase textural.
2. Plantear las condiciones para el proceso de electroremediación de suelos arenosos.
3. Desarrollo experimental en celda cilíndrica, bajo el monitoreo de flujo hidráulico, pH y distribución de potencial, para la evaluación de la migración iónica de especies contaminantes presentes en los suelos.
4. Utilizar el ácido acético y agua como electrolito para control del pH y determinar si este favorece el proceso de electroremediación mediante la formación de acetatos metálicos altamente solubles.
5. Desarrollar un modelo matemático en el software comercial COMSOL 3.2 en 3 dimensiones, para la evaluación de las variables experimentales que influyen en un proceso de electroremediación.



## Capítulo 2

# Antecedentes

En México la minería se centra principalmente en la explotación y beneficio de minerales polimetálicos para la obtención de metales primarios como Ag, Zn y Cu y metales secundarios Bi, Sb, los que comúnmente se encuentra asociados a minerales sulfurosos (Gilbert JM, Park CF. 1986). Como consecuencia del procesamiento de minerales, se generan enormes cantidades de residuos denominados jales. Dentro de estos jales se encuentran generalmente sulfuros sin valor económico como la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) además de los minerales de ganga. Estos residuos constituyen hasta el 85% del material procesado, por lo que la cantidad de jales son miles de toneladas (Cruz R. 2000). En el caso específico de Zimapán los jales presentan grandes cantidades de minerales sulfurosos, los cuales contienen altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos tales como Pb, Zn, As, Cd, Sb, Se, Bi, etc. La lixiviación de los minerales sulfurosos contenidos en estos residuos son los responsables de la generación del drenaje ácido de roca (DAR) y la lixiviación de metales tóxicos durante su meteorización (Evangelousn 1995)

En las últimas décadas se han planteado diversas tecnologías para la remediación de sitios contaminados. Del total de las empresas autorizadas para remediar suelos en México, más de la mitad emplean métodos biológicos, siendo los más utilizados el composteo y la biolabranza. El lavado de suelos, la oxidación química y la separación física constituyen otra parte importante de las tecnologías de remediación más empleadas. Sin embargo en el país ninguna empresa ofrece servicios de remediación por suelos contaminados por metales (Volke T 2002).

Antes de considerar el uso de una tecnología de remediación para un sitio en particular, es indispensable contar con información del sitio y llevar a cabo su caracterización, así como la del contaminante a tratar. Son tres estrategias básicas que pueden usarse separadas o en conjunto, para remediar la mayoría de los sitios contaminados:



Destrucción o modificación de los contaminantes. Este tipo de tecnologías busca alterar la estructura química del contaminante.

Extracción o separación. Los contaminantes se extraen y/o separan del medio contaminado, aprovechando sus propiedades físicas o químicas (volatilización, solubilidad, carga eléctrica).

Aislamiento o inmovilización del contaminante. Los contaminantes son estabilizados, solidificados o contenidos con el uso de métodos físicos o químicos.

Para el tratamiento de estos sitios contaminados en las últimas décadas se han propuesto diversas tecnologías de tratamiento. 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 (SEMIP 1994). 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 (Reddy et al., 2002).

Con esta tecnología pueden tratarse contaminantes orgánicos como benceno, tolueno y xileno, así como también metales pesados. Además puede emplearse para mejorar las tecnologías como biorremediación. En la tabla 1, se presentan las ventajas y desventajas de los diversos tipos de remediación basados en su tratamiento.

**Tabla I. Ventajas y desventajas de las tecnologías de remediación, clasificadas de acuerdo con el tipo de tratamiento**

<i>Tratamiento</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
Biológicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Efectivos en cuanto a costos</li> <li>-Tecnologías benéficas para el ambiente.</li> <li>-Los contaminantes generalmente son destruidos.</li> <li>-Se requiere de un mínimo o nulo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Se requiere mayor tiempo para el tratamiento.</li> <li>-Es necesario verificar la toxicidad de intermediarios y/o productos.</li> <li>-No puede emplearse si el tipo de suelo no favorece el crecimiento microbiano.</li> </ul>





	tratamiento posterior.	
Térmicos	-No se reportan.	-Es el grupo de tratamiento más costoso.
Fisicoquímicos	-Son efectivos en cuanto a costos. -El equipo es accesible y no requiere mucha ingeniería.	-Los residuos generados por técnicas de separación, debe tratarse o disponerse: aumento en costos y necesidad de permisos.  -Los fluidos de extracción pueden aumentar la movilidad de los contaminantes: necesidad de sistemas de recuperación.

(Volke T., Velasco J.A., 2002)

Como se puede apreciar en la tabla I, los tres tipos de remediación de suelos presentan diversas ventajas y desventajas, ya sea de carácter económico, de disposición final de reactivos o de disposición final de los contaminantes uno con respecto del otro, siendo estos factores determinantes para elegir alguno de ellos. Sin embargo dentro de la clasificación de métodos físicos se encuentra la Electrorremediación, que puede ser una alternativa viable de remediación de suelos; ya que es posible llevarla acabo en menos tiempo comparándola con los métodos biológicos, pudiendo tener un menor costo, además de concentrar los contaminantes en una región específica del suelo.

Por otro lado los modelos matemáticos son abstracciones que representan los procesos en forma de ecuaciones; las propiedades físicas se representan como constantes o coeficientes de las ecuaciones y las medidas del estado o el potencial del sistema se hace como variables, lo que hace que se puedan utilizar para la modelación de procesos fisicoquímicos. Muchos de los modelos de agua subterránea que se utilizan en la actualidad son modelos matemáticos determinísticos, que se basan en la conservación de masa, momento y energía (Konikow LF, 1996).

Existen artículos publicados con trabajos experimentales de electrorremediación de suelos modelos contaminados con algún metal como Cu, Cd, Zn, Pb,( Reddy et al. 2002, Acar , et al.1990, Mishchuk et al.2007, Mascia et al. 2006) así como de experimentos realizados in situ para la remoción de varios contaminantes, de igual manera existen diferentes trabajos



enfocados a hacer más eficiente el proceso de electrorremediación con la modificación de ciertos parámetros, dentro de los que se pueden mencionar la forma de la celda experimental, el control del pH, el elemento contaminante, el potencial eléctrico, entre otros (Ashawabkeh et al., 1996, Lynch et al., 2006, Mishchuk et al., 2007). Uno de los inconvenientes sobre este tipo de procesos es el tiempo requerido, a nivel laboratorio se reportan tiempo de días a semanas, y a nivel de campo hasta meses, por lo que investigadores se ha enfocado a tratar de simular el proceso. Debido al tiempo que implica las pruebas in situ, a las características individuales de cada sitio, a la cantidad y tipo de contaminantes presentes que dificultan el entendimiento del proceso de electrorremediación, es por eso que los modelos matemáticos han representado una herramienta para el entendimiento de los diferentes fenómenos fisicoquímicos presentes en este tipo de proceso.

Ejemplo de ello, es que existen diferentes modelos matemáticos reportados en una o dos dimensiones espaciales para la simulación. Un trabajo formulado en una dimensión espacial es el reportado por Acar y Alshwabken (1996). En este modelo, se considera un sistema multicomponente, e incluye la electroneutralidad entre fases y algunas relaciones de equilibrio químico en solución y el suelo. Por otra parte el modelo publicado por Teutli et al. (2005), considera la electrorremediación de caolín contaminado por cadmio (suelo modelo).

A continuación se muestra de forma cronológica parte de los antecedentes más relevantes y las contribuciones de cada uno de los autores que se consideraron para la estructuración del presente trabajo.

## 2.1 Proceso de electrorremediación.

### ***Alshawabkeh AN, Yeung AT., Bricka MR, J. of Environmental Engineering 1999 (125)***

Proponen que el flujo electroosmótico, se calcula mediante una ecuación análoga a la ley de Darcy; dado que los contaminantes pueden existir de diferentes formas dependiendo de las condiciones ambientales, pueden existir como sólidos precipitados, solutos disueltos dentro del



fluido de los poros, y/o agua subterránea, como complejos sorbidos en las partículas superficiales del suelo, y/o especies enlazadas sobre materia orgánica en el suelo. Pero solo los solutos disueltos son removidos por extracción electrocinética y por otras técnicas de remediación. Los procesos de transformación del contaminante dependen de las especies químicas y de las condiciones del medio ambiente. El ambiente ácido generado en el ánodo ayuda para la desorción y disolución del metal y el contaminante de la superficie de partícula de tierra. Sin embargo, el ambiente generado al cátodo puede impedir la disolución del contaminante metálico de la tierra. En algunos casos, es necesario inyectar los reactivos en la tierra reforzar la solubilización y transporte de contaminantes metálicos. En un ambiente ácido, algunos iones de metal existen como cationes mientras algunos existen como complejos aniónicos. Ambas especies químicas son solubles y así pueden ser extraído de la tierra por el proceso electrocinético. Ácidos como el ácido acético, puede utilizarse en el cátodo para neutralizar los hidroxilos generados por la reducción electrolítica del agua. Para el caso de los electrodos deben usarse materiales químicamente inertes y eléctricamente conductores, como el grafito, el titanio recubierto o el platino deben ser usados como ánodo para prevenir la disolución del electrodo y la producción de productos indeseables de corrosión en un medio ambiente ácido. Cualquier material metálico que no se corroa en medios ambientes básicos, puede ser usado como cátodo.

***Mattson Earl D., Bowman Robert S., Lindgren Eric R. Journal of Contaminant Hydrology 54 (2002) 99– 120***

En este trabajo los autores hacen las siguientes consideraciones, el campo potencial eléctrico se mantuvo constante con respecto al tiempo, una suposición muy válida para suelo tamponado o cuando en el electrodo las reacciones electrólisis son neutralizadas. El contenido humedad y la temperatura constante con respecto al tiempo, el transporte electroosmótico de agua a través del suelo era insignificante. Se calculó una relación funcional entre la movilidad iónica y la concentración de electrolitos utilizando el coeficiente de actividad química. En la celda de ensayo, una franja de suelo fue enriquecida con colorante rojo n<sup>o</sup> 40 y supervisado por un



período de 24 h, mientras que una corriente de 10 mA se mantuvo entre los electrodos. Las mediciones en laboratorio indicaron un máximo velocidad de transporte de humedad a menos de saturación, debido a la competencia entre los efectos densidad de corriente y tortuosidad cuando el contenido de humedad disminuye.

***Page MM. and Page CL. J. of Environmental Engineering 128 (2002) 3, 208-218***

Presentan una recopilación de los aspectos más importantes a considerar en el proceso de electroremediación, donde se establece que:

Es una técnica efectiva para remover contaminantes de suelos de que presentan baja permeabilidad hidráulica, lo que resulta difícil para otras técnicas.

Los metales usualmente presentes como cationes son por consiguiente fácilmente transportados por electromigración hacia el cátodo. Sin embargo ciertos elementos como el Cr y As pueden estar presentes como óxianiones y ser transportados hacia el ánodo. Esta técnica también puede ser aplicada para remover aniones como sulfatos y cianuro.

Los rangos de flujo electroosmótico a través del suelo, pueden ser descritos en términos análogos a la ley de Darcy. Para la descripción del flujo electroosmótico depende del balance entre la fuerza eléctrica sobre el líquido y la superficie de las partículas de suelo. La velocidad de flujo electroosmótico esta dada por la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski por lo que el coeficiente de permeabilidad electroosmótica (o conductividad), es independiente del tamaño de poro.

Para los rangos de flujo electroosmótico, generalmente se asume que la permitividad y la viscosidad son constantes, pero no necesariamente, es caso es que pueden sufrir cambios por la temperatura y concentración de las sustancias disueltas. A si mismo el potencial zeta del suelo varia durante el proceso y puede afectar el rango y la dirección del flujo electroosmótico.

Las movilidades típicas para suelos es de  $3 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ , excepto para el H y el OH, los cuales tiene una movilidad de un orden de mayor magnitud. La movilidad iónica esta relacionada con la



conductividad eléctrica de la solución y por lo tanto esta afectada por la concentración, la carga iónica y temperatura. La mayor influencia sobre la electromigración durante la electrorremediación son la fuerza del campo (como para la electroósmosis) concentración iónica, y la carga de las especies iónicas presentes.

Los frentes ácidos se mueven mas rápido que los frentes básicos, porque la movilidad el H<sup>+</sup> excede la del OH<sup>-</sup>, y la dirección del flujo electroosmótico generalmente es hacia el cátodo.

***Abidin Kaya, Yeliz Yukselen, 2005, Journal of Hazardous Materials B120-119-126***

Llevaron acabo experimentos en un suelo modelo compuesto por caolinita, montmorillonita y polvo de cuarzo, evaluaron el potencial Z y el proceso de electrorremediación utilizando surfactantes aniónicos, catiónicos y no iónicos. Las mediciones de potencial Z, indican las complejas interacciones que tienen lugar en la interfase Sólido-Líquido-Ion-Surfactante. Estas interacciones dependen del suelo, el surfactante, tipos de iones de metales pesados y el pH del sistema.

***Hernández -Luis F., Granados D., Lemus D, Arbelo C.D., Naranjo D., Vázquez M.V. 2006, Portugaliae Electrochimica Acta 24 -229-239***

Estudiaron suelos agrícolas, sin contaminante, a un potencial 12 V a tiempos de 48 horas, con electrodos de grafito. Los electrodos se encuentran en la parte media de los compartimentos anódico y catódico, se utilizó una celda de 20 cm con compartimentos anódicos y catódicos. Los experimentos de electrorremediación sirvieron para determinar la capacidad de buffer del suelo considerando el pH inicial y los pH de los compartimentos anódicos y catódicos. Se propone una formula para determinar la capacidad reguladora (amortiguadora) del suelo.

***Mascia M. et al., Electrochimica Acta (2006), Electrochimica Acta, 52, 10, 3360-3365.***

Mostraron un estudio experimental de la remoción de cadmio en arcillas caoliniticas, presentando el efecto de las reacciones de superficie sobre el proceso electrocinético con



control de pH, utilizaron caolín contaminado con cadmio. Se utilizaron como ánodo titanio recubierto con óxido de rutenio, y como cátodo un plato de carbono.

***Mishchuck N, Kornilovich B, Klishchenko R. Colloids and Surfaces a: Physicochem. Eng. Aspects 306(2007) 171-179***

Llevaron a cabo el análisis de las condiciones para la regulación del PH, para el proceso de electroremediación de suelos contaminados con metales pesados como el cobalto y núcleos radioactivos como el uranio, trabajaron como suelo un caolinita y una mezcla de montmorillonita y arena, la regulación del PH la llevaron a cabo con soluciones de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en el compartimento catódico, y de  $\text{NaOH}$  en el compartimento anódico, reportan una remoción del 100 % de los contaminantes en 24 horas. Se realizó el análisis para calcular el número de iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  que pueden penetrar en el suelo, desde los compartimientos anódico y catódico, y para el control de pH recircularon de ácido nítrico. Plantearon ecuaciones matemáticas para calcular el número de iones producidos, la velocidad que estos pueden adquirir considerando las medidas del compartimento, mediante los coeficientes de difusión, las constantes de Faraday y universal de los gases

***Reddy Krishna R. Geotech Geol Eng.(2008). DOI 10.1007/s10706-008-9235-y***

Presenta un análisis general de las ventajas del proceso de electroremediación tanto para iones metálicos como para compuestos orgánicos, comparada con los métodos convencionales de remediación, ofrece las siguientes ventajas:

- 1) Sencillez. Se requiere un mínimo de equipamiento.
- 2) Seguridad. Ni el personal, ni la población cercana son expuestos a los contaminantes.
- 3) Amplio rango de medios contaminados. Lodos, sedimentos y aguas subterráneas (en particular muy adecuado para las arcillas de baja permeabilidad y depósitos de suelo



heterogéneo en zonas vadasas, donde los métodos de remediación convencional han probado ser ineficaces o caros).

- 4) Amplia gama de contaminantes. Puede ser usada para metales, compuestos orgánicos, radio núcleos o combinación de estos contaminantes.
- 5) Flexibilidad. Puede ser utilizada para remediación in situ o ex situ, y se integra fácilmente con otras tecnologías de remediación como la biorremediación.
- 6) Costo –Eficacia. Requiere de baja energía eléctrica, dando un menor costo global, en general los costos dependen de las condiciones específicas del sitio.

Los cambios de pH en el suelo afectan los procesos geoquímicos, es decir la absorción y desorción, precipitación y disolución, oxidación y reducción, para la remoción de metales utilizó como electrolito KI para la remoción de Hg con una remoción de 97%, en este trabajo se incluyen diferentes estrategias como duración del tratamiento y la forma de imposición del potencial.

***Rutigliano L., Fino D., Saracco G., Specchia V., and Spinelli P. J Appl Electrochem. (2008) 38:1035-1041***

Llevaron acabo pruebas de electrorremediación en un suelo real limo-arcilloso (10-15 % arena, 30 a 35 % arcilla y 50-55 % limo), contaminado artificialmente con acetato de plomo a 1000 ppm, de Pb, los experimentos fueron realizados en una celda cilíndrica de 8 cm de diámetro y 12 cm de largo, como ánodo utilizaron electrodos de grafito y como cátodo acero inoxidable, como electrolito utilizaron KCl 0.01 M, las muestras de suelo fueron comprimidas a con una presión de 100 kPa, obtuvieron una remoción de Pb de 7%.



## 2.2 Modelos matemáticos del proceso de electroremediación

Los modelos matemáticos han representado una herramienta para el entendimiento de electroremediación, a continuación se presentan la revisión bibliográfica de estos modelos así como las principales contribuciones para fundamentar un nuevo modelo matemático para el presente trabajo.

***Mattson Earl D., Bowman Robert S., Lindaren Eric R. Journal of Contaminant Hydrology 54 (2002) 121– 140***

Realizaron una demostración de campo del transporte electrocinético de un acetato a través del suelo heterogéneo insaturado comparado con predicciones de un modelo numérico. El modelo se basa sobre el flujo de agua subterránea y el transporte, se soluciono con códigos MODFLOW c y MT3D, se tuvo en cuenta el transporte de iones eléctricamente inducido. El experimento duró 6 meses sobre un suelo insaturado el contenido de humedad osciló entre el 4% y el 28% ( $m^3/m^3$ ). Los electrodos fabricados de cerámica mantuvieron un estado de equilibrio de humedad y el potencial eléctrico entre los electrodos. El modelo numérico consideró un contenido de humedad homogéneo y conductividad eléctrica, pero no predicen adecuadamente resultados para el ion acetato. Los resultados sugieren que se deben considera modelos heterogéneos en flujos electrocinéticos para predecir el transporte de iones. La tortuosidad se calculó a partir de una relación matemática que se adapta a la conductividad eléctrica de la mayor parte de agua de los poros y la humedad del suelo, además pudieron predecir el transporte de iones en suelos heterogéneos insaturados. El modelo fue probado en el laboratorio, para mediciones electromigración se utilizaron tensoactivos aniónicos en función del contenido de humedad.

***Frizon F., Lorente S., Ollivier J. P. and Thouvenot P., (2004) Journal of Porous Media 7(3), 1–13.***

Los autores tratan del transporte de núcleos radioactivos a través de un medio poroso (cemento), utilizando métodos electrocinéticos, una corriente externa y una solución lixiviante para acelerar el transporte de núcleos radioactivos del medio poroso al exterior. El modelo desarrollado es unidimensional, para el transporte de los iones en solución se utilizó la ecuación





de Nernst-Planck, se consideró la difusión eléctrica despreciable, por lo que la ecuación de Nernst-Planck toma la forma de la primera ley de Fick para la difusión. El gradiente del potencial eléctrico tiene dos orígenes, uno el campo eléctrico externo aplicado a los electrodos, y otro a una difusión potencial inducida por las interacciones eléctricas entre los iones durante su movimiento. También consideraron las interacciones de los iones en solución con el medio poroso. Para el modelo matemático las condiciones límite se mantuvieron constantes, aplicaron un potencial de 12 V (4 V/cm) se trabajaron a tiempos de 200 h.

***Teutli-Leon MM., Oropeza MT., González I. and Soria A. J. American Institute of Chemical Engineers 51, 6 (2005) 1822-1833***

Los autores consideraron una celda cuadrada y un suelo modelo que fue caolín contaminado con Cd, se incluyen ecuaciones de intercambio iónico para el anión  $\text{NO}_3^-$ . Consideran propiedades químicas y eléctricas entre fases, asume condiciones de equilibrio y electroneutralidad entre fases, establece una superficie dinámica de carga, la concentración adsorbida por la superficie, que esta definida por la ecuación de Boltzmann.

***Mascia M., Palmas S., Polcaro AM., Vacca A., Muntoni A ., (2006), Electrochimica Acta, 52, 10, 3360-3365.***

Loa autores formularon un modelo numérico para la simulación del transporte de cadmio bajo el efecto del campo eléctrico en un modelo unidimensional geoquímico de difusión-convección. La combinación en el modelo en dos dimensiones, describe el transporte del contaminante por gradientes químicos y eléctricos, así como el efecto de las reacciones de superficie. Para el modelo utilizaron parámetros de la literatura, este se resolvió utilizando PHREEQC. El transporte de los iones  $\text{Cd}^{2+}$  fue modelado por difusión-convección. Se consideración los dos mecanismos básicos, la electromigración y electroósmosis, ambos mecanismos fueron afectados por diversos parámetros como pH, fuerza iónica y las propiedades eléctricas del suelo. La electromigración fue calculada usando la relación Nernst-Einstein. Tomaron en cuenta



variables como el coeficiente de permeabilidad electroosmótica dependiente del potencial  $Z$  del suelo, de la viscosidad del fluido así como de la permitividad eléctrica y la porosidad del suelo.

***Bégué P. and Lorente S., Journal of Porous Media. (2006) 9(7), 637–650***

En este trabajo se presenta un estudio fundamental de transporte iónico forzado con la aplicación del campo eléctrico en un medio poroso saturado. El análisis se usa para resaltar la existencia de dos regímenes diferentes: inicialmente, la difusión pura prevalece en la aplicación del campo eléctrico después se presenta el transporte por difusión considerando un tiempo de transición. Se muestra que la razón para este cambio en los mecanismos es la búsqueda para la maximización del traslado iónico. En la parte numérica se estudió el impacto de los contaminantes en un medio poroso, en relación con la cantidad de especies iónicas transferidas, así como el efecto de los gradientes de concentración. Finalmente, se propone una optimización del método para aumentar el transporte de especies al aplicar un campo eléctrico, el cual aumenta con el tiempo, el cálculo del flujo iónico fue mediante la ecuación de Nernst-Planck.

### **2.3 Justificación.**

Debido a los diferentes tipos de residuos generados por la industria minera depositados hasta la primera mitad del siglo pasado, sin considerar sus posibles afectaciones ambientales y a la gran cantidad de sitios con esta problemática en nuestro estado, en específico en la zona de Zimapán. En base al estado del arte, se puede observar que existen trabajos reportados en suelos arcillosos o limo-arcillosos, ya sean suelos modelos o reales. Sin embargo no se han reportado estudios de suelos del tipo arenosos, como son los característicos de la zona de Zimapán. Los estudios reportados presentan pruebas en suelos contaminados artificialmente, y suelos reales con solo un tipo de contaminante. En relación a lo expuesto anteriormente, el presente trabajo considera el establecimiento de las condiciones experimentales de flujos y



potencial, para efectuar procesos de electrorremediación, en suelos reales del tipo arenoso que se encuentren contaminados por una gran cantidad de sulfuros minerales provenientes de los residuos mineros, considerando el flujo de recirculación de los electrolitos (agua y ácido acético) utilizados para la neutralización del pH, y que sean medio ambientalmente seguros y biodegradables, así como evaluar la migración de elementos potencialmente tóxicos en matrices de suelos reales, y determinar el porcentaje de remoción de varias especies contaminantes. En base a los resultados experimentales, se propuso un modelo en tres dimensiones, considerando las propiedades fisicoquímicas del suelo y las condiciones hidrodinámicas del proceso, para poder predecir el comportamiento de las especies iónicas en un medio poroso. El modelo se basa en ecuaciones matemáticas de movimiento (ecuación de Navier-Stokes), flujo (ley de Darcy para medios porosos), balance de masa (ecuación de Nernst-Planck) y potencial eléctrico (medios conductores), considerando los balances de masa en el suelo y los electrolitos dentro del proceso de electrorremediación, para predecir el comportamiento de especies contaminantes en matrices de suelo poroso para que sirva como fundamento para un futuro escalamiento del proceso.



# Capítulo 3

## Marco Teórico

### 3.1 Sitios contaminados

Existen en México, una gran cantidad de sitios contaminados a lo largo y ancho del país, con diferentes tipos de compuestos, tanto orgánicos como inorgánicos, debido principalmente a las actividades de la industria minera y petroquímica, además de la disposición clandestina y derrames de residuos peligrosos (Volke 2002).

La industria minera, es una de las más antiguas y de mayor utilidad para el hombre, tiene un alto impacto, en virtud de que afecta el ambiente desde el subsuelo hasta la atmósfera, incluyendo suelos y cuerpos de aguas superficiales y subterráneas. Genera una gran cantidad de desechos sólidos, líquidos y gaseosos, principalmente en forma de gases, humos, partículas, aguas residuales y jales (colas y escorias), entre otros.

A pesar de que no existe suficiente información para apreciar el costo del impacto ambiental que ha causado la minería en México, sí se reconoce que es significativo y mayor que el de otras ramas industriales. La actividad minera, que ha sido fundamental para el desarrollo de México, se inició en la época prehispánica. De dicha época datan los trabajos mineros subterráneos realizados en las zonas de Taxco, Pachuca, Guanajuato y Querétaro. La mayor parte de los distritos mineros se ubicaron en zonas montañosas, áridas y apartadas.

Los problemas ambientales y los riesgos de la industria minera no son nuevos, como muestran las evidencias de las minas prehispánicas de cinabrio -sulfuro de mercurio-, los jales de la época colonial de Pachuca, Taxco, Guanajuato, Zacatecas, etc.

La minería en México explota depósitos a cielo abierto o subterráneos. Para separar el mineral de todos aquellos materiales sin valor se utilizan básicamente dos métodos: la flotación y la hidrometalurgia. Las afectaciones al ambiente, incluida la generación de residuos peligrosos, se relacionan con todos o alguno de los siguientes fenómenos:



- Destrucción de la capa de suelo, flora y fauna durante el descapote.
  - Formación de terreros y movimientos de sedimentos hacia cuencas del área.
  - Oxidación de los minerales insolubles y formación de sustancias solubles ácidas con alto contenido de metales (drenaje ácido).
  - Alto consumo de agua.
  - Descarga de lixiviados con presencia de iones metálicos y reactivos tóxicos.
  - Generación de jales como remanente del beneficio.
  - Generación de ruido y emisiones (polvos, gases y humos).
  - Lodos de plantas de tratamiento de agua.
- (Garfias AFJ y Barojas WL 1995)

### 3.2 Contaminación de suelos por metales pesados

Debido al desarrollo industrial de la minería en nuestro país y a la falta de normatividad sobre sus residuos, esta ha generado por décadas una gran cantidad de desechos y sitios contaminados a lo largo de todo el país. El beneficio de minerales, como parte de las actividades de la minería metálica, provoca problemas como la producción de sulfatos y residuos ácidos o de metales pesados. 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. 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. 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).



El impacto ambiental causado por la contaminación por metales, depende de la capacidad de acomplejamiento de estos con el suelo y agua, así como de las condiciones fisicoquímicas y biológicas del entorno, los cuales pueden cambiar el estado de oxidación de los metales. El cambio de estado de oxidación y el pH pueden incrementar o disminuir el riesgo potencial de biodisponibilidad de un metal en el suelo (USEPA, 2001). En el caso particular de los suelos, si los metales se encuentran biodisponibles, pueden afectar la fertilidad y/o uso posterior de los mismos, mientras que en el caso de cuerpos de agua, pueden afectar seriamente el uso para el consumo humano.

Los metales pesados se definen como aquellos elementos que tienen una densidad mayor de  $5 \text{ g/cm}^3$  en su forma elemental. Estos están conformados por 38 elementos, pero generalmente son 12 los utilizados más comúnmente y descargados, como parte de una serie de residuos, al medio ambiente: Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn y Zn (USEPA, 1997). Dos de los contaminantes encontrados con más frecuencia en las zonas mineras del país son el arsénico y el plomo, junto con el cadmio en algunas de ellas (SEMARNAP, 2000). Actualmente, el número de sitios contaminados como consecuencia de esta actividad, asciende a varios miles cuyo riesgo potencial es desconocido (SEMARNAT, 2002). En algunos de los sitios se han llevado a cabo acciones de control y/o correctivas (remediación) para disminuir la contaminación. Sin embargo, en algunos casos, dichas acciones resultan insuficientes o inadecuadas por lo que aún existe un riesgo latente sobre la población y/o el medio ambiente. Algunos otros ejemplos de casos de contaminación por metales en México, son: (i) plomo en Torreón, Coahuila; (ii) cromo en Tultitlán, Estado de México; (iii) jales mineros (conteniendo diferentes metales) en una gran cantidad de distritos mineros en diferentes estados de la República, como son, Coahuila, Guanajuato, Hidalgo, México, Morelos, Nuevo León, San Luis Potosí, Sonora, Tamaulipas y Zacatecas, entre algunos otros.

### 3.2.1 Efectos en la salud

Los metales son contaminantes ubicuos que han acompañado al hombre desde la más remota antigüedad. Los envenenamientos por arsénico, plomo y mercurio poseen un carácter legendario. A diferencia de otros contaminantes ambientales, los metales son elementos



químicos que el hombre no crea ni destruye. El papel que el hombre desempeña en la presencia ambiental de metales es, por una parte, introducir estos elementos como consecuencia de las distintas actividades humanas y, por otra parte alterar la forma química o bioquímica en la que se encuentran. Los metales están sujetos de forma natural a ciclos biogeoquímicos que determinan su presencia y concentración en los compartimentos ambientales: suelos, aguas subterráneas y superficiales, aire y seres vivos. La intervención humana puede modificar considerablemente la concentración de metales en estos compartimentos y facilitar su distribución a partir de las reservas minerales en las que los metales se encuentran naturalmente confinados.

Desde el punto de vista toxicológico, los metales suelen presentar una acusada multiplicidad de efectos tóxicos, así como en las variables toxicocinéticas de absorción, distribución y excreción. La trascendencia toxicológica de los metales es enorme, teniendo en cuenta su ubicuidad, la extensión de sus usos industriales y domésticos y su persistencia medio ambiental, resultado directo de su condición de elementos químicos. Esta persistencia sin embargo, tiene que valorarse a la luz de las características del compuesto químico del que el metal forme parte, que determina su movilidad ambiental y su biodisponibilidad.

### **3.2.1.1 Plomo**

En la atmósfera el plomo forma parte de la materia particulada, normalmente en forma de óxidos o carbonatos, que en función del tamaño y densidad de partícula se depositan por gravedad en poco tiempo o, en caso de partículas más finas, pueden permanecer en suspensión y ser transportadas por el viento a distancias considerables a su punto de emisión. Una vez depositado en el suelo, el plomo queda en su mayor parte retenido en la capa superficial (2-5 cm de profundidad), especialmente en suelos con un contenido de materia orgánica superior al 5 % y un pH mayor que 5. El plomo no se lixivia fácilmente hacia las capas profundas del subsuelo y hacia el agua subterránea excepto en medios muy ácidos.



En presencia de iones sulfato, la solubilidad del plomo a pH inferior a 5, se encuentra limitada por la precipitación de sulfato de plomo, mientras que a pH superior a este valor es la formación de precipitados de carbonato y bicarbonato de plomo lo que determina el plomo soluble. El plomo se adsorbe fuertemente a los suelos y sedimentos, especialmente a las arcillas, limos y óxidos de hierro y manganeso. Esta adsorción se debe tanto a las interacciones electrostáticas como a la formación de enlaces específicos.

La biodisponibilidad del plomo para las plantas se ve dificultada por la adsorción de este metal en la matriz del suelo, pero aumenta a medida que disminuye el pH y el contenido en materia orgánica del suelo. Tanto los animales como las plantas pueden bioconcentrar el plomo. La tasa de absorción del plomo por ingestión es del 5-15 % en adultos, con una retención final de 5 % de plomo absorbido (ATDSR, 1999). Los niños absorben más eficientemente que los adultos el plomo ingerido en la dieta. La absorción del plomo por vía inhalación depende del tamaño de partícula. Una vez alcanzado el torrente sanguíneo, el plomo se asocia preferentemente a los hematíes, en los que se concentra en la membrana y en la hemoglobina. Desde la sangre el plomo se distribuye muy desigualmente entre los distintos tejidos. La máxima concentración se alcanza en los huesos, que actúan como lugares de almacenamiento de este elemento. El tiempo de vida media del plomo en los huesos es muy elevado, superior a los 20 años. La retención y movilización del plomo en los huesos se produce por el mismo mecanismo que regula el calcio. El plomo depositado en los huesos se intercambia fácilmente con la sangre, por lo que el depósito de plomo en los huesos constituye en todo momento una posible fuente de plomo para todo el organismo. Aunque el plomo se encuentra en todos los tejidos, los órganos en los que aparecen en mayor medida, después de los huesos, son el hígado, los riñones y el sistema nervioso central. La excreción del plomo tiene fundamentalmente por la orina, aunque también aparece en el sudor y en la leche materna. El plomo atraviesa la placenta, con una acumulación en los tejidos fetales proporcional al nivel de plomo en sangre materna. Hay que destacar, además, que el embarazo y la lactancia contribuyen a la movilización del plomo almacenado en los huesos.





### 3.2.1.2 Cadmio

Las emisiones de cadmio a la atmósfera a partir de procesos de combustión se producen usualmente en forma de partícula de diámetro inferior a 10 micras, en el intervalo de partículas respirables, sujetas a transporte a larga distancia por acción del viento. Las emisiones de fundiciones suelen estar formadas por partículas de mayor tamaño, más susceptibles de depositarse por gravedad a cortas distancias del punto de emisión.

El cadmio presenta una movilidad ambiental más elevada que la mayoría de los metales pesados, debido a la relativa solubilidad de sus sales e hidróxidos, lo que lo convierte en un contaminante cosmopolita. La solubilidad del cadmio en agua aumenta en medios ácidos, mientras que la adsorción a suelos y sedimentos se incrementa al aumentar el pH. En medios reductores puede formarse sulfuro de cadmio, muy insoluble, que precipita acumulándose en los sedimentos. En suelos ácidos el cadmio puede lixiviarse y desplazarse hacia las aguas subterráneas.

Las plantas absorben eficientemente el cadmio, lo que puede constituir una importante ruta de exposición para animales y personas. La capacidad de ciertas plantas acuáticas para absorber el cadmio de ha aprovechado en el tratamiento de efluentes contaminados (ATSDR).

El pH del suelo es el factor más importante en la absorción del cadmio por las plantas. Los medios ácidos favorecen la solubilización del cadmio y su absorción por las plantas, mientras que la alcalinización de los suelos disminuya drásticamente la biodisponibilidad, ya que el cadmio tiende a adsorberse al suelo a pH básico. Todos los organismos terrestres como los acuáticos bioacumulan el cadmio.

La exposición profesional a cadmio y sus compuestos tiene lugar a través del polvo ambiental y los humos; ya sea por la producción y refinado del metal, la fabricación de baterías níquel-cadmio, la formulación de pigmentos y la industria metalúrgica no férrea, especialmente del zinc, aunque también suele aparecer cadmio como impurezas en otras menas utilizadas en la obtención de metales como el cobre y el plomo. Las vías principales de exposición a cadmio medioambiental son la ingestión y la inhalación. La absorción es más eficaz por vía inhalatoria y se ve favorecida por deficiencias dietéticas en calcio y hierro, así por el consumo de dietas bajas



en proteínas. El consumo de dietas pobres en calcio estimula la absorción de este ión. El cadmio se concentra preferentemente en riñones e hígado. En estos órganos se almacena en forma de complejos. El tiempo de vida media del cadmio en el cuerpo humano es de aproximadamente 30 años. La excreción del cadmio absorbido tiene lugar principalmente por la orina. El cadmio tiene efectos agudos tóxicos agudos y crónicos. Los efectos agudos corresponden a la inhalación de humos y materia particulada con cadmio, que produce neumonitis, edema pulmonar e incluso la muerte, tanto en animales de ensayo como en las personas expuestas. La solubilidad del compuestos inhalado influye en su toxicidad. El sulfuro de cadmio poco soluble, es menos toxico que otros compuestos como el oxido, sulfato a cloruro, formas todas ellas mas solubles. El cadmio está clasificado como agente cancerígeno de grupo I por la IARC. Esta clasificación se basa fundamentalmente en la asociación entre exposición por inhalación a cadmio y la aparición de cáncer de pulmón en estudios epidemiológicos realizados en trabajadores expuestos por vía inhalación en su centro de trabajo.

### 3.2.1.3 Arsénico

El arsénico inorgánico se encuentra ampliamente distribuido en el ambiente. Aparece en la naturaleza fundamentalmente en dos estados de oxidación: As(III) y As(V), formando parte de multitud de compuestos, entre los que podemos citar, el trióxido de arsénico y el arsénico sódico (formas de arsénico trivalente) y el pentóxido de arsénico y los arseniatos de plomo y calcio (arsénico pentavalente).

Se presenta habitualmente asociado a los depósitos de sulfuros, siendo muy abundante en las fajas piriticas. También forma compuestos orgánicos, en los que puede presentarse en los dos estados de oxidación citados.

Combinado con el hidrógeno, el arsénico forma arsenamina,  $AsH_3$ , con un estado de oxidación de  $-3$ , forma inorgánica volátil y muy toxica, que plantea riesgos profesionales en el refino hidrometalúrgico de los metales no féreos. Las fuentes de arsénico en el medio ambiente son



tanto naturales como antropogénicas. La movilidad y disponibilidad del arsénico en el medio ambiente depende de su estado de oxidación y de las propiedades del medio en el que se encuentra. Sus emisiones a la atmósfera consisten fundamentalmente en trióxido de arsénico en forma de partículas, cuya deposición posterior dependen de su tamaño y de su densidad. En los suelos agrícolas, los compuestos inorgánicos de arsénico se consideran generalmente inmóviles, permaneciendo retenidos en ellos de forma indefinida.

Se han realizado estudios para evaluar la influencia de propiedades del suelo como pH, materia orgánica, arcilla, contenido de óxido de hierro y óxido de aluminio y la capacidad de intercambio catiónico en la adsorción del arsénico. Una variable importante es el contenido en hierro y manganeso, ya que el arsénico adsorbido a los óxidos de estos metales puede desorberse en condiciones reductoras como prevalentes en sedimentos. La alcalinización del suelo contribuye a sí mismo a aumentar la movilidad del arsénico.

El estado de oxidación predominante en suelos, depende del potencial redox del medio. En medios oxidantes con altas concentraciones de oxígeno, predomina el As (V), mientras que es el As (III) la forma más abundante en medios reductores.

Hay que tener en cuenta, que tanto la reducción del As(V) al As(III) como la oxidación contraria son procesos lentos, por lo que es posible detectar As(V) en medios poco oxigenados y As(III) en medios oxidantes. Las plantas pueden absorber arsénico del suelo o de la materia particulada depositada en sus hojas. La absorción de las formas orgánicas de arsénico es muy superior a la absorción de las inorgánicas. La presencia de arsénico en menas empleadas en aplicaciones industriales ha sido así mismo la causa de numerosas intoxicaciones, tanto profesional como de la población en general. Las principales rutas de exposición al arsénico son la ingestión de alimentos o agua, y la inhalación de partículas. El grado de absorción está definido por la ruta de exposición y la forma química en que se encuentre el arsénico. La excreción tiene lugar fundamentalmente a través de la orina. También se excreta por descamación de la piel y a través del sudor. El tiempo de vida del arsénico inorgánico en el cuerpo humano es de unas 10 horas. Sin embargo, la exposición continua a arsénico puede dar lugar a un desequilibrio entre absorción y excreción, con resultado final de la acumulación de arsénico en ciertos tejidos, como la piel y los tegumentos, donde tiende a concentrarse.



El arsénico está clasificado en el grupo I de sustancias cancerígenas por la IARC, es decir, se considera que existen evidencias suficientes sobre sus efectos cancerígenos en personas. Los tipos de cáncer implicados son cáncer de piel, de pulmón, cánceres de vejiga urinaria, riñón y nasofaringe (Moreno Grau Ma. D, 2002)

### **3.3 Factores importantes antes de aplicar un proceso de remediación**

Antes de considerar la aplicación de cualquier tecnología de remediación, es fundamental conocer ciertas características, tanto del suelo (ambientales), como del contaminante y de los organismos vivos (plantas, hongos, bacterias, etc.) presentes en el sitio, con potencial metabólico para degradar los contaminantes. De esta manera, los procesos de remediación dependen de estos tres factores que deben encontrarse en equilibrio.

#### **3.3.1. Factores ambientales**

Dentro de los factores más importantes para la remediación de un suelo se encuentran las condiciones ambientales y las características fisicoquímicas del suelo.

##### **3.3.1.1. Temperatura**

Puede afectar propiedades del contaminante así como la velocidad de un proceso de biorremediación, ya que la velocidad de las reacciones enzimáticas depende de ésta.

##### **3.3.1.2. Humedad**

Una alta humedad en el suelo puede provocar problemas durante la excavación y el transporte así como aumentos en los costos durante el uso de métodos de térmicos. La humedad también puede afectar los procesos de biorremediación debido a que, en general, aunque todos los microorganismos necesitan agua para subsistir, debe existir un balance, ya que si el contenido



de agua es muy bajo, la actividad microbiana se detiene, y si es muy alto, disminuye el intercambio gaseoso a través del suelo.

### **3.3.1.3. Tipo de suelo**

La capacidad de retención de agua de un suelo varía en función de las fracciones orgánicas y minerales. En general, los materiales no consolidados (arenas y gravas finas) son más fáciles de tratar. Asimismo, a mayor tamaño de partícula en la fracción mineral, la permeabilidad y la aireación son mayores. La capacidad de retención de agua en un suelo aumenta proporcionalmente al contenido de materia orgánica. Un suelo con alto contenido húmico disminuye la movilidad de compuestos orgánicos y con ello la eficiencia de ciertas tecnologías, como el lavado de suelos.

### **3.3.1.4. pH**

El pH afecta la solubilidad y disponibilidad de macro y micro- nutrientes, la movilidad de metales y la reactividad de minerales. Generalmente, los metales son móviles a pH bajo, en forma de especies iónicas libres o como órgano-metales solubles; al pH alcalino forman carbonatos o fosfatos minerales insolubles. La actividad y crecimiento microbianos son fuertemente afectados por el pH. La mayoría de las bacterias tienen un rango óptimo de 6.5 a 8.5; si el suelo es ácido se favorece el crecimiento de hongos.

### **3.3.1.5. Aceptores de electrones**

Su presencia es importante para la aplicación de tecnologías de biorremediación. La mayoría de estos son compuestos inorgánicos oxidados, como oxígeno, nitratos, manganeso, hierro, sulfatos y bióxido de carbono.



### 3.3.1.6. Potencial redox

Mide la oxidación relativa de una solución acuosa y normalmente se encuentra controlado por el contenido de humedad del suelo. En ambientes anaerobios reducidos, los metales precipitan debido a la presencia de iones ferrosos y carbonatos; en cambio, bajo condiciones oxidantes, los metales se hacen más solubles.

### 3.3.1.7. Permeabilidad

Se refiere a la facilidad o dificultad con la que un líquido puede fluir a través de un medio permeable sin alterar su estructura interna. Un material es permeable si deja pasar a través de él una cantidad apreciable de fluido en un tiempo dado, e impermeable si la cantidad de fluido es despreciable.

La velocidad con la que el fluido atraviesa el material depende de tres factores básicos: la porosidad del material, la densidad del fluido considerado, afectada por su temperatura y la presión a que está sometido el fluido. La permeabilidad de un suelo es uno de los factores que controla la efectividad de tecnologías in situ. En general, una baja permeabilidad en el suelo disminuye la efectividad de la mayoría de las tecnologías de remediación.

## 3.3.2. Características de los contaminantes

La naturaleza y características del contaminante es otra variable de suma importancia para el éxito o fracaso de un proceso de remediación. Dentro de las más importantes se encuentran: toxicidad, concentración, disponibilidad, solubilidad y sorción del contaminante a las superficies sólidas.



### 3.3.2.1. Toxicidad

El factor clave para decidir la remediación de un sitio es la toxicidad para los seres vivos. La descarga de químicos tóxicos a un suelo implica, entre muchos otros problemas, que son generalmente resistentes a la biodegradación. La biorremediación se inhibe si un químico es tóxico para organismos degradadores.

### 3.3.2.2. Concentración

La concentración de un compuesto en un suelo es un factor de gran importancia para definir el uso de una tecnología de remediación en particular. En general, altas concentraciones inhiben la actividad microbiana; sin embargo, la inhibitoria depende de la estructura del contaminante. Algunos químicos pueden ser inhibitorios en baja concentración ( $\mu\text{g g}^{-1}$  de suelo seco), mientras que otros pueden serlo en cantidades mayores ( $\text{mg g}^{-1}$  de suelo seco).

### 3.3.2.3. Solubilidad

Es la cantidad de un elemento o compuesto que puede disolverse en agua. Los químicos difieren significativamente entre sí en cuanto a su solubilidad en agua. En general, ésta disminuye al aumentar el tamaño de la molécula y los compuestos polares son más solubles que los no polares. Mientras mayor es la solubilidad de un compuesto, mayor es su biodisponibilidad.

### 3.3.2.4. Sorción

La sorción de un producto químico a la matriz sólida del suelo afecta su solubilidad y su biodisponibilidad. La sorción incluye la adsorción (retención superficial) y la absorción (captación hacia el interior de la matriz). Los cationes generalmente son sorbidos en sitios de intercambio catiónico en minerales arcillosos o superficies húmicas, mientras que los compuestos aniónicos y no iónicos quedan sorbidos en la materia orgánica. La sorción de un



contaminante a las partículas del suelo puede no sólo provocar la falta de biodisponibilidad, sino que también dificultar su extracción química.

### **3.3.2.5. Volatilidad**

Es la tendencia de un compuesto o un elemento para moverse de una fase líquida o sólida a una gaseosa. Entre los metales, el mercurio tiene formas más volátiles.

### **3.3.2.6. Polaridad y carga iónica**

Los compuestos no polares tienden a ser hidrofóbicos y se concentran en la materia orgánica del suelo. Los compuestos no polares generalmente tienen menor movilidad en el suelo que los polares. La carga iónica determina la capacidad de un compuesto para su adsorción en un sólido.

### **3.3.3. Factores microbiológicos**

Es un factor de importancia para la aplicación de tecnologías biológicas. Este tipo de factores implica la verificación de la existencia de poblaciones de microorganismos degradadores, y si estos se encuentran en número suficiente. Las poblaciones microbianas pueden encontrarse en número suficiente en el sitio a tratar (autóctonas o nativas) o bien pueden adicionarse poblaciones nativas aumentadas en laboratorio u organismos genéticamente modificados. (INE).

## **3.4 Alternativas de remediación**

Las tecnologías de remediación representan una alternativa a la disposición en tierra de desechos peligrosos que no han sido tratados, y sus capacidades o posibilidades de éxito, bajo las condiciones específicas de un sitio, pueden variar ampliamente. Como ya se mencionó, 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 (Sellers K. (1999)).

En la legislación mexicana (PROY-NOM-138-Semarnat-2003), el término remediación de suelos se entiende como el conjunto de acciones necesarias para recuperar y reestablecer sus condiciones, con el propósito de que éste pueda ser destinado a alguna de las actividades previstas en el programa de desarrollo urbano o de ordenamiento ecológico que resulte aplicable para la zona respectiva. En la citada norma, el término remediación se utiliza como sinónimo de restauración, reversión, saneamiento, limpieza, rehabilitación y regeneración. (T. Volke y JA Velasco 2002).

### **3.5 Clasificación de tecnologías de remediación**

Las tecnologías de remediación pueden clasificarse de diferentes maneras, con base en los siguientes principios: (A) estrategia de remediación; (B) lugar en que se realiza el proceso de remediación, y (C) tipo de tratamiento. Es importante mencionar que cada una de estas clasificaciones proporciona diferente información acerca de las tecnologías de remediación. A continuación se describen con más detalle las clasificaciones anteriores (Van Deuren et al. 1997, Sellers 1999, EPA 2001).

### **3.6 Estrategia de remediación**

Son tres estrategias básicas que pueden usarse separadas o en conjunto, para remediar la mayoría de los sitios contaminados:

- ✓ Destrucción o modificación de los contaminantes. Este tipo de tecnologías busca alterar la estructura química del contaminante.



- ✓ Extracción o separación. Los contaminantes se extraen y/o separan del medio contaminado, aprovechando sus propiedades físicas o químicas (volatilización, solubilidad, carga eléctrica).
- ✓ Aislamiento o inmovilización del contaminante. Los contaminantes son estabilizados, solidificados o contenidos con el uso de métodos físicos o químicos.

### 3.7 Lugar de realización del proceso de remediación

En general, se distinguen dos tipos de tecnología:

- ▲ In situ. Son las aplicaciones en las que el suelo contaminado es tratado, o bien, los contaminantes son removidos del suelo contaminado, sin necesidad de excavar el sitio. Es decir, se realizan en el mismo sitio en donde se encuentra la contaminación.
- ▲ Ex situ. La realización de este tipo de tecnologías, requiere de excavación, dragado o cualquier otro proceso para remover el suelo contaminado antes de su tratamiento que puede realizarse en el mismo sitio o fuera de él.

### 3.8 Tipo de tratamiento

Esta clasificación se basa en el principio de la tecnología de remediación y se divide en tres tipos de tratamiento:

#### 3.8.1 Tratamientos biológicos (biorremediación, fitorremediación)

Utilizan las actividades metabólicas de ciertos organismos (plantas, hongos, bacterias) para degradar, transformar o remover los contaminantes a productos metabólicos inocuos o menos tóxicos depende de las actividades catabólicas del organismo y de su capacidad de utilizar los contaminantes como fuente de alimento y de energía (Van Deuren et al., 1997). La biodegradación incluye reacciones de oxidación-reducción, procesos de sorción e intercambio iónico, así como reacciones de acomplejamiento y quelación que resulta en la inmovilización de



metales. La biorremediación puede realizarse in situ o ex situ, con organismos autóctonos o exógenos, en condiciones aerobias o anaerobias. (Eweis et al., 1998)

### 3.8.2 Tratamientos térmicos

Utilizan calor para incrementar la volatilización (separación), quemar, descomponer o fundir (inmovilización) los contaminantes en un suelo, son tratamiento rápidos, pero generalmente más caros por los costos de energía y equipos. Las tecnologías térmicas de separación producen vapores que requieren de tratamiento, las destructivas producen residuos sólidos (cenizas), y en ocasiones líquidos que requieren de tratamiento o disposición posterior. (Van Deuren et al., 1997).

### 3.8.3 Tratamientos fisicoquímicos

Este tipo de tratamientos, utiliza las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes o del medio contaminado para destruir, separar o contener la contaminación, dentro de los que se encuentran:

Electrorremediación.

Lavado de suelos.

Extracción por solventes.

Extracción de vapores.

Solidificación / Estabilización.

## 3.9 Proceso de electrorremediación

El principio de la electrorremediación también conocida como remediación electrocinética, electrorestauración, electroreclamación, descontaminación electroquímica o electromigración,



se basa en la aplicación de una corriente directa o de un campo eléctrico de baja intensidad a través del suelo contaminado (es una técnica aplicable principalmente a suelos de baja permeabilidad), que generalmente se encuentra saturado con agua o algún electrolito de interés., con el uso de electrodos divididos en extremos anódicos y catódicos. El campo eléctrico moviliza las especies cargadas hacia los electrodos, de manera que los iones metálicos, el amonio y los compuestos orgánicos cargados positivamente se moverán hacia el cátodo, mientras que los aniones (cloro, cianuro, fluoruro, nitratos y compuestos orgánicos cargados negativamente) se moverán hacia el ánodo. La corriente eléctrica genera la formación de un frente ácido en el ánodo y uno básico en el cátodo a partir de la disociación de algunas moléculas de agua; esta generación de condiciones ácidas puede ayudar a la desorción, disolución y transporte de algunos contaminantes metálicos hacia sistemas de recolección ubicados en el cátodo (Probstein 1994).

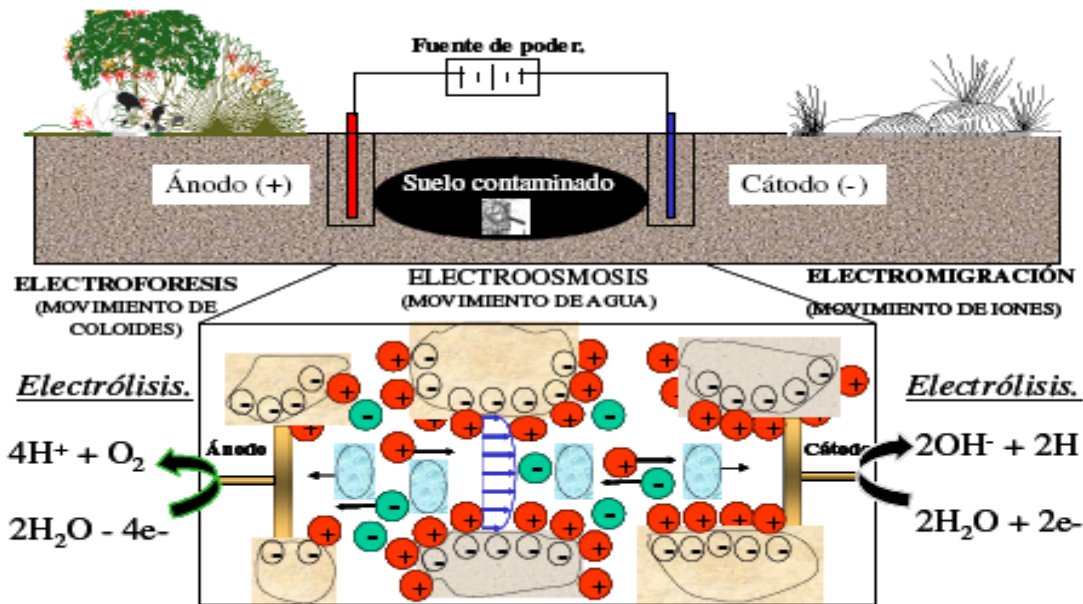


Figura 1. Electroremediación in situ de un suelo contaminado. Durante el proceso, los iones con carga positiva (cationes) migran hacia el cátodo y los de carga negativa (aniones), hacia el ánodo.

La electroremediación es ampliamente recomendable para tratar suelos poco permeables, como lodos y sedimentos contaminados con metales pesados, aniones y compuestos orgánicos polares en concentraciones de unas cuantas partes por millón (ppm) hasta miles (USAEC 1997).

La aplicación de procesos electrocinéticos es más efectiva en suelos arcillosos debido a su carga superficial negativa, la cual puede alterarse por cambios en el pH del fluido, modificando también las características de adsorción de contaminantes; la utilización de electrolitos con pH específico puede mejorar el desempeño de la técnica. La eficiencia del proceso disminuye en suelos con humedad menor al 10%; la máxima eficiencia se logra con valores de humedad de 14 a 18 %. La presencia de objetos metálicos o aislantes puede inducir variabilidad en el campo eléctrico y en la conductividad del suelo, afectando el proceso. Asimismo, es recomendable la utilización de electrodos inertes (carbón, grafito o platino) para evitar la introducción de residuos reactivos en el suelo tratado; los electrodos metálicos pueden disolverse por efecto de la electrólisis.

El proceso puede llevarse a cabo básicamente de dos maneras:

**Remediación mejorada.** Se lleva al cabo por el transporte electrocinético de los contaminantes hacia uno de los electrodos para su extracción y tratamiento o disposición ex situ. Puede realizarse por diversos métodos como la precipitación, la co-precipitación en el electrodo, el bombeo del agua cercana al electrodo y el acomplejamiento en columnas de intercambio iónico. Este tratamiento es recomendable para suelos contaminados con metales.

**Tratamiento sin remoción.** Se logra por el transporte electro-osmótico de los contaminantes a través de zonas de tratamiento colocadas entre los electrodos; la polaridad de los mismos es revertida periódicamente, por lo que el flujo electro-osmótico cambia de dirección, pasando frecuentemente por las zonas de tratamiento. Este método es recomendado para suelos contaminados con especies orgánicas (US DOE 1995).

La electrorremediación ofrece las siguientes ventajas, comparada con los métodos convencionales de remediación:

1. Simplicidad: Se requiere de un mínimo de equipamiento.
2. Seguridad: Ni el personal ni la población cercana son expuestos a los contaminantes.



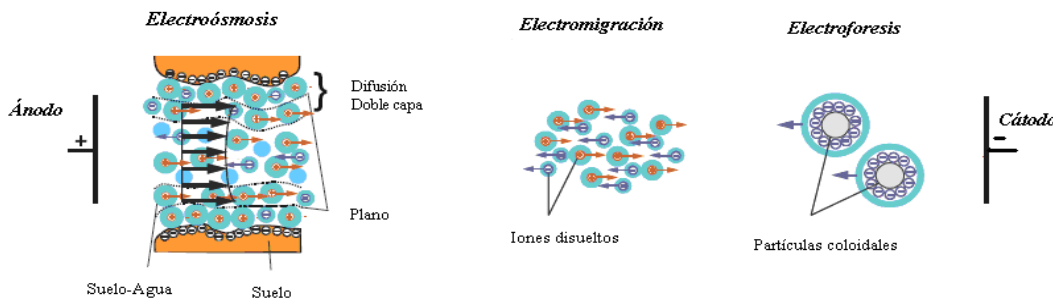
3. Diversidad de sitios contaminados: Lodos sedimentos y aguas subterráneas (en particular muy adecuado para las arcillas de baja permeabilidad y depósitos de suelo heterogéneo en zonas vadosas, donde los métodos de remediación convencional han probado ser ineficaces y caros.
4. Amplia gama de contaminantes: Puede ser usada para metales, compuestos orgánicos, radio núcleos o combinación de estos contaminantes.
5. Flexibilidad: Puede ser utilizada para remediación in situ o ex situ, y se integra fácilmente con otras tecnologías de remediación como la biorremediación.
6. Costo-Eficacia: Requiere de baja energía eléctrica, dando un menor costo global, en general los costos dependen de las condiciones específicas del sitio. (Reddy K. 2007).

### 3.10 Mecanismo de remoción en el proceso de electrorremediación

La electrorremediación requiere de un total entendimiento de los mecanismos de transporte y de los procesos fisicoquímicos que afectan el transporte y destino de los contaminantes bajo un campo eléctrico inducido. (Acar et al 1995, Ashawabkeh et al.1999).

Los mayores mecanismos de transportes de los contaminantes bajo la inducción de un campo eléctrico son: Electroósmosis, Electromigración, Electroforesis y difusión.

Los dos principales mecanismos de transporte de contaminantes a través del suelo hacia los electrodos son la electromigración y la electroósmosis (Probstein 1994).



**Figura 2. Fenómenos electrocinéticos presentes en un suelo debido a la imposición de un potencial eléctrico.**

### 3.10.1 Electromigración

Es un fenómeno en el cual los iones en solución y los coloides que tienen carga eléctrica se mueven dentro del fluido en los poros a través del campo eléctrico hacia el electrodo de carga opuesta, con una velocidad que es proporcional al producto de la fuerza del campo eléctrico y la movilidad del ion o partícula.

### 3.10.2 Electroósmosis

Es un fenómeno de transporte en el cual el líquido saturante junto con las sustancias que se suspenden en él (coloides con y sin carga eléctrica) fluyen hacia uno de los electrodos, en suelos arcillosos a través de la doble capa eléctrica, generalmente ocurre de ánodo a cátodo.

### 3.10.3 Electroforesis

Este mecanismo se observa cuando hay partículas o coloides con carga eléctrica, de forma que los contaminantes ligados a este material particulado pueden ser transportados por el campo eléctrico.

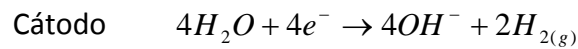
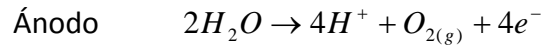
Es el arrastre mecánico de coloides cargados, micelios, bacterias etc., dentro del fluido en los poros hacia los electrodos de carga opuesta.

## 3.11 Características del proceso de electrorremediación

La dirección y velocidad de movimiento de una especie iónica depende de su carga (magnitud y polaridad) y de la magnitud de la electroósmosis inducida por la velocidad del flujo. Las especies orgánicas o inorgánicas no cargadas también pueden movilizarse debido al fenómeno electroosmótico causado por el flujo del electrolito (USEPA 1996).



Como resultado de la inducción de un potencial eléctrico, ocurre la electrolisis del agua en los electrodos.



Donde los iones  $H^+$  migran hacia el cátodo y los iones  $OH^-$  migran hacia el ánodo. Dependiendo de la magnitud de la migración de los iones  $H^+$  y  $OH^-$ , los cambios de pH ocurren a través del suelo. Generalmente, bajos pH (condiciones ácidas) existen cerca del ánodo y altos pH (condiciones básicas) existen cerca del cátodo. Los cambios de pH en el suelo afectaran los procesos geoquímicos, es decir la adsorción y desorción, la precipitación y disolución, la oxidación y reducción.

Los bajos pH cercanos al ánodo causan desorción y solubilización de cationes metálicos y su electromigración hacia el cátodo. Sin embargo los altos pH cercanos al cátodo, causan la adsorción y/o precipitación de estos metales, impidiendo la electromigración y remoción para el cátodo.

Para la electrorremediación es factible que, los contaminantes puedan ser desorbidos y/o solubilizados en el suelo. El transporte de los iones  $H^+$  causa desorción/solubilización de cationes metálicos, en el transporte de los iones  $OH^-$  causa desorción de los aniones metálicos. La electromigración de cationes y aniones ocurre hacia el ánodo o cátodo respectivamente. La convección electroosmótica también causa el transporte de iones y contaminantes orgánicos no polares hacia los electrodos. Los contaminantes son capturados en el electrolito, en los electrodos y tratados sobre el suelo utilizando tecnologías de tratamiento comunes para aguas residuales (Reddy K., 2005).





### 3.12 Mecanismos físicos de transporte de soluto en un medio poroso saturado

El transporte de solutos o de contaminantes en medios porosos, saturados, homogéneos e isótropos está regido por una ecuación de conservación de masa, que tiene en consideración que el flujo está afectado por los siguientes mecanismos:

- Movimiento convectivo (desplazamiento medio)
- Dispersión aparente (difusión molecular y dispersión mecánica)
- Reacciones geoquímicas (cambio iónico, adsorción)
- Procesos bioquímicos, radiológicos (degradación biológica, decaimiento radioactivo).

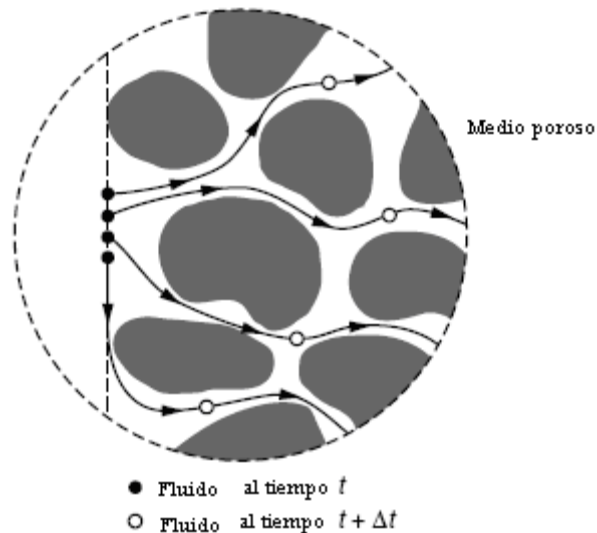


Figura 3. Movimiento de fluidos a través de granos en un medio poroso.

Los medios porosos constituyen sistemas heterogéneos formados por una matriz sólida, con constituyentes minerales y orgánicos, y un complejo sistema de poros interconectados que están rellenos de fluidos (aire o agua). En general, el transporte de solutos afecta a las fases fluidas, gases o líquidos, que circulan a través del sistema de poros. Los componentes de esta fase fluida, tanto orgánicos como inorgánicos, pueden ser disueltos en la fase acuosa como iones, complejos o compuestos eléctricamente neutros, o como grandes agregados moleculares, como los coloides. Ya que estos componentes pertenecen a una misma fase fluida

y no constituyen por sí mismos una fase móvil distinta, son conocidos como solutos. Los diferentes solutos de la fase fluida pueden interactuar o no entre ellos o con la matriz sólida, modificando o no sus propiedades físicas y químicas. Pueden sufrir también transformaciones bióticas y abióticas dando lugar a productos de transformación que, en el caso de algunos contaminantes, pueden ser incluso más tóxicos que los compuestos originales. Los solutos que no sufren ningún tipo de interacción con la matriz sólida, como procesos de adsorción o de cambio iónico, se llaman normalmente solutos no reactivos. Si además, su masa total en las fases fluida y sólida es constante en el tiempo se llaman también conservativos.

Cuando las sustancias contaminantes son transportadas por el agua en movimiento, tienden a moverse en la dirección general del flujo y, si no existen interacciones con el terreno, a una velocidad que es igual a la velocidad media del agua subterránea. Sin embargo, a causa de las tortuosidades del terreno, los solutos tienden a separarse de la trayectoria ideal del agua y a moverse con diferente velocidad. Esta desviación de la trayectoria ideal se denomina dispersión mecánica o hidráulica. Cuando la dispersión se produce, además, a consecuencia de una difusión molecular, simultánea al movimiento del agua, se denomina dispersión hidrodinámica.



**Figura 4. Fenómeno de dispersión hidrodinámica**

### 3.12.1 Difusión

Los fenómenos de transferencia de masa se refieren al movimiento de las moléculas o de corrientes de fluido causadas por una fuerza impulsora. Incluye no sólo la difusión molecular sino el transporte por convección. La transferencia de masa ocurre en toda reacción química.

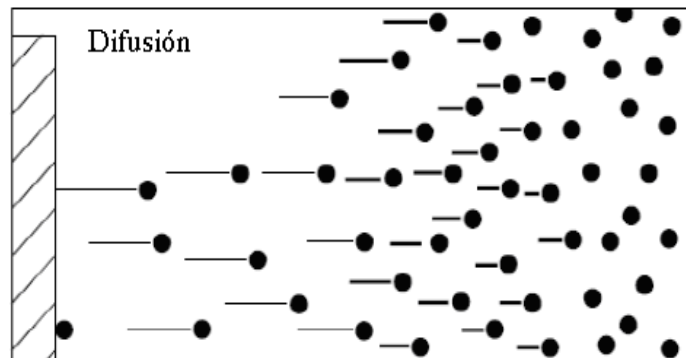


Figura 5. Difusión de menor a mayor concentración.

Cuando las moléculas o iones de una sustancia se mezclan con las de alguna otra, ocurre un fenómeno llamado difusión molecular, se debe a la perpetua agitación que anima a las moléculas de que están compuestos todos los cuerpos, y el mecanismo de transporte es llamado transporte difusivo.

Si una solución es completamente uniforme con respecto a la concentración de sus componentes, no ocurre ninguna alteración; en cambio si no es uniforme, la solución alcanzará espontáneamente la uniformidad por difusión, ya que las sustancias se moverán de un punto de concentración elevada a otro de baja concentración. La rapidez de transferencia puede describirse adecuadamente en función del flujo molar, o moles/ (tiempo)(área), ya que el área se mide en una dirección normal a la difusión.

El transporte difusivo en suelos y acuíferos tienden a disminuir los gradientes de concentración existentes. El transporte difusivo de solutos puede ocurrir en fluidos al resto o en la ausencia de flujo de la solución. Si la solución esta fluyendo, el transporte difusivo puede aun ocurrir y formar parte de la dispersión hidrodinámica, junto con la dispersión mecánica.

Para explicar el mecanismo de difusión, se basa en la ley de Fick

**Primera Ley de Fick.**

La descripción de la difusión de un soluto constituye cuantitativamente, una relación entre el flujo másico, por unidad de tiempo, por unidad de área ( $F_s$ ) y un gradiente de concentración ( $\Delta C/\Delta s$ ) donde  $s$  es la distancia que debe ser establecida.

$$F_{s_{dif}} \propto \frac{\Delta C}{\Delta s}$$

Introduciendo una constante de proporcionalidad  $D^*$  conduce a la ecuación.

$$F_{s_{dif}} = -D^* \frac{\Delta C}{\Delta s} = -D^* \frac{C_2 - C_1}{\Delta s}$$

En el caso limite  $\Delta C/\Delta s$  se convierte en  $dC/ds$ , por lo tanto se obtiene.

$$F_{s_{dif}} = -D^* \frac{dC}{ds}$$

Llamada la primera ley de Fick, considerando la presencia de una fase sólida, es decir el flujo difusivo en un medio poroso saturado, se obtiene:

$$F_{s_{dif}} = -\varphi_e D^* \frac{dC}{ds}$$

Donde  $\varphi_e$  es la porosidad efectiva del medio, para casos de flujos en medios poroso insaturados  $\varphi_e = \theta$ , donde  $\theta$  es el contenido de agua.  $F_{s_{dis}}$  es el flujo másico (masa del soluto, por unidad de área por unidad de tiempo ( $M/[L^2T]$ )),  $C$  es la concentración del soluto ( $M/L^3$ ), y  $dC/ds$  es el gradiente de concentración. El signo negativo de la ecuación indica que el soluto migra en dirección de concentración decreciente.  $D^*$  ( $L^2/T$ ) es el coeficiente de difusión iónica o molecular efectiva en el medio poroso y  $s$  es la distancia.

Debido a una difusión tortuosa y a la presencia de la interfase sólido-solución  $D^*$  en materiales granulares es relativamente más bajo que el coeficiente de difusión en agua pura  $D_0$  o el coeficiente de difusión en una solución acuosa.

$$D^* = D_0 \tau, \quad 0 < \tau < 1.0$$



Donde  $\tau$  es un factor adimensional denominado tortuosidad, aproximadamente entre un rango de 0.3 a  $\sim 0.7$  para muchos sólidos.

### 3.12.2 Migración

Transporte de masa y carga en un electrolito debido a la acción de un campo eléctrico. En el caso de iones se conoce como *migración iónica* y en los coloides como *migración electroforética*. Es el conjunto de procesos de transporte, almacenamiento, intercambio y transformación (transferencia), que por causas físicas, químicas y biológicas afectan a los solutos en el suelo y las aguas subterráneas.

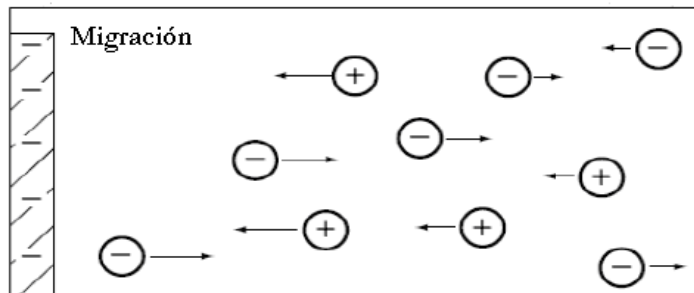


Figura 6. Migración de especies por imposición de un campo eléctrico.

Migración: se produce por el movimiento de una especie cargada bajo la influencia de un campo eléctrico.

### 3.12.3 Convección

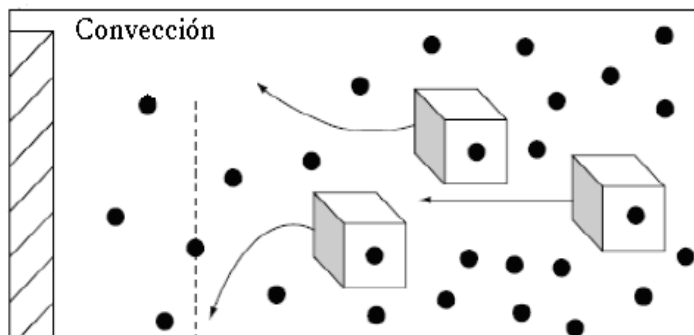


Figura 7. Fenómeno de Convección

Consiste en el desplazamiento de sustancias bajo la influencia de agitación o cualquier otra forma de transporte hidrodinámico.

El transporte convectivo (o transporte advectivo) se refiere al proceso por el cual los solutos son transportados por el movimiento del flujo del agua en aguas subterráneas bajo condiciones de convección pura las aguas subterráneas y solutos disueltos se mueven a la misma velocidad media y el flujo por convección  $F_{s_{con}}$  esta dado por.

$$F_{s_{con}} = u_s \varphi_e C = q_s C$$

Donde  $F_{s_{con}}$  representa la masa del soluto transportada en una sección transversal de área en la dirección  $s$  por unidad de tiempo,  $q_s$  es la velocidad de Darcy en la misma dirección,  $\varphi_e$  es la porosidad efectiva y  $u_s$  velocidad del agua subterránea o velocidad agua de poro en la misma dirección. La porosidad efectiva es la porción del espacio poroso en un material poroso saturado, en el cual ocurre el flujo del agua, es decir es el volumen de los huecos interconectados en una muestra. Matemáticamente la porosidad efectiva es el ratio entre el volumen de huecos interconectados en una muestra y el volumen total de la muestra (Batu, Vedat 2006).

### 3.13 Conducción de la electricidad en electrolitos

La conductividad eléctrica es un fenómeno de transporte en el cual la carga eléctrica, en forma de electrones o iones se mueve a través del sistema en estudio.

La conductividad eléctrica de una muestra es la expresión numérica de su capacidad para transportar una corriente eléctrica. Esa capacidad depende de la presencia de iones en el agua, de su concentración total, de su movilidad, de su carga o valencia y de las concentraciones relativas, así como de la temperatura a la cual se realiza la medición. De los muchos factores que afectan el comportamiento de los iones en solución, las atracciones y repulsiones eléctricas entre iones y la agitación térmica son quizá los más importantes, estos se expresan mediante la



fuerza iónica. Un catión siempre tendrá más aniones en su vecindad que los que le corresponderían por pura distribución de probabilidades; esta atmósfera iónica tiende a frenar la movilidad del ión. Además se comprueba que el descenso de conductividad equivalente con la concentración es mucho más acusado cuando la carga de los iones es mayor.

La medida de la Conductividad Eléctrica de los extractos obtenidos de un suelo permite establecer una estimación aproximadamente cuantitativa de la cantidad de sales que contiene. La relación suelo-agua tiene influencia sobre la cantidad y composición de las sales extraídas, siendo necesario especificar la relación.

### 3.13.1 Electrolitos

Los ácidos, sales, las bases y las sales sólidas, son malos conductores de la electricidad, pero cuando cualquiera de estas sustancias se disuelve en agua, la solución resultante es conductora.

Cuando una de estas sustancias se disuelve en agua (o se funde) se disocian en partículas con carga eléctrica (positiva o negativa) llamadas iones y a la disociación en iones se la denomina ionización. Así un ión se define como átomo o grupo de átomos con carga eléctrica. Un átomo que pierde un electrón forma un ión de carga positiva, llamado catión; un átomo que gana un electrón forma un ión de carga negativa, llamado anión.

Cualquier sustancia que produce iones en solución es un electrólito. Las sales son iónicas aún en estado sólido, pero cuando se disuelven o se funden, los iones se separan y adquieren libertad de movimiento. La conducción electrolítica se debe a la movilidad iónica en estado líquido.

### 3.13.2 Conductividad

La conductividad eléctrica de un medio, se define como la capacidad que tienen el medio (que por lo general contiene las sales inorgánicas en solución o electrolitos) para conducir la corriente eléctrica. El agua pura, prácticamente no conduce la corriente, sin embargo el agua con sales disueltas conduce la corriente eléctrica. Los iones cargados positiva y negativamente



son los que conducen la corriente, y la cantidad conducida dependerá del número de iones presentes y de su movilidad. En la mayoría de las soluciones acuosas, entre mayor sea la cantidad de sales disueltas, mayor será la conductividad.

La conductividad eléctrica es el recíproco de la resistencia en ohm, medida entre las caras opuestas de un cubo de 1.0 cm de una solución acuosa a una temperatura especificada. Esta solución se comporta como un conductor eléctrico donde se pueden aplicar las leyes físicas de la resistencia eléctrica. Las unidades de la conductividad eléctrica son el Siemens/cm (las unidades anteriormente eran los mhos/cm que son numéricamente equivalentes al S/cm). En la práctica no se mide la conductividad entre electrodos de 1 cm<sup>3</sup> sino con electrodos de diferente tamaño, rectangulares, cilíndricos o de diversa forma, por lo cual, al hacer la medición, en lugar de la conductividad, se mide la conductancia, la cual al ser multiplicada por una constante (k) de cada celda en particular, se transforma en la conductividad en S/cm.

En la práctica, la conductividad eléctrica de una solución se mide mediante el uso de una corriente alterna (AC) con el fin de evitar los efectos de la polarización. Cuando se usa una corriente continua (DC) los iones vecinos al electrodo emigran hacia este, produciendo un empobrecimiento de electrolitos en el medio. Esto hace que la conductividad se altere como consecuencia de la variación en la concentración. Este fenómeno se llama polarización de los electrodos y hace imposible medir la conductividad por medio de corriente DC. Por tal motivo los conductímetros utilizan una corriente AC, cuya frecuencia varía desde 60 Hz hasta 3000 Hz. Se recomienda utilizar una corriente alterna con una frecuencia alrededor de 1000 Hz. La forma de señal más utilizada es la onda cuadrada aunque la eficiencia de esta es más baja que la onda sinusoidal y más susceptible a interferencias y/o ruido.

### 3.13.3 Conductividad eléctrica de un suelo

Cuando se habla de Conductividad Eléctrica de un suelo, usualmente se hace referencia a la Conductividad Eléctrica de su extracto de saturación, ya que la Conductividad Eléctrica, como tal, es determinada en un medio líquido. Se supone, que dicha conductividad corresponde a la Conductividad Eléctrica del líquido intersticial del suelo. Esta última aseveración adolece de una





falla. Para determinar la Conductividad Eléctrica de un Suelo es necesario agregarle más agua y esta última contribuye a diluir el contenido de sales de la solución intersticial, rebajando su conductividad original.

Los principales tipos de extractos o sistemas que se utilizan para medir la conductividad son los siguientes:

1. Extracto de Saturación: El que se le extrae a la Pasta Saturada, este es el extracto de referencia.
2. Extracto 1:1 (1 de Suelo: 1 de Agua).
3. Extracto 1:2 (1 de Suelo: 2 de Agua).
4. Extracto 1:2.5 (1 de Suelo: 2.5 Agua).
5. Extracto 1:5 (1 de Suelo: 5 de Agua).
6. Extracto de Equilibrio a Capacidad de Campo, EECC.
7. Extracto obtenido mediante el uso de Sonda de Succión.
8. Solución Intersticial (Medida directamente mediante el sistema sin obtención de extracto).

Independientemente del método de extracción, la Conductividad Eléctrica aquí mencionada se lee siempre en un medio líquido, por medio de un electrodo apropiado. El valor obtenido suele ser menor a medida que se incrementa el nivel de dilución.

El valor de la Conductividad Eléctrica en el Extracto de Equilibrio a Capacidad de Campo puede ser mayor o menor que el del extracto de saturación, dependiendo de qué tan saturado de sales está el interior de los terrones del suelo. Este tipo de extracto al igual que el obtenido mediante el uso de sondas de succión tiende a reflejar mas el contenido de sales externo a los terrones del suelo mientras que el extracto de saturación incorpora, promedia y homogeniza la totalidad del suelo. Algunas veces a mayor valor y otras veces a menor valor. (I. Reyes Jaramillo. 1996).

En electroremediación, los cambios de pH del suelo modifican la conductividad global del medio por lo que se forman perfiles de voltaje. En algunos experimentos con suelos industriales contaminados, la conductividad del suelo se incrementa con el tiempo, debido a la penetración



de los frentes ácido y alcalino, así como por la solubilización de las especies iónicas ya sea como resultado de los cambios de pH o por un aumento de la temperatura (Acar YB y Alshwabkeh 1996)

### **3.14 Clasificación textural de suelos**

La textura del suelo depende de la cantidad de cada tamaño de la partícula en el suelo. La arena el limo y la arcilla, son los nombres que describen el tamaño de las partículas individuales en el suelo. La arena son las partículas más grandes. El limo es de tamaño mediano y se siente suave, sedoso o harinoso. La arcilla son las partículas más pequeñas y se sienten como pegajosas.

La textura de un suelo depende de la naturaleza de la roca madre y de los procesos de evolución del mismo, siendo el resultado de la acción e intensidad de los factores de formación del suelo. En la fracción de arcilla se encuentran variados minerales secundarios que se clasifican como silicatos y no silicatos. Las partículas de arena son casi siempre fragmentos de roca, sobre todo de cuarzo, existiendo además cantidades variables de otros minerales primarios. La composición mineralógica varía para los distintos suelos según la roca madre y el grado de meteorización. El limo está constituido por los materiales heredados o transformados pero no tiene carácter coloidal, su composición mineralógica se parece a las arcillas, son partículas monominerales con alto contenido de filosilicatos de transformación o de neoformación.



## Capítulo 4

# Modelos Matemáticos

### 4.1 Descripción de un modelo matemático

Una modelo es la representación de un sistema o proceso real. Un modelo conceptual es una hipótesis de cómo se comporta un sistema o un proceso. Esta hipótesis se puede expresar de forma cuantitativa con un modelo matemático. Los modelos matemáticos son abstracciones que representan los procesos en forma de ecuaciones; las propiedades físicas, se representan como constantes o coeficientes de las ecuaciones y las medidas del estado o el potencial del sistema se hacen como variables.

Muchos de los modelos de agua subterránea que se utilizan en la actualidad son modelos matemáticos determinísticos. Los modelos determinísticos se basan en la conservación de masa, del momento y de la energía, y describen las causas y los efectos de las relaciones. Los modelos deterministas del flujo subterráneo requieren generalmente la resolución de ecuaciones en derivadas parciales. Se pueden obtener soluciones exactas de forma analítica, pero los modelos analíticos necesitan que los parámetros y los contornos sean ideales. Algunos de los modelos deterministas tratan las propiedades del medio poroso como parámetros agregados, pero esto imposibilita la representación de las propiedades hidráulicas heterogéneas en el modelo. La heterogeneidad o la variabilidad de las propiedades del acuífero es una de las propiedades de todos los sistemas geológicos y se considera que influye mucho en el flujo subterráneo y en el transporte de solutos. Los métodos numéricos proporcionan soluciones aproximadas de las ecuaciones rectoras en toda la discretización espacial y temporal. Dentro del dominio discretizado, se aproximan las propiedades internas variables, los contornos y las tensiones del sistema. Los modelos numéricos deterministas de parámetros distribuidos pueden relajar las condiciones ideales tan rígidas de los modelos analíticos o de los modelos de parámetros agregados, y pueden llegar a ser más realistas y flexibles para simular las condiciones empíricas.



El número y los tipos de ecuaciones que se han de resolver se determinan mediante la información de los procesos rectores dominantes. Los coeficientes de las ecuaciones son los parámetros, que son las medidas de las propiedades, los contornos y las tensiones del sistema; las variables dependientes de las ecuaciones son las medidas del estado del sistema y se determinan matemáticamente mediante la resolución de las ecuaciones.

Las ecuaciones poseen límites a su rango de aplicación. Estos límites han de calcularse para cualquier aplicación. El objetivo de un modelo que simula el transporte de solutos en el agua subterránea es calcular la concentración de las especies químicas disueltas en un acuífero en cada instante de tiempo y en cada punto.

Los cambios en la concentración química dentro de un sistema con agua subterránea dinámico se producen debido a varios procesos:

- 1) El transporte advectivo, en el que los compuestos químicos disueltos se mueven con el flujo subterráneo.
- 2) La dispersión hidrodinámica, en la que la difusión molecular e iónica y las variaciones a pequeña escala en la velocidad del flujo a través de un medio hace que los caminos de las moléculas disueltas y de los iones diverjan o se expandan respecto de la dirección media del flujo subterráneo.
- 3) Las fuentes de los fluidos, donde el agua con una determinada composición se introduce y se mezcla con agua con otra composición diferente.
- 4) Las reacciones, en las que una determinada cantidad de un especie química disuelta puede añadirse o eliminarse del flujo de agua subterránea como resultado de las reacciones químicas, biológicas y físicas en el agua o entre el agua y los materiales sólidos del acuífero u otras fases líquidas separadas.

El ambiente subterráneo es una formación hidrogeológica heterogénea, tridimensional y compleja.



### 4.1.1 Ecuación de continuidad

El desarrollo de las ecuaciones matemáticas que describen los procesos de flujo y transporte subterráneo se puede determinar a partir del principio fundamental de la conservación de la masa de un fluido o de un soluto. A partir de un determinado volumen representativo del medio poroso, la ecuación general de la conservación de la masa para ese volumen se expresa según:

$$\text{(Caudal de masa acumulada)} = \text{(Caudal de masa que entra)} - \text{(Caudal de masa que sale)} + \text{(Caudal de producción de masa/consumo de masa)}$$

Esta ecuación de la conservación de la masa (o ecuación de continuidad) puede combinarse con una expresión matemática del proceso relevante para obtener una ecuación diferencial que describa el flujo y el transporte (Bear 1987; Domenico y Schwartz 1998).

### 4.1.2 Métodos numéricos para resolver las ecuaciones

Las ecuaciones en derivadas parciales que describen el flujo y el transporte subterráneo pueden resolverse matemáticamente utilizando soluciones analíticas o numéricas. Las ventajas de una solución analítica, siempre que sea posible, permiten proporcionar una solución exacta de la ecuación rectora, y a menudo resulta relativamente sencillo y eficiente de obtener.

### 4.1.3 Condiciones de contorno e iniciales

Para obtener una solución única de la ecuación en derivadas parciales correspondiente a un determinado proceso físico se necesita conocer más información sobre el estado físico del proceso. Esta información se obtiene a partir de las condiciones de contorno e iniciales. Para los problemas estacionarios solo se necesitan las condiciones de contorno, mientras que para los problemas transitorios se deben especificar tanto las condiciones iniciales como las de contorno.



Las condiciones de contorno incluyen matemáticamente la geometría del contorno y los valores de la variable de estado o su derivada normal al contorno. En términos físicos las condiciones de contorno de los modelos de agua subterránea son generalmente de tres tipos (Mercer y Faust 1981):

- 1) Valor especificado (nivel o concentración).
- 2) Flujo especificado (que corresponde a un gradiente especificado del nivel o concentración).
- 3) Flujo de valor dependiente (o condición de contorno mixta, en el que el flujo a través del contorno se relaciona con la derivada normal y con el valor).

Las condiciones iniciales son simplemente los valores de las variables de estado que se fijan en cada punto del medio al inicio de la simulación. Normalmente las condiciones iniciales son la solución del problema que se está considerando, pero en el estado estacionario.

No obstante, si las condiciones iniciales se establecen de tal manera que se produzca un flujo transitorio en el sistema al inicio de la simulación, es evidente que los niveles cambiarán durante la simulación, no sólo en respuesta a las alteraciones provocadas, sino como consecuencia también de las condiciones iniciales (Franke et al. 1987).

#### **4.1.4 Diseño de la malla**

La dimensión del modelo debe elegirse durante la formulación del modelo conceptual. Si se selecciona un modelo unidimensional o bidimensional, se debe cumplir que la malla esté perfectamente alineada con el sistema de flujo de manera que no haya flujo que entre o salga de la línea o del plano de la malla. Por ejemplo, si se trata de un modelo bidimensional, no debe haber componentes flujo verticales; los goteos, entradas o flujos verticales debe estar tenidos en cuenta en las condiciones de contorno; si se aplica un modelo bidimensional vertical, la traza de la sección transversal debe quedar alineada con una línea de flujo del área, y no debe haber flujo lateral hacia el interior o hacia el exterior del plano de la sección transversal.



Para minimizar las fuentes de error numéricos se ha de diseñar la malla del modelo utilizando la discretización espacial y temporal más fina posible, lo que provoca limitaciones en la memoria del ordenador y en el tiempo de ejecución. Se debe intentar, hasta donde sea posible, que la malla quede alineada con la disposición de la roca o sustrato y con la dirección media del flujo subterráneo. Los contornos de la malla también deben quedar alineados, tanto como sea posible, con los límites hidrológicos y geológicos naturales del sistema de interés. Cuando no se pueda extender la malla hasta un límite natural, lo que se hace es imponer una condición de contorno apropiada en el extremo de la malla para representar los efectos netos de la continuidad del sistema más allá de lo que describe propiamente la malla. Esto normalmente se consigue utilizando unas condiciones de contorno de flujo que son función del nivel piezométrico. Estos contornos han de colocarse lo más lejos posible del área de interés y de las áreas en las que el sistema experimenta determinados esfuerzos, para minimizar así cualquier impacto de los errores conceptuales asociados con estas condiciones de contorno artificiales. Al diseñar la malla, el cociente de la longitud y la anchura (o el cociente de forma o aspecto) de las celdas o de los elementos debe mantenerse lo más próximo posible a la unidad. Las celdas o los elementos lineales largos pueden provocar inestabilidad o errores numéricos, que se han de evitar, especialmente si el aspecto es mayor que cinco (Anderson y Woessner 1992). Al especificar las condiciones de contorno de un determinado problema y con una malla específica, se debe intentar no restringir mucho la solución del problema. Esto es, si se fijan muchos valores dependientes en muchos de los nodos del contorno, nodos internos o externos de la malla, el modelo tendrá muy poca libertad para calcular una solución admisible. En un caso extremo, si se manipulan las condiciones de contorno se puede forzar cualquier solución que se desee en cualquier nodo de la malla. Esto asegura un ajuste perfecto de los datos empíricos utilizados en la calibración, pero no indica que el modelo elegido sea ni preciso ni fiable, y de hecho será un modelo sin ningún valor. Para optimizar los recursos computacionales en un modelo se recomienda utilizar una malla irregular (o con espaciado variable) en la que se discreticé mucho más en aquellas zonas donde se acumulen las tensiones; es decir, donde los gradientes son mayores, donde hay más densidad de datos, donde el problema es más crítico, y/(o) donde se requiera una precisión numérica mayor. Se aconseja incrementar el espaciado de



la malla en un factor inferior a dos entre las celdas o elementos adyacentes. De igual manera, los pasos de tiempo se pueden incrementar geométricamente durante una simulación. En los tiempos iniciales o después de que se produzca un cambio en el régimen de tensiones, se han de imponer pasos de tiempo muy pequeños, que es lo que pasa cuando se tienen los mayores cambios de un periodo de tiempo. Al aumentar el lapso de tiempo, la tasa de cambio del nivel normalmente disminuye, de manera que se pueden aumentar los pasos de tiempo en un factor de dos o mayor, de manera segura. Como la transmisividad es una propiedad del medio poroso, los términos de productos cruzados del tensor transmisividad normalmente pueden eliminarse de la ecuación rectora del flujo al alinear la malla del modelo con los ejes principales del tensor transmisividad. Esto no siempre es posible con el tensor de dispersión de la ecuación de transporte ya que se relaciona con, y depende de la dirección del flujo, que cambia su orientación en el espacio y en el tiempo. En general no se puede diseñar una malla fija que esté siempre alineada con el campo de flujo.

## 4.2 Ecuación de Navier-Stokes para flujos laminares.

La ecuación de Navier-Stokes describe el flujo en un fluido viscoso a través de un balance de momento para cada uno de los componentes de los vectores de momento en las diferentes dimensiones espaciales, esto es el de las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$ . Además se asume que la densidad y la viscosidad del fluido modelado son constantes.

La aplicación del modo de la ecuación de Navier-Stokes en COMSOL 3.2 es en tanto más general que este y es capaz de explicar las variaciones arbitrarias de la viscosidad y pequeñas variaciones en la densidad a través de la aproximación de Boussinesq.

Las ecuaciones para el modo de Navier-Stokes están definidas por la siguiente expresión. El balance de momento y la ecuación de continuidad para un sistema no lineal de ecuaciones con tres o cuatro ecuaciones acopladas en 2D y 3D, respectivamente.





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

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \tag{1}$$

Para las condiciones de frontera, el vector de velocidad de las fronteras es especificado por una ecuación simple.

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = u_0 \tag{2}$$

La presión puede ser determinada por una frontera por otra ecuación simple

$$p = p_0 \tag{3}$$

El deslizamiento o las condiciones de simetría que establece que no hay componentes de la velocidad perpendicular a un límite de:

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = 0 \tag{4}$$

Se establecen las condiciones de los componentes de la velocidad en la dirección tangencial, así como la presión, a cero.

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{t} = 0$$

$$p = 0 \tag{5}$$

Para los estados de condición neutral límite establece que el transporte por las tensiones tangenciales es cero del otro lado de una frontera. Las condiciones frontera están denotadas. Las condiciones de contorno se denotan en punto muerto, ya que no pone impedimentos a la velocidad y se afirma que no hay interacciones cruzando el límite de modelado.

$$\eta(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) \cdot \mathbf{n} = 0 \tag{6}$$

Para las condiciones no deslizantes, todos los componentes del vector velocidad están delimitados por:

$$\mathbf{u} = \bar{0} \tag{7}$$



Al estudiar la ampliación de un proceso, que valdría la pena mirar las ecuaciones de Navier-Stokes en una forma adimensional. En este caso, se debe introducir una longitud característica,  $d$ , y una velocidad característica,  $u_0$

### 4.3 Ecuación de Darcy

El caudal de agua a través de un medio poroso se relaciona con las propiedades del agua, las propiedades del medio poroso y el gradiente del nivel piezométrico, a partir de la ley de Darcy. A partir de la combinación de la ecuación de Darcy con la ecuación de continuidad se puede obtener una forma general de la ecuación que describe el flujo transitorio de un fluido compresible en un acuífero heterogéneo y anisótropo.

La ley de Darcy describe el flujo en un medio poroso con un gradiente de presión solamente como el manejo de fuerza. En una estructura porosa, el transporte global del momento por los esfuerzos cortantes en el fluido es insignificante. Las paredes de los poros impiden el transporte de este impulso para que el líquido fuera de los poros individuales. Desde una descripción detallada hasta la resolución de cada poro de que no es práctico en la mayoría de los modelos, la homogeneización de los medios porosos y el líquido es un método muy común. Esta ley se basa en la homogeneización de los medios porosos y fluidos en un medio único y no requiere una descripción geométrica detallada de la estructura de poro.

La ley de Darcy en la que el vector de velocidad es determinada por el gradiente de presión, la viscosidad del fluido y la estructura de los medios porosos.

$$\mathbf{u} = -\frac{\kappa}{\eta} \nabla p \quad [8]$$

En la ecuación,  $k$  denota la permeabilidad del medio poroso,  $\eta$  la viscosidad el fluido,  $p$  es la presión y  $u$  es el vector de velocidad.



El modo de aplicación de la ley de Darcy en el Módulo de Ingeniería Química se combina con la ecuación de continuidad.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{u} = 0 \quad [9]$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \left( -\frac{\kappa}{\eta} \nabla p \right) = 0 \quad [10]$$

La ley de Darcy en combinación con la ecuación de continuidad y la ecuación de estado, en el modo de aplicación para la ley de Darcy del Módulo de Ingeniería Química, estas ecuaciones son combinadas con las condiciones de frontera para dar una presión

$$p = p_0 \quad [11]$$

Para fronteras impermeables simétricas.

$$-\frac{\kappa}{\eta} \nabla p \cdot \mathbf{n} = 0 \quad [12]$$

Para un flujo específico perpendicular a los límites indicados.

$$-\frac{\kappa}{\eta} \nabla p \cdot \mathbf{n} = u_0 \quad [13]$$

#### 4.4 Ecuación de Nernst –Planck

Las soluciones iónicas sujetas a un campo eléctrico, manejan un transporte por difusión, convección y migración. La migración implica que los iones positivos migran desde un potencial positivo a un potencial negativo a lo largo de la dirección del campo eléctrico y viceversa para los iones cargados negativamente. El flujo de cada ion en la solución está dado por la siguiente expresión de flujo:

$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_i F c_i \nabla \phi + c_i \mathbf{u} \quad [14]$$



En esta ecuación  $\mathbf{N}$  denota el vector de flujo,  $D$  la difusividad,  $c$  la concentración,  $z$  la carga de la especie iónica,  $u$  la movilidad,  $F$  la constante de Faraday,  $\phi$  el potencial eléctrico, y  $\mathbf{u}$  el vector de velocidad, el subíndice  $i$ , denota el transporte de una especie en específico.

#### 4.4.1 Balance de transporte en combinación con un campo de potencial dado para aplicaciones de flujo electrocinético

El modo de aplicación trata el transporte de especies iónicas a muy bajas concentraciones y también electrolitos moderadamente concentrados. Estudia la corriente y la distribución de potencial, pero es natural observar especies presentes a alta concentración.

Se asume que el transporte de corriente se hace por las especies presentes en concentración moderada, y que los gradientes de concentración de estas especies son pequeños, dando la siguiente expresión para el transporte de las especies dominantes.

$$\mathbf{N}_i = -z_i u_i F c_i \nabla \phi + c_i \mathbf{u} \quad [15]$$

La densidad de corriente está dada por la ley de Faraday

$$\mathbf{i} = -F \sum z_i \mathbf{N}_i \quad [16]$$

La cual en combinación con la condición de electroneutralidad para los rendimientos de la especie dominante.

$$\mathbf{i} = -F \sum -z_i^2 u_i F c_i \nabla \phi \quad [17]$$

En esta ecuación el término convectivo es eliminado por la condición de electroneutralidad. El hecho de que la corriente no pueda ser transportada por convección es bastante intuitivo, de lo contrario, sería posible la transferencia de corriente mediante el bombeo. La ecuación anterior



es en realidad la ley de Ohm para el transporte iónico de corriente, y puede ser simplificada a la siguiente ecuación.

$$\mathbf{i} = -\kappa \nabla \phi \quad [18]$$

Un balance de corriente proporciona la densidad de corriente y potencial en la celda.

$$\nabla \cdot \mathbf{i} = 0 \quad [19]$$

La cual en combinación con la ley de Ohm se obtiene:

$$\nabla \cdot (-\kappa \nabla \phi) = 0 \quad [20]$$

La ecuación anterior es fácilmente resuelta por el modo de “Conductive Media DC” del software COMSOL. La distribución de potencial de la solución de esta ecuación da el término de migración para las especies presentes en bajas concentraciones. Para estas especies, el balance de masa está dado por las ecuaciones de transporte total y balance de masa.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i - z_i u_i F c_i \nabla \phi + c_i \mathbf{u}) = R_i \quad [21]$$

El vector de velocidad,  $\mathbf{u}$ , puede estar dado por la ecuación de movimiento o por una función de las variables espaciales  $x$ ,  $y$  y  $z$ , donde el potencial está dado por el balance de corriente anterior. La anterior ecuación está definida por el modo de aplicación para la convección-difusión-migración, del módulo de ingeniería química y no resuelve la condición de electroneutralidad para la aplicación de la versión de electrocinética. La electroneutralidad está inherentemente incluida en el balance de corriente.

En combinación con las condiciones de contorno adecuadas, las ecuaciones anteriores para el balance de masa y balance de corriente proporcionan la distribución de corriente y potencial en



los sistemas electrolíticos. Esta sección sólo trata las ecuaciones de balance de masa y de sus condiciones de frontera

La primera condición frontera para el balance de masa la ecuación de estado indica que el flujo para las especies diluidas es conocido y dado por una función  $f$ :

$$\mathbf{N}_i \cdot \mathbf{n} = f(c, \phi) \quad [22]$$

La cual puede ser una función de la concentración y el potencial. La segunda condición expresa los límites aislantes:

$$\mathbf{N}_i \cdot \mathbf{n} = 0 \quad [23]$$

La tercera condición límite establece la composición en la frontera:

$$c_i = c_{i,0} \quad [24]$$

La concentración es especificada solamente para las especies que son modeladas por medio del balance de masa. La composición total del electrolito está incluida en la expresión para la conductividad en las ecuaciones de balance de corriente.

El último tipo de condición límite es la condición convectiva.

$$\mathbf{N}_i \cdot \mathbf{n} = c_i \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} \quad [25]$$

La cual implica que el transporte por convección es solamente un mecanismo de transporte perpendicular a la frontera. Esta es una condición apropiada para la salida de una celda.

## 4.5 Ecuaciones para medios conductores

La electrólisis y el cálculo de resistencias de las placas puestas a tierra consisten en un medio con conductividad  $\delta$  y la corriente continua.



Se puede utilizar el modo de aplicación de medios conductores DC para 3D y 2D en un plano, y modelos asimétricos en 2D.

Al manejar conductividad media se debe considerar la ecuación de continuidad. En un sistema de coordenadas estacionarias, la forma el punto de los estados de la ley de Ohm.

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} + \mathbf{J}^e \quad [26]$$

Donde  $\mathbf{J}^e$  es una densidad de corriente generada en el exterior. Con la forma estática de la ecuación de continuidad nos proporciona:

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = -\nabla \cdot (\sigma \nabla V - \mathbf{J}^e) = 0 \quad [27]$$

El manejo de fuentes de corriente, generalizada para la ecuación.

$$-\nabla \cdot (\sigma \nabla V - \mathbf{J}^e) = Q_j \quad [28]$$

En un plano el medio de aplicación para medios conductores asume una simetría donde el potencial eléctrico varía solamente en las direcciones  $x$ ,  $y$ , y es constante en la dirección  $z$ . Esto implica que el campo eléctrico,  $\mathbf{E}$ , es tangencial al plano  $x$ - $y$ . Dada esta simetría se resuelve la misma ecuación para el caso en 3 dimensiones.

### Condiciones Límite.

La condición de interfaz pertinente en las interfaces entre los diferentes medios para este modo de aplicación es:

$$\mathbf{n}_2 \cdot (\mathbf{J}_1 - \mathbf{J}_2) = 0 \quad [29]$$

Esto se cumple por la condición de límite natural



$$\mathbf{n} \cdot [(\sigma \nabla V - \mathbf{J}^e)_1 - (\sigma \nabla V - \mathbf{J}^e)_2] = -\mathbf{n} \cdot (\mathbf{J}_1 - \mathbf{J}_2) = 0 \quad [30]$$

**Flujo de corriente:**

La condición límite del flujo de corriente es:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_0 \quad [31]$$

Especifica la componente normal de la densidad de corriente que fluye a través de la frontera.

**Entrada de Flujo de corriente:**

La condición límite de la entrada de flujo de corriente es:

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = J_n \quad [32]$$

Es similar a la condición límite de flujo de corriente excepto que para este caso se especifica la componente normal de la densidad de corriente más que el vector completo. Cuando la componente normal  $J_n$  es positiva entonces la entrada del flujo de corriente hacia la frontera.

**Capa Conductora delgada:**

Con esta condición límite de la capa conductora delgada.

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = \frac{\sigma}{d}(V - V_{ref}), \quad \mathbf{n} \cdot (\mathbf{J}_1 - \mathbf{J}_2) = \frac{\sigma}{d}(V - V_{ref}) \quad [33]$$

Se puede modelar una hoja delgada de un material conductor. La hoja tiene un espesor  $d$  y esta conectada a un potencial de referencia  $V_{ref}$

**Aislante Eléctrico:**

La condición límite de aislante eléctrico es:





$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = 0 \quad [34]$$

Que especifica que no hay flujo de corriente a través de la frontera.

Esta condición límite también es aplicable a límites simétricos donde se sabe que el potencial es simétrico con respecto a la frontera.

### Potencial Eléctrico:

La condición límite del potencial es:

$$V = V_0 \quad [35]$$

Especifica el voltaje en una frontera. Porque se puede resolver para el potencial en este modo de aplicación, generalmente uno define el valor del potencial de algunos límites en la geometría.

### Tierra:

La condición límite para la tierra es:

$$V = 0 \quad [36]$$

Es un caso especial de la anterior, pero especifica potencial cero. Esta condición límite también es aplicable a límites simétricos donde el potencial es conocido y es anti simétrico con respecto al límite.

### Fuente de Corriente:

Se puede aplicar la condición límite de fuente de corriente:

$$\mathbf{n} \cdot (\mathbf{J}_1 - \mathbf{J}_2) = J_n \quad [37]$$

Para límites interiores que representan a cualquier fuente de corriente.

### Continuidad:



La condición límite de continuidad es:

$$\mathbf{n} \cdot (\mathbf{J}_1 - \mathbf{J}_2) = 0 \quad [38]$$

Que especifica que los componentes normales de la corriente eléctrica son continuos a través de los límites interiores.

Para el modelado se utilizó el software comercial COMSOL 3.2, del cual se presentan las características generales.

## 4.6 COMSOL Multiphysics

COMSOL Multiphysics™ es una herramienta de modelado y análisis para prototipos virtuales de fenómenos físicos. Puede modelar virtualmente cualquier fenómeno físico que un ingeniero o científico pueda describir con ecuaciones diferenciales parciales (PDEs), incluyendo transferencia de calor, movimiento de fluidos, electromagnetismo y mecánica estructural, soportando la integración de problemas de diferentes campos (Multifísica).

Las prestaciones de multifísica integradas en FEMLAB capacitan al usuario para simultáneamente modelar cualquier combinación de fenómenos. A través de estas prestaciones, FEMLAB integra las dos formas posibles de modelar (a través de aplicaciones predefinidas las cuales permiten crear el modelo fijando las cantidades físicas que caracterizan el problema, y a través de las ecuaciones modelan el problema) y permite combinarlas. La estructura sobre la cual trabaja FEMLAB es un sistema de Ecuaciones Diferenciales Parciales (PDEs), una descripción matemática de varios fenómenos físicos basados en las leyes de la ciencia. Cualquier experto en su campo que sepa cómo crear simulaciones usando PDEs puede ampliar aquellos sistemas modelando explícitamente en términos de estos tipos de ecuaciones. FEMLAB simplifica el desarrollo de aplicaciones a través del uso de la Biblioteca de Modelos, que incorpora ejemplos de diversas áreas de aplicación. A través de ellos, los usuarios, sin



necesidad de poseer profundos conocimientos en matemáticas o análisis numérico, podrán construir sus modelos.

#### **4.6.1 Geometría utilizada.**

El software presenta las modalidades en 1, 2 o 3 dimensiones de modelado, Para la geometría empleada en la celda, se consideraron los siguientes criterios:

- a) Geometría que se ajuste a la geometría real de la celda.
- b) Geometría que estimule aspectos hidrodinámicos y eviten efectos de borde así como la acumulación de contaminantes.

## Capítulo 5

# Metodología Experimental

### 5.1 Estrategia experimental

En la figura 8 se muestra el procedimiento a seguir durante el desarrollo experimental del trabajo.

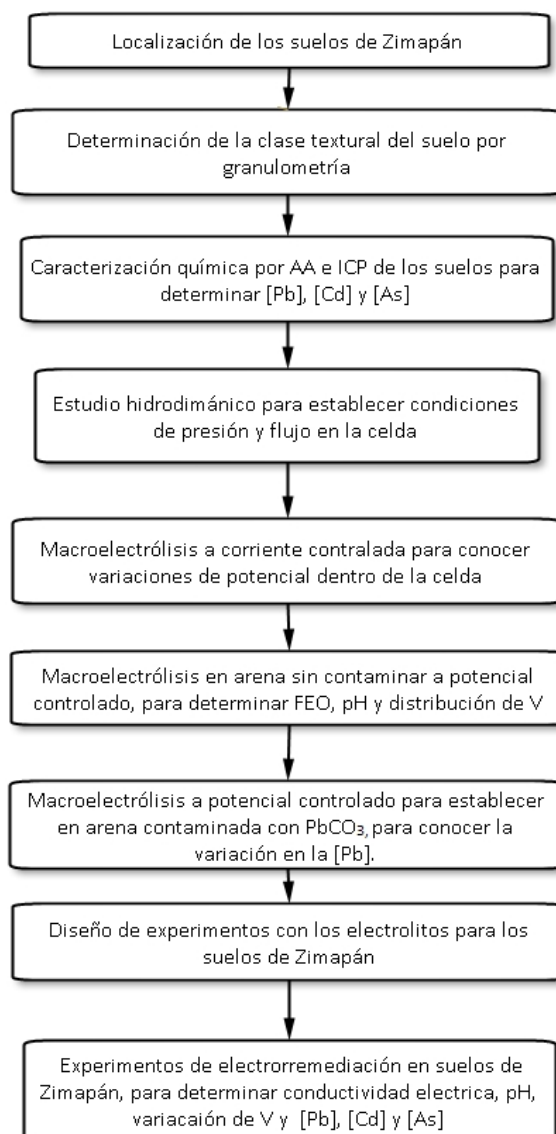


Figura 8. Diagrama experimental del proceso.



## 5.2 Parte experimental

### 5.2.1 Muestras del suelo

El suelo para llevar a cabo los experimentos 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; las muestras fueron secadas a temperatura ambiente durante 48 horas y se separó la grava gruesa, posteriormente se tamizaron a un tamaño de partícula de 2 mm (10 mallas) para su empleo.

Se trabajó con 2 muestras obtenidas del muestreo denominadas MCP17 y MCP31 de suelos aledaños a los jales.

Se realizó un análisis granulométrico a las muestras para determinar la clase textural de los suelos de acuerdo al tamaño de partícula.

A las muestras recolectadas a tratar denominadas MCP17 y MCP31, se secaron a temperatura ambiente durante 48 horas, se separa la grava y arena gruesa, se tamizaron a malla 10 (2 mm), se homogenizaron las muestras por cuarteo, se molieron en mortero y se tamizaron a malla 200 (75 micras) se realizaron digestiones parciales en medio ácido con  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HClO}_4$  y se analizaron por absorción atómica.

Se determina la densidad, la humedad a capacidad de campo, la conductividad eléctrica, el pH y la cantidad de sólidos totales disueltos en solución 1:2.5 Suelo-agua.

### 5.2.2 Reactivos

Se utilizaron reactivos como acetato de amonio, ácido acético glacial, para los experimentos de electroremediación, para las digestiones acidas se utilizaron ácidos perclórico, nítrico y clorhídrico todos de grado reactivo, el agua para todos los experimentos fue desionizada con una conductividad promedio de de 1.5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .



### 5.2.3 Celda de electroremediación

El término “celda electrocinética” es utilizado para definir un dispositivo que consiste de dos electrodos (conductores electrónicos) cada uno en contacto con una solución electrolítica (conductor iónico). Los electrodos están separados por una interfase permeable. Donde cabe mencionar que para producir una reacción en las soluciones electrolíticas hay que forzar la circulación de una corriente eléctrica externa (proceso no espontáneo). Como consecuencia se genera una diferencia de potencial eléctrico que induce los fenómenos electrocinéticos.

La geometría de la celda de electroremediación utilizada se muestra en la figura 9, es una celda cilíndrica de 0.045 m de diámetro y 0.2 m. de longitud fabricada con acrílico, con dos electrodos, funcionando como ánodo y cátodo.

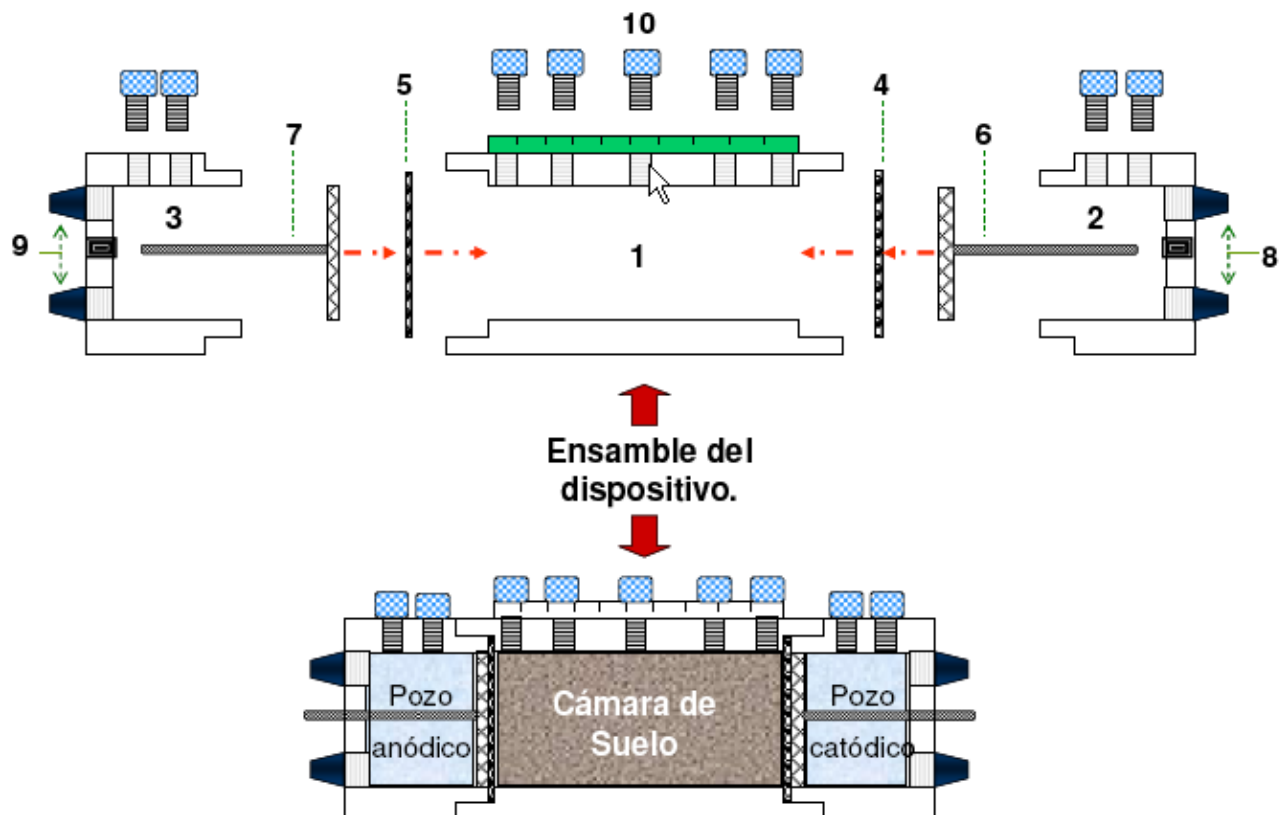


Figura 9. Componentes de la celda de electroremediación utilizada.

**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

**Puertos de muestreo (10),** cada 2 cm para el monitoreo del pH y el potencial durante el desarrollo de los experimentos.

**Compartimentos electrolíticos (2,3):** uno para el anolito y otro para el catolito, 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 2 orificios para el monitoreo del pH durante el desarrollo de los experimentos.

**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.

**Elemento filtrante (4 y 5):** se empleó papel filtro Whatman 42.

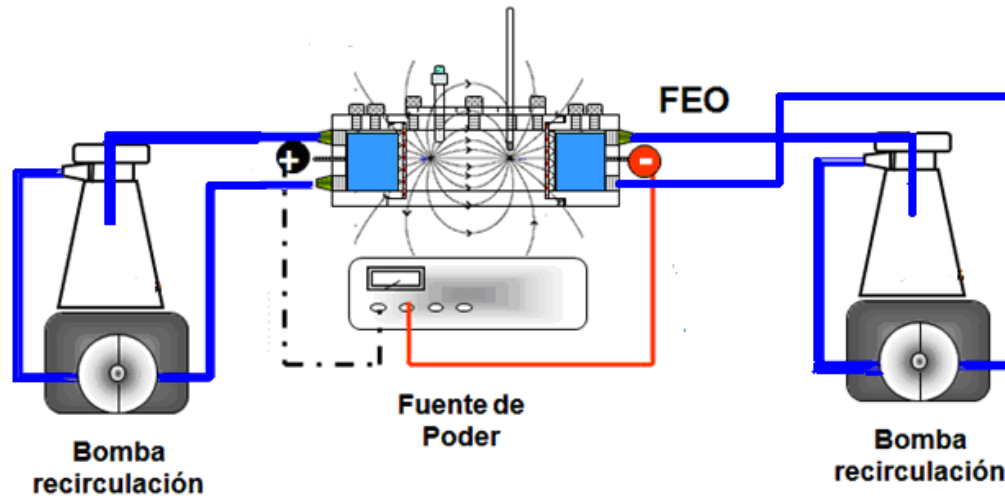
**Entradas y salidas (8 y 9):** para la recirculación de las soluciones electrolíticas.

El ensamble del dispositivo se efectúa en tres etapas, donde el agente filtrante, los electrodos y los pozos, son dispuestos en dirección de la cámara contenedor de suelo, posteriormente son ensamblados mediante un dispositivo tipo rosca, que facilita la manipulación del dispositivo. (Diseño Murillo B. 2005).

### 5.3 Equipos y procedimientos.

El diseño del equipo experimental se muestra en la figura 10.





**Figura 10.** Diseño experimental de la celda de electroremediación, con recirculación de las soluciones electrolíticas.

Se empacó la celda con aproximadamente 250 gramos de suelo humectado a capacidad de campo (aproximadamente 26%), con diferentes electrolitos, se impone un potencial constante de 20 V, todos los experimentos se llevaron a cabo durante 24 horas. Para la recepción de los electrolitos se utilizaron probetas con un volumen inicial de 600 ml, la recirculación de estos se lleva a cabo dentro de los compartimientos anódico y catódico, para lo que se utilizó una bomba peristáltica de 2 vías, se manejó un flujo de recirculación para el control del pH debido a la reacción de electrolisis de aproximadamente  $0.015 \text{ L min}^{-1}$ .

Terminados los experimentos se recuperó el suelo y se fraccionó en 5 secciones como se muestra en la figura 11, se secó a temperatura ambiente y se analizó químicamente por absorción atómica para determinar la concentración de plomo y cadmio presentes antes y después de los experimentos, se determinó el pH y la conductividad en una dilución de 1:2.5 (suelo / agua) de cada sección de suelo y para los electrolitos.



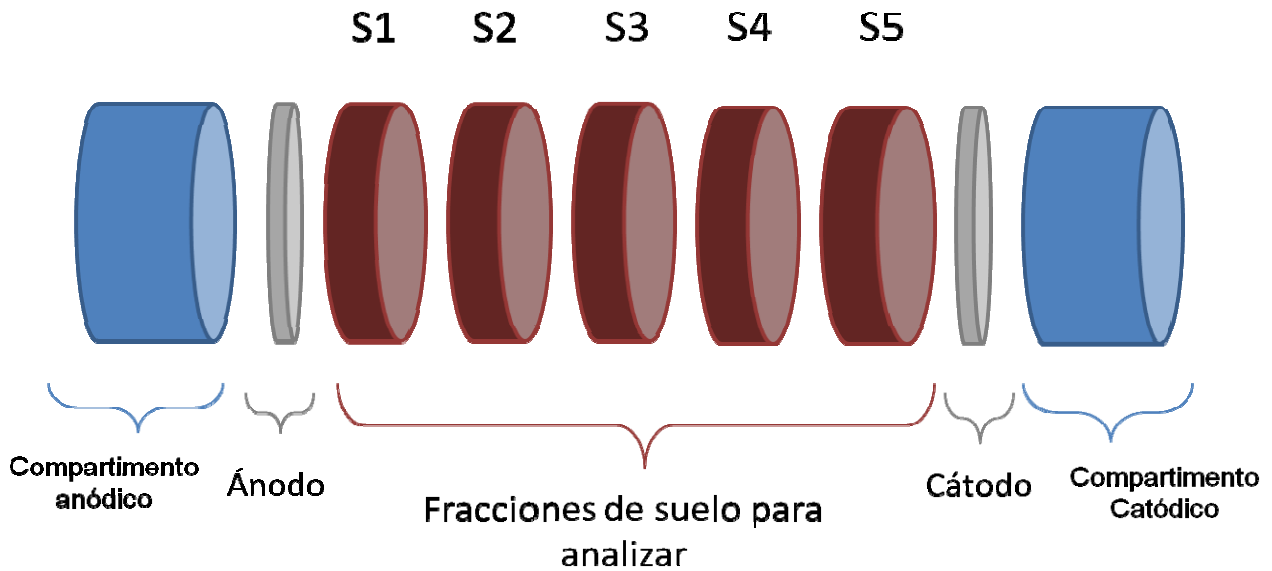


Figura 11. Celda experimental, se muestran las secciones en que se fracciona el suelo para su posterior análisis químico.

### 5.4 Diseño de experimentos

Para llevar a cabo los experimentos se diseñaron de la siguiente manera, asignándoles los nombres que a continuación se indican. Las soluciones utilizadas de ácido acético (HAc) se trabajaron a una concentración de 0.001 M, al igual que las de acetato de amonio ( $\text{AcNH}_4$ ), el agua utilizada en todos los experimentos fue agua desionizada con una resistencia específica de  $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ , los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Todos los experimentos se llevaron a cabo durante 24 horas, con una imposición de un potencial constante de 20 V.

Para establecer las condiciones experimentales de flujo dentro de los compartimientos, se realiza un experimento con un medio poroso, arena con una composición de  $\text{SiO}_2$

**Tabla II. Diseño del experimento utilizado como blanco en el proceso de electroremediación.**

<b>Arena (99.5 % SiO<sub>2</sub>)</b>			
<b>Anolito</b>	<b>Humectante del suelo</b>	<b>Catolito</b>	<b>Nombre del experimento</b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>Blanco</b>

Posteriormente se trabajó con 2 suelos denominados MCP17 y MCP31, usando los siguientes electrolitos, y nombrando a cada uno de los experimentos de acuerdo a las siguientes tablas.

**Tabla III. Electrolitos utilizados y nombres de los experimentos para el suelo MCP17.**

<b>Suelo MCP17</b>			
<b>Anolito</b>	<b>Humectante del suelo</b>	<b>Catolito</b>	<b>Nombre del experimento</b>
<b>HAc</b>	<b>AcNH<sub>4</sub></b>	<b>HAc</b>	<b>IA</b>
<b>HAc</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>HAc</b>	<b>IIA</b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>HAc</b>	<b>IIIA</b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>IVA</b>

**Tabla IV. Electrolitos utilizados y nombres de los experimentos para el suelo MCP31.**

<b>Suelo MCP31</b>			
<b>Anolito</b>	<b>Humectante del suelo</b>	<b>Catolito</b>	<b>Nombre del experimento</b>
<b>HAc</b>	<b>AcNH<sub>4</sub></b>	<b>HAc</b>	<b>IB</b>
<b>HAc</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>HAc</b>	<b>IIB</b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>HAc</b>	<b>IIIB</b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>IVB</b>



### 5.5 Desarrollo del modelo matemático

La figura 12, muestra el diagrama de flujo para el planteamiento del modelo matemático.

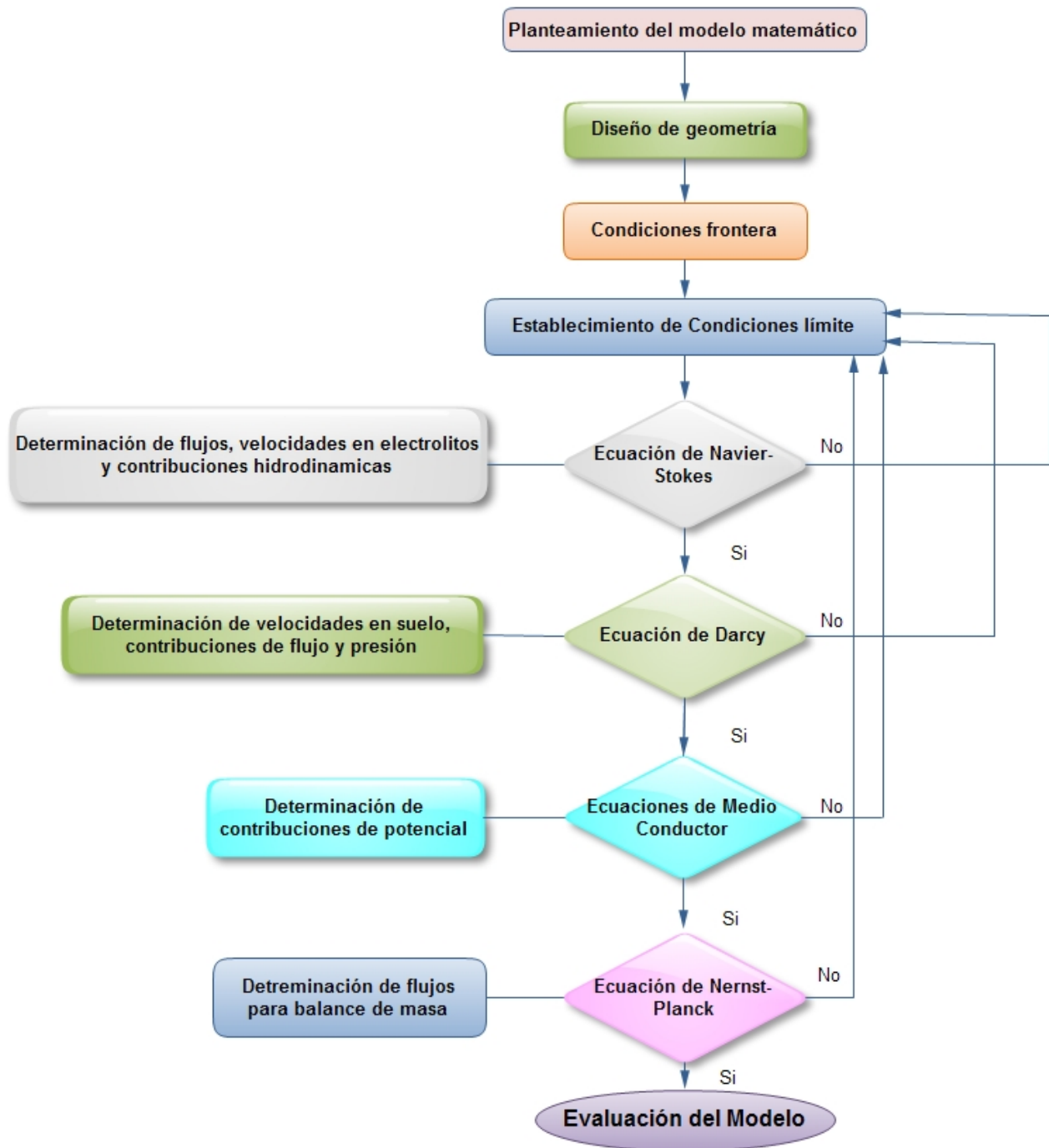


Figura 12, Diagrama de flujo del planteamiento matemático.



### 5.5.1 Ecuaciones de Navier-Stokes:

Las ecuaciones de Navier-Stokes describen para el flujo de un fluido y se toman de base para simular el movimiento del electrolito dentro de los compartimentos anódico y catódico de la celda. La ecuación (1), es utilizada para flujos incompresibles newtonianos.

Para las coordenadas cartesianas y simetría axial, una versión generalizada de las ecuaciones de Navier-Stokes se utiliza en COMSOL, que permite la viscosidad variable (para los fluidos no newtonianos). Comenzando con el balance de impulso total, en términos de las tensiones, las ecuaciones generalizadas en términos de propiedades de transporte y gradientes de velocidad será

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \nabla \cdot [\eta(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)] + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} + \nabla p = \mathbf{F} \\ \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \end{aligned} \quad [39]$$

El uso de estos modos de aplicación es en general suficiente para calcular cuenta de todos los tipos de flujo incompresible. Sin embargo, en la práctica, las simplificaciones de la turbulencia para la descripción de transporte de cantidad de movimiento son necesarias para el modelado de flujos turbulentos.

Las variables dependientes en esta aplicación son, las velocidades en las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$  junto con la presión.

Para la implementación de la ecuación (2) en COMSOL. El valor predeterminado es uno donde el término de presión se coloca en el término  $\Gamma$ , para las ecuaciones diferenciales parciales de forma general (PDE) en el COMSOL. Esto se llama formulación para el tensor de tensión completo y se coloca el término de la presión en el interior del operador de divergencia.

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \nabla \cdot [p\mathbf{I} + \eta(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)] + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \mathbf{F} \\ - \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \end{aligned} \quad [40]$$

Donde  $\mathbf{I}$  es la matriz unidad diagonal,  $\mathbf{u}$  es el vector de velocidad ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $\rho$  es la densidad ( $\text{Kg m}^{-3}$ ),  $\eta$  es la viscosidad dinámica Pa·s,  $\mathbf{F}$  son vectores de fuerza como gravitacional, eléctrica o



magnética sobre un termino de volumen  $N \cdot m^3$  para la influencia de los pequeños efectos de compresibilidad y  $P$  es la presión en Pa.

### 5.5.2 Ecuación de Darcy

Para el modelado en COMSOL de la ecuación de Darcy para el cálculo de las velocidades y presiones de un fluido, que junto con la ecuación de continuidad, simula el movimiento del fluido en un medio poroso homogéneo, está dada por la ecuación [10].

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

Donde  $\rho$  es la densidad ( $Kg \ m^{-3}$ ),  $\varepsilon$  es la fracción volumen (adimensional),  $k$  la permeabilidad ( $m^2$ ),  $\eta$  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 ( $P = P_0$ ).

### 5.5.3 Ecuación de Nernst-Planck

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 es despreciable. Las ecuaciones para el balance de masa esta dado por:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N} = 0 \quad [41]$$

Donde  $\mathbf{N}$  es el vector de flujo acorde a la ecuación [14].



$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_i F c_i \nabla \phi + c_i \mathbf{u}$$

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

$$u_m = \frac{D}{RT} \tag{45}$$

Donde  $\mathbf{N}$  denota el vector de flujo,  $u_m$  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 ( $\text{A s mol}^{-1}$ ),  $\phi$  el potencial eléctrico (V), y  $\mathbf{u}$  el vector de velocidad, el subíndice  $i$ , denota el transporte de una especie en específico. En la ecuación de Nernst-Planck, el término  $-D \nabla c$ , representa el flujo difusivo (*Electroósmosis*), el segundo término  $-z u_m F c \nabla \phi$ , representa el flujo por migración (*Electromigración*) y el tercer término  $c \mathbf{u}$  el flujo convectivo (*Electroforesis*).

### 5.5.4 Ecuación de medios conductores para el cálculo del potencial.

La ecuación para el cálculo del potencial en un medio conductor (considerando al suelo humedecido como este medio), y considerando la ecuación de continuidad junto con la ley de Ohm, que está dada por la ecuación [26].

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} + \mathbf{J}^e$$

Donde  $\mathbf{J}^e$  es la densidad de corriente externa ( $\text{A m}^{-2}$ ), para el manejo de corriente se generaliza la ecuación (28)  $-\nabla \cdot (\sigma \nabla V - \mathbf{J}^e) = Q_j$

Donde  $Q_j$  es la fuente de corriente ( $\text{A m}^{-3}$ ),  $\mathbf{J}^e$  es la densidad de corriente externa ( $\text{A m}^{-2}$ ),  $d$  es el espesor del medio (m),  $\sigma$  es la conductividad eléctrica del medio ( $\text{S m}^{-1}$ ),  $V$  es el potencial eléctrico (V). La densidad de corriente externa es despreciable por lo que  $\mathbf{J}^e$  es cero.



# Capítulo 6

## Resultados y Discusión

Como se mencionó anteriormente, los EPT's provenientes de los residuos mineros de Zimapán representan un alto riesgo a la salud de la comunidad expuesta. Los estudios que anteceden a ésta investigación mostraron que las especies de mayor significado ambiental en suelos y jales en la zona de Zimapán la representan metales pesados tales como el Pb, Cd y el As, debido a que son los que presentan mayor biodisponibilidad y bioaccesibilidad para los habitantes de esta zona (Urbano 2009). Estos elementos provienen de la alteración de los sulfuros minerales como la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ) y la esfalerita cádmica ( $\text{Zn-Cd-S}$ ), que bajo las condiciones ambientales de Zimapán forman, escoradita ( $\text{FeAs-2H}_2\text{O}$ ), cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ) y  $\text{Cd}^{2+}$ . Siendo estas especies las que provocan la alta biodisponibilidad y bioaccesibilidad en los suelos aledaños a las presas de jales del distrito minero de Zimapán.

Lo descrito anteriormente muestra la importancia de desarrollar estudios de restauración de suelos como lo es el proceso de electrorremediación que permitan conocer las condiciones energéticas para llevar a cabo el transporte y concentración de los elementos que representan el mayor significado ambiental en una fracción de suelo.

### 6.1 Estudio hidrodinámico en celda de electrorremediación.

En esta parte se realizaron experimentos en arena sin aplicar un campo eléctrico y se hacen recircular los electrolitos (agua) a una velocidad de  $0.015 \text{ ml min}^{-1}$  durante 48 horas. En estos experimentos se observó que durante las 48 horas no se presenta un flujo del electrolito hacia el compartimento anódico ni catódico, por lo que se puede considerar que el flujo impuesto no contribuye en la presión y movimiento del agua dentro de la celda. Por otra parte, al imponer un campo eléctrico en la celda se empieza a presentar un flujo electroosmótico en dirección de

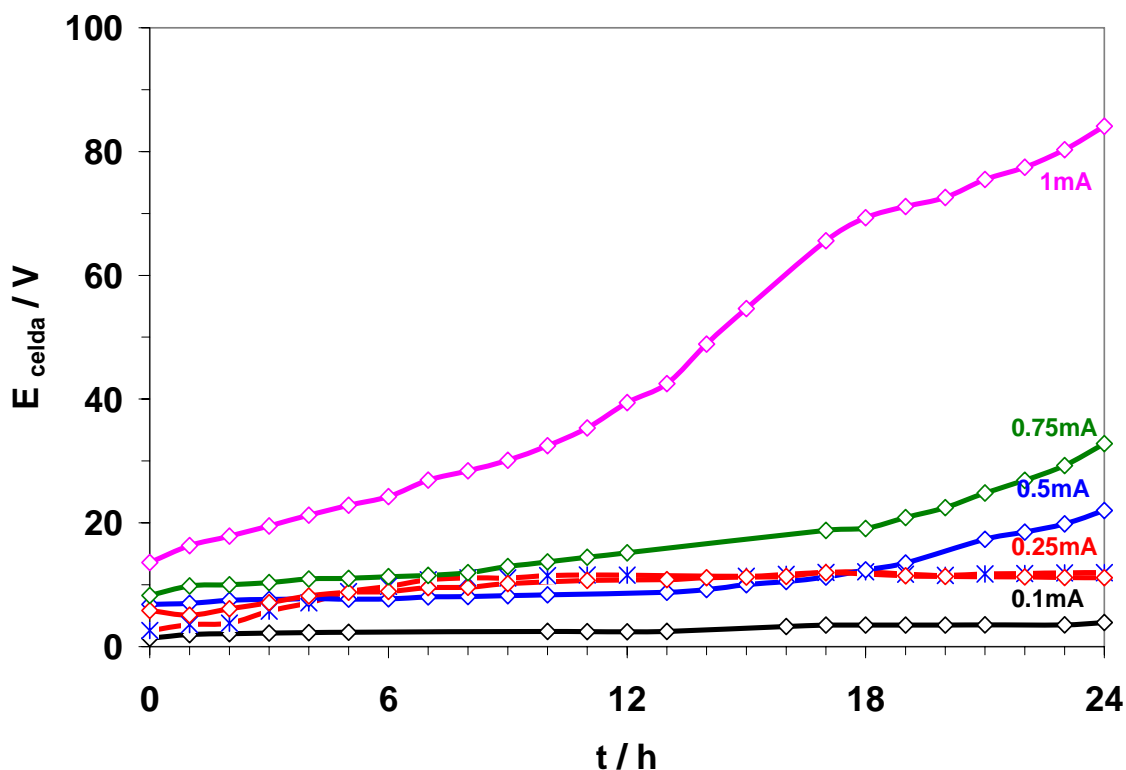


ánodo a cátodo. Este resultado indica que la imposición del campo eléctrico genera el flujo electroosmótico y contribuye con el transporte de masa de los iones dentro de la celda.

**6.2 Macroelectrólisis en la celda de electroremediación a corrientes controladas en un suelo modelo.**

Se realizó un experimento con arena 99.5 % SiO<sub>2</sub>, usando acetato de amonio como humectante, como anolito y catolito. Se impusieron diferentes corrientes a un tiempo de 24 horas.

La figura 11, muestra los resultados de la variación del potencial de celda cuando se utiliza arena sin contaminante al imponer diferentes corrientes.



**Figura 13. Potencial generado por la imposición de diferentes corrientes, en arena en un tiempo de 24 horas.**

En la figura 13, se observa que cuando se impone una corriente en el intervalo de 0.1 a 0.25 mA el potencial de celda permanece constante en todo el intervalo de tiempo de la duración del experimento. En este intervalo de corriente el potencial de celda no sobrepasa los 10 Voltios.



Cuando la corriente se incrementa en el intervalo de 0.5 mA a 1 mA se tiene que el potencial de celda a las 24 horas presenta un incremento conforme transcurre el tiempo de electrolisis. Para una corriente de 0.5 mA el potencial celda no rebasa los 20 voltios; mientras que en la corriente de 0.75 mA el potencial celda alcanza un valor de 35 V y cuando se impone una corriente de 1mA el potencial comienza a crecer de forma logarítmica llegando cerca de los 90 V.

Estos resultados muestran que la corriente de 1 mA puede provocar cambios en las propiedades fisicoquímicas del suelo por el incremento repentino en el potencial. Ocasionando que se altere la materia orgánica del suelo y éste pierda sus nutrientes. Por consiguiente se puede considerar que el intervalo de corriente de 0.5 mA a 0.75 mA es el adecuado, debido a que el potencial de celda se incrementa de forma gradual. Permitiendo al suelo restablecer sus propiedades fisicoquímicas al retirar el campo eléctrico.

Los resultados obtenidos indican que las condiciones energéticas para llevar a cabo la electrorremediación son entre una corriente 0.5 a 0.75 mA y en voltaje de 20 a 25 V, además de indicar que el arreglo experimental de la celda de electrorremediación presenta viabilidad para la remediación de suelos contaminados.

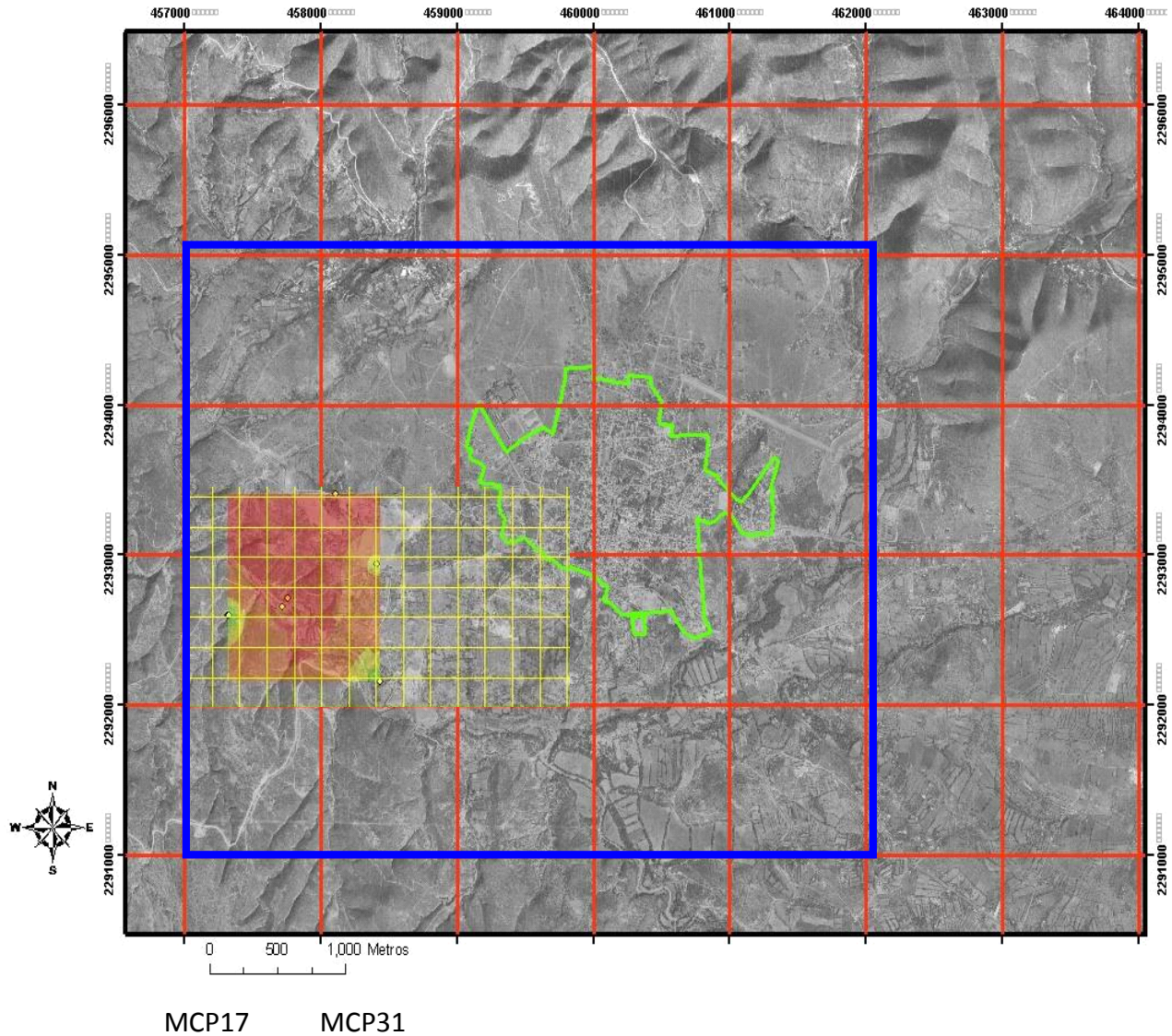
Es importante resaltar que las condiciones de operación de la celda de remediación pueden cambiar debido a la naturaleza de suelo, ya que para los suelos reales se encuentran presentes fracciones de arena, limo y arcilla, que les confieren propiedades diferentes a un suelo modelo. Es por ello que se hace necesario realizar la caracterización fisicoquímica de los suelos contaminados del distrito minero de Zimapán.

### **6.3 Caracterización fisicoquímica de suelos contaminados del distrito minero de Zimapán.**

#### **6.3.1 Localización de los suelos.**

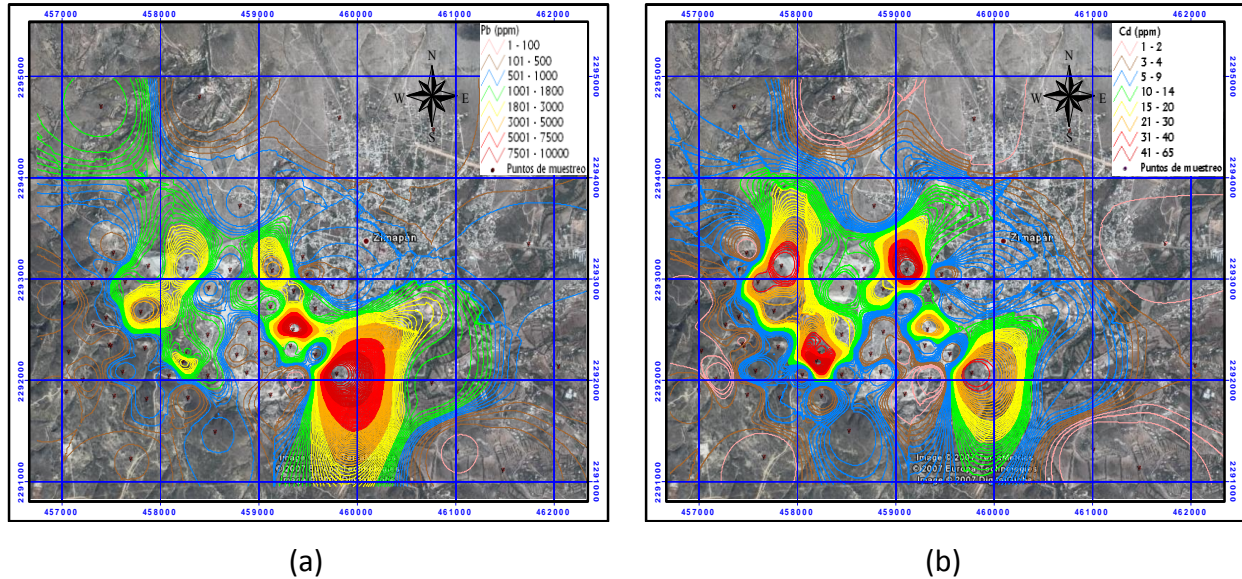
Los suelos a tratar en este trabajo fueron los localizados en las zonas aledañas a los jales históricos del distrito minero de Zimapán; en la Figura 14, se muestran la localización de los puntos de muestreo.





**Figura 14. Localización de Zimapán (marcada en verde), el color rojo indica la localización de los jales históricos, las líneas amarillas ubican los puntos del muestreo cerrado, el punto blanco identifica al punto de muestreo denominado MCP17, y el azul al MCP31.**

Como se puede apreciar los suelos del presente estudio están ubicados en las zonas aledañas a los jales. En un trabajo previo (Urbano 2009) realizó mapas de dispersión de los EPT's de los suelos de Zimapán en donde determinó su impacto ambiental en la zona, Figuras 15 (a) y (b).



**Figura 15. Mapa de dispersión del (a) plomo y (b) cadmio en Zimapán, indicando con escala de colores la concentración del mismo.**

En la figura 15(a) se observa que la dispersión de plomo ha afectado a grandes zonas del poblado, concentrándose principalmente en puntos cercanos a los jales históricos, en terreros que fueron abandonados y lugares donde se encontraban pequeñas fundidoras. Mientras, que para el caso del cadmio su concentración se encuentra alrededor de los jales históricos, figura 15 (b), de acuerdo a los resultados reportados por Urbano y colaboradores. Los resultados de estos autores reafirman la importancia de proponer procesos de restauración de los suelos de esta región del estado de Hidalgo.

En esta investigación se recolectan nuevamente los suelos de los puntos MCP17 y MCP31 provenientes de un muestreo sistemático cerrado del distrito minero de Zimapán con el fin de verificar la textura de estos suelos y conocer la concentración actual de los EPT's. Esta información es punto de partida para realizar los estudios en la celda de electroremediación.

### 6.3.2 Caracterización química de MCP17 y MCP31

Los resultados del análisis por absorción atómicas para conocer la cantidad de plomo y cadmio presentes en las muestras recolectadas (MCP17 y MCP31) se realizaron por cuadruplicado los resultados se muestran en la tabla V.

**Tabla V, Resultados obtenidos por absorción atómica para la concentración de plomo, cadmio y arsénico presente en los suelos a tratar.**

No. muestra	MCP17			MCP31		
	[Pb] ppm	[Cd] ppm	[As] ppm	[Pb] ppm	[Cd] ppm	[As] ppm
1	1591	29.55	1020	819.2	33.92	371.54
2	1590.14	31.72	936.4	807.24	33.47	389.14
3	1581.75	32.94	928.12	810.43	33.6	374.4
4	1637.56	29.81	1084.48	793.5	29.75	391.81
<b>Promedio</b>	<b>1600.11</b>	<b>31</b>	<b>992.25</b>	<b>807.59</b>	<b>32.7</b>	<b>381.72</b>

En la tabla V, se aprecia que la concentración de plomo es mucho mayor para el suelo MCP17; mientras que la presencia de cadmio es prácticamente la misma en ambas muestras, así mismo se observa que las cantidades de plomo, el cadmio y el arsénico, en ambos suelos presentan elevados niveles con respecto a lo que establece la norma oficial mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, dependiendo del tipo de uso de suelo, tal como se muestra en la tabla VI, extraída de la Norma. Los resultados de estas concentraciones, concuerdan con los reportados en los mapas de dispersión del distrito minero de Zimapán mostrados en la figura 15.





**Tabla VI, Concentraciones de referencia de la NORMA Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.**

TABLA Concentraciones de referencia (CR <sub>T</sub> ) por tipo de uso de suelo.		
Contaminante	Uso agrícola/residencial/comercial (mg/kg)	Uso residencial (mg/kg)
<b>Arsénico</b>	<b>22</b>	<b>260</b>
Bario	5400	67000
Berilio	150	1900
<b>Cadmio</b>	<b>37</b>	<b>450</b>
Cromo Hexavalente	280	510
Mercurio	23	310
Níquel	1600	20 000
Plata	390	5100
<b>Plomo</b>	<b>400</b>	<b>800</b>
Selenio	390	5100
Talio	5.2	67
vanadio	78	1000
NOTA: a. En caso de que se presente diversos usos de suelo en un sitio, debe considerarse el uso que predomine. b. Cuando en los programas de ordenamiento ecológico y desarrollo urbano no estén establecidos los usos del suelo, se usará el valor residencial.		

### 6.3.3 Análisis granulométrico y clasificación textural de suelos MCP17 y MCP31.

Se realizó el análisis granulométrico de cada muestra de suelo, para determinar su clasificación de textura de acuerdo al sistema internacional de clasificación de suelos. Es importante mencionar que la textura del suelo depende de la cantidad de cada tamaño de la partícula en el suelo. La arena, el limo y la arcilla, son los nombres que describen el tamaño de las partículas individuales, y que en base a la proporción de estas dependen las propiedades fisicoquímicas de los suelos.

En la figura 16, se muestra el triángulo de clasificación de suelos para identificación los suelos utilizados en el presente estudio.





**Tabla VIII. Resultados del análisis granulométrico para el suelo MCP31**

<b>Suelo MCP31</b>		
Tamaño en micras	Porcentaje	
1700 >	3.49	
850 >	19.32	51.54 %
600 >	9.63	Arena gruesa
425 >	9.98	
300 >	9.12	
212 >	9.59	
150 >	8.68	
106 >	6.57	
75 >	6.42	42.92 %
53 >	4.85	Arena fina
38 >	3.77	
25 >	3.04	
20 -5	0.083	0.083 % Limo
2 <	5.45	5.45 % Arcilla

De acuerdo a los resultados obtenidos y en base al triángulo de clasificación de suelos, se determina que la clase de textura para los suelos del presente estudio es arenosa, lo cual indica que la capacidad de almacenamiento y retención de agua de los suelos esta condicionada a su textura y esta influye mucho sobre las propiedades físicas y químicas, especialmente en la proporción y magnitud de las reacciones de los suelos, ya que define el espacio sobre el cual ocurrirán las reacciones, las arcillas junto con la materia orgánica determina la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de los suelos. Los suelos arenosos no tienen la misma capacidad de almacenar y retener agua como las arcillas y poseen una CIC de media a baja, estos en general son fragmentos de cuarzo (SiO<sub>2</sub>), feldespatos y micas.

Por otra parte cabe aclarar que industrialmente es más sencillo imponer corriente a un potencial de celda debido a lo delicado y costoso que representa imponer un potencial de electrodo. Es por ello que en el presente trabajo de investigación se empleará un potencial de celda para fijar la reducción de especies en un intervalo de potencial, realizando estudios de macroelectrolisis a potencial de celda controlado de 20 V, cuyo valor se consideró a partir de los

estudios previos determinados en el blanco (arena con una composición de 99.5 % SiO<sub>2</sub>, y sin contener contaminantes).

#### 6.4 Resultados de la simulación física del proceso de electroremediación.

##### 6.4.1 pH, conductividad, flujo electroosmótico y distribución de potencial para la arena utilizada como blanco sin contaminante.

Los estudios de textura indicaron que los suelos a tratar son de tipo arenoso, por lo que se realiza estudios en una arena 99.5 % SiO<sub>2</sub> con la finalidad de crear el blanco de los experimentos.

En la figura 17, se muestra la variación del pH en las soluciones electrolíticas durante el desarrollo de los experimentos en donde se utilizo agua como humectante del suelo y como anolito y catolito, aplicando un potencial de 20 V durante 24 horas.

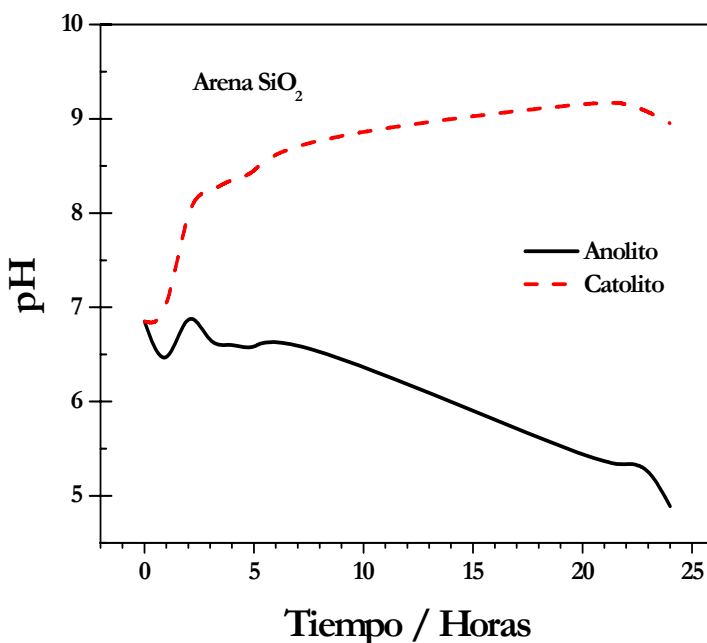
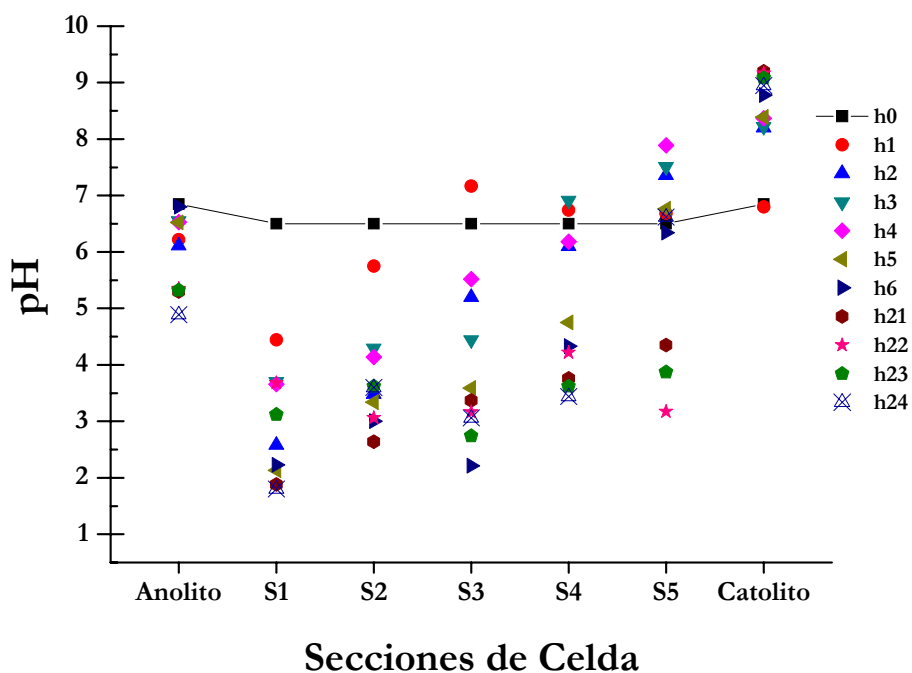


Figura 17. pH en los electrolitos durante el desarrollo del experimento, utilizando agua como humectante de la arena, como anolito y catolito dentro de la celda de electroremediación.



Se observa que el pH del anolito, es ácido desde la primera hora del experimento, y se incrementa su acidez conforme transcurre el experimento. Mientras que el catolito, empieza a aumentar el pH y a partir de la tercera hora del experimento, se vuelve alcalino, permaneciendo de esta forma y prácticamente constante durante el experimento. Estas variaciones son atribuidas a la reacción de electrolisis del agua llevada a cabo por la imposición del potencial.

En la figura 18, se muestran las variaciones del pH de los electrolitos y de las secciones de la celda, monitoreado durante el desarrollo de los experimentos a diferentes tiempos. El experimento consistió en arena utilizando agua como humectante y como electrolitos, bajo un potencial de 20 V durante 24 horas.



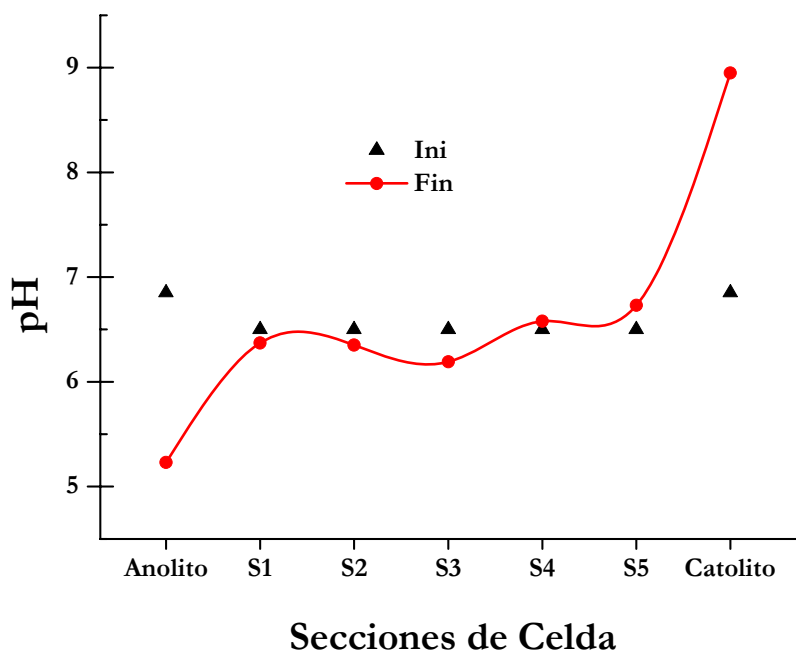
**Figura 18.** pH en los electrolitos y en las diferentes secciones de la celda medido durante el desarrollo el experimento consistió en arena utilizando agua como humectante, a un potencial de 20 V durante 24 horas.

Se puede apreciar en la figura 16, que durante la primera hora del experimento la disminución del pH es más significativa en las secciones S1y S2 de la celda, es decir en las regiones más

cercanas al ánodo; mientras que en la sección S3, se presentan mayores variaciones de ácido a alcalino y viceversa. Por otra parte la sección S4 presenta un comportamiento de ácido a neutro, mientras que en S5 y la solución catolítica presenta una tendencia completamente básica. Este comportamiento se puede atribuir a que la cantidad de iones  $\text{OH}^-$  generados y que a pesar de que el ion  $\text{OH}^-$  presenta un coeficiente de difusión mucho menor que el ión  $\text{H}^+$ , este se empieza a difundir en las secciones del suelo más cercanas al cátodo, lo que provoca que el pH del suelo sea mas alcalino.

Posteriormente se realizan la determinación del pH en cada fracción del suelo, con la finalidad de conocer la capacidad de amortiguamiento, que es esa capacidad que presentan los suelos a estabilizar las variaciones de pH, llevado a cabo por medio de intercambio iónico entre la matriz de suelo y los iones presentes que presentan las arenas.

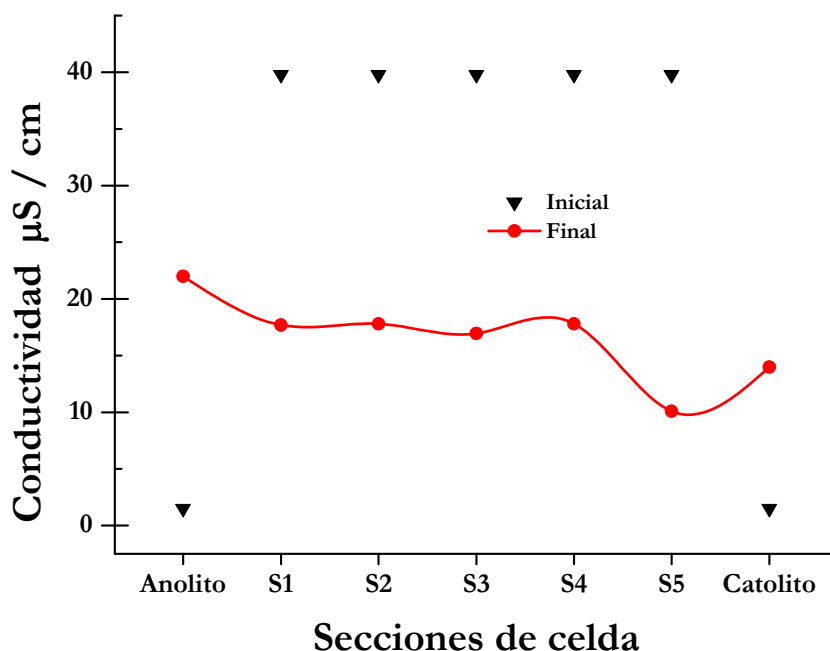
En la figura 19, que muestra los pH inicial y final del experimento, cuando se impuso un potencial de 20 V durante 24 horas, una vez que a concluido y las muestras se han secado a temperatura ambiente; se realiza una dilución 1:2.5 (arena /agua), también se incluyen los pH finales de los electrolitos.



**Figura 19. Distribución del pH en cada sección de la celda al inicio y final del experimento. Dilución 1:2.5 Agua/arena, por 24 horas a un potencial de 20 V.**

Se observa que el pH de anolito se vuelve ácido al final del experimento; mientras que en el catolito el pH es alcalino; esto es atribuido a la reacción de electrolisis del agua llevada a cabo por la imposición del potencial. En las secciones de arena se puede observar que esta presenta una capacidad de amortiguamiento, ya que se observa que la variación del pH no es tan significativa después de 24 horas de imposición de una diferencia de potencial. En base a estos resultados se puede atribuir a que las arenas presentan una capacidad de amortiguamiento.

En la figura 20, se muestra la conductividad eléctrica de la arena utilizando agua como humectante y como electrolitos, con una imposición de potencial de 20 V durante 24 horas; se determina al inicio y final del experimento, una vez que la muestra de suelo ha sido secado a temperatura ambiente y determinada a una dilución 1:2.5 Arena / agua.



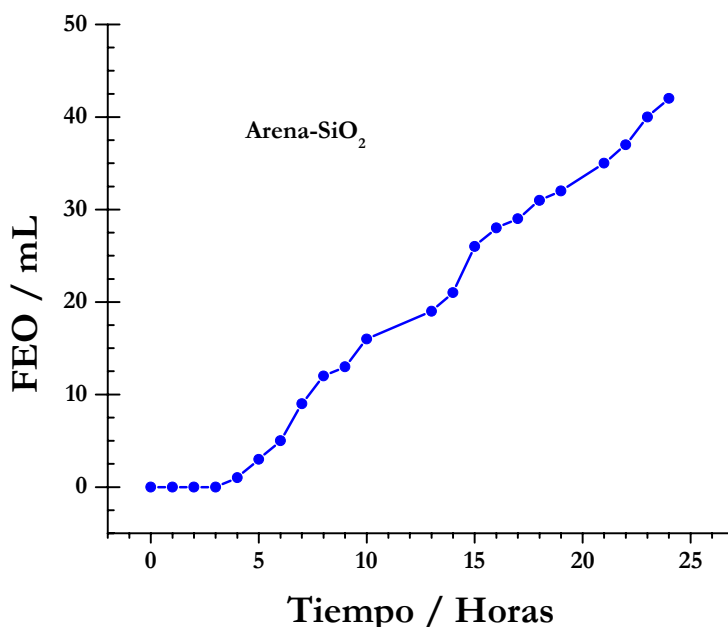
**Figura 20. Conductividad eléctrica de arena utilizando agua como humectante y como electrolitos, a un potencial de 20 V durante 24 horas; dilución 1:2.5 arena / agua.**

En la figura 20 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.

Por otra parte, la 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 esta dada por la concentración y la movilidad de los portadores de carga (Electrones o iones).

En la figura 21, se muestra el flujo electroosmótico, que es el flujo que pasa a través de un medio poroso provocado por la imposición de un potencial eléctrico, obtenido para el experimento de arena cuando se utiliza agua humectante y como electrolitos, a un potencial de 20 V durante 24 horas.



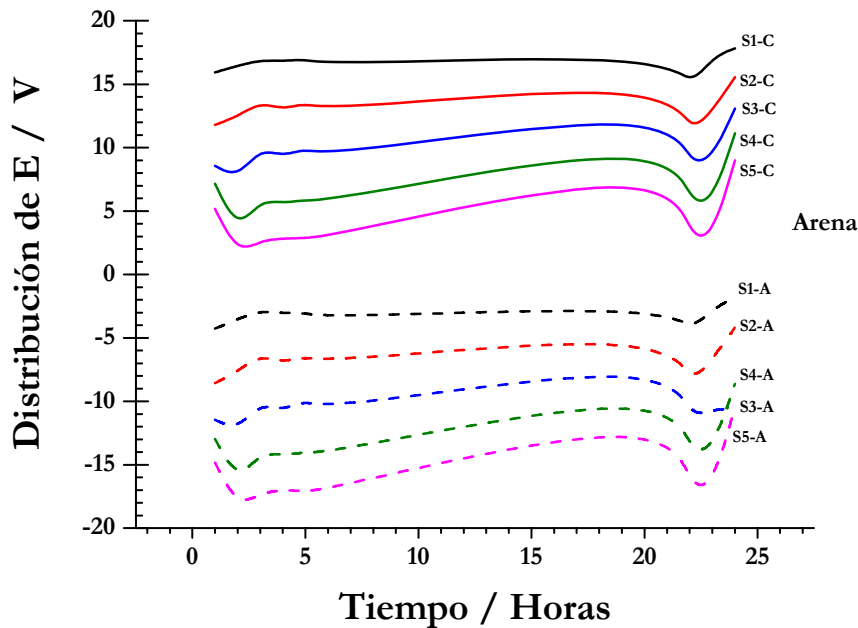
**Figura 21.** Flujo electroosmótico obtenido con arena, utilizando agua y electrolito humectante, a un potencial de 20 V, durante 24 horas.

En la figura 21, se muestra el flujo electroosmótico obtenido durante el experimento de arena utilizando agua como humectante y electrolitos, se observa que durante las primeras 4 horas no se presenta flujo electroosmótico, cerca de la quinta hora empieza la acumulación de flujo, y se incrementa durante la duración del experimento, llegando a un flujo electroosmótico de 42 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 se está generando efecto Joule (efecto de la temperatura sobre el suelo, causando una pérdida de humedad y consecuente agrietamiento del suelo). Por otro lado 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.

La figura 22, muestra la distribución del potencial en la fracción del suelo en la celda, medido puntualmente en cada una de las secciones de muestreo de la celda, con una varilla del mismo material del electrodo, tomando al ánodo y al cátodo como electrodo de referencia.

En el experimento de arena utilizando agua como humectante y electrolitos, con un potencial de 20 V durante 24 horas.



**Figura 22. Distribución de potencial en arena utilizando agua como humectante y electrolitos, a un potencial de 20 V durante 24 horas.**

Se observa que la distribución del potencial se va dando con un aumento gradual entre 2 y 3 V en cada una de las secciones del suelo cuando la medición del potencial se hace con respecto al cátodo. Además se observa que a 22 horas el potencial presenta una caída la cual se va incrementando conforme se esta más próximo a la región catódica. Este comportamiento es tribuido al cambio de concentración de las especies electro-activas generadas en la celda. Debido a la disminución en la resistencia del sistema (en este caso la arena) como componente de la medición del potencial de celda (ver ecuación 56)

$$E_{celda} = E_c - E_a - iR_{celda} - iR_{circuito} \tag{56}$$

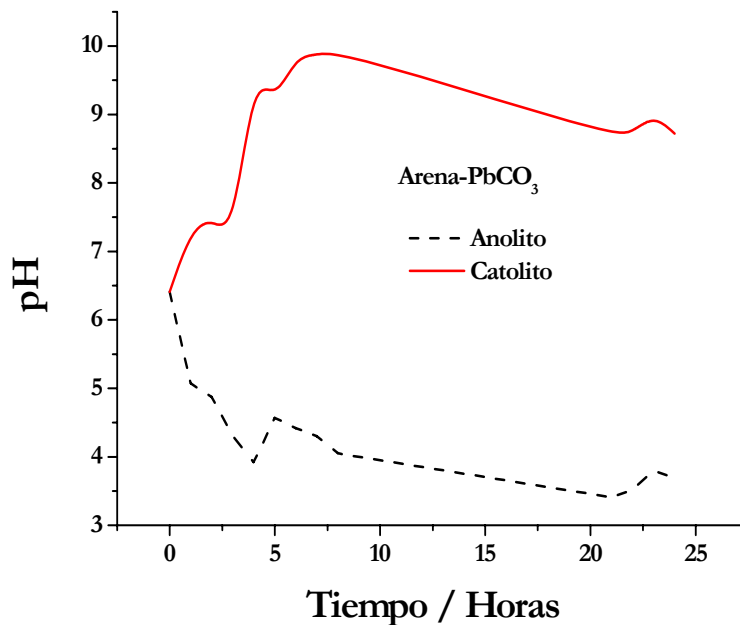
Donde  $R_{celda}$ = resistencia de celda (ohm),  $R_{circuito}$ = resistencia del circuito eléctrico (ohm),  $i$ =corriente (A). Es posible disminuir la resistencia interna de la celda Real, mediante una disminución del espacio ínterelectrodo, usando electrolitos altamente conductores, controlando el flujo del electrolito, el material del que este elaborado el electrodo así como de la forma y superficie del mismo.

También se observa que a las 23 horas nuevamente el potencial se incrementa debido al encuentro de los frentes ácido y básico, por lo que se tiene solo la resistividad de la arena.

Por otra parte, cuando el potencial es medido con respecto al ánodo, presenta el mismo comportamiento del potencial de celda en todas las secciones durante las 24 horas de electrolisis pero a potenciales negativos.

**6.4.2 pH, conductividad, flujo electroosmótico, distribución de potencial, concentración, y caracterización de precipitado catódico, para la arena contaminada con Pb (II) a 200 ppm.**

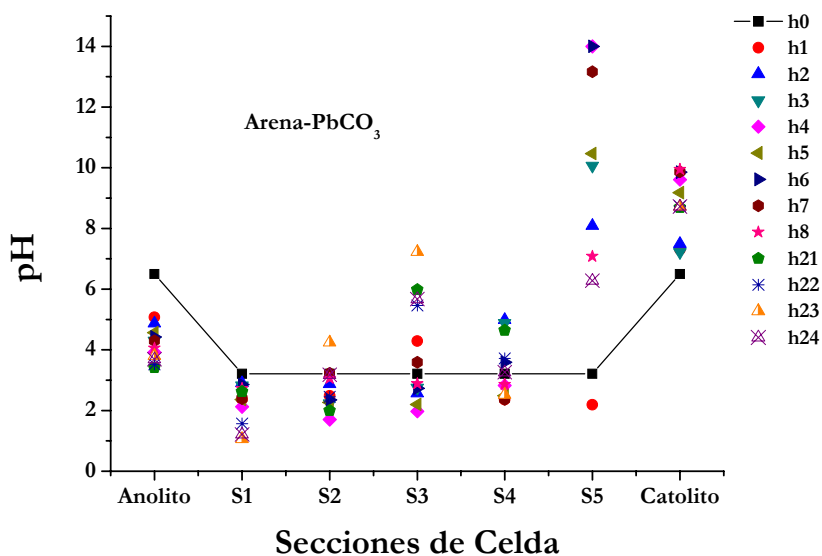
En la figura 23, se muestra la variación del pH en las soluciones electrolíticas durante el desarrollo de los experimentos con arena contaminada a 200 ppm de Pb (II) en donde se utilizó agua como humectante de la arena y como anolito y catolito, se aplicó un potencial constante de 20 V durante 24 horas.



**Figura 23. pH en los electrolitos durante el desarrollo del experimento de electroremediación de arena contaminada con 200 ppm de Pb, utilizando agua como humectante de la arena, como anolito y catolito.**

Se observa que el pH del anolito, es ácido desde la primera hora del experimento, y se vuelve más ácido conforme transcurre el experimento, llegando a pH mínimos de 3.5. Mientras que el catolito, empieza a aumentar el pH y a partir de la tercera hora del experimento, se vuelve alcalino, oscilando entre 8.5 y 10 unidades durante el experimento. Estas variaciones son atribuidas nuevamente a la reacción de electrolisis del agua llevada a cabo por la imposición del potencial.

En la figura 24, se muestran las variaciones del pH de los electrolitos y de las secciones de la celda, monitoreado durante el desarrollo de los experimentos a diferentes tiempos. El experimento consistió en arena contaminada con Pb (II) a 200 ppm, se utilizó agua como humectante y como electrolitos, imponiendo un potencial de 20 V durante 24 horas



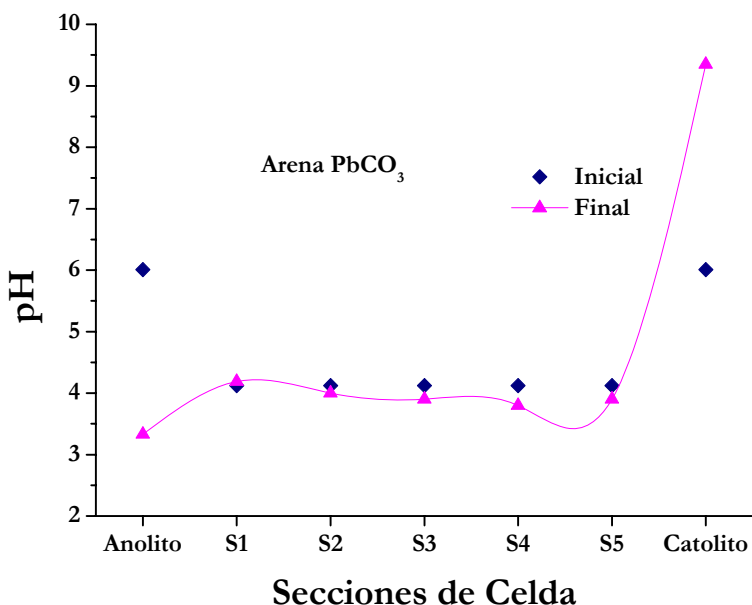
**Figura 24. pH en las diferentes secciones de la celda durante el experimento de arena utilizando agua como humectante y electrolitos a un potencial de 20 V durante 24 horas.**

Se puede apreciar en la figura 24, que la disminución del pH es más significativa en las primeras secciones de la celda S1, S2 y S3, es decir en las regiones más cercanas al ánodo, desde el inicio del experimento; la sección S3, se presentan mayores variaciones del pH pero dentro de un rango ácido. Por otra parte la sección S4 presenta un comportamiento de ácido a neutro,



mientras que en S5 que es la más cercana a la región catódica, así como el catolito, presentan una tendencia alcalina. Este comportamiento se puede atribuir a que la cantidad de iones  $\text{OH}^-$  generados por la reacción de electrolisis es grande y que a pesar de que este ion presenta un coeficiente de difusión mucho menor que el ión  $\text{H}^+$ , este se empieza a difundir en las secciones del suelo más cercanas al cátodo, lo que provoca que el pH en esta sección sea más alcalino, lo que provoca la precipitación del plomo contaminante en forma de óxidos e hidróxidos.

En la figura 25, se muestra variación del pH de la arena contaminada con 200 ppm de Pb, utilizando agua como humectante y como electrolitos, después del experimento de electrorremediación con una imposición de potencial de 20 V durante 24 horas; se determina al inicio y final del experimento, una vez que la muestra de suelo ha sido secado a temperatura ambiente, a una dilución 1:2.5 Arena / agua.

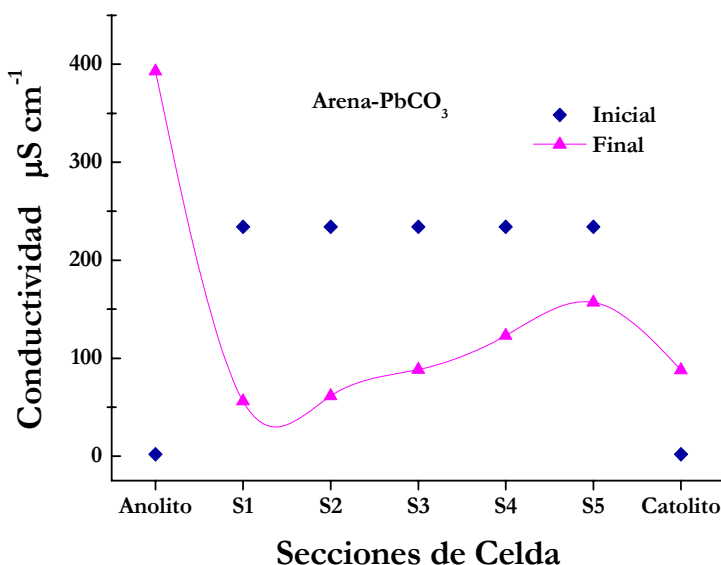


**Figura 25. pH inicial y final de la arena contaminada a 200 ppm de Pb(II) a una dilución 1/2.5 (arena/agua).**

Se observa que la variación del pH en la arena cuando esta tiene la presencia del contaminante, varía de una forma prácticamente despreciable, ya que una vez que se seca la arena, y se determina el pH este no presenta alteraciones, ya que vuelve a ser el mismo que el inicial, con

lo que se puede concluir que a pesar de la baja capacidad de intercambio iónico que presentan las arenas, estas si tiene una capacidad de amortiguamiento, que es la capacidad que presentan los suelos de regular grandes variaciones de pH, esto debido a que las variaciones del pH inicial con respecto al final es de menos de 0.5 unidades de pH.

En la figura 26, se muestra la conductividad eléctrica de la arena contaminada con 200 ppm de Pb, utilizando agua como humectante y como electrolitos, con una imposición de potencial de 20 V durante 24 horas; se determina al inicio y final del experimento, una vez que la muestra de suelo ha sido secado a temperatura ambiente, a una dilución 1:2.5 Arena / agua.

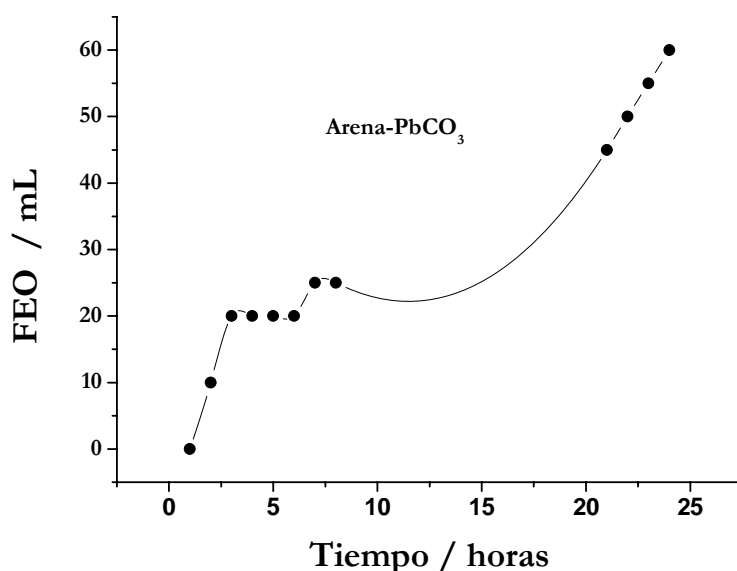


**Figura 26. Conductividad eléctrica inicial y final del experimento en la arena contaminada a 200 ppm de Pb (II), la conductividad se determino a una dilución 1.2.5 (arena/agua).**

En la figura 26, 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, se observa que la presencia del contaminante incrementa

considerablemente la conductividad eléctrica, hasta cerca de  $400 \mu\text{S cm}^{-1}$ . También se observa que después de los experimentos de electroremediación se logra disminuir la conductividad en todas las secciones del suelo, por lo que diferencia entre la conductividad inicial y final, indica que se presentó 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 27, se muestra el flujo electroosmótico obtenido para el experimento de arena contaminada con Pb cuando se utiliza agua humectante y como electrolitos, a un potencial de 20 V durante 24 horas.

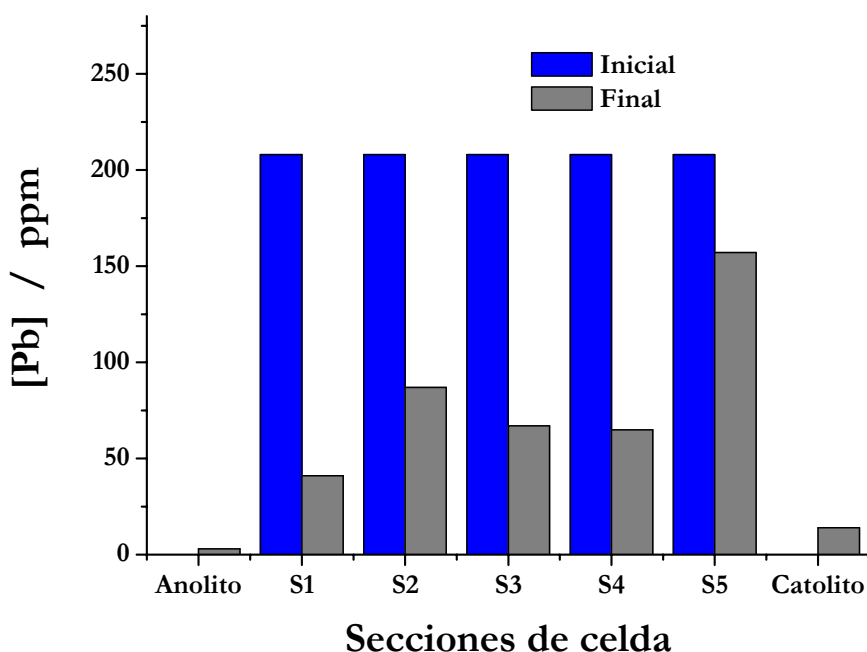


**Figura 27. Flujo electroosmótico durante el desarrollo del experimento de electroremediación en la arena contaminada a 200 ppm de Pb(II) con un potencial constante de 20 V durante 24 horas.**

Se muestra el flujo electroosmótico obtenido durante el experimento de arena utilizando agua como humectante y electrolitos, es debido a la permeabilidad relativamente alta que presentan las arenas, y a su alta porosidad, ya que la imposición del potencial no está generando efecto Joule (efecto de calentamiento) por lo que la densidad y la viscosidad se consideran constantes, por lo que el flujo electroosmótico se presenta desde las primeras horas del experimento y se incrementa durante el desarrollo del mismo, ya que la presencia de este flujo favorece la

movilidad del contaminante en dirección del ánodo al cátodo y como 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 28, 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 28. 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.**

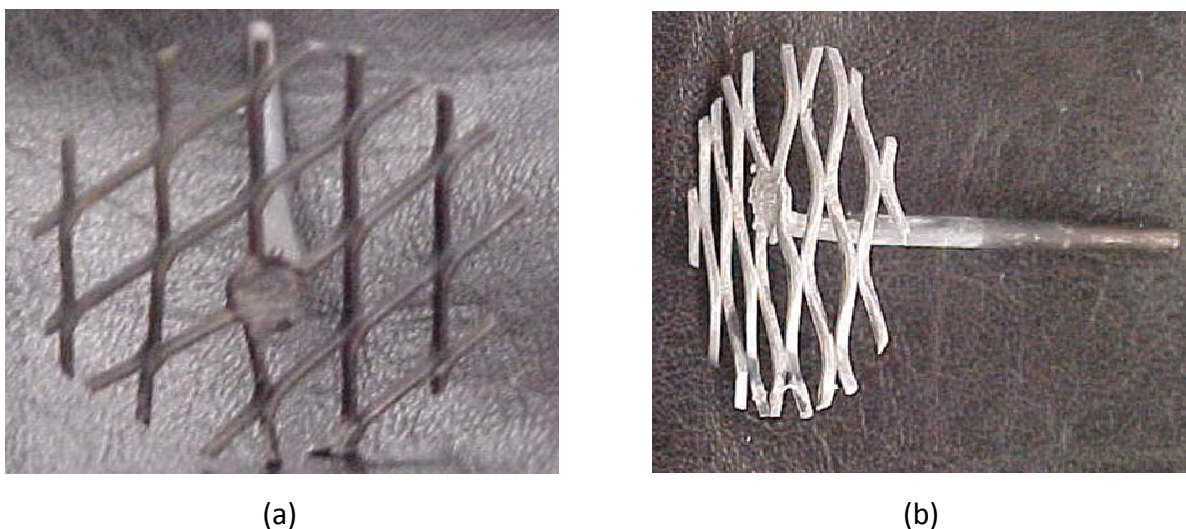
Se puede observar la disminución de la concentración en todas las secciones del suelo después de la imposición del potencial de 20 V durante 24 horas respecto a la concentración inicial. Se aprecia una disminución en las secciones S1, S2, S3 y S4 de la celda respecto a la concentración inicial de Pb;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

Por otra parte, aprecia que en la S5 que está más cercana a la región catódica se incrementa la concentración de Pb. Este comportamiento se puede 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  $\text{OH}^-$  hacia el suelo empieza a dificultar y a precipitar la especie contaminante en forma de óxidos.

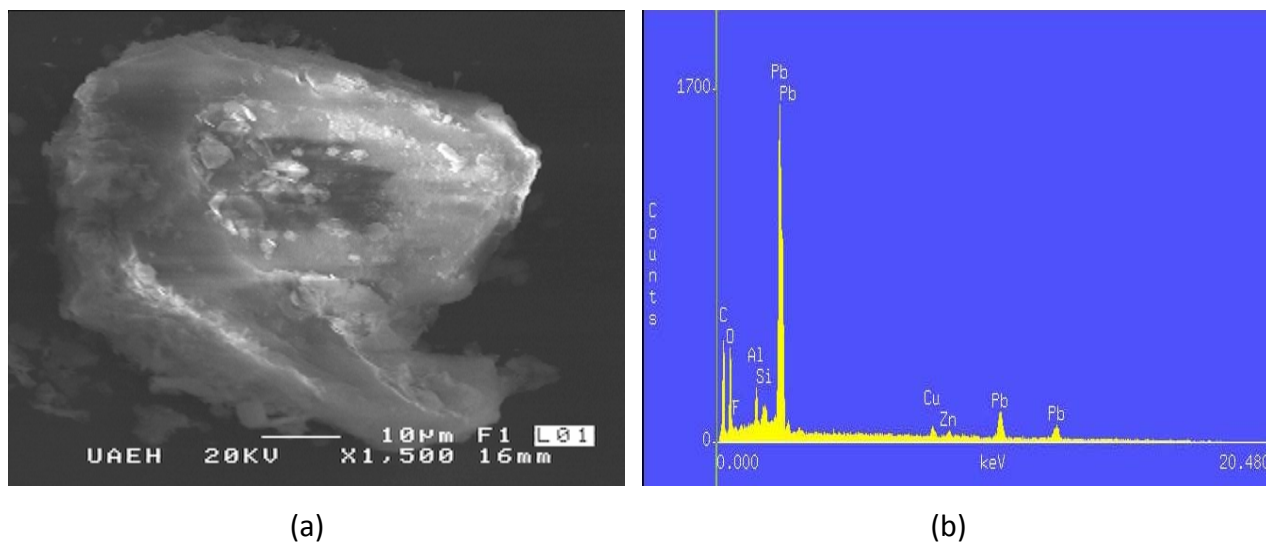
En la figura 29, se presentan los electrodos después de terminado el experimento de arena contaminada artificialmente con Pb a 200 ppm.



**Figura 29. Electrodo utilizado en el experimento de macroelectrólisis de arena contaminada artificialmente con Pb(II) 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 29, (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 por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y por Microanálisis por Dispersión de Energías (EDS).

La figura 30, muestra (a) micrografía del precipitado depositado en el compartimiento catódico y en la superficie del electrodo, (b) análisis por EDS del precipitado, y en la tabla VIII, se muestra el resultado del análisis.



**Figura 30. (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 30, (a) se muestra 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.

**Tabla IX. Resultados del análisis por EDS del precipitado catódico.**

Elemento	% Peso del elemento	Formula del Compuesto	% Peso del compuesto
C	12.59	CO <sub>2</sub>	46.15
Pb	43.78	PbO	47.16
Fe	0.27	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.39
Si	0.31	SiO <sub>2</sub>	0.67
Cu	1.83	CuO	2.29
Zn	1.29	ZnO	1.6
S	0.08	SO <sub>3</sub>	0.21
Al	0.81	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.53
O	39.03		
<b>Total</b>	100		100

En la tabla IX, se muestran los resultados del análisis por EDS del precipitado catódico, se aprecia la presencia del contaminante en forma de óxido, lo que indica que la migración de cationes se realiza hacia la región catódica, y que el fuerte ambiente alcalina presente en esta región favorece la precipitación de cationes. La presencia de carbono en la muestra es debido al recubrimiento de grafito necesario para realizar el análisis.

### 6.5 Resultados de los suelos MCP17 y MCP31.

En la tabla X, se establecen los parámetros de pH de los electrolitos, conductividad eléctrica y concentraciones de las condiciones iniciales para cada experimento, y la nomenclatura A se utilizó para el suelo MCP17, y B para el suelo MCP31. Se aplicó un potencial constante de 20 V, durante 24 horas en todos los experimentos.

**Tabla X. Condiciones iniciales para los experimentos planteados para los suelos MCP17 Y MCP31.**

Nombre del Experimento	Solución humectante del suelo	pH	Conductividad $\mu\text{S/cm}$	Solución Anolítica	pH	Conductividad $\mu\text{S/cm}$	Solución Catolítica	pH	Conductividad $\mu\text{S/cm}$
I	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0.001 M	6.32	123.3	$\text{CH}_3\text{COOH}$ 0.001M	3.46	44	$\text{CH}_3\text{COOH}$ 0.001M	3.46	44
II	$\text{H}_2\text{O}$	6.45	1.4	$\text{CH}_3\text{COOH}$ 0.001M	3.46	44	$\text{CH}_3\text{COOH}$ 0.001M	3.46	44
III	$\text{H}_2\text{O}$	6.45	1.4	$\text{H}_2\text{O}$	6.45	1.4	$\text{CH}_3\text{COOH}$ 0.001M	3.46	44
IV	$\text{H}_2\text{O}$	6.45	1.4	$\text{H}_2\text{O}$	6.45	1.4	$\text{H}_2\text{O}$	6.45	1.4

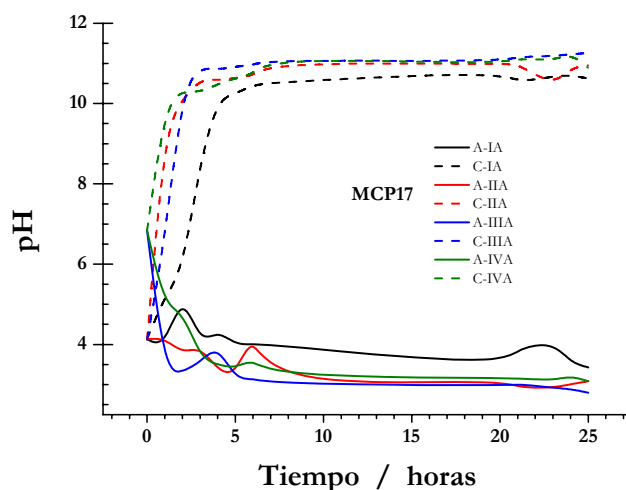
Las variables que se midieron fueron la Conductividad eléctrica y el pH final en el suelo y los electrolitos, las concentraciones de Pb, Cd y As al final de los experimentos.



### 6.5.1 pH

A continuación se presentan los resultados para los experimentos acetato de amonio como humectante del suelo y ácido acético como anolito y catolito (IA para MCP17 y IB para MCP31), agua como humectante del suelo y ácido acético como anolito y catolito (IIA para MCP17 y IIB para MCP31), agua como humectante del suelo y anolito, y ácido acético como catolito (IIIA para MCP17 y IIIB para MCP17), y agua como humectante del suelo, anolito y catolito (IVA para MCP17 y IVB para MCP31).

En las figuras 31 y 32 muestran la variación del pH de los anolitos y catolitos durante la realización de los experimentos, para IA, IIA, IIIA y IVA para el suelo MCP17 y IB, IIB, IIIB y IVB para el suelo MCP31. Cuando se impone un potencial de celda de 20 V durante 24 horas.

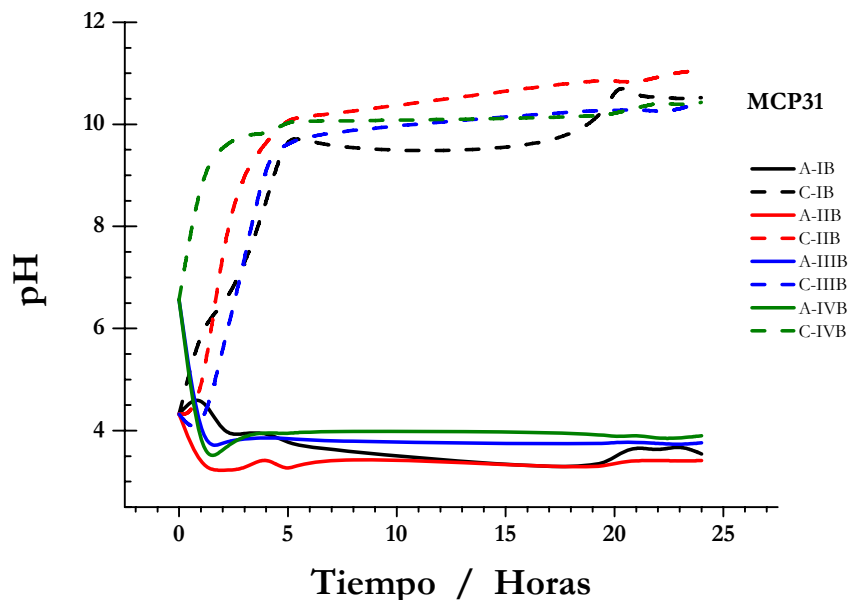


**Figura 31. pH en el anolito y catolito durante la realización de los experimentos I, II, III y IV A, planteados para el suelo MCP17 a un potencial de 20 V durante 24 horas.**

En la figura 31, se observa que para el catolitos el pH se va incrementando hasta valores próximos a 11 conforme se incrementa el tiempo de macroelectrólisis hasta las primeras 5 horas, después de este tiempo el PH se estabiliza y permanece prácticamente constante. Para el caso de los anolitos el pH disminuye a valores de 3 con el tiempo de electrolisis durante las primeras 4 horas y después de este tiempo la variación del pH no presenta grandes fluctuaciones para los experimentos II, III y IVA.



Además se observa que la variación del pH en los electrolitos, para el experimento donde el suelo esta humectado con acetato de amonio (IA), tiende a ser menos ácida que cuando el suelo esta humectado con agua (IIA, IIIA y IVA) lo que indica que el electrolito recirculante contenido en los pozos, junto con el electrolito humectante del suelo, pueden servir de buffer para el control de la fuerte variación del pH debida a la reacción de electrolisis del medio.

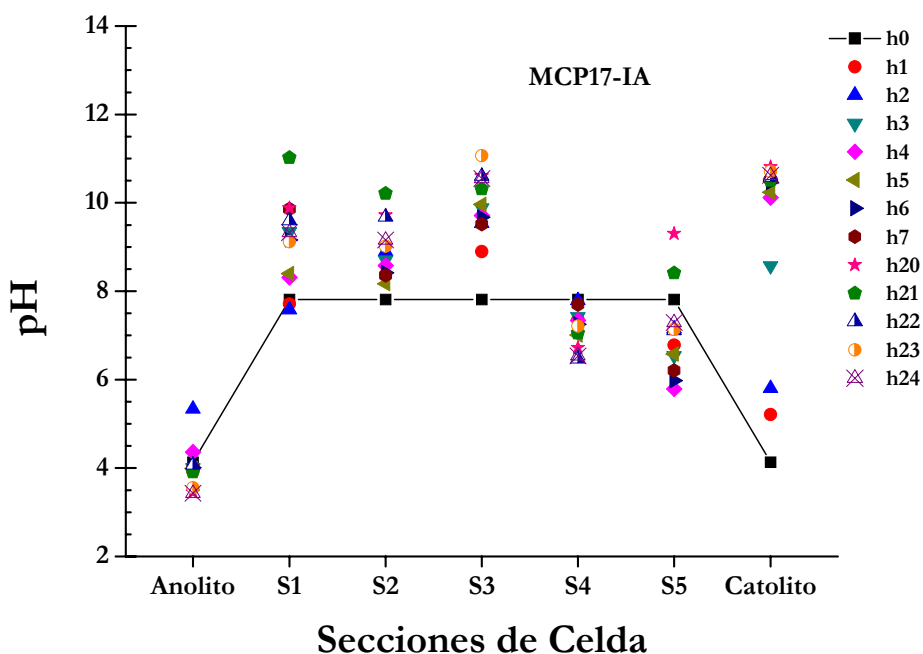


**Figura 32. pH en el anolito y catolito de los experimentos I, II, III y IVB planteados para el suelo MCP31 a un potencial de 20 V durante 24 horas.**

En la figura 32, se observa que al igual que para el caso anterior, el incremento del pH de las catolitos se da de forma rápida durante las primeras 5 horas de experimentación hasta llegar a un valor de 10, después de este tiempo el incremento se va dando de forma paulatina hasta un valor máximo de 11 durante el tiempo de macroelectrolisis. En el caso del catolito del experimento IB es el que permanece menos alcalino durante el desarrollo del experimento. Para el caso de los anolitos la disminución rápida del pH se da durante las primeras 3 horas a un valor de 4 y el resto del tiempo de electrolisis permanece prácticamente constante a un valor aproximado de 3.

Los resultados de los experimentos para ambos suelos indican que la variación del pH en las soluciones electrolíticas está regida básicamente por la reacción de electrolisis del agua, y la generación de los frentes ácido y básico. Debido a que se tienen pH similares en los compartimentos anódicos y catódicos independientemente de los electrolitos utilizados.

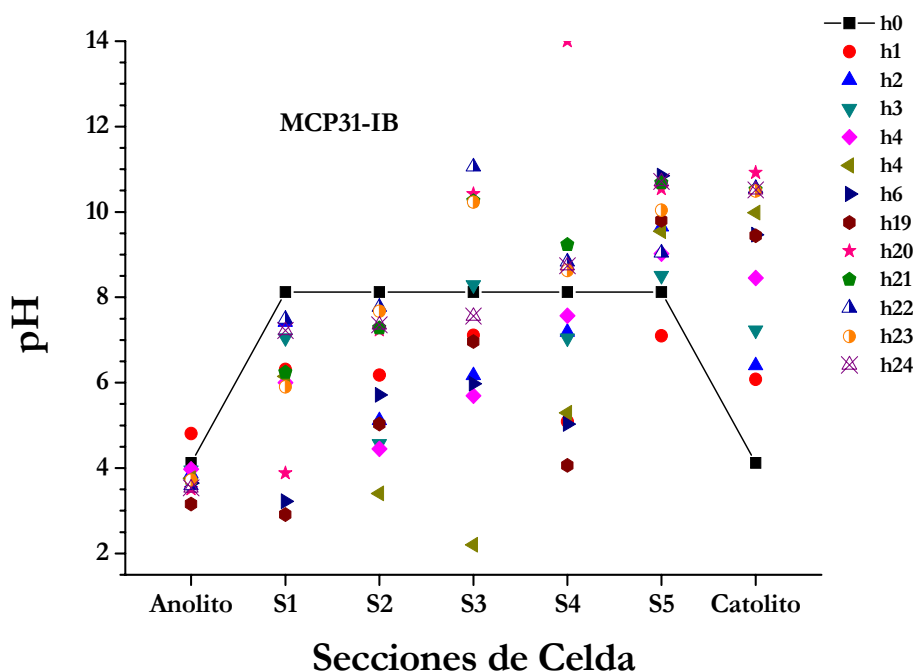
En las figuras 33 y 34, se muestra la variación del pH para cada sección del suelo dentro de la celda de electrorremediación durante el desarrollo del experimento IA para el suelo MCP17 y IB para el suelo MCP31 (utilizando acetato de amonio 0.001 M como humectante y ácido acético 0.001 M como electrolitos en ambos casos) a un potencial 20 V durante 24 horas.



**Figura 33. pH durante el desarrollo del experimento IA (utilizando acetato de amonio 0.001 M como humectante y ácido acético 0.001 M como electrolitos) para cada sección del suelo MCP17 a un potencial 20 V durante 24 horas.**

En la figura 33, se observa que la variación del pH para el experimento IA, tiene una tendencia a ser alcalina en las secciones S1, S2 y S3 durante el macroelectrólisis y en las secciones S4 y S5 presenta una disminución de pH. También se aprecia que conforme se acerca al catolito el pH se hace alcalino.





**Figura 34. pH durante el desarrollo del experimento IB (utilizando acetato de amonio 0.001 M como humectante y ácido acético 0.001 M como electrolitos) para cada sección del suelo MCP31 imponiendo un potencial 20 V durante 24 horas.**

En la figura 34, se aprecian que no hay una tendencia definida de la variación del pH durante el tiempo de macroelectrolisis; sin embargo, en las últimas 3 horas de electrolisis pareciera tener una tendencia de incrementar el pH en todas las secciones de la celda.

En las figuras 35 y 36, se muestra la variación del pH para cada sección del suelo durante el desarrollo del experimento IIA para el suelo MCP17 y para el IIB para el suelo MCP31 (utilizando agua como humectante del suelo y ácido acético 0.001 M como anolito y catolito) a un potencial 20 V durante 24 horas.

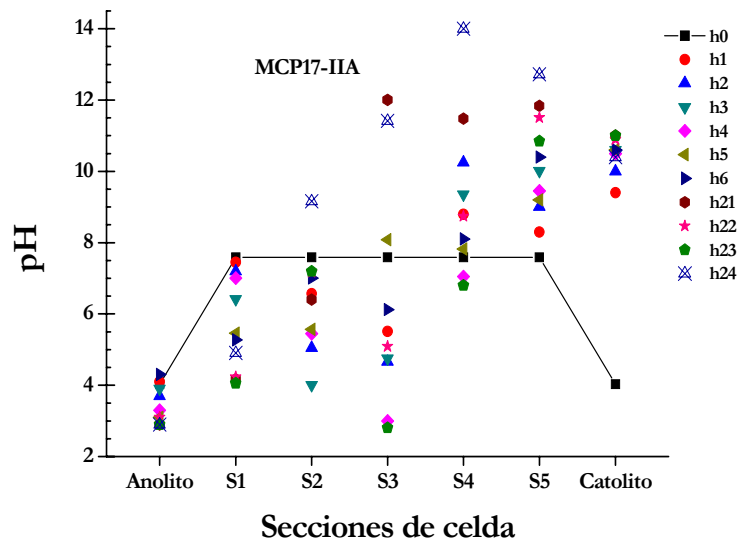


Figura 35. pH durante el desarrollo del experimento IIA (utilizando agua como humectante y ácido acético 0.001 M como anolito y catolito) para el suelo MCP17 imponiendo un potencial 20 V durante 24 horas.

En la figura 35 se observa que la variación del pH en las secciones S1, S2 y S3 disminuye con respecto al pH inicial, mientras que para las secciones S4, S5 y el catolito el pH se incrementa, salvo las horas 6 y 21. A 6 y 21 horas se tiene un comportamiento de aumento constante en el pH de la sección S1 a S4.

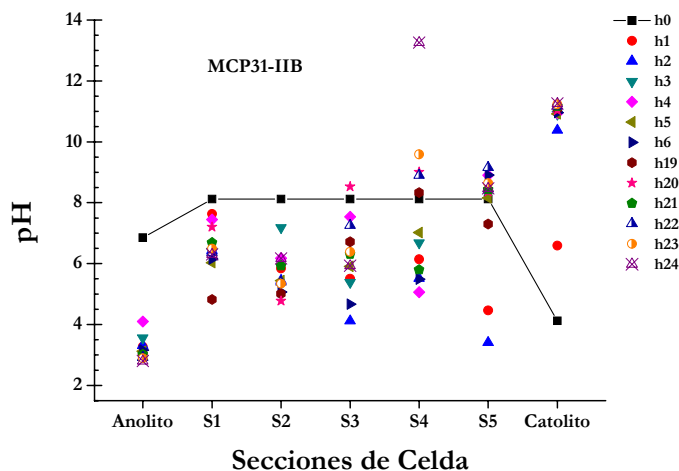


Figura 36. pH durante el desarrollo del experimento IIB (utilizando agua como humectante y ácido acético 0.001 M como anolito y catolito) para el suelo MCP31 imponiendo un potencial 20 V durante 24 horas.

En la figura 36, se presentan un comportamiento en de pH más ácido para las secciones S1, S2 y S3 con respecto al pH inicial. Mientras que para las secciones más cercanas al cátodo S4, S5 y el catolito se presentan grandes variaciones los pH, pero con tendencia más alcalina; sobre todo para las últimas horas de macroelectrólisis.

En las figura 37 y 38, se presentan las variaciones del PH para cada sección del suelo para el experimento IIIA para el suelo MCP17 y IIIB para el suelo MCP31 (utilizando agua como humectante del suelo y anolito, y ácido acético 0.001 M como catolito) a un potencial 20 V durante 24 horas.

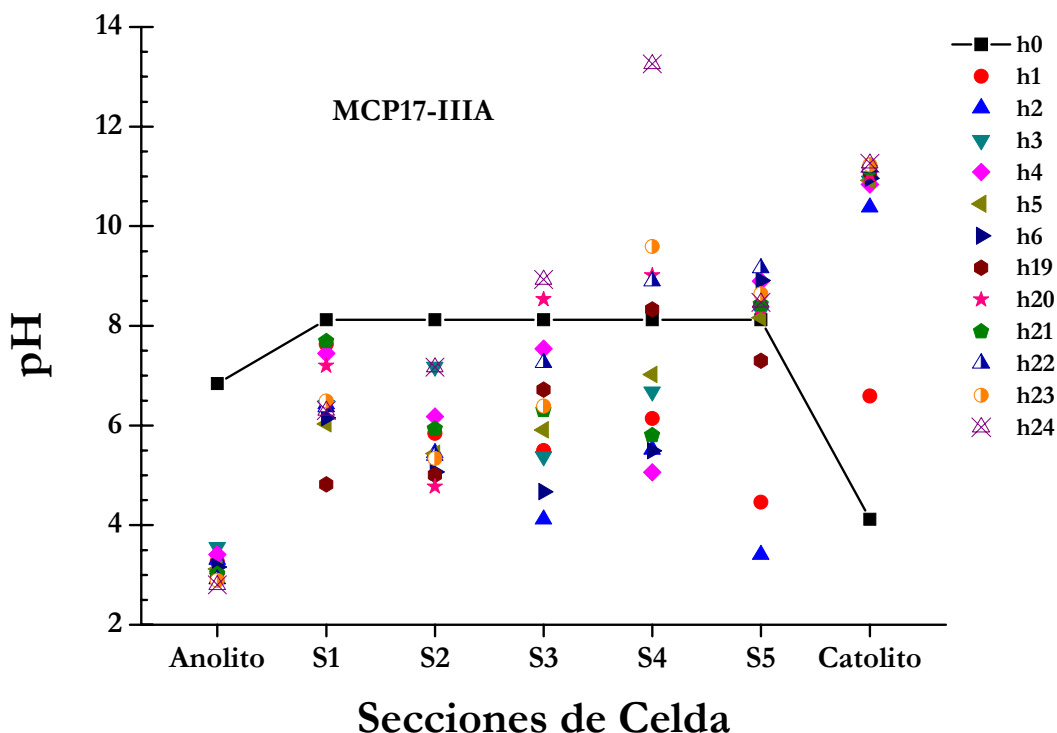
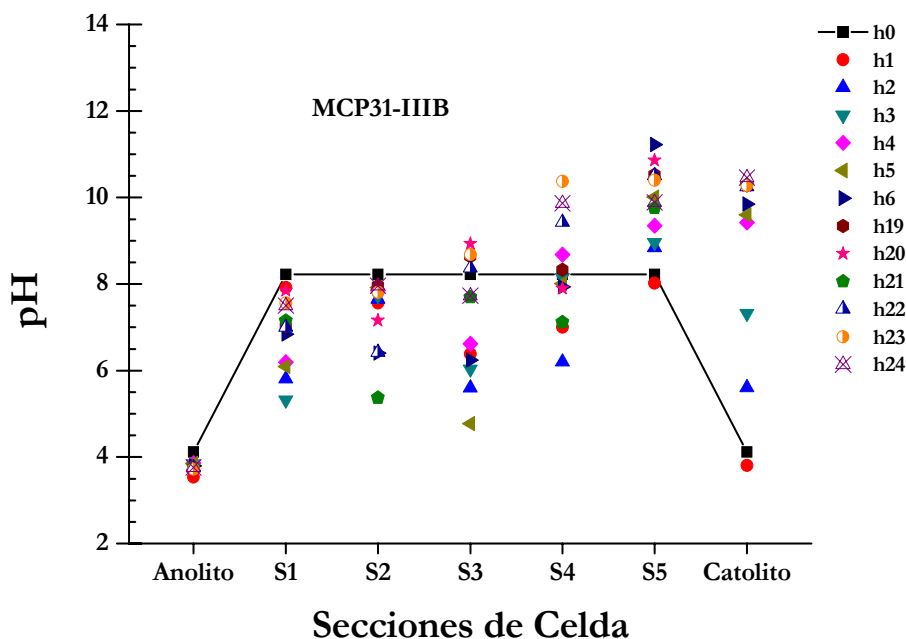


Figura 37. pH durante el desarrollo del experimento IIIA (utilizando agua como humectante del suelo y anolito, y ácido acético 0.001 M como catolito) para el suelo MCP17 imponiendo un potencial 20 V durante 24 horas.

En la figura 37, se observa que la variación del pH durante la macroelectrólisis presenta valores ácidos para las secciones S1, S2 y S3 con respecto al PH inicial. Mientras que las secciones S4, S5

y el catolito, la tendencia es a ser alcalina. Así mismo se observa que en la última hora del experimento se presenta un aumento considerable del PH a partir de la sección S4.



**Figura 38. pH durante el desarrollo del experimento IIIB (utilizando agua como humectante del suelo y anolito y ácido acético 0.001 M como catolito) para el suelo MCP31, imponiendo un potencial 20 V durante 24 horas.**

En la figura 36, se observa que la variación del pH para las secciones S1, S2 y S3 esta por debajo del inicial, salvo en las ultimas horas donde empieza a presentar un comportamiento alcalino. Además se tiene que para S4 se presenta un aumento gradual en el pH con tendencia a ser alcalina. Por otra parte, para S5 los valores son alcalinos, pero sin llegar a valores superiores a 11 unidades de pH.

En las figuras 39 y 40 se muestra la variación del pH para cada sección del suelo durante el experimento IVA para el suelo MCP17 y IVB para el suelo MCP31 (utilizando agua como humectante del suelo, como anolito y catolito) a un potencial 20 V durante 24 horas.

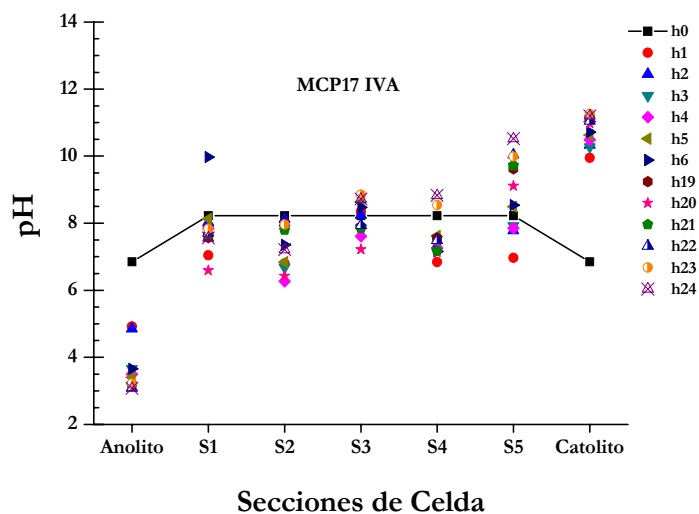


Figura 39. pH durante el desarrollo del experimento IVA (utilizando agua como humectante del suelo, como anolito y catolito) para el suelo MCP17, a un potencial 20 V durante 24 horas.

En la figura 39 se presenta que para las secciones S1, S2 S3 y S4 el comportamiento del pH es menor con respecto al pH inicial. En la figura también se observa que a partir de S4 va incrementando el pH. Los resultados de este experimento muestran el mismo comportamiento del pH en todas las secciones de la celda.

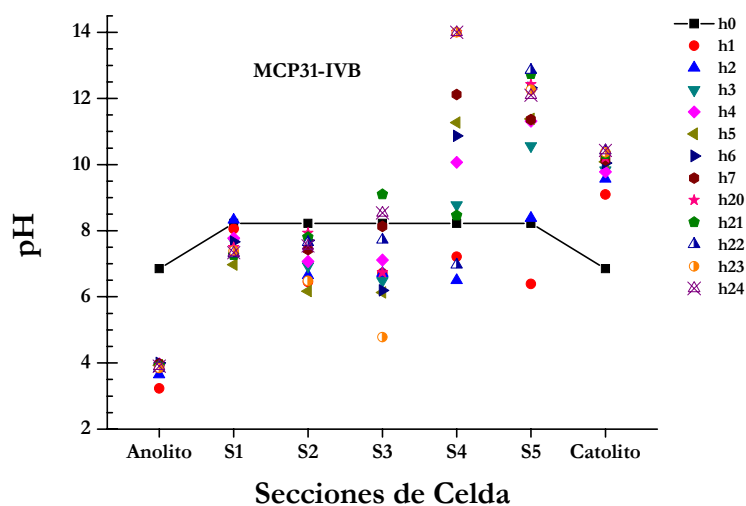


Figura 40. pH para el experimento IVB (utilizando agua como humectante del suelo, como anolito y catolito, para cada sección del suelo MCP31, imponiendo un potencial 20 V durante 24 horas.

En la figura 40, se observa que para las secciones S1, S2 y S3 el pH es menor con respecto al inicial; mientras que S4 y S5 presentan tendencias fuertemente alcalinas durante el tiempo de macroelectrólisis. Así mismo se observa una misma tendencia del aumento gradual del pH a lo largo de toda la celda.

La variación observada del comportamiento del pH en todos los experimentos puede ser atribuida a la naturaleza del suelo y a las concentraciones de los EPT's. Es por ello que al comparar las variaciones del pH en los 2 diferentes suelos, aun estando estos humectados con el mismo electrolito, estos presentan comportamientos diferentes. Este comportamiento es atribuido a la diferencia entre la cantidad de arcillas, ya que estas son las que presentan mas reacciones de intercambio iónico comparada con limos y arenas.

Los resultados también indican que cuando los suelos son humectados con agua se tiene menor variación del pH durante la duración del experimento y además presenta los pH más alcalinos en la región catódica. En general todos los electrolitos alcanzan un pH alcalino en la sección cercana al cátodo lo cual indica el movimiento de las especies cargadas hacia la región catódica y en consecuencia el movimiento de los EPT's.

Es importante conocer si la imposición del potencial no ha modificado las propiedades fisicoquímicas del suelo. Es por ello que se realiza el análisis del pH inicial y final de los suelos una vez que se han realizado los experimentos.

En las figuras 41 y 42, se muestra la variación del pH inicial (previo a realizar la macroelectrólisis) comparado con el final (una vez que a concluido la macroelectrólisis y el suelo a sido secado a temperatura ambiente) en cada una de las secciones de suelo; el pH se determinó a una relación 1:2.5 suelo/agua.





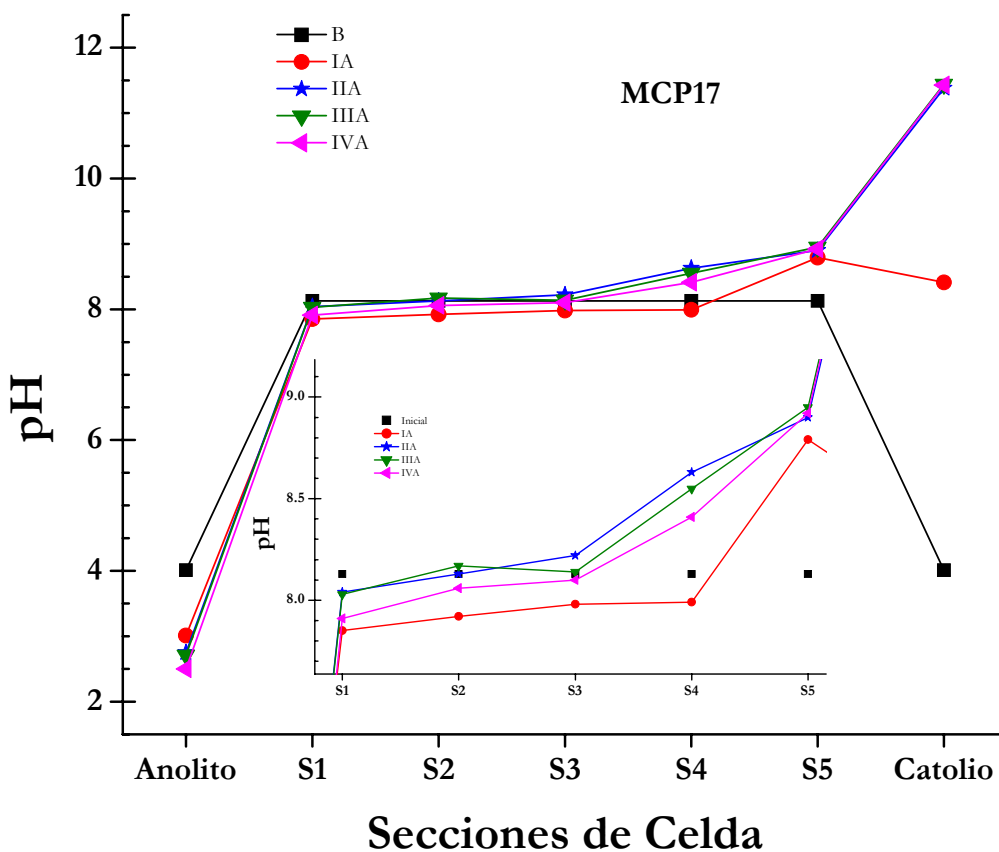


Figura 41. pH inicial y final de cada sección de suelo y de los electrolitos determinada a una relación 1:2.5 suelo/agua, para los experimentos planteados para la muestra MCP17, indicando el detalle de las secciones de suelo.

Se puede apreciar que para todos los experimentos la variación del pH en el anolito es de aproximadamente 1.5 unidades de pH. Mientras que para el catolito, en el experimento utilizando acetato de amonio como humectante del suelo, el pH no se vuelve tan alcalino como en los casos donde se utiliza agua como humectante. También se observa en la ampliación que para las secciones del suelo más cercanas al ánodo S1, el pH del suelo es menos alcalino comparado con el inicial, mientras que las secciones S2 y S3 la variación del pH respecto al inicial y final es mínima. Por otra parte, para las secciones S4 y S5 el pH del suelo se vuelve mas alcalino pero no mas allá de 0.8 unidades (ver ampliación), lo que demuestra la gran capacidad amortiguadora de pH que tienen los suelos.

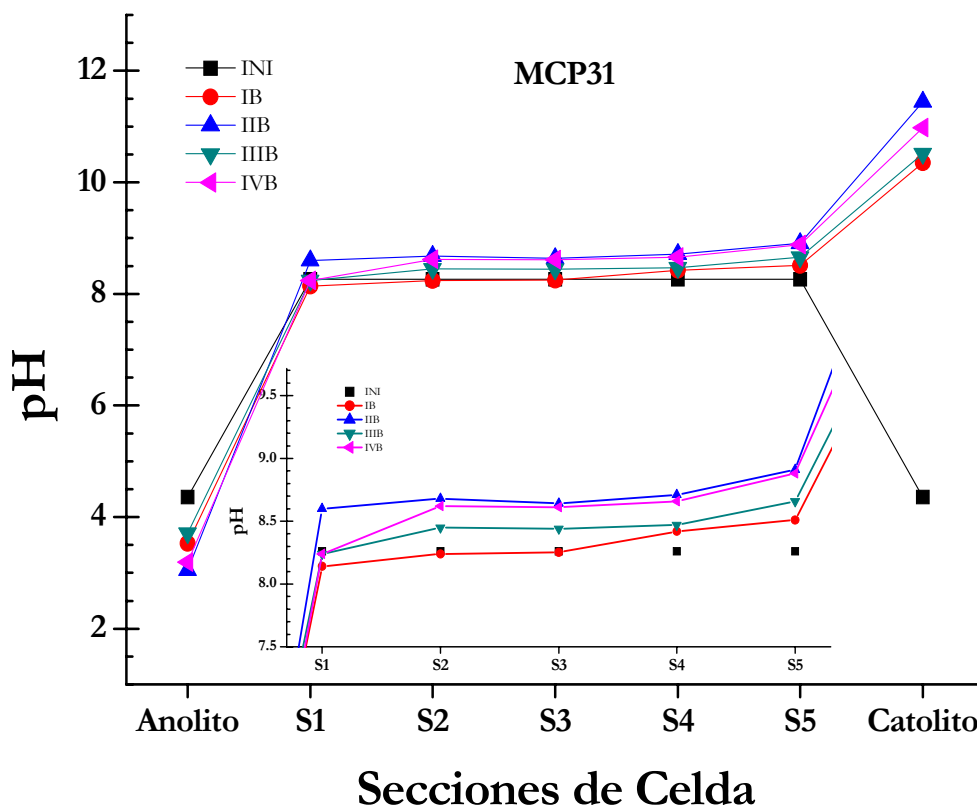


Figura 42. pH inicial y final del suelo y de los electrolitos determinada a una relación 1:2.5 suelo/agua, para los experimentos del suelo MCP31, indicando el detalle de las secciones de suelo.

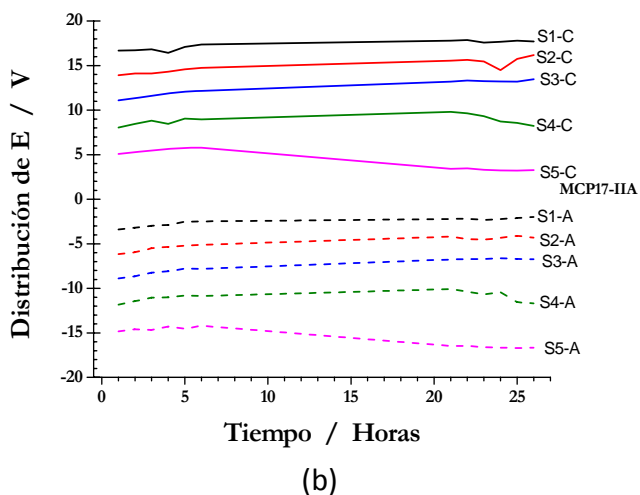
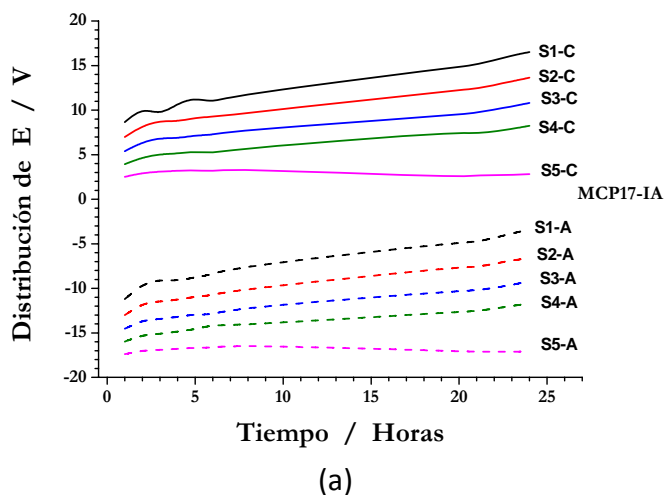
En la figura 42 se puede observar que al igual que en el suelo MCP17 la variación del pH en todos los analitos es de 1.5 unidades, que las variaciones del pH en las secciones son mínimas, y que todos los electrolitos presentan tendencias alcalinas. En la S1 el pH vuelve a ser prácticamente el mismo, salvo para el experimento IIB se presenta un aumento de 0.3 unidades con respecto al inicial (ver ampliación) y en el resto de los experimentos en las secciones S2, S3 y S4 la variación del pH es pequeña ya que solo se presenta un aumento de 0.4 unidades, mientras que para S5 el aumento de pH llega hasta las 0.6 unidades (ver ampliación).

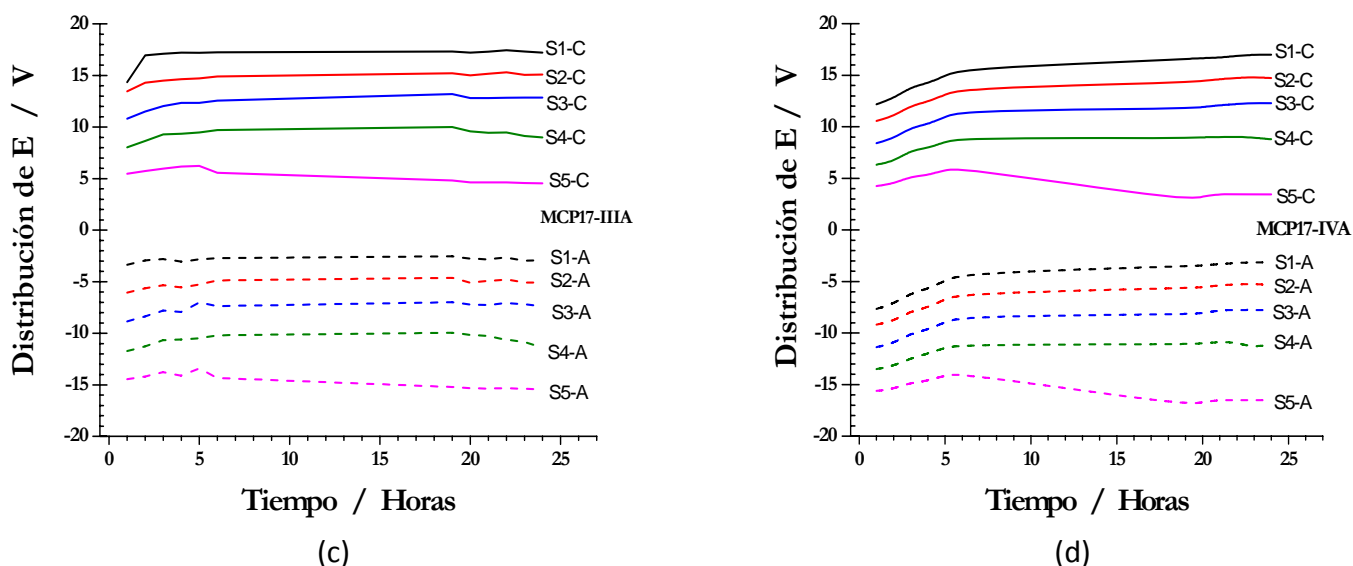
A partir de estos resultados podemos decir que los suelos poseen una gran capacidad amortiguadora ya que a pesar de las grandes variaciones de pH que se presentan en los suelos durante el desarrollo de las macroelectrólisis, al retirar la imposición del campo eléctrico y darle

tiempo al suelo de secarse a temperatura ambiente, este logra estabilizar el pH y solo presenta variaciones mínimas de 0.3 a 0.6 unidades de pH con respecto al inicial. Por lo que se considera que no se alteran las propiedades fisicoquímicas del suelo después de un tratamiento de electroremediación, y que las pequeñas variaciones de este se podría compensar con la adición de algún fertilizante.

### 6.5.2 Distribución de potencial de celda.

Las figuras 43 y 44, muestra la distribución del potencial en cada una de las secciones a la largo de la celda, durante el desarrollo de la macroelectrólisis imponiendo un potencial de 20 V durante 24 horas, para los experimentos IA, IIA, IIIA y IVA para el suelo MCP17 y para IB; IIB; IIIB y IVB para el suelo MCP31, las mediciones se realizaron tomando como electrodo de referencia al ánodo y al cátodo, con una varilla del mismo material del electrodo.





**Figura 43. Distribución del potencial dentro de la celda durante el desarrollo de la macroelectrólisis a un potencial de 20 V con una duración de 24 horas, medida con respecto al cátodo (líneas continuas) y con respecto al ánodo (líneas punteadas), para los experimentos IA (a), IIA (b), IIIA (c) y IVA (d) planteados para el suelo MCP17.**

En la figura 43 se observa que la distribución de potencial para todos los experimentos medidos utilizando al cátodo como electrodo de referencia, presentan una misma tendencia, ya que aumentan ligeramente durante las primeras horas de macroelectrólisis y después se estabilizan conforme transcurre el tiempo; presentándose la misma tendencia cuando el potencial se mide con respecto al ánodo solo que a valores negativos. También se observa que en IIA (b), IIIA (c) y IVA (d) la distribución del potencial presenta una linealidad en todo el experimento, mientras que para el experimento IA (a) el potencial va aumentando cuando se mide con respecto al cátodo y se vuelve menos negativo cuando se mide con respecto al ánodo, pero sin llegar a rebasar los 20 voltios impuesto. Este comportamiento podría ser atribuido a un aumento en la resistividad que presenta el suelo.

En la figura 44 se muestra la distribución del potencial dentro de la celda durante el desarrollo de la macroelectrólisis a un potencial de 20 V con una duración de 24 horas, medida con

respecto al cátodo (líneas continuas) y con respecto al ánodo (líneas punteadas), para los experimentos planteados para el suelo MCP31.

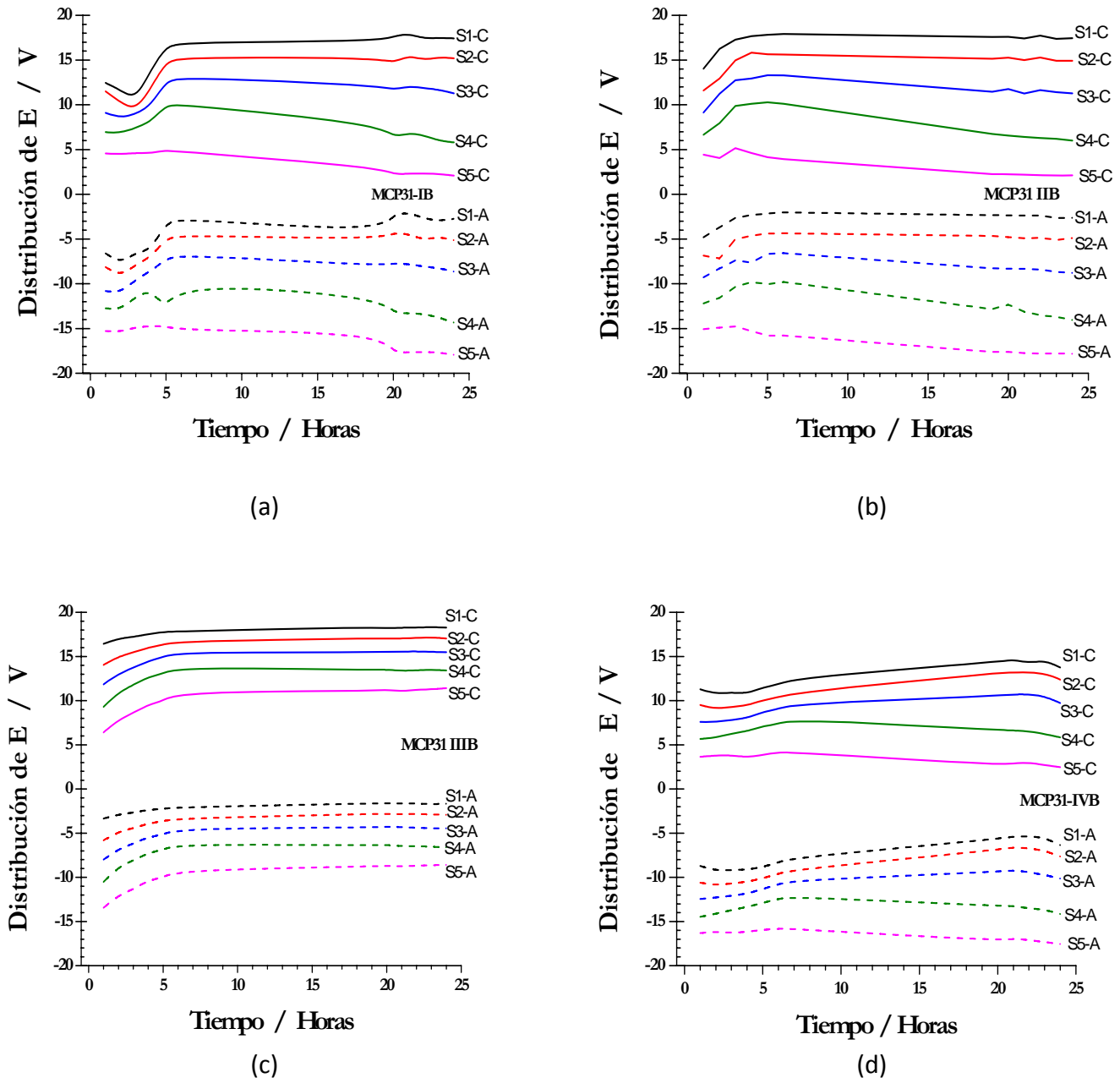


Figura 44. Distribución del potencial dentro de la celda durante el desarrollo de la macroelectrólisis a un potencial de 20 V con una duración de 24 horas, medida con respecto al cátodo (líneas continuas) y con respecto al ánodo (líneas punteadas), para los experimentos IB (a), IIB (b), IIIB (c) y IVB (d) para los experimentos planteados para el suelo MCP31.

En la figura 44 se observa que la distribución de potencial para todos los experimentos medidos utilizando al cátodo como electrodo de referencia, presenta pequeñas variaciones al inicio de los experimentos y posteriormente alcanzan una estabilidad conforme transcurre el tiempo de macroelectrólisis. Además se observa la misma tendencia en el potencial de celda cuando se mide este con respecto al ánodo, solo que a valores negativos. En las soluciones IIB el potencial de celda es constante en todas las secciones de la celda y en IVB presenta un incremento de S1 a S3.

Los resultados de la medición de potencial de celda indican que los medios más adecuados para realizar el proceso de electroremediación son: a) cuando se utiliza agua como humectante del suelo y como anolito y ácido acético como catolito (Experimentos III A y IIB), y b) cuando se utiliza agua como humectante y como electrolitos (Experimentos IVA y IVB); debido a que no se presenta un incremento en la resistividad de la celda ya que el potencial permanece prácticamente constante en todas las secciones de la celda durante el desarrollo de la macroelectrólisis.

### 6.5.3 Conductividad

Las figuras 45 y 46, muestra la conductividad final de cada sección del suelo en cada una de las macroelectrólisis, IA, IIA, IIIA y IVA planteadas para el suelo MCP17 y IB, IIB, IIIB y IVB planteadas para el suelo MCP31, comparados con la conductividad inicial antes de electroremediar, las diluciones se llevaron a cabo a 1:2.5 suelo/agua.



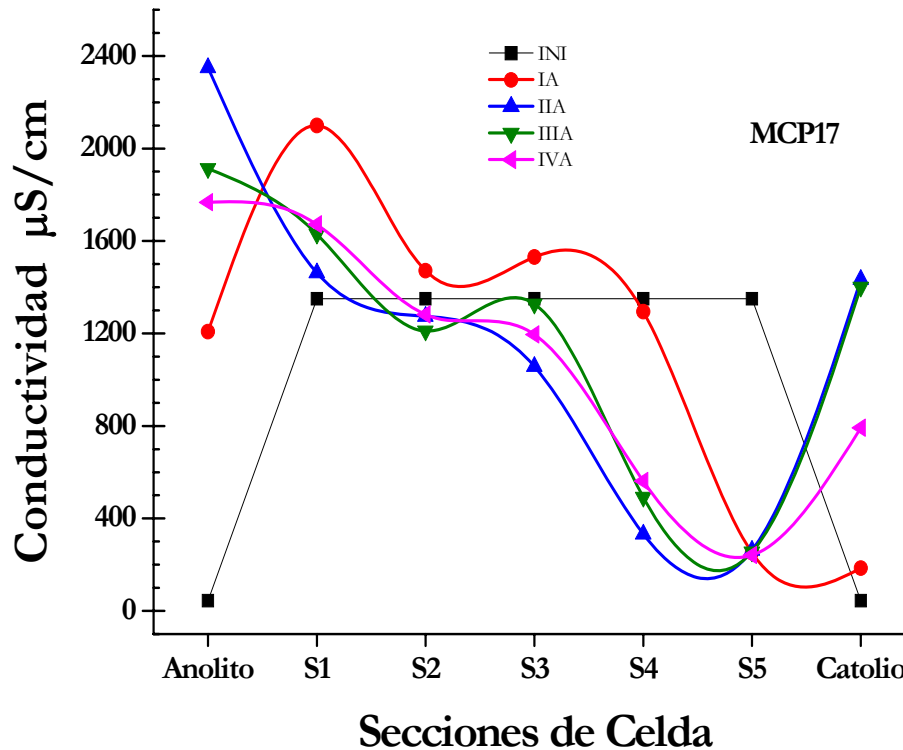


Figura 45. Conductividades finales de cada sección del suelo a una dilución 1:2.5 suelo / agua, para los experimentos IA, IIA, IIIA y IVA, pl para el suelo MCP17, comparadas con la conductividad inicial del mismo.

En la figura 45, se puede observar que para todos los experimentos la conductividad eléctrica para el suelo MCP17, aumenta desde 1200 hasta 2400  $\mu\text{S cm}^{-1}$  en el anolito con respecto a la conductividad inicial. Además, se observa que la conductividad en todos los experimentos disminuye en todas las secciones (de S1 a S5) para posteriormente aumentar en las soluciones IIA, IIIA y IVA hacia el catolito.

Mientras que para el suelo MCP31 (figura 46) se aprecia también un incremento en la conductividad en los anolitos con respecto al inicial la cual disminuye hasta la sección S2 en todos los experimentos. Posteriormente la conductividad permanece constante en las secciones S2, S3, S4 y S5 en todos los experimentos, para finalmente incrementarse cuando se acerca hacia el catolito.

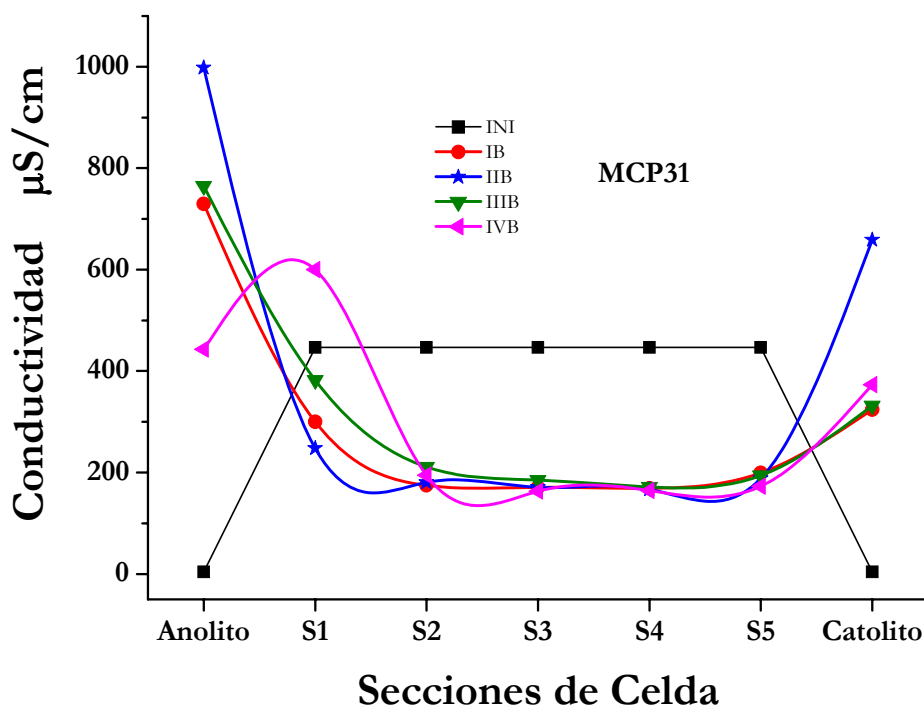


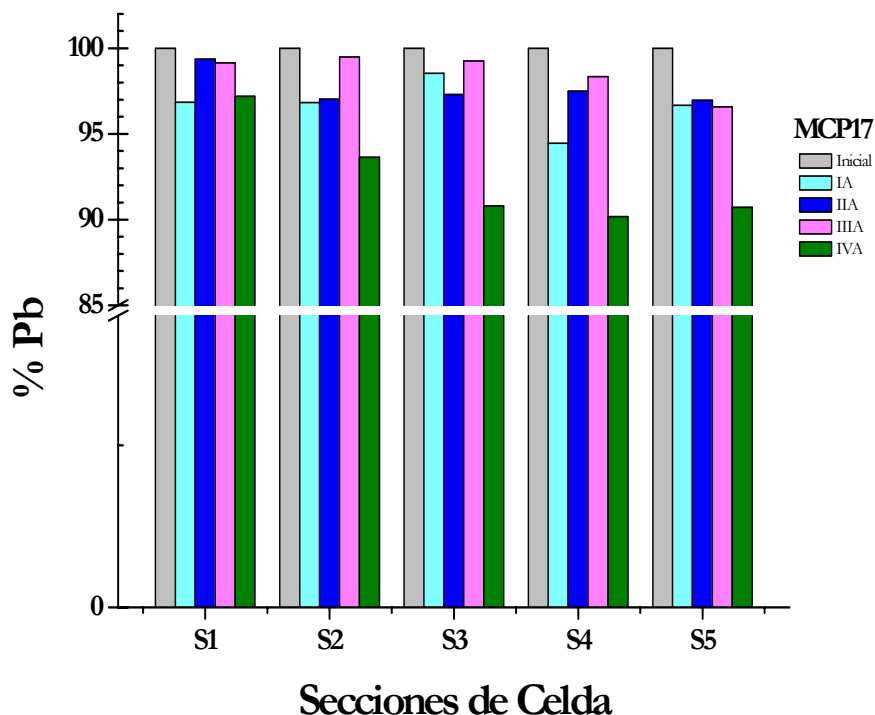
Figura 46. Conductividades finales de cada sección del suelo a una dilución 1:2.5 Suelo / Agua , para los experimentos IB, IIB, IIIB y IVB, del suelo MCP31, comparadas con la conductividad inicial del mismo.

Las diferencias observadas en la conductividad entre el suelo MCP17 y MCP31 son debidas a la diferencia de la concentración de los EPT's en las diferentes secciones de la celda debidos al proceso de electroremediación.

#### 6.5.4 Cambio de concentración de los EPT's.

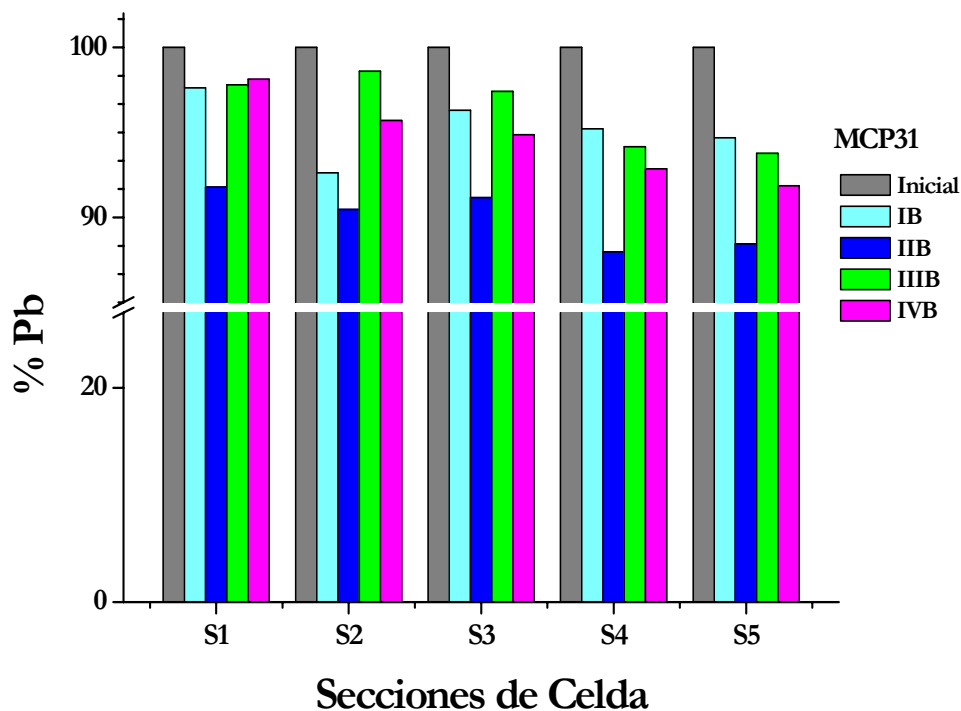
En las figuras 47 y 48, se muestran los resultados del análisis por absorción atómica para el Plomo, de cada una de las secciones del suelo, una vez que este se ha secado a temperatura ambiente, molido y tamizado, para los experimentos IA, IIA, IIIA y IVA planteados para el suelo MCP17 y IB, IIB, IIIB y IVB planteados para el suelo MCP31, llevados a cabo con una imposición de potencial de 20 V con duración de 24 horas.





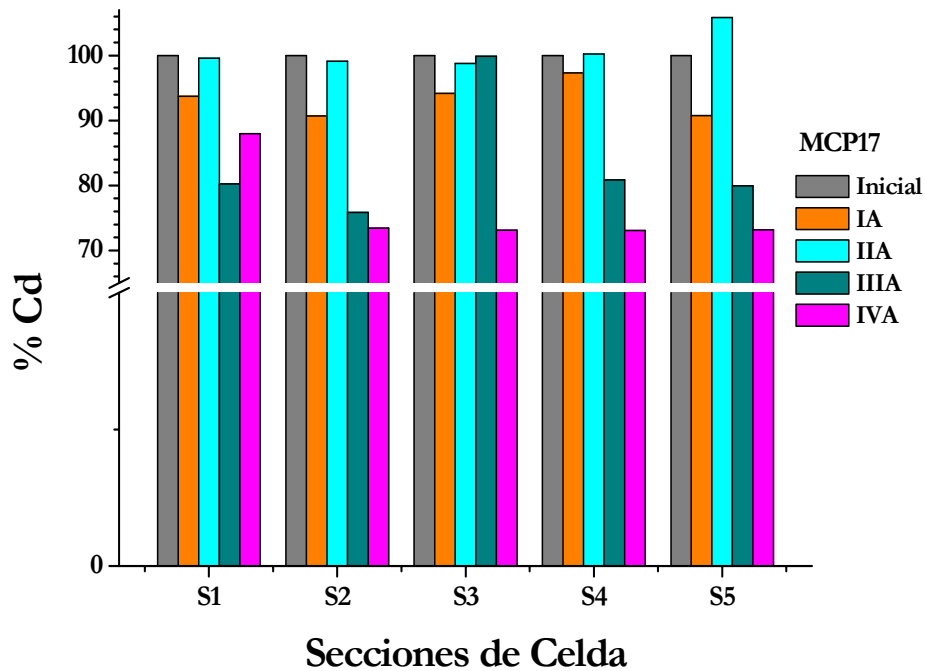
**Figura 47. Análisis de absorción atómica para la concentración de Pb de las secciones S1, S2, S3, S4 y S5 para los experimentos IA, IIA, IIIA y IVA, llevados a cabo a un potencial de 20 V durante 24 horas para el suelo MCP17.**

En la figura 47 se observa una disminución de la concentración de Pb en todas las secciones de suelo en todos los experimentos. En donde la solución IVA es la que permite una mayor remoción de plomo (aproximadamente 10 %). Mientras que para el suelo MCP31 (figura 48) se tiene el mismo comportamiento de la disminución de la concentración de plomo en todos los experimentos con respecto al inicial, pero en este caso la solución que mayor remoción presenta es las IIB alcanzándose una disminución en la concentración del 12 %.



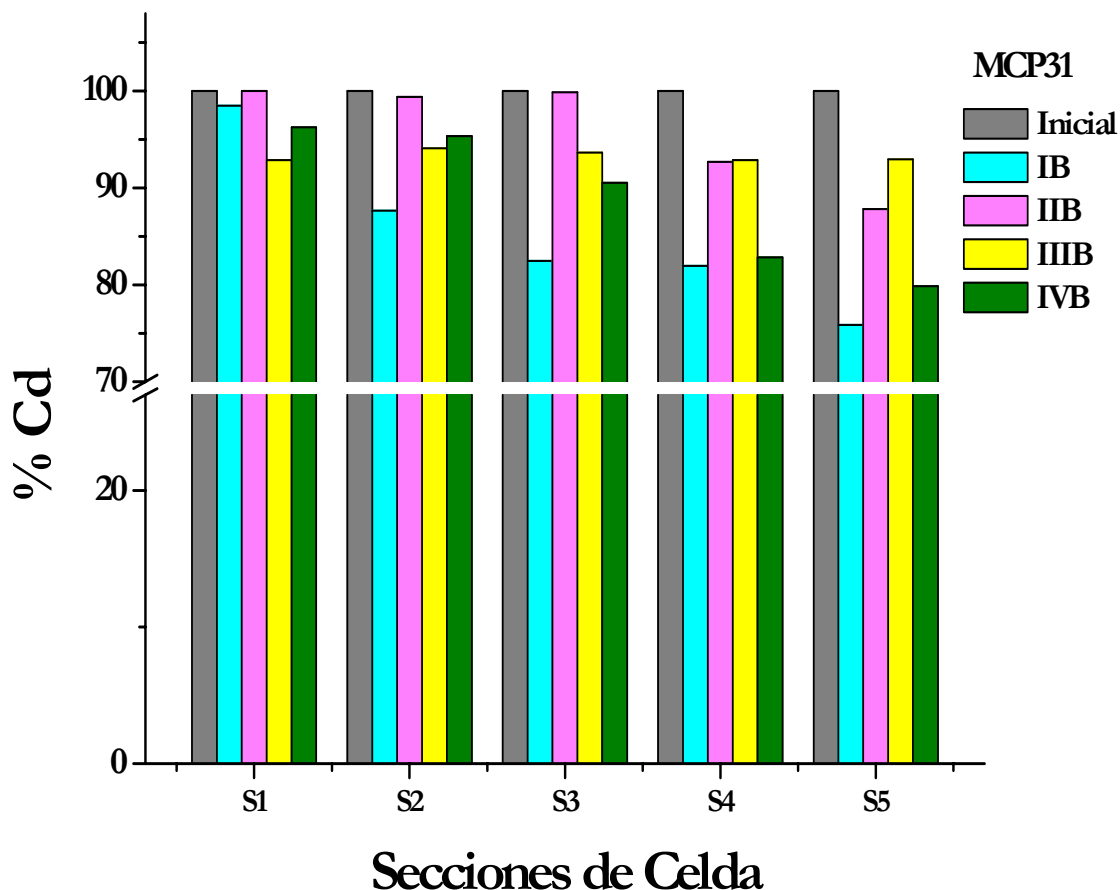
**Figura 48. Resultados del análisis de absorción atómica para la concentración de Pb de las secciones S1, S2, S3, S4 y S5 para los experimentos IB, IIB, IIIB y IVB, llevados a cabo a un potencial de 20 V durante 24 horas para el suelo MCP31**

En las figuras 49 y 50, se muestran los resultados del análisis por absorción atómica para el Cadmio, de cada una de las secciones del suelo, una vez que este se ha secado a temperatura ambiente, molido y tamizado, para los experimentos IA, IIA, IIIA y IVA planteados para el suelo MCP17 y IB, IIB, IIIB y IVB planteados para el suelo MCP31, llevados a cabo con una imposición de potencial de 20 V con duración de 24 horas.



**Figura 49. Análisis de absorción atómica para la concentración de Cd de las secciones S1, S2, S3, S4 y S5 para los experimentos IB, IIB, IIIB y IVB, llevados a cabo con una imposición de potencial de 20 V durante 24 horas para el suelo MCP17**

Por otra parte, la variación de la concentración de Cd en el suelo MCP17 (figura 49) presenta también una remoción de este elemento prácticamente en todas las secciones de suelo de todos los experimentos, exceptuando el experimento IIA en la sección S5. Este comportamiento en el aumento de la concentración con respecto al inicial es atribuido a la concentración de éste metal en esta sección del suelo. Además se aprecia que en la figura 47, la solución que presenta mayor remoción es la IVA alcanzando un 29 % de remoción. En este caso el cadmio no se concentra en la sección S5, lo cual se debe a que se está concentrando en el pozo catódico o sobre la superficie del electrodo. En el caso del MCP31 (figura 50) se tiene una disminución de Cd en todas las secciones de suelo de todos los experimentos, presentando mejor remoción para este elemento en el experimento IVB alcanzando un 20 %.



**Figura 50. Resultados del análisis de absorción atómica para la concentración de Cd de las secciones S1, S2, S3, S4 y S5 para los experimentos IB, IIB, IIIB y IVB, llevados a cabo a un potencial de 20 V durante 24 horas para el suelo MCP31**

En las figuras 51 y 52, se muestran los resultados del análisis por absorción atómica para el Arsénico, de cada una de las secciones del suelo, una vez que este se ha secado a temperatura ambiente, molido y tamizado, para los experimentos IA, IIA, IIIA y IVA planteados para el suelo MCP17 y IB, IIB, IIIB y IVB planteados para el suelo MCP31, llevados a cabo con una imposición de potencial de 20 V con duración de 24 horas.

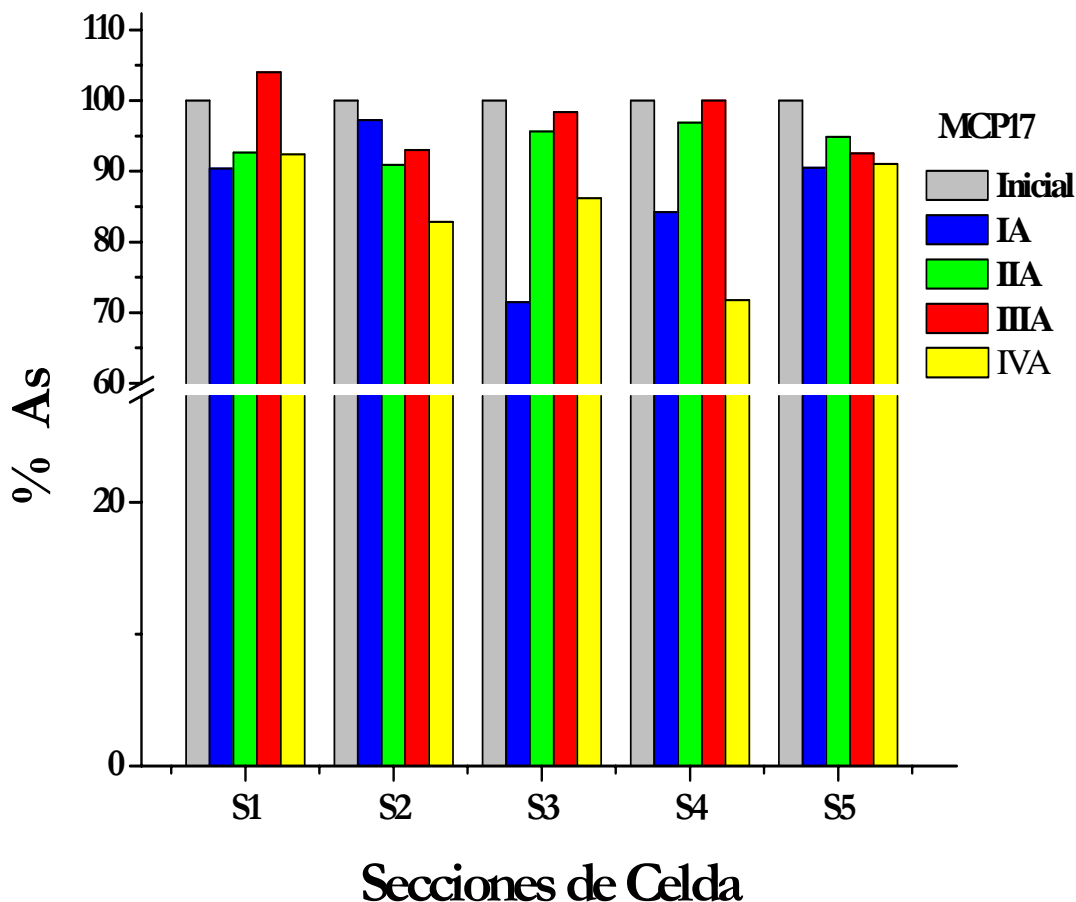
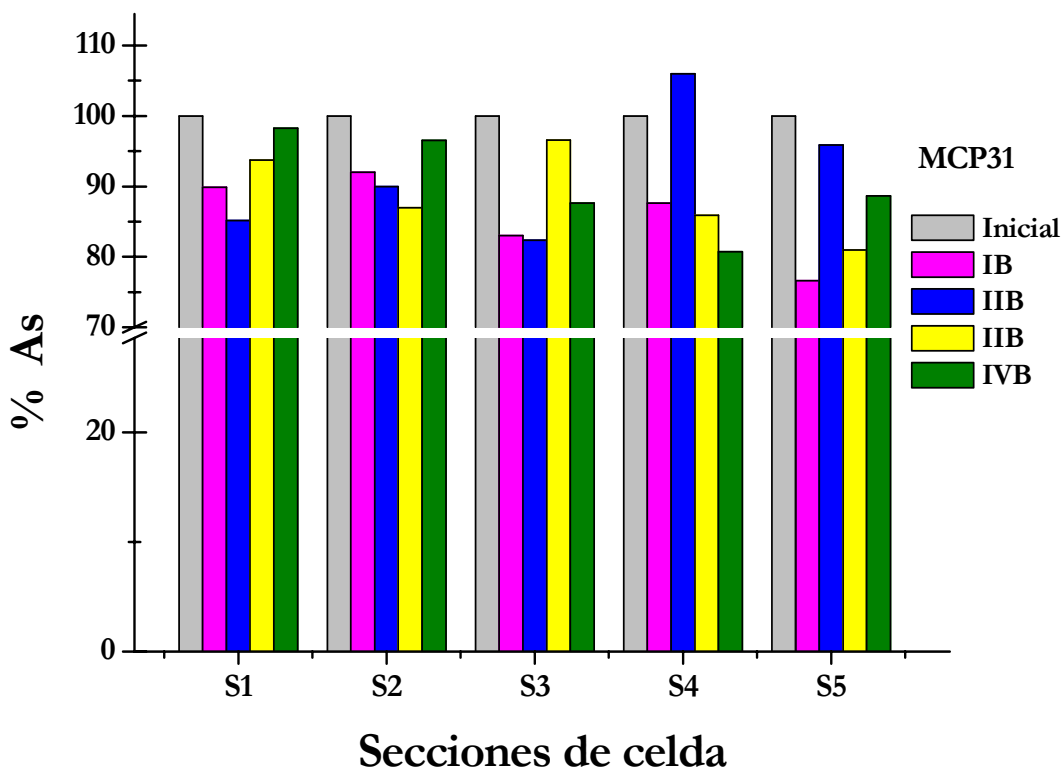


Figura 51. Análisis de absorción atómica para la concentración de As de las secciones S1, S2, S3, S4 y S5 para los experimentos IA, IIA, IIIA y IVA, llevados a cabo a un potencial de 20 V durante 24 horas para el suelo MCP17.

Se puede observar que la disminución de la concentración total de arsénico, disminuye para todos los experimentos y en todas las secciones de suelo, por otra parte se aprecia una remoción hasta del 20% menos de la concentración inicial de arsénico, para el experimento I, en la sección S3, asimismo para el experimento IVA (donde se utiliza agua tanto como humectante del suelo como electrolito) se observan remociones en todas las secciones, especialmente en la sección S3, donde también se alcanza cerca de un 20% de remoción con respecto a la concentración inicial, lo que representa una buena alternativa el uso de agua como humectante del suelo y como electrolitos en la remoción de contaminantes metálicos.



**Figura 52. Análisis de absorción atómica para la concentración de As de las secciones S1, S2, S3, S4 y S5 para los experimentos IB, IIB, IIIB y IVB, llevados a cabo con una imposición de potencial de 20 V durante 24 horas para el suelo MCP31**

Se puede observar que la disminución de la concentración total de arsénico, disminuye para todos los experimentos y en todas las secciones de suelo, pero se aprecia una mayor remoción para el experimento I, observándose remociones hasta del 22% (79 ppm) menos de la concentración inicial de arsénico en el suelo.

Cabe mencionar que esta remoción se logró a tiempos de electrolisis relativamente cortos, ya que en la literatura se reportan procesos de semanas y/o meses para lograr remociones significativas

Es importante resaltar que no se presenta una remoción importante con el proceso de electroremediación de los EPT's, comparado con el suelo modelo de la sección 6.4.2, debido a que un suelo real presenta un comportamiento diferente dado por la interacción del contaminante con la matriz del suelo. Para lograr una mayor disminución de la concentración de

los contaminantes se requieren de tiempos más largos de electrolisis o de un incremento en el potencial de celda.

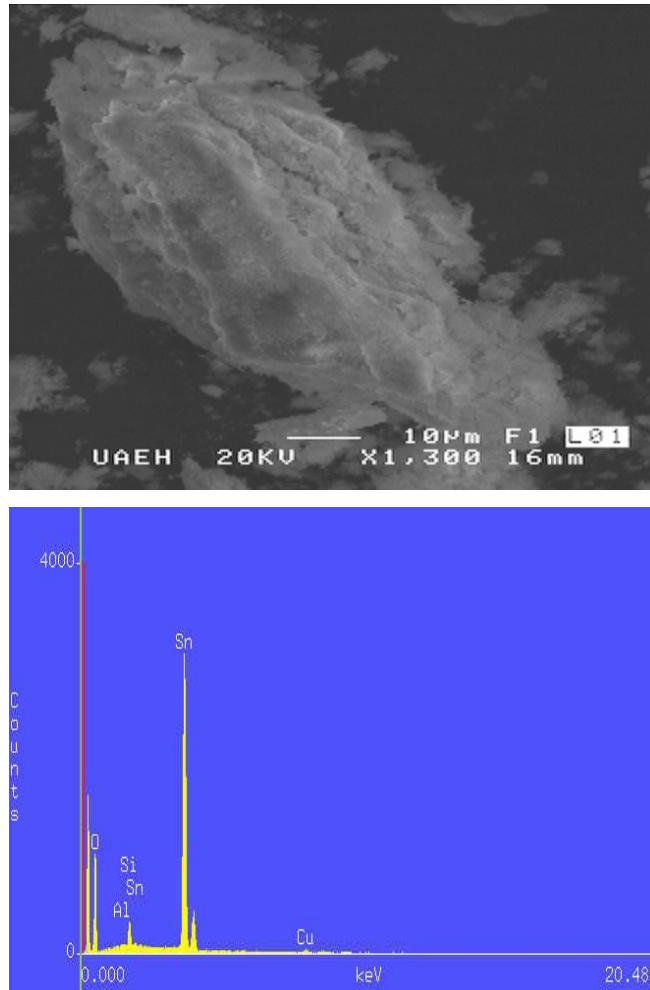
El análisis de los resultados de las pruebas fisicoquímicas muestran que los medios que podrían resultar mas adecuados para la remoción simultanea de los EPT's presentes en los suelos contaminados del distrito minero de Zimapán es el tipo IV (cuando se utiliza agua como humectante y como electrolito).

Por otra parte, durante el transcurso de los experimentos para ambos suelos, se va acumulando un deposito blanco en las paredes de la celda así como en la superficie del cátodo, debido a que se tienen los más altos valores de pH cercanos a 14 en las sección S5, debido al frente alcalino generado, y con la movilización hacia la región catódica de los EPT's se están movilizando ya que la conductividad del suelo disminuye en la sección S5 para todos los experimentos, indicando que se presentan especies no conductoras en la región catódica como posibles óxidos e hidróxidos, como los presentados en la superficie de los cátodos; por otra parte se observa que los potenciales de celda permanecen constantes lo que indican que el suelo no se esta haciendo mas resistivo, y no se esta presentando efecto joule en el suelo, en la figura 53, se muestra el depósito blanco sobre el cátodo.



**Figura 53. Depósitos blancos sobre el cátodo durante los experimentos de electroremediación de los suelos MCP17 y MCP31**

Se analizaron los depósitos catódicos por MEB y por EDS, para conocer la morfología del precipitado y el análisis semicuantitativo del mismo, para identificar la presencia de EPT's en el precipitado, y así poder verificar la movilidad y depositación de las especies iónicas en los precipitados blancos y en la superficie del electrodo. (Ver figura 54)



**Figura 54. Micrografía del precipitado y análisis por EDS del mismo indican restos de la matriz de la arena y algunos elementos contaminantes.**

El análisis semi-cuantitativo del precipitado indica la presencia porcentual de los EPT's, que presentaron movilidad debido a la imposición de un campo eléctrico. Los resultados del análisis por EDS para los EPT's se presentan en la tabla XI.



**Tabla XI. Porcentaje de elementos presentes en el precipitado catódico analizados por EDS.**

<b>Elemento</b>	<b>% Átomos</b>	<b>% Peso de Elemento</b>
Fe	<b>0</b>	<b>0</b>
K	<b>0.02</b>	<b>0.03</b>
S	<b>0</b>	<b>0</b>
O	<b>83.4</b>	<b>66.35</b>
Si	<b>1.1</b>	<b>1.53</b>
Pb	<b>0</b>	<b>0</b>
Cd	<b>0.02</b>	<b>0.13</b>
As	<b>0.01</b>	<b>0.02</b>
Cu	<b>0.67</b>	<b>2.12</b>
Zn	<b>0.28</b>	<b>0.92</b>
Ca	<b>14.5</b>	<b>28.9</b>
Na	<b>0</b>	<b>0</b>
Total	<b>100</b>	<b>100</b>

Sin embargo, no se puede descartar la utilización de ácido acético en el proceso de electroremediación debido a que los ácidos orgánicos como el ácido acético, puede utilizarse en el cátodo para neutralizar los hidroxilos generados por la reducción electrolítica del agua. El ácido acético tiene una disociación parcial en agua. Hay diversas ventajas en el uso de ácido acético para despolarizar los iones hidroxilo generados por el proceso de reducción catódica. Muchos acetatos metálicos son altamente solubles, la concentración de iones generados por la disociación del agua es bajo debido a su alto valor de pKa del ácido acético y la conductividad eléctrica del suelo no se afecta significativamente, es medio ambientalmente seguro y biodegradable, los iones acetato previenen la formación de otras sales insolubles en la vecindad del cátodo, esto previene el desarrollo de una zona de baja conductividad eléctrica, y la disipación excesiva de energía en el suelo cerca del cátodo.

Debido a que el proceso de electroremediación, implica la imposición de un potencial dentro de una matriz compleja, como lo representa un suelo real, además que la imposición del potencial y la generación de frentes ácido y básico, genera una migración iónico, junto con otros



fenómenos de transporte como la difusión y la convección, resulta conveniente simular el proceso para lograr un entendimiento de los fenómenos que tienen lugar durante el proceso, así como el comportamiento de las diferentes variables que contribuyen a poder entender cómo se dan el proceso de electroremediación, así como el poder predecir el comportamiento de dichas variables.

## 6.6 Resultados de simulación matemática para la arena.

### 6.6.1 Desarrollo de geometría.

Para la geometría empleada en la celda, se consideraron los siguientes criterios:

- a) Geometría en 3 dimensiones que se ajuste a la geometría real de la celda.
- b) Geometría que estimule aspectos hidrodinámicos y eviten efectos de borde así como la acumulación de contaminantes.

La figura 55, muestra la fotografía de la celda experimental, y en la figura 56 la geometría que se modeló con las mismas dimensiones en el software COMSOL 3.2.



Figura 55. Fotografía de la celda experimental.

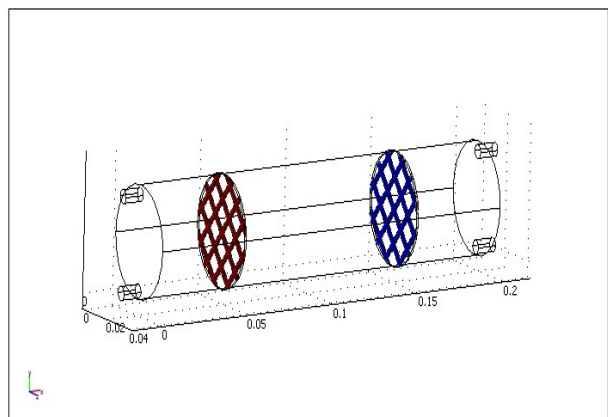
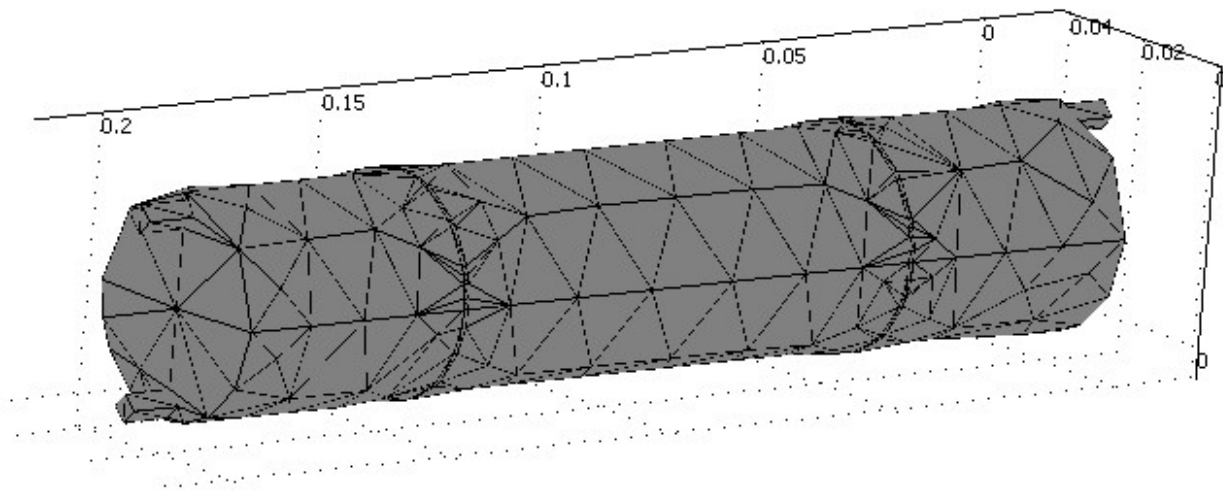


Figura 56. Geometría utilizada en COMSOL 3.2, con las dimensiones reales de la celda.

### 6.6.2 Creación de mallas

Una malla es una partición del modelo de la geometría en pequeñas unidades de formas simples.

Para la geometría 3D, aplicada en este trabajo, las particiones de malla generadas en los subdominios son *triangular* o *elementos de malla cuadrangular*. Si el límite es una curva, estos elementos sólo representan una aproximación de la geometría original. En la figura 57 se muestra un detalle del mallado utilizado para la solución de las ecuaciones planteadas en el modelo matemático, se establecieron 3275 nodos a lo largo de la celda.



**Figura 57. Representación gráfica del mallado triangular estimado para calcular el número de nodos utilizados en la solución de las ecuaciones.**

### 6.6.3 Resultados para la ley de Darcy.

Se establecen las condiciones de frontera y condiciones iniciales (tiempo=0) para la integración en espacio y en tiempo; se considera que la entrada y salida se ubica en la posición  $X=0$  para el flujo en la región anódica, mientras que en la entrada y salida para la región catódica se encuentra en la posición  $X=0.2$ .

La ley de Darcy, se aplica junto con la ecuación de continuidad y la ecuación de estado para el movimiento del fluido en los poros del medio, en un modelo matemático completo, adecuado para una amplia variedad de aplicaciones que implique flujo en medios porosos, el gradiente de presión es la fuerza impulsora principal.

Esta ley opera con el volumen promedio de flujo, variables tales como la velocidad de flujo, presión y densidad. Estas propiedades se definen en cualquier punto dentro del medio a través del cálculo del promedio de las propiedades reales del fluido sobre un determinado volumen en torno al punto. El volumen es pequeño comparado con las dimensiones macroscópicas típicas del problema, pero es lo suficientemente grande como para contener muchos poros y sólidos como elementos de matriz. La velocidad está determinada por el gradiente de presión, la viscosidad del fluido y la estructura del medio poroso:

Las Condiciones iniciales para la Ley de Darcy son:

Ecuación	Subdominio	Valor	Descripción
<b>Darcy</b>	<b>Arena</b>	0.48	Volumen Fracción
		997 Kg m <sup>-3</sup>	Densidad
		8.91e-4 Pa.s	Viscosidad Dinámica
		1.013e5 Pa	Presión
		1e-12 m <sup>2</sup>	Permeabilidad
		6.85	pH
		3.98e-3 S/m	Conductividad Eléctrica

La permeabilidad se considero de los reportes de la literatura para arenas.



Las condiciones frontera establecidas para la ecuación son:

Ecuación	Descripción
$p = p_0$	Condición de presión
$-\frac{k}{\eta} \nabla p \cdot \mathbf{n} = 0$	Condición Impermeable o simétrica
$-\frac{\kappa}{\eta} \nabla p \cdot \mathbf{n} = u_0$	Entrada o salida de flujo perpendicular a la frontera
$\mathbf{n} \cdot (\rho_1 \mathbf{u}_1 - \rho_2 \mathbf{u}_2) = 0$	La continuidad es la condición límite por defecto en un límite interior

En la figura 58, se presenta el perfil de velocidades en la arena (medio poroso) dentro de la celda. El cálculo de estas velocidades se hace con el fin de estimar si estas tienen contribución por flujo convectivo para la movilidad iónica dentro de la arena.

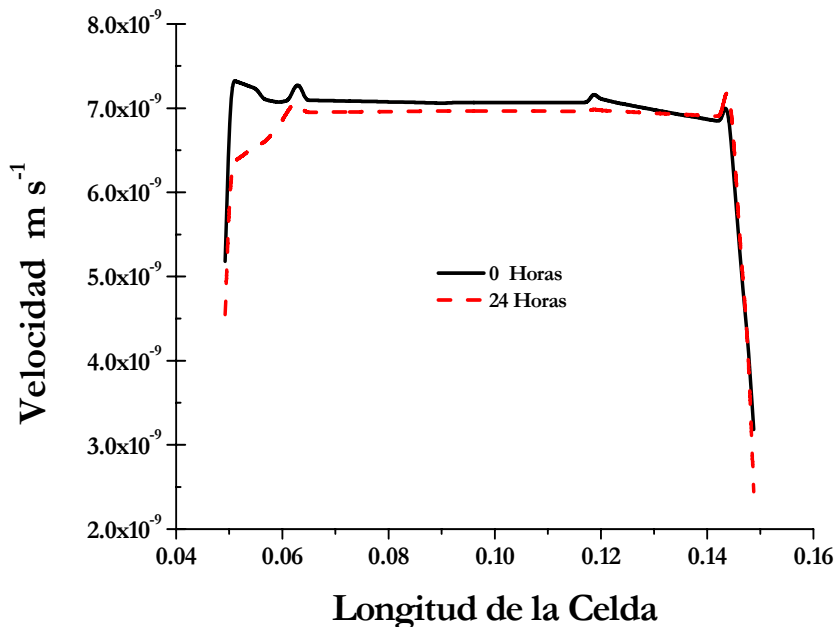


Figura 58, Perfil de velocidades para el medio poroso (arena) calculado mediante simulación a lo largo de la longitud la celda a un tiempo de 0 y 24 horas.

Estas velocidades para el medio poroso son de  $5 \text{ e}^{-9}$  cerca al ánodo y se incrementa hasta  $7 \text{ e}^{-9}$  a lo largo del suelo, para disminuir hasta  $3 \text{ e}^{-9}$  en la región cercana al cátodo. Se considera que debido a la baja 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 (migración iónica). 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.

#### 6.6.4 Resultados para la de ecuación de Navier-Stokes.

La Mecánica de fluidos se ocupa de los estudios de gases y líquidos, ya sea en movimiento (*dinámica de fluidos*) o en reposo (*estática de fluidos*). Al estudiar los flujos de líquido, a menudo es seguro asumir que la densidad del material es constante, llamándose a este fenómeno *flujo de fluido incompresible*. Usar la aplicación incompresible de Navier-Stokes puede utilizarse para resolver modelos transitorios y estacionarios.

El modo incompresible de Navier -Stokes resuelve la presión  $p$  y los componentes de la velocidad vectorial. Está disponible en COMSOL 3.2 para 2D y geometrías 3D, en específico en este trabajo se aplicó en 3D.

Las condiciones iniciales se consideraron de los reportados en la literatura para el agua desionizada.

Condiciones iniciales y los subdominios en los que se establecen para la ecuación de Navier-Stokes son:



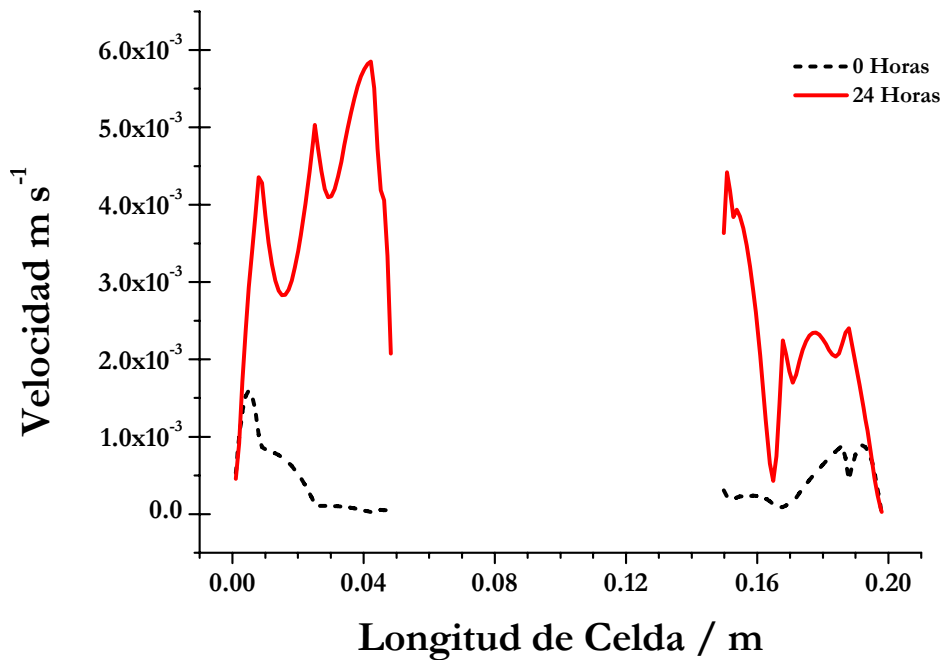
Ecuación	Subdominios	Valor	Descripción
Navier-Stokes	Compartimientos anódico y catódico	997 Kg m <sup>-3</sup>	Densidad
		8.41e-4 Pa.s	Viscosidad Dinámica
		0.02 m s <sup>-1</sup>	Velocidad de entrada
		6.5	pH

Las condiciones frontera establecidas para la ecuación son:

Ecuaciones	Subdominios	Condiciones Frontera	Descripción
Navier-Stokes	Compartimientos anódico y catódico	$\mathbf{u} = \mathbf{u}_0$ $p = p_0$ $\mathbf{n} \cdot \mathbf{u} = 0$ $\mathbf{u} = 0$	Entrada de flujo/Salida de flujo,  Velocidad Salida de flujo/Presión  Slip/Simetría  No slip

En la figura 59, se presenta el perfil de velocidades de los electrolitos 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 59. Perfil de velocidades para los electrolitos calculado a un tiempo de 0 y 24 horas calculado mediante simulación.**

Se aprecia la velocidad del electrolito en el compartimiento anódico aumenta hasta  $6e-3 \text{ m s}^{-1}$ , pero esta disminuye al acercarse al límite con el suelo, por otro lado en el compartimiento catódico la velocidad máxima es de  $0.5e-3$  al tiempo cero, 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 recirculación del electrolito cumple con la regulación del pH.

### 6.6.5 Resultados de la ecuación de medio conductor.

En el plano para el modo de aplicación de medios conductores, se asume una simetría donde el potencial eléctrico varía solamente en las direcciones  $x$  y  $y$ , y es constante en la dirección  $z$ . Esto



implica que el campo eléctrico,  $E$ , es tangencial al plano  $x$ - $y$ . Dada esta simetría, se resuelve la misma ecuación para el caso de 3 dimensiones.

Condiciones iniciales y los subdominios en los que se establecen para la ecuación de Medios Conductores son:

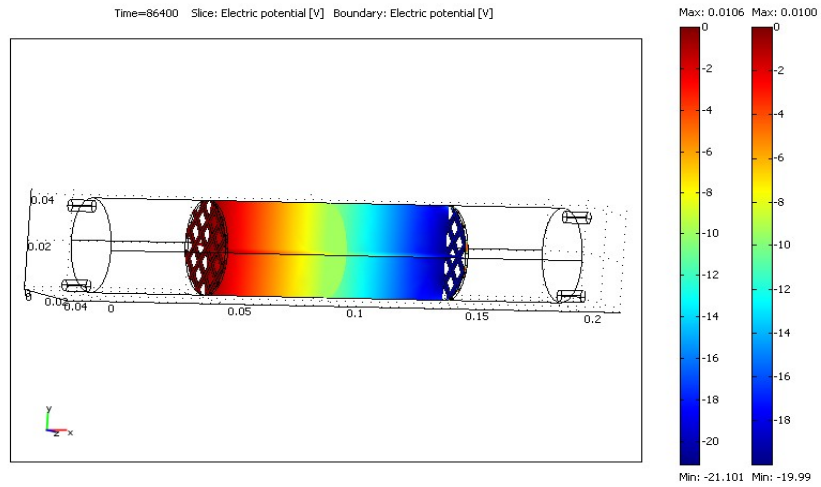
Ecuaciones	Subdominios	Valor	Descripción
<b>Medio Conductivo</b>	<b>Electrodos</b>	1.37e6 S/m	Conductividad Eléctrica
	<b>Compartimentos Anódico y Catódico</b>	8.9e-4 S/m	Conductividad Eléctrica
	<b>Arena</b>	3.98e-3 S/m	Conductividad Eléctrica

Las condiciones frontera:

Ecuaciones	Subdominios	Condiciones Frontera	Descripción
<b>Medio Conductivo</b>	<b>Electrodos</b>	$V = V_0$	Potencial Eléctrico
		$\mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = 0$	Aislamiento Eléctrico
		$V = 0$	Tierra

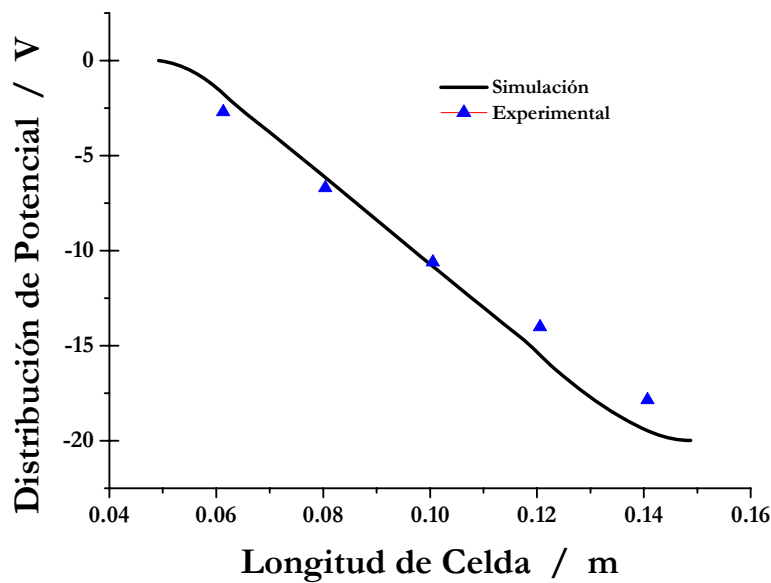
En la figura 60, se representa gráficamente mediante escala de colores la distribución del potencial a lo largo de la celda a un tiempo de 24 horas, obtenida mediante simulación.





**Figura 60. Representación grafica mediante escala de colores de la distribución del potencial eléctrico obtenido mediante simulación a 24 horas.**

En la figura 61, se representa la comparación de 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 61. Distribución de Potencial al tiempo de 24 horas, a lo largo de la celda electroquímica, en la región correspondiente a la arena.**

Para ambos casos en las figuras 60 y 61, se observa que la distribución del potencial a lo largo de la celda obtenida mediante la simulación es menor cercano al ánodo, y se vuelve más negativo 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 calculado mediante simulación con el medido experimentalmente.

### 6.6.6 Resultados de la ecuación de Nernst –Planck

Las Soluciones iónicas sometidas a campos eléctricos incluyen el transporte de migración, difusión y convección. La migración implica que los iones positivos migran de un potencial positivo a un potencial negativo a lo largo de la dirección del campo eléctrico y viceversa para los iones con carga negativa. El flujo de la especie iónicas *i* en la solución viene dada por el vector de flujo de masa (mol / (m<sup>2</sup>·s)).

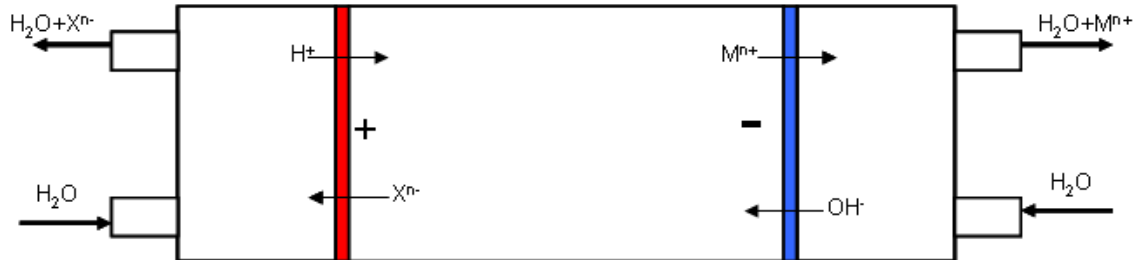
Además del transporte por convección y difusión, se considera el transporte de migración de especies iónicas. Se supone que las especies investigadas están presentes en concentraciones muy bajas en un electrolito. La aplicación se basa, en que la concentración moderada de electrolito es responsable de la transferencia de corriente eléctrica. Esto, a su vez, le da espacio al potencial eléctrico para el transporte iónico en el balance de masa de las especies investigadas.

Condiciones iniciales:

Iones	Condiciones Iniciales	Condiciones Frontera Ánodo	Condiciones Frontera Cátodo
	CI (t = 0)	CF. 1, (X = 0.05)	CF. 2, (X = 0.15)
<b>H<sup>+</sup></b>	$[H^+]^0 = 10^{-pH_0}$	$v^0[H^+]^0 + \frac{I}{nF} = N_{H^+}$	$[H^+][OH^-] = K_w$
<b>OH<sup>-</sup></b>	$[OH^-]^0 = \frac{K_w}{[H^+]^0}$	$[H^+][OH^-] = K_w$	$\frac{I}{nF} = -N_{OH^-}$



En la figura 62, se marcan de forma grafica la generación de iones y la dirección de movimiento establecidos para cada caso.

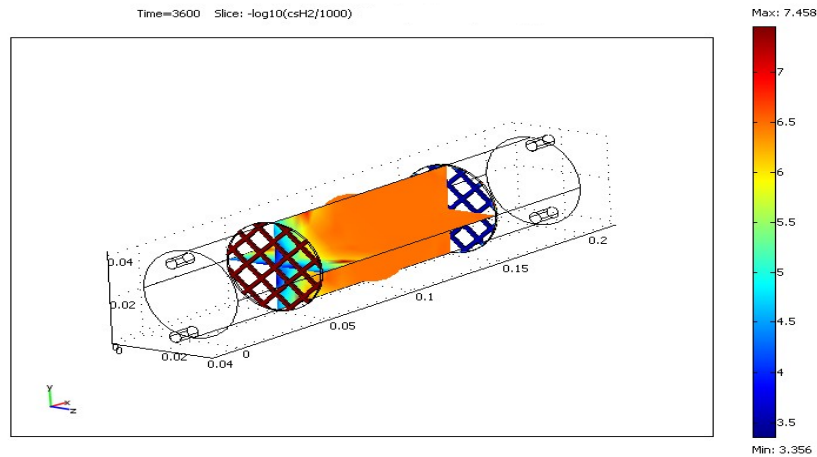


**Figura 62.** Condiciones establecidas en la generación de iones mediante la reacción de electrolisis del agua, y del movimiento de aniones y cationes debido a la presencia del electrodo.

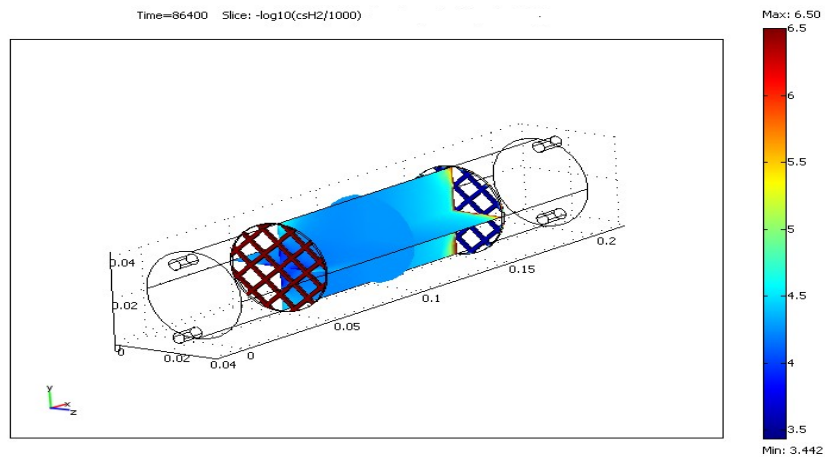
Las condiciones frontera:

Ecuaciones	Subdominios	Condiciones Frontera	Descripción
<b>Nernst-Planck</b>	<b>Compartimientos anódico y catódico y suelo (arena)</b>	$c_k = c_{k,0}$	Concentración
		$V = V_0$	Potencial
		$-\mathbf{n} \cdot (-D_k \nabla c_k - z_k u_k F c_k \nabla V + c_k \mathbf{u}) = N_k$	Flujo
		$-\mathbf{n} \cdot (-D_k \nabla c_k - z_k u_k F c_k \nabla V) = 0$	Flujo Convectivo
		$-\mathbf{n} \cdot (-D_k \nabla c_k - z_k u_k F c_k \nabla V + c_k \mathbf{u}) = 0$	Aislamiento/Simetría
			a

La figura 63, muestra de forma esquemática mediante escala de colores la distribución de los pH obtenidos (a) a 1 hora y (b) a 24 horas, calculados mediante la simulación, considerando una imposición de potencial de 20 V.



(a)



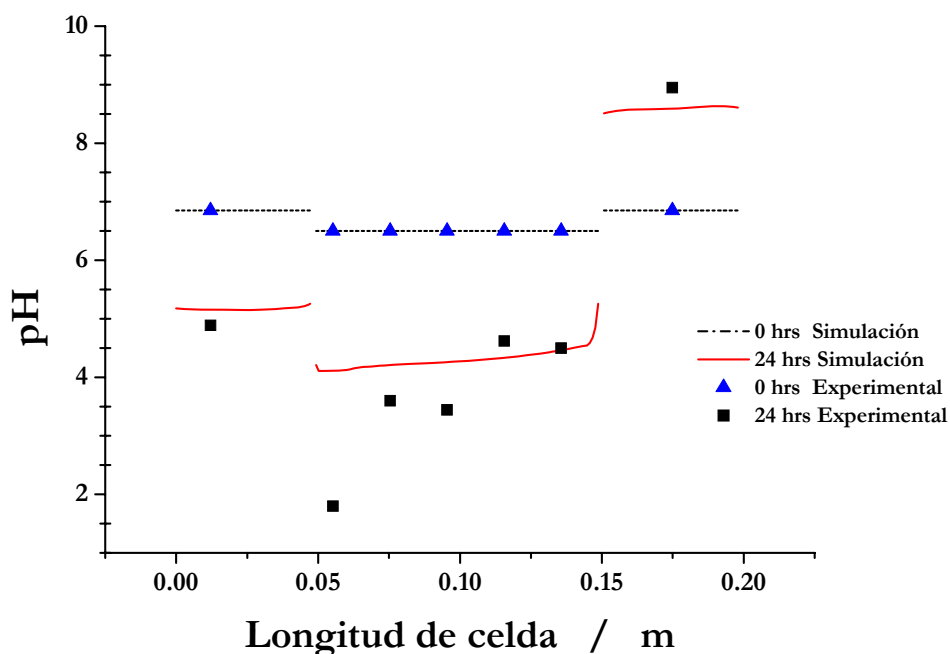
(b)

**Figura 63. Representación esquemática mediante escala de colores la distribución del pH obtenido, (a) 1 hora y (b) 24 horas, calculado mediante la simulación, considerando un potencial de 20 V.**

Se observa en la figura 63(a) que al inicio del tiempo de simulación, el pH en la celda es constante a 6.5, salvo en la zona cercana al ánodo, donde se aprecia pH ácidos, atribuidos a la semireacción de electrolisis del agua y a la generación del frente ácido. Mientras que a las 24 horas figura 63(b) se observa que en la totalidad de la celda, el pH ha cambiado y presenta un

carácter ácido, salvo en la región cercana al cátodo, donde debido a segunda semireacción de la electrolisis del agua, se aprecia un pH menos ácido. Cuyos resultados coinciden con los obtenidos experimentalmente.

La figura 64, muestra las predicciones del pH obtenidas a un tiempo de 0 y 24 horas obtenidas mediante la simulación (línea continua) y son comparadas con el pH medido experimentalmente (puntos).

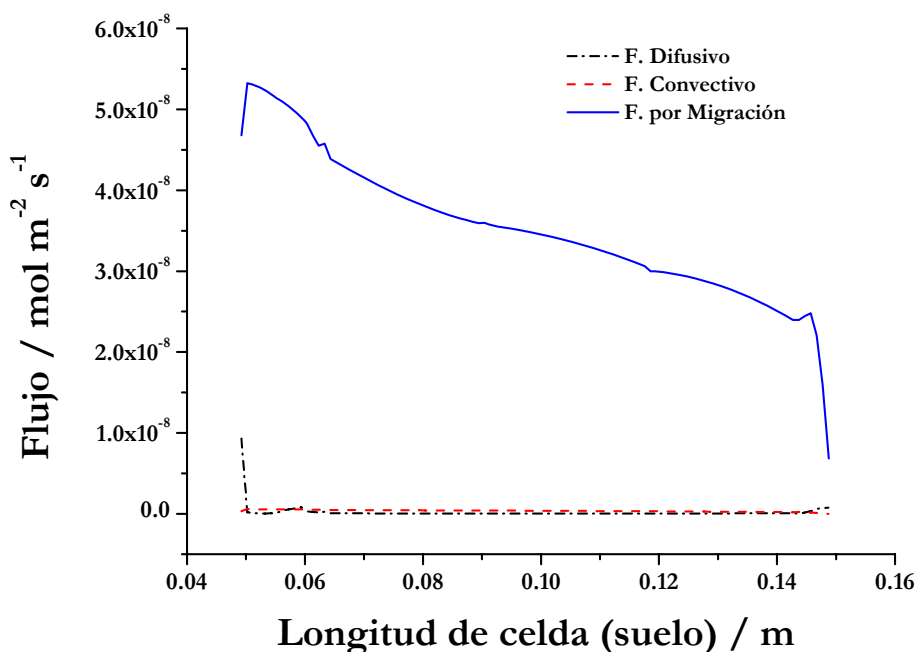


**Figura 64. Perfil de pH dentro del anolito, suelo y catolito de la celda de electrorremediación, los puntos representan los valores experimentales y la línea continua la simulación.**

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.

### 6.6.6.1 Flujos para la arena obtenidos mediante simulación.

La figura 65, muestra los flujos difusivo, por migración y convectivo para la especie  $H^+$  dentro del medio poroso (arena) los cuales contribuyen a el balance de masa dentro de la celda; considerando agua como electrolitos, con un potencial de celda de 20 V a un tiempo de 24 horas.



**Figura 65. Distribución de los flujos, difusivo, por migración y convectivo que se presentan en el medio poroso (arena), con una imposición de potencial de 20 V a un tiempo de 24 horas.**

En la figura 65 se observa que la contribución más fuerte para el flujo másico de la especie  $H^+$  es el proceso de migración, ya que este tiene la mayor contribución dentro del flujo másico, mientras que los flujos convectivo y difusivo, se consideran despreciables para el balance de masa del  $H^+$ . Los altos valores del flujo por migración 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 cual genera una alta concentración de  $H^+$  cerca al ánodo y una baja concentración cercana al cátodo. Por otra parte, la fluidez del agua depende de la presión a la que esté sometida, pero debido a las bajas presiones hidrodinámicas dentro de la celda, y a que no se

presenta efecto de temperatura debido a la imposición del potencial por lo que no se ve alterada la viscosidad y la densidad, por lo que se puede concluir que la migración iónica, es la que verdaderamente contribuye en el balance de masa de las especies presentes, y esta es debida a la imposición del potencial.

#### 6.6.6.2 Variación de la conductividad eléctrica.

Desde el punto de vista fisicoquímico, los conductores más importantes son los del tipo electrolíticos, estos se distinguen de los conductores electrónicos por el hecho de que el paso de una corriente eléctrica va acompañado por el transporte de materia. La conductividad es una magnitud que se obtienen al medir la facilidad con la que una corriente eléctrica pasa a través de una disolución, esto ocurre cuando la carga es arrastrada por el movimiento de aniones y cationes y esta movilidad, es lo que se relaciona con la conductividad eléctrica de las soluciones.

En la figura 66, se muestra la variación de la conductividad eléctrica calculada mediante simulación imponiendo un potencial de 20 V durante 24 horas, y comparada con la obtenida experimentalmente para la arena utilizando agua como humectante y como electrolitos, se determinó una vez que la muestra ha sido secada a temperatura ambiente, a una dilución 1:2.5 arena / agua.

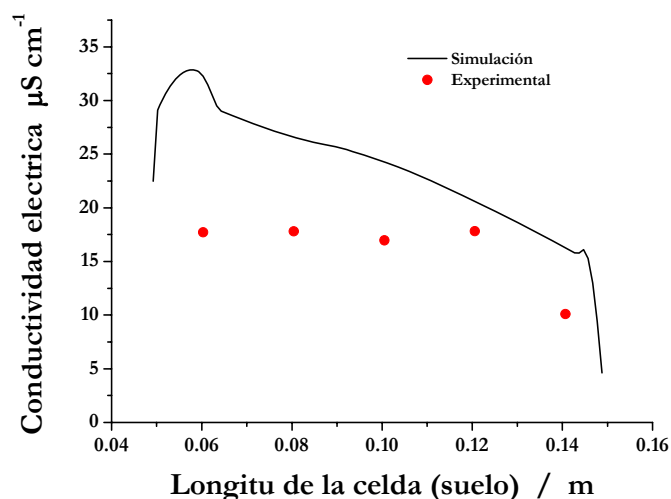


Figura 66. Conductividad eléctrica calculada mediante simulación a 24 horas comparada con la obtenida experimentalmente a una dilución 1.2.5 (arena/agua).



Se observó que la variación de la conductividad eléctrica, presenta la misma tendencia la calculada mediante simulación con la obtenida experimentalmente, aunque los valores no coinciden literalmente, este se puede deber a que el cálculo mediante simulación se da a las 24 horas, y la medición experimental se realizó hasta que el suelo se ha secado a temperatura ambiente, y se le ha dado tiempo para que esta se estabilice o sufra cambios debido a la evaporación del humectante del suelo.

De forma general se puede mencionar la importancia que tiene la naturaleza del suelo a tratar, ya que de esto se deriva la capacidad de remoción de los contaminantes presentes, así como la naturaleza de los mismos, otro de los factores es la conductividad del suelo ya que esta se incrementa con el tiempo debido a la presencia de los frentes ácidos y alcalinos generados por la reacción de electrolisis del agua, debido a que estos cambios de pH son los que promueven las reacciones de los contaminantes con otras sustancias presentes en el suelo, y que estos a su vez regulan la movilidad de los contaminantes en el proceso, de igual manera los resultados obtenidos mediante simulación permitieron tener un mejor entendimiento de los fenómenos de transporte involucrados en el proceso y de los factores que afectan a los mismos, de igual manera estos resultados pueden servir para fundamentar el futuro escalamiento del proceso cuando se involucren suelos arenosos.



---

# Conclusiones

Para el caso de suelos contaminados con residuos mineros de Zimapán, entre los que destacan cantidades variables de metales pesados, el problema es complejo, ya que algunos se encuentran presentes en concentraciones altas por lo que exhiben una gran toxicidad y biodisponibilidad de EPT's, así mismo la cantidad de variables que se ponen en juego cuando se trata de la electrorremediación de suelos reales resulta compleja, para un entendimiento claro del proceso, ya que todas contribuyen de alguna forma y/o se ven afectadas por la imposición de un campo eléctrico. Es este trabajo se aborda esta problemática realizando la simulación física y matemática de la movilidad de los EPT's en una celda de electrorremediación, estableciéndose las siguientes conclusiones:

- Las condiciones hidrodinámicas dentro de la celda no contribuyen al flujo electroosmótico, por lo que la disminución de la concentración inicial de las especies presentes solo es atribuible a la imposición del campo eléctrico que genera la migración de las especies hacia los electrodos.
- Los estudios de macroelectrólisis en un suelo ideal (arena) permitieron determinar las condiciones energéticas de corriente y potencial (valores) a imponer en la celda de electrorremediación sin alterar las propiedades fisicoquímicas del suelo. Además al tener presente una de las especies de mayor significado ambiental de los suelos de la región de Zimapán en un suelo modelo permitieron determinar la viabilidad del proceso de electrorremediación.
- Los estudios de las propiedades físicas indicaron que los suelos de Zimapán son de clase textural arenosos, y que las concentraciones de EPT's de los suelos provenientes de un muestreo cerrado del distrito minero de Zimapán sobre pasan las cantidades permisibles por las NOM para el uso de suelos (MCP17 [Pb] 1600.11, [Cd] 31, [As] 992; MCP31 [Pb] 807, [Cd] 32, [As] 382 mg kg<sup>-1</sup>)



- 
- Los estudios de macroelectrólisis de los suelos (arena y suelos reales) mostraron que la generación de los frentes ácidos son los responsables del movimiento de las especies hacia la región catódica; la distribución de potencial indica la factibilidad del proceso de electroremediación al no generar alta resistividad en los suelos; la conductividad eléctrica indica la migración de especies iónicas (aniones y cationes) hacia los electrolitos; y la variación de la concentración de los EPT's confirman la migración de estos hacia la región catódica, así como los precipitados blancos en los catolitos y en el cátodo.
  - Los resultados mostraron que bajo la imposición de un potencial de celda de 20 V, los suelos presentan una gran capacidad de amortiguamiento, por lo que las grandes variaciones de pH suscitadas durante el desarrollo de los experimentos, no alteran gravemente las propiedades fisicoquímicas del suelo, ya que el pH del suelo vuelve a ser prácticamente el inicial.
  - Los resultados indicaron que los medio más adecuados para llevar a cabo el proceso de electroremediación son utilizando agua como humectante y ácido acético como electrolitos y también cuando se utiliza agua como humectante y electrolitos, ya que en estos medios se tiene una mayor remoción de los EPT's.
  - Los porcentajes de remoción de los EPT's que se obtuvieron (10 al 12 % para Pb, 20 al 29 % para Cd, 20 % para As) son significativas si se considera que el tiempo de duración de los experimentos fue de 24 horas, comparado con los reportados en la literatura que se reportan de semanas o de varios meses.
  - Durante la simulación matemática, uno de los principales aspectos a considerar es el establecimiento de las condiciones iniciales (valores reales tomados de los aspectos reales a simular), así como de las condiciones frontera, donde se establecen los límites de los valores que las variables pueden tomar en las condiciones críticas del modelado.

- La simulación matemática proporciona elementos para el entendimiento de los fenómenos de transporte que intervienen en el proceso de electroremediación, además indican la viabilidad del mismo, en tiempos cortos, lo cual permite proponer soluciones a la problemática de la contaminación por EPT's ya que los resultados presentan las mismas tendencias que los obtenidos experimentalmente.



# Referencias

1. Acar YB, and Alshawabkeh AN, 1993, Principles of electrokinetic remediation, *Environmental Science and Technology*, 27(13), 2638–2647.
2. Acar YB, Gale JR, Putnam GA, Hamed J and Wong RL, 1990, Electrochemical processing of soils: theory of pH gradient development by diffusion migration and linear convection. *J Environ Sci Health*, 1990; A25 (6):687-714.
3. Alshawabkeh AN. and Acar, YB, 1992, Removal of Contaminants from Soils by Electrokinetics: A Theoretical Treatise, *Journal of Environmental Science and Health*, A27 (7):1835-1861.
4. Alshawabkeh AN, Acar YB, 1996, Electrokinetic remediation II: theoretical model. *J Geotechnical Eng.*; 122:186-196.
5. Alshawabkeh AN, Yeung AT, and Bricka MR, 1999, Practical aspects of in-situ electrokinetic extraction, *J of Environmental Engineering* 125, 1, 27-35.
6. Anderson MP, Woessner WW, 1992. *Applied Groundwater Modeling*. Academic Press, San Diego: 381 pp.
7. Armienta MA, Villaseñor G, y Romero FM, 2005, XXVI Convención Internacional de Minería, Veracruz, México.
8. Batu V, 2006, *Applied flow and solute transport modeling in aquifers: Fundamental principles and Analytical and numerical Methods*. Taylor & Francis Group, LLC.
9. Bear J, Verruyt A, 1987, *Modeling Groundwater Flow y Pollution*. Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holland: 414 pp.
10. Bégué P and Lorente S, 2006, Migration versus diffusion through porous media: time dependent scale analysis, *Journal of Porous Media*, 9(7), 637–650.
11. Blowes DW, Jambor JL, 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.
12. Cruz R, 2000, *Caracterización electroquímica del estado superficial de los sulfuros minerales de hierro*. Tesis Doctoral, UAM-I, México.



13. Domenico PA, Schwartz FW, 1998, Physical y Chemical Hydrogeology. John Wiley & Sons, New York [2nd Ed.]: 506 pp.
14. Dzenitis JM, 1997, Soil Chemistry Effects and Flow Prediction in Electroremediation of Soil, Environ. Sci. Technol., 31, 1191-1197.
15. Environmental Protection Agency (EPA), 2001, Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report. 10th Edition. Office of Solid Waste and Emergency Response. <http://www.epa.gov/TIO>.
16. Evangelous VP, 1995. Piryte oxidation and its control: Solution Chemistry surface chemistry, acide mine drainage. CRC press., 293.
17. Eweis JB, Ergas SJ, Chang DP and Schroeder ED, 1998, Bioremediation Principles. McGraw-Hill International Editions. 296 pp.
18. Femlab Modeling Guide, by COMSOL 3.2, 2004.
19. Franke OL, Reilly TE, and Bennett GD, 1987, Definition of boundary y initial conditions in the analysis of saturated ground-water flow systems—An introduction. Techniques of Water-Res. Invests of the U.S. Geol. Survey, Book 3, Ch. B5: 15 pp.
20. Frizon F, Lorente S, Ollivier JP and Thouvenot P, 2004, Modeling the decontamination by electromigration of a porous medium, Journal of Porous Media 7(3), 1–13.
21. Garfias AFJ y Barojas WL, 1995, Residuos Peligrosos en México, SMARNAP, INE.
22. Gilbert JM and Park CF, 1986, Geology of ores deposits. Freeman (USA), 985.
23. Gray NF, 1997, Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem: Environmental Geology, v. 30, p 62-71.
24. Hernandez–Luis F, Granados D, Lemus D, Arbelo CD, Naranjo D and Vázquez MV, 2006, Electrokinetic evaluation of the buffer capacity of soils, Portugaliae Electrochimica Acta, (24) 229-239.
25. Jiménez I, 2005, Evaluación de la dispersión y movilidad de elementos potencialmente tóxicos (arsénico, plomo y cadmio) en suelos de Zimapán, Hidalgo. Tesis de maestría UASLP, México.
26. Kaya A and Yukselen Y, 2005, Zeta potential of soils with surfactants and its relevance to electrokinetic remediation, Journal of Hazardous Materials B(120) 119-126.



27. Konikow LF, 1996, Numerical models of groundwater flow y transport. In: Manual on Mathematical Models in Isotope Hydrogeology, International Atomic Energy Agency Rept. IAEA-TECDOC-910, and Vienna, Austria: 59-112.
28. Konikow LF, Reilly TE, 1998, Groundwater Modeling In: The Handbook of Groundwater Engineering J.W. Delleur, ed.], CRC Press, Boca Raton 20:1-20, 40.
29. Konikow LF, Uso de modelos numéricos para simular el flujo y el transporte subterráneo, Isótopos Ambientales en el Ciclo Hidrológico, IGME. Temas: Guías y manuales. ISBN: 84-7840-465-1.
30. Lynch RJ, Muntoni A, Ruggeri R and Winfield KC, 2007, Preliminary test of an electrokinetic barrier to prevent heavy metal pollution of soils, *Electrochim Acta*, 55 3432-3440.
31. Mascia M, Palmas S, Polcado AM, Vacca A and Muntoni A, 2006, Experimental study and mathematical model on remediation of Cd spiked kaolinite by electrokinetics, *Electrochimica Acta*, 52, 10, 3360-3365.
32. Mattson ED, Bowman RS, and Lindgren ER 2002, Electrokinetic ion transport through unsaturated soil: 1. Theory, model development, and testing, *Journal of Contaminant Hydrology* (54) 99– 120.
33. Mattson ED, Bowman RS, and Lindgren ER, 2002, Electrokinetic ion transport through unsaturated soil: 2. Application to a heterogeneous field site, *Journal of Contaminant Hydrology* (54) 121– 140.
34. McGregor RG, Blowes DW, Jambor JL and Robertson WD, 1998, *J. of Contaminant Hydrogeology*, v. 33. p 247-271.
35. Mercer JW and Faust CR, 1981, *Ground-Water Modeling*. Natl. Water Well Assoc., Worthington, Ohio: 60 pp.
36. Mishchuk N, Kornilovich B, and Klishchenko R, 2007, pH regulation as a method of intensification of soil electroremediation, *Colloids and Surfaces a: Physicochem. Eng. Aspects*, 306, 171-179.
37. Moreno Grau, 2003, *Toxicología ambiental. Evaluación de riesgos para la salud humana*. Mc. Graw Hill.
38. Moreno TR, Yta M, Viladevall SM, 1999: 4º Taller Internacional sobre Protección del Medio Ambiente y los Geo-recursos, Moa, Cuba.



39. Murillo B, 2006, Diseño y construcción de un dispositivo para evaluar y caracterizar la electroremediación de suelos contaminados con hidrocarburos. Tesis de Maestría, UAMI.
40. NOM-052-ECOL-1993.
41. NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio.
42. Page MM and Page CL, 2002, Electroremediation of Contaminated Soils, J of Environmental Engineering 128, 3, 208-218.
43. Probst RF, Hicks RE, Science 1993, Removal of contaminants from soils by electric fields, Science, 260, 498–503.
44. PROY-NOM-138-SEMARNAT-2003.
45. Reddy KR, Saichek Maturi RE, and Ala P, 2002, Effects of soil moisture and heavy metal concentrations on electrokinetic remediation, Indian Geotechnical Journal. 32, 2, 258-288.
46. Reddy Krishna R., Geotech Geol Eng., 2008, DOI 10.1007/s10706-008-9235-y.
47. Reyes Jaramillo I, 1996, Fundamento teórico- prácticos de temas selectos de la ciencia de los suelos. Parte I. Publicaciones UAMI, ISBN: 970-620-898-4.
48. Ritcey GM, 1989, Tailings Management, Elsevier, Amsterdam.
49. Roussel C, Néel C, Bril H, 2000, The Science of the Total Environment, v. 263, p 209-219.
50. Rutigliano L, Fino D, Saracco G, Specchia V, and Spinelli P, 2008, Electrokinetic remediation of soils contaminated with heavy metals, J. Appl. Electrochem. 38 1035-1041.
51. Secretaria de Energía, Minas e Industria Paraestatal, 1994, México. <http://www.energia.gob.mx/>.
52. Sellers K, 1999, Fundamentals of hazardous waste site remediation. Lewis Publisher. 326 pp.
53. SEMARNAT, NOM-141-SEMARNAT-2003, Norma Oficial Mexicana que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción y postoperación de presas de jales.





54. SEMARNAT, NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Norma Oficial Mexicana que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Diario Oficial de la Federación, México.
55. Smith KS and HLO, 1999, The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A. Processes, Techniques, and health Issues, Soc. Econ. Geol. Review in Econ. Geol., 6A: 29.
56. Smith KS and Huyck HL, 1999, An over wide of the abundance, relative mobility, bioavailability and human toxicity of metals. In Plumlee, G.S and logsdon, J.J Eds. The Envirometal Geochemistry of Mineral Deposits. Part A. Reviews in Economic Geology, Vol 6A 29.
57. Tessier A, Campbell PGC, and Bisson M, 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate traces metals. Analytical Chemistry, 51(7), 844–850.
58. Teutli-Leon MM, Oropeza MT, Gonzalez I, and Soria A, 2005, Mathematical modeling of a galvanostatic soil electroremediation process, J. American Institute of Chemical Engineers 51, 6 1822-1833.
59. Urbano RG, 2009, Caracterización electroquímica de los jales históricos del distritito minero de Zimapán, Tesis Doctoral, UAEH.
60. US DOE. 1995. Electrokinetic remediation of heavy metals and radionuclides. In: Technology Catalogue. Second Edition. Office of Environmental Management / Office of Technology Development, DOE/EM-0235, pp. 201-203.
61. USAEC. 1997. *In-situ* electrokinetic remediation for metal contaminated soils. In: Innovative Technology Demonstration, Evaluation and Transfer Activities, FY 96 Annual Report, Report No. SFIM-AEC-ET-CR-97013, pp. 87-88.
62. US-EPA (1994), Technical Document. Acid mine drainage prediction. EPA 530-R-94-036, NTIS PB94-201829, United States Environmental Protection Agency.
63. US-EPA (1996). Recent development for *in situ* treatment of metal contaminated soil. Office of Solid Waste & Emergency Response. *Technology Innovative Office*. Washington, DC 259 pp.
64. US-EPA (1997). Engineering bulletin: technology alternatives for the remediation of soils contaminated with As, Cd, Cr, Hg, and Pb. EPA/540/S-97/500. Office of Emergency and Remedial Response/ Office of Research and Development. Washington, D.C. 20 pp.



65. US-EPA (2000). A resource for MGP site characterization and remediation. EPA/542-R-00-005, Washington, DC: USEPA.
66. USEPA, (2004), Method 9045D, Soil and Waste pH, Environmental Protection Agency, USA.
67. Van Deuren, Wang Z, Ledbetter J, 1997, Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide. 3<sup>rd</sup>Ed. Technology Innovation Office. EPA. <http://www.epa.gov/tio/remed.htm>.
68. Volke Sepúlveda T, Velasco JA, De la Rosa D, 2005, Suelos contaminados por metales y metaloides: Muestreo y alternativas para su remediación. SEMARNAT, INE, ISBN: 968-817-492-0, México.
69. Volke Sepúlveda T, y Velasco JA, 2002, Tecnologías de remediación para suelos contaminados, INE-SEMARNAT, ISBN: 968-817-557-9, México.
70. Wieczorek S, Weigand H, Schmid M and Marb C, 2005, Electro kinetic remediation of an electroplating site: design and scale-up for an in-situ application in the unsaturated zone, Engineering Geology, 77, 3-4, 203-215.
71. Younger PL, 2000, The longevity of mine water pollution: a basis for decision-making: The Science of the Total Environment, v. 194-195, p 457-466.



# Apéndice

Publicaciones realizadas mediante el presente trabajo de investigación.

- [1] Laura García Hernández, Marissa Vargas Ramírez, Víctor E. Reyes Cruz, Alejandro Cruz Ramírez, "Physical and mathematical study of the electroremediation process in a cylindrical cell", Material Science Forum, ISSN: 0255-5476.
- [2] Laura García Hernández, Marissa Vargas Ramírez, Víctor E. Reyes Cruz. "Simulación de la Variación de Conductividad y pH en un Proceso de Electrorremediación de Suelos Contaminados", III Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, ISBN 978-607-482-125-3.
- [3] García Hernández Laura, Vargas Ramírez Marissa, Reyes Cruz Víctor E. "Simulación Física del proceso de Electrorremediación de suelos utilizando agua y ácido acético como electrolitos", Tercer Encuentro del Cuerpo Académico de Materiales de la UAEH, ISBN: 978-607-482-105-5.
- [4] García Hernández Laura, Vargas Ramírez Marissa, Reyes Cruz Víctor E., "Electrorremediación de suelos contaminados con metales pesados usando diferentes electrolitos", 44<sup>o</sup> Congreso Mexicano de Química, Sociedad Química de México, ISBN: 1870-1809.
- [5] Laura García Hernández, Marissa Vargas Ramírez, Víctor Esteban Reyes Cruz. "Simulación matemática del proceso de electrorremediación de suelos contaminados con Pb y Cd del distrito minero de Zimapán", Primer Foro Estudiantil "Jóvenes en el desarrollo de la ciencia UAEH-2009", UAEH, ISBN: 970-779-035-7.
- [6] Laura García Hernández, Marissa Vargas Ramírez, Víctor E. Reyes Cruz. "Simulación de los fenómenos electrocinéticos en una celda de Electrorremediación", II Encuentro del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales y XII Seminario de Investigación del Programa de Doctorado en Ciencias de los Materiales. UAEH, ISBN: 978-607-182-054-6.
- [7] Laura García Hernández, Marissa Vargas Ramírez, Víctor E. Reyes Cruz. "Estudio electrocinético en una celda de electrorremediación", XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. 2nd Meeting of the Mexican Section of de Electrochemical Society, ISBN: 978-970-764-739-8.
- [8] Laura García, Marissa Vargas, Víctor Reyes, Alejandro Cruz. "Estudio de los fenómenos físicos en una celda de remediación", XVIII Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva, ISBN: 970-689-432-2.
- [9] García Hernández Laura, Reyes Cruz Víctor E., Veloz Rodríguez María Aurora, Vargas Ramírez Marissa, González Martínez Ignacio, "Estudio Preliminar de la electrorremediación de suelos contaminados de la Zona Minera de Zimapán en una Celda Cilíndrica", I Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales y X Seminario de Investigación del Programa de Doctorado en Ciencias de los Materiales, UAEH, ISBN: 970-769-133-6.
- [10] García Hernández Laura, Vargas Ramírez Marissa, Reyes Cruz Víctor E., Cruz R. Alejandro, "Simulación matemática de la ley de Darcy y flujo electrocinético de electrorremediación", XXII congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y la VII Semana de Geología, Minería Metalurgia y Materiales, ISBN: 978-970-991-02-2.
- [11] García H. L, Vargas R. M, Reyes C., Cruz R. A., "Simulación matemática de la Ley de Darcy en celda de Electrorremediación de Suelos", XVII Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva, ISBN: 970-689-342-3.
- [12] García Hernández Laura, Vargas Ramírez Marissa, Reyes Cruz Víctor, "Electro-remediación de Suelos Arenosos Contaminados por Residuos Mineros utilizando agua y acido acético como electrolitos", Superficies y Vacío, *en correcciones*.

