

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA**

**MODELACION MATEMATICA DE LA  
REMEDIACION ELECTROQUIMICA DE SUELOS**

TESIS QUE PRESENTA  
**María Maura Margarita Teutli León**

PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS**

FEBRERO 2003

**ASESORA**

**DRA. MERCEDES TERESITA OROPEZA GUZMAN**

**AREA DE ELECTROQUIMICA  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA  
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA  
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA, UNIDAD IZTAPALAPA  
Av. Michoacán y la Purísima, Col. Vicentina, Iztapalapa, Cd. De México, D. F.  
C. P. 09340**

Esta tesis se realizó bajo la **dirección** de la **DRA MERCEDES TERESITA OROPEZA GUZMAN**, en el área de **ELECTROQUIMICA**, del departamento de **QUIMICA**, de la división de **CIENCIA BASICAS E INGENIERIA**, de la **UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA, unidad IZTAPALAPA**.

Se agradece el apoyo económico otorgado por las siguientes Instituciones:

CONACYT: bajo el proyecto 32539-T denominado “Alternativa electroquímica en la restauración de sitios contaminados con residuos sólidos de origen minero”

SEP: Apoyo para impresión de tesis y titulación, a través del programa PROMEP.

BUAP: descarga parcial autorizada en la Facultad de Ingeniería.

La autora agradece a los Honorables miembros del Jurado:

**Dr. Ignacio González Martínez**

Area de Electroquímica, Dpto. de Química

División de Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM-Iztapalapa

**Dr. Alberto Soria López**

Area de Ingeniería Química, Dpto. de Ingeniería de Procesos e Hidráulica

División de Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM-Iztapalapa

**Dr. Mariano Gutiérrez Rojas**

Area de Microbiología, Dpto. de Biotecnología

División de Ciencias Biológicas y de la Salud, UAM-Iztapalapa

**Dr. Manuel Pérez Tello**

Posgrado en Metalurgia Extractiva

Universidad de Sonora

**Dr. Marcos G. Monroy Fernández**

Instituto de Metalurgia

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

El tiempo invertido en revisar la tesis, discutir el contenido así como sus valiosas observaciones, las cuales permitieron mejorar la calidad del escrito y llegar a la etapa final para defender la Tesis.

Por su contribución

GRACIAS

Regularmente se agradece a todos aquellos que directa o indirectamente contribuyeron física, moral, espiritual o intelectualmente para que uno llegara a la meta.

Si yo agradeciera a todas las personas que en un momento enriquecieron mi vida con su presencia, sus consejos, su experiencia o su sabiduría la lista sería interminable (más que la presente tesis), pero creo que nada sería como es hoy, si alguno de ustedes hubiera estado ausente. TODOS han sido y son IMPORTANTES, y han estado conmigo en el momento exacto en que los necesitaba.

*Soy vecino de este mundo por un rato  
y hoy coincide que también Tú estas aquí  
coincidencias tan extrañas de la vida*

*tantos siglos, tanto mundo tanto espacio  
y... COINCIDIR*

*Si navego con la mente más espacio  
o si quiero a mis ancestros retornar  
agobiado me detengo y me imagino*

*tantos siglos, tanto mundo tanto espacio  
y... COINCIDIR*

*Si en la noche me entretengo en las estrellas  
y capturo la que empieza a florecer  
la sostengo entre mis manos más al alba*

*tantos siglos, tanto mundo tanto espacio  
y... COINCIDIR*

*Si la vida se sostiene por instantes  
y un instante es el momento de existir  
si tu vida es otro instante no comprendo*

*tantos siglos, tanto mundo, tanto espacio  
y ... COINCIDIR*

Pablo Milanés (poeta cubano)

# CONTENIDO

	Página
Indice general	i
Indice de Figuras	iv
Indice de Tablas	vii
Nomenclatura	viii
Resumen	
Abstract	
	1
<b>Capítulo 1. Introducción General</b>	
<b>Capítulo 2. Antecedentes</b>	9
2.1 Suelo	9
2.1.1 Carga permanente	14
2.1.2 Carga temporal	14
2.2. Medio Acuoso	16
2.2.1 Incorporación externa de agua	16
2.2.2 Incorporación interna de agua	16
2.3 Contenido iónico	18
2.3.1 Carga superficial basal (fija)	18
2.3.2 Carga superficial lateral (variable)	19
2.3.3 Teoría de la doble capa electroquímica	20
2.3.4 Teoría de complejación superficial	24
2.4 Propiedades fisicoquímicas del sistema arcilla-medio acuoso	30
2.4.1 Plasticidad	30
2.4.2 Floculación/dispersión	31
2.4.3 Conductividad	32
2.4.4 Permeabilidad del sistema arcilla-medio acuoso	36
2.5 Perturbaciones mecánicas y eléctricas del sistema arcilla medio acuoso.	42
2.5.1 Fuerzas mecánicas	42
2.5.2 Fuerzas eléctricas	43
<b>Capítulo 3. Modelo matemático para el proceso de electroremediación de un suelo arcilloso contaminado por Cadmio</b>	46
3.1 Antecedentes de la electroremediación de suelos	47
3.1.1 Estudio experimental	47
3.1.2 Modelación matemática	49
3.2 Descripción del modelo	52
3.3 Hipótesis de trabajo	53
3.4 Conceptualización del sistema sólido-medio acuoso	55
3.5 Descripción de los sitios activos en la arcilla	58
3.6 Descripción de la especiación química de los	62

componentes	
3.6.1 Ecuaciones de equilibrio para los complejos solubles	64
3.6.2 Ecuación del producto de solubilidad del hidróxido de cadmio	65
3.6.3 Ecuaciones de equilibrio para los complejos superficiales	65
3.7 Conservación de masa de los componentes	69
3.8 Balances de masa en estado transitorio	72
3.9 Ecuaciones complementarias en la formulación del modelo	77
3.9.1 Ecuación de velocidad	77
3.9.2 Ecuación de carga hidrostática	78
3.9.3 Ecuación del gradiente de potencial eléctrico	79
3.9.4 Ecuación de electroneutralidad del volumen total	82
3.10 Condiciones iniciales y de frontera del modelo	83
3.11 Adimensionalización de ecuaciones	86
3.12 Implementación numérica del modelo	91
3.13 Algoritmo de solución	92
	94
<b>Capítulo 4. Discusión y comparación de predicciones obtenidas en las diferentes versiones del modelo propuesto</b>	
4.1 Predicciones del modelo precursor (I)	96
4.2 Predicciones del modelo modificado (II)	112
4.3 Predicciones del modelo final (III)	123
4.4 Comparación de predicciones generadas con los 3 modelos	135
	149
<b>Capítulo 5. Discusión de la sensibilidad del modelo final (III) para describir variaciones experimentales</b>	
5.1 Análisis de predicciones al modificar el coeficiente de permeabilidad hidráulica del suelo	150
5.2 Análisis de predicciones al modificar la distancia entre electrodos	158
5.3 Análisis de predicciones al modificar la corriente	167
5.4 Análisis de predicciones al aplicar una carga hidrostática en la frontera anódica	174
5.5 Especiación de los componentes en el dominio espacial	183
5.6 Recapitulación de los resultados del modelo matemático	193

<b>Conclusiones</b>	195
<b>Referencias</b>	203
<b>Anexo 1. Propiedades termodinámicas de una arcilla saturada con agua</b>	208
A1.1 Límites de Atterberg	208
A1.2 Modelo de Van Olphen para interacciones entre partículas	208
A1.3 Cálculo de la conductividad de una arcilla saturada a partir de las resistencias de cada fase	211
A1.4 Aproximación para estimar el coeficiente de reflexión (Lpr) en membranas	214
<b>Anexo 2. Factores de corrección por irregularidades de la fase sólida</b>	217
A2.1 Dispersión hidrodinámica en arcillas	217
A2.2 Conductividad hidráulica en arcillas	218
A2.3 Difusión iónica en arcillas saturadas	220
<b>Anexo 3. Implementación numérica del modelo</b>	222
A3.1 Método de diferencias finitas	224
A3.2 Método de colocación ortogonal en elemento finito	225
A3.2.1 Método de colocación	225
A3.2.2 Método de colocación ortogonal	226
A3.2.3 Método de colocación ortogonal en elemento finito	232
A3.3 Solución del sistema de ecuaciones algebraicas no-lineales	234
<b>Listado del programa de electroremediación</b>	236
<b>Reproducción del artículo:</b> <i>Mathematical modeling of electrochemical remediation for soils under galvanostatic conditions</i>	

## INDICE DE FIGURAS

Figura	Título	Página
1.1	Esquema simplificado de un proceso de electroremediación	3
2.1	Estructuras básicas de un mineral arcilloso (silico-aluminato)	12
2.2	Esquema representativo del kaolín	13
2.3	Modelos de la teoría de doble capa electroquímica	22
2.4	Modelo de complejación superficial	25
2.5	Interacciones arcilla-solución	27
2.6	Esquemas propuestos para los arreglos de partículas en sedimentos arcillosos	33
2.7	Esquema de la distribución de potencial eléctrico en una membrana arcillosa	38
3.1	Esquema de un elemento representativo de volumen	57
3.2	Diagrama de las especies de la hidrólisis de $\text{Cd}^{+2}$ en equilibrio con suelo-Cd o con $\text{CdCO}_3$	66
3.3	Complejos de cadmio con carbonato, nitrato, fosfato y sulfato en equilibrio con suelo-Cd y $\text{CdCO}_3$	67
3.4	Diagrama de flujo para el algoritmo de implementación del modelo matemático	93
4.1	Comparación de la predicción del perfil de pH con datos experimentales	101
4.2	Comparación de la predicción de cadmio residual total con datos experimentales	102
4.3	Predicciones del modelo I para el perfil de protones ( $\text{H}^+$ )	104
4.4	Predicciones del modelo I para el perfil de cadmio libre ( $\text{Cd}^{+2}$ )	106
4.5	Predicciones del modelo I para el perfil de sitios activos ( $\text{Sj}^-$ )	108
4.6	Predicciones del modelo I para el perfil de concentración de potencial eléctrico ( $\Psi$ )	109
4.7	Predicciones del modelo I para el perfil de velocidad ( $v$ )	111
4.8	Predicción de perfiles de protones ( $\text{H}^+$ ) obtenidos con el modelo II	115
4.9	Predicción de perfiles de cadmio libre ( $\text{Cd}^{+2}$ ) obtenidos con el modelo II	116
4.10	Predicción de perfiles de sitios activos ( $\text{Sj}^-$ ) obtenidos con el modelo II	117
4.11	Predicción de perfiles de potencial eléctrico ( $\Psi$ ) obtenidos con el modelo II	119
4.12	Predicciones de perfiles de velocidad ( $v$ ) obtenidos con el modelo II	121
4.13	Predicción de perfiles de oxhidrilos ( $\text{OH}^-$ ) obtenidas con el modelo II	122
4.14	Comparación de la predicción del perfil de pH con datos experimentales	124
4.15	Comparación de la predicción de cadmio residual total con	125

	datos experimentales	
4.16	Predicción de perfiles de protones ( $H^+$ ) obtenidos con el modelo III	127
4.17	Predicción de perfiles de cadmio libre ( $Cd^{+2}$ ) obtenidos con el modelo III	128
4.18	Predicción de perfiles de sitios activos ( $Sj^-$ ) obtenidos con el modelo III	129
4.19	Predicción de perfiles de potencial eléctrico ( $\Psi$ ) obtenidos con el modelo III	131
4.20	Predicción de perfiles de velocidad ( $v$ ) obtenidos con el modelo III	132
4.21	Predicciones de perfiles de oxhidrilos ( $OH^-$ ) obtenidos con el modelo III	134
4.22	Comparación de las predicciones de perfil de protones ( $H^+$ ) generadas con los diferentes modelos	136
4.23	Comparación de las predicciones de perfil de cadmio libre ( $Cd^{+2}$ ) generadas con los diferentes modelos	137
4.24	Comparación de las predicciones de perfil de sitios activos ( $Sj^-$ ) generadas con los diferentes modelos	139
4.25	Comparación de perfil de potencial eléctrico ( $\Psi$ ) generadas con los diferentes modelos	141
4.26	Comparación de las predicciones de perfil de velocidad ( $v$ ) generadas con los diferentes modelos	142
4.27	Comparación de las predicciones de perfil de oxhidrilos ( $OH^-$ ) generadas con los diferentes modelos	144
4.28	Comparación de las predicciones de perfil de nitrato ( $NO_3^-$ ) generadas con los modelos II y III	145
4.26	Comparación de las predicciones de perfil de presión ( $P$ ) generadas con los diferentes modelos	146
5.1	Comparación de perfiles de velocidad electroosmótica al modificar la permeabilidad hidráulica	151
5.2	Comparación de perfiles de potencial eléctrico ( $\Psi$ ) al modificar la permeabilidad hidráulica del suelo	152
5.3	Comparación de perfiles de protones ( $H^+$ ) al modificar la permeabilidad hidráulica del suelo	154
5.4	Comparación de perfiles de cadmio libre ( $Cd^{+2}$ ) al modificar la permeabilidad hidráulica del suelo	155
5.5	Comparación de perfiles de sitios activos ( $Sj^-$ ) al modificar la permeabilidad hidráulica del suelo	157
5.6	Comparación de perfiles de velocidad ( $v$ ) al modificar la distancia entre electrodos	159
5.7	Comparación de perfiles de potencial eléctrico ( $\Psi$ ) al modificar la distancia entre electrodos	161
5.8	Comparación de perfiles de protones ( $H^+$ ) al modificar la distancia entre electrodos	162
5.9	Comparación de perfiles de cadmio libre ( $Cd^{+2}$ ) al modificar	164

	la distancia entre electrodos	
5.10	Comparación de perfiles de sitios activos ( $S_j^-$ ) al modificar la distancia entre electrodos	165
5.11	Comparación de perfiles de velocidad ( $v$ ) al modificar la densidad de corriente	168
5.12	Comparación de perfiles de potencial eléctrico ( $\Psi$ ) al modificar la densidad de corriente	169
5.13	Comparación de perfiles de protones ( $H^+$ ) al modificar la densidad de corriente	171
5.14	Comparación de perfiles de cadmio libre ( $Cd^{+2}$ ) al modificar la densidad de corriente	172
5.15	Comparación de perfiles de sitios activos ( $S_j^-$ ) al modificar la densidad de corriente	173
5.16	Comparación de perfiles de velocidad ( $v$ ) al modificar la carga hidrostática	175
5.17	Comparación de perfiles de potencial eléctrico ( $\Psi$ ) al modificar la carga hidrostática	177
5.18	Comparación de perfiles de protones ( $H^+$ ) al modificar la carga hidrostática	178
5.19	Comparación de perfiles de cadmio soluble ( $Cd^{+2}$ ) al modificar la carga hidrostática	180
5.20	Comparación de perfiles de sitios activos ( $S_j^-$ ) al modificar la carga hidrostática	181
5.21	Diagrama de especiación de protones ( $H^+$ )	184
5.22	Diagrama de especiación de cadmio ( $Cd^{+2}$ )	186
5.23	Diagrama de especiación de oxhidrilos ( $OH^-$ )	187
5.24	Diagrama de especiación de nitrato ( $NO_3^-$ )	189
5.25	Diagrama de especiación de sitios activos ( $S_j^-$ )	190
A1.1	Estados de consistencia de un suelo arcilloso en la clasificación de Atterberg	209
A1.2	Correlación del efecto de pH con el esfuerzo cortante de Bingham	212

## INDICE DE TABLAS

Tabla	Nombre	Página
2.1	Intemperización química de los minerales formadores de rocas	10
3.1	Definición de la especiación química en el sistema	58
3.2	Escala de tiempos característicos	64
3.3	Constantes de equilibrio	69
3.4	Correlación de ecuación-variable-hipótesis	90
4.1	Condiciones experimentales para validar el modelo matemático de la electroremediación de suelos	97
4.2	Comparación de condiciones frontera aplicadas en el modelo precursor (I) y el modelo modificado (II)	113
4.3	Comparación de la asertividad de los modelos en predecir las 8 variables de la formulación	147
A.2.1	Rango de valores de conductividad hidráulica para diferentes suelos	219

# NOMENCLATURA

- $AEC_T$  = capacidad de intercambio aniónico total, equiv•g<sup>-1</sup>  
 $A_i$  = concentración del ión A en la posición i de la doble capa, equiv•cm<sup>-3</sup>  
 $A_{i0}$  = concentración del ión A en el seno de la solución, equiv•cm<sup>-3</sup>  
 $A$  = área transversal, cm<sup>2</sup>  
 $a_w^i$  = actividad química del agua en el depósito i, mol•cm<sup>-3</sup>  
 $a', a'', a'''$  = coeficientes estequiométricos donde intervienen complejos solubles  
 $b_i$  = coeficiente estequiométrico de sitios activos en complejos superficiales  
 $C_d$  = capacitancia de la capa difusa, F•cm<sup>-2</sup>  
 $C_D$  = capacitancia diferencial, F•cm<sup>-2</sup>  
 $C_s$  = capacitancia de Stern, F•cm<sup>-2</sup>  
 $C_T$  = capacitancia integral, F•cm<sup>-2</sup>  
 $C^\circ$  = concentración inicial de protones, mol•(cm<sup>-3</sup>)<sub>soln</sub>  
 $C_a$  = concentración media del anión fuera de la membrana, equiv•cm<sup>-3</sup>  
 $C_c$  = concentración media del catión fuera de la membrana, equiv•cm<sup>-3</sup>  
 $c_i$  = concentración del ión i libre, mol•cm<sup>-3</sup>  
 $C_i$  = concentración del componente i referido a la fase fluida, mol•(cm<sup>-3</sup>)<sub>soln</sub>  
 $C_{i,\#}$  = concentración adimensional del componente i en la fase fluida  
 $C_{i,ads\#}$  = concentración adimensional del componente adsorbido  
 $C_{i,ads}$  = concentración del componente i adsorbido, equiv•g<sup>-1</sup>  
 $c_s$  = concentración media de sal en los depósitos de la membrana, equiv•cm<sup>-3</sup>  
 $C_{s,i}$  = concentración del soluto en el depósito i, mol•cm<sup>-3</sup>  
 $C_{iTOTAL}$  = concentración del componente i referido al volumen total, mol•cm<sup>-3</sup>  
 $C_{am}$  = concentración del anión en la membrana, equiv•g<sup>-1</sup>  
 $C_{cm}$  = concentración del catión en la membrana, equiv•g<sup>-1</sup>  
 $c_{aw}$  = concentración del anión fuera de la membrana, equiv•cm<sup>-3</sup>  
 $c_m$  = concentración de sitios activos en la membrana, equiv•cm<sup>-3</sup>  
 $CEC_T$  = capacidad de intercambio catiónico total, equiv•g<sup>-1</sup>  
 $D_i$  = coeficiente de difusión del componente i, cm<sup>2</sup>•s<sup>-1</sup>  
 $D_{i,\#}$  = coeficiente de difusión adimensional para el componente i  
 $D_{av}$  = coeficiente de difusión promedio de los iones H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, Cd<sup>+2</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, cm<sup>2</sup>•s<sup>-1</sup>  
 $D_{eff}$  = coeficiente de difusión en medios porosos, cm<sup>2</sup>•s<sup>-1</sup>  
 $D_h$  = coeficiente de dispersión hidrodinámica, cm<sup>2</sup>•s<sup>-1</sup>  
 $D_m$  = coeficiente de dispersión mecánica, cm<sup>2</sup>•s<sup>-1</sup>  
 $e$  = unidad de carga eléctrica, 1.6x10<sup>-20</sup>, C  
 $e_v$  = proporción de espacio vacío entre partículas  
 $E$  = potencial del sistema, V  
 $E_f$  = potencial de flujo, V  
 $E_i$  = potencial en la interfase i, V  
 $E_s$  = potencial de sedimentación, V  
 $Ec_b$  = conductividad eléctrica global de un suelo saturado, S•cm<sup>-1</sup>  
 $Ec_s$  = conductividad eléctrica superficial del suelo, S•cm<sup>-1</sup>  
 $Ec_w$  = conductividad eléctrica de la solución saturante, S•cm<sup>-1</sup>  
  
 $F$  = constante de Faraday, 96480 C•equiv<sup>-1</sup>

$F_g$  = factor geométrico del suelo  
 $F_i$  = función evaluada en la posición  $i$ .  
 $F_m$  = relación de coeficientes de fricción catión- membrana: anión-agua  
 $F_w$  =relación de coeficientes de fricción catión- agua: anión-agua  
 $F_{wm}$  =relación de coeficientes de fricción ión-membrana : ión-agua  
 $f_{aw}$  = coeficiente de fricción anión-agua,  $\text{dina}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $f_{am}$  = coeficientes de fricción anión- membrana,  $\text{dina}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $f_{aw}^\circ$  = coeficientes de fricción anión-agua, fuera de la membrana,  $\text{dina}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $g$  = constante gravitacional,  $980.665 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-2}$   
 $[A_i^{+n}]_s$  = concentración del ión  $A_i$  soluble en la superficie del sólido,  $\text{equiv}\cdot(\text{g}^{-1})_{\text{sólido}}$   
 $I$  = densidad de corriente,  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$   
 $I_\#$  = densidad de corriente adimensional  
 $I_{ec}$  = capacidad de intercambio iónico,  $\text{equiv}\cdot\text{g}^{-1}$   
 $I_l$  = índice de liquidad, adimensional  
 $I_p$  = índice de plasticidad, adimensional  
 $J_s$  = flujo del soluto,  $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$   
 $J_v$  = flujo volumétrico,  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$   
 $k$  = conductividad térmica,  $\text{g}\cdot\text{cm}\cdot\text{s}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ .  
 $k_0$  = conductividad térmica a  $T = T_0$ ,  $\text{g}\cdot\text{cm}\cdot\text{s}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$   
 $k_e$  = conductividad electroosmótica,  $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$   
 $k_s$  = conductividad hidráulica,  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$   
 $k_{sm}$  = conductividad hidráulica de la membrana,  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$   
 $K_{Al}^\circ$  = constante de equilibrio en la condición de estado estándar  
 $K_{di}$  = constantes de reacción de los sitios activos en el sólido,  $i=1, 4$   
 $K_i$  = constante de equilibrio de complejos solubles,  $i= 1,12$   
 $K_h$  = coeficiente de permeabilidad hidráulica,  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$   
 $K_s$  = coeficiente de distribución de la sal dentro de los poros de la membrana  
 $K_{sci}$  = constantes de equilibrio de complejos superficiales,  $i=1, 6$   
 $K_{SO}$  = constante del producto de solubilidad del  $\text{Cd}(\text{OH})_2$   
 $L$  = longitud, cm  
 $L_t$  = longitud, total, cm  
 $L_s$  = longitud del suelo, cm  
 $L_w$  = longitud de agua, cm  
 $L_{pr}$  = coeficiente de reflexión, adimensional  
 $L_{ph}$  = coeficiente de permeabilidad hidráulica,  $\text{cm}^3\cdot\text{dina}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$   
 $L_{ps}$  = coeficiente de permeabilidad del soluto,  $\text{mol}\cdot\text{dina}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$   
 $N_i$  = flujo del componente  $i$ ,  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$   
 $N_{i\#}$  = flujo adimensional del componente  $i$   
 $n$  = número de electrones involucrados en la reacción de electrodo  
 $n_p$  = número de partículas  
 $P_m(x)$  = polinomio de colocación  
 $P$  = presión hidrostática,  $\text{cm}_{\text{agua}}$   
 $P_\#$  = presión adimensional  
 $\text{pH}$  =  $-\log [\text{H}^+]$   
 $\text{pOH}$  =  $-\log [\text{OH}^-]$   
 $\text{pCd}$  =  $-\log [\text{Cd}^{+2}]$   
 $\text{pSj}$  =  $-\log [\text{Sj}^-]$

$p_i$  = concentración del producto precipitado,  $\text{mol}\cdot(\text{cm}^{-3})_{\text{solución}}$   
 $PP_i$  = concentración del producto precipitado total,  $\text{mol}\cdot(\text{cm}^{-3})_{\text{solución}}$   
 $Q$  = flujo de agua,  $\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$   
 $r_p$  = radio de partícula, mm  
 $R$  = constante de los gases,  $0.08205 \text{ atm}\cdot\text{l} (\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}, 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$   
 $R_i$  = tasa de producción neta del componente  $i$ ,  $\text{mol}\cdot(\text{cm}^{-3})_{\text{TOTAL}}\cdot\text{s}^{-1}$   
 $R_i^{\text{ac}}$  = tasa de reacción en fase acuosa del componente  $i$ ,  $\text{mol}\cdot(\text{cm}^{-3})_{\text{soln}}\cdot\text{s}^{-1}$   
 $R_i^{\text{suelo}}$  = tasa de reacción en fase sólida del componente  $i$ ,  $\text{mol}\cdot(\text{cm}^{-3})_{\text{suelo}}\cdot\text{s}^{-1}$   
 $R_s$  = resistencia eléctrica del suelo, ohm  
 $R_t$  = resistencia eléctrica total de un suelo saturado, ohm  
 $R_w$  = resistencia eléctrica de la solución saturante, ohm  
 $Sc_i$  = concentración total del componente  $i$  en la fase sólida,  $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$   
 $S_j$  = sitios activos en la arcilla,  $\text{equiv}\cdot\text{g}^{-1}$   
 $SO$  = sitio activo en el suelo (aluminol, silanol)  
 $T$  = temperatura, K  
 $t^{\circ}_i$  = número de transporte del ión  $i$ , adimensional.  
 $t$  = tiempo, s  
 $t_{\#}$  = tiempo adimensional  
 $v$  = velocidad lineal,  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$   
 $v_{\#}$  = velocidad lineal adimensional  
 $v_{\text{ef}}$  = velocidad electroforética,  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$   
 $U$  = movilidad electroforética,  $\text{cm}^2\cdot\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .  
 $V$  = volumen,  $\text{cm}^3$   
 $V_s$  = volumen de suelo,  $\text{cm}^3$   
 $V_w$  = volumen de agua,  $\text{cm}^3$   
 $\bar{V}_w$  = volumen molar parcial de agua,  
 $w$  = contenido natural de agua,  $\text{cm}^3$   
 $w_l$  = límite líquido  
 $w_p$  = límite plástico  
 $w_s$  = límite de encogimiento  
 $W(x)$  = función peso.  
 $W^{\circ}$  = capacidad de intercambio de la arcilla a  $\text{pH}_0$ ,  $\text{equiv}\cdot\text{g}^{-1}$ .  
 $W_j$  = concentración total de sitios en la arcilla,  $\text{equiv}\cdot\text{g}^{-1}$   
 $x$  = distancia, cm  
 $x_{\#}$  = distancia adimensional  
 $x$  = espesor de membrana, cm  
 $x_i$  = concentración del complejo soluble,  $\text{mol}\cdot(\text{cm}^{-3})_{\text{solución}}$   
 $y_i$  = concentración de complejo superficial  $\text{mol}\cdot(\text{cm}^{-3})_{\text{suelo}}$   
 $z_i$  = carga del ión  $i$ ,  $\text{equiv}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $z_m$  = carga de los sitios activos en la membrana,  $\text{equiv}\cdot\text{g}^{-1}$

## Símbolos griegos

$\Delta$  = incremento

$\Gamma$  = conductividad eléctrica de la fase sólida,  $S \cdot cm^{-1}$

$\Gamma_{\#}$  = conductividad eléctrica adimensional de la fase sólida

$K$  = conductividad eléctrica de la fase fluida,  $S \cdot cm^{-1}$

$K_{\#}$  = conductividad eléctrica adimensional de la fase fluida

$\Pi$  = presión osmótica,  $dina \cdot cm^{-2}$

$\Theta$  = fracción de líquido en un suelo saturado,  $(cm^3)_{agua} \cdot (cm^{-3})_{totales}$

$\Psi_b$  = potencial en el seno de la solución, V

$\Psi_d$  = potencial en la capa difusa, V

$\Psi_i$  = potencial en la posición  $i$ , V

$\Psi_s$  = potencial debido a los iones específicamente adsorbidos, V

$\Psi_0$  = potencial en la interfase sólido-líquido, V

$\Psi_{\#}$  = potencial adimensional

$\alpha$  = número de iones en que se disocia el soluto

$\delta$  = función delta de Dirac

$\epsilon$  = constante de permitividad del medio,  $C^2 \cdot N^{-1} \cdot m^{-2}$ .

$\phi$  = potencial eléctrico de la especie química, V

$\kappa$  = constante de Boltzmann,  $1.38 \times 10^{-16} \text{ erg} \cdot K^{-1}$

$\gamma_i$  = coeficiente de actividad

$\eta$  = viscosidad de la fase fluida ( $g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$ )

$\lambda'$  = conductividad eléctrica del agua, S

$\mu_i$  = potencial químico del componente  $i$

$\mu_i^{\circ}$  = potencial químico estándar del componente  $i$

$\mu_w^i$  = potencial químico de la solución en el depósito  $i$

$\nu$  = número de iones en que se disocia el soluto

$\pi$  = constante = 3.1416

$\theta$  = porosidad

$\theta_m$  = porosidad de la membrana

$\rho$  = densidad del sólido,  $g \cdot cm^{-3}$

$\rho_f$  = densidad del fluido,  $g \cdot cm^{-3}$

$\sigma_i$  = carga eléctrica en la posición  $i$ , C

$\sigma_0$  = carga eléctrica superficial, C

$\sigma_d$  = carga eléctrica en la capa difusa, C

$\sigma_s$  = carga de iones específicamente adsorbidos, C

$\tau$  = tortuosidad

$\zeta$  = potencial zeta, V

## RESUMEN

En esta tesis se presenta el desarrollo de un modelo matemático para simular el proceso de electroremediación de suelos arcillosos contaminados por metales pesados. Este proceso es un tratamiento físico-químico por el cual se concentra el contaminante, con lo que se minimiza la cantidad de suelo a tratar. El modelo propuesto corresponde a un kaolín contaminado por cadmio y saturado con agua; al cual se le aplicará una corriente eléctrica para inducir gradientes de potencial eléctrico que ayuden a movilizar el contaminante.

La formulación del modelo para electroremediación considera: (a) establecer los balances de masa bajo el concepto de volumen total; (b) la inclusión de propiedades físicas, químicas y eléctricas de la fase sólida (inmóvil) y la fase acuosa (móvil); (c) la existencia de condiciones de equilibrio químico local; (d) la electroneutralidad como consecuencia de la interacción entre fases; (e) la existencia de una carga superficial, dependiente del pH, que modifica la velocidad electroosmótica; (f) el potencial eléctrico total como la suma de los potenciales eléctricos de cada fase; (g) la influencia del potencial eléctrico en los equilibrios químicos establecidos en la superficie de la arcilla.

Las variables del modelo se establecen considerando la existencia de especies iónicas sujetas a procesos de transporte. El modelo formulado permite predecir la respuesta para 5 componentes iónicos: protones ( $H^+$ ), oxhidrilos ( $OH^-$ ), cadmio iónico ( $Cd^{+2}$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ), y sitios activos de la arcilla ( $S_j$ ); además de 3 variables de transporte: diferencia de potencial eléctrico ( $\Psi$ ), velocidad electroosmótica ( $v$ ) y presión ( $P$ ). La implementación y depuración del modelo se realizó considerando: 1) la ausencia de aniones diferentes al oxhidrilo; 2) la incorporación del anión nitrato, así como la redefinición de condiciones frontera; y 3) la incorporación del potencial eléctrico en los equilibrios químicos establecidos en la superficie de la arcilla.

Las predicciones obtenidas se validan contra datos experimentales de pH y cadmio residual total, reportados en la literatura. Posteriormente, las predicciones de cada variable se analizan con referencia a las expectativas de un proceso de electroremediación. Este análisis permite detectar las incongruencias en las predicciones y la depuración del modelo.

En su versión final, el modelo desarrollado satisface expectativas de un proceso de electroremediación, tales como: el que ocurra una disminución de pH en la frontera catódica, el que el cadmio soluble sea transportado hacia el cátodo y se acumule en una sección previa a éste, el que la velocidad electroosmótica se establezca en dirección al cátodo, y el que disminuya el gradiente de potencial con el tiempo.

Asimismo, la robustez del programa permite simular la modificación de parámetros experimentales como: permeabilidad del suelo, separación entre electrodos, densidad de corriente impuesta, presencia de una carga hidrostática.

Una contribución adicional es la posibilidad de construir diagramas de especiación para sistemas de electroremediación, a partir de las predicciones obtenidas para cada uno de los componentes iónicos.

## ABSTRACT

This thesis presents a mathematical model for soil electroremediation of clayey soils. Electroremediation is a physico-chemical process which allows to reduce the amount of soil to be treated, for metal recovery. The proposed model corresponds to a cadmium spiked kaolinite, which is water saturated and undergoes remediation by constant current application.

The model formulation considered: (a) a total volume concept for mass balance definition; (b) chemical and electrical properties of both phases (solid and aqueous); (c) the existence of local equilibria conditions; (d) electroneutrality as consequence of phase interactions; (e) a pH dependent surface charge related to electroosmotic velocity; (f) a total electric potential defined by adding the electrical potential from each phase; and (g) surface reaction rates affected by the system electric potential.

Model formulation includes the following variables: ionic soluble species which undergo transport: protons ( $H^+$ ), hydroxide ( $OH^-$ ), cadmium ( $Cd^{+2}$ ), and nitrate ( $NO_3^-$ ); fixed active sites on the soil ( $S_j^-$ ); and transport variables such as: electric potential ( $\Psi$ ), electroosmotic velocity ( $v$ ) and hydrostatic pressure ( $P$ ). The mathematical model evolution comprises three stages: 1) one soluble anion: oxhidrile; 2) boundary conditions redefinition, plus an extra soluble anion (nitrate); 3) electric potential inclusion in chemical equilibria taking place at the soil surface.

Published experimental data for pH and total cadmium were used for model validation. Also, electroremediation expectations were used as a criteria basis for detecting anomalous responses and a later model debugging.

In its final version the proposed model satisfies electroremediation expectations such as: a pH drop at the cathode position; soluble cadmium transport from anode to cathode, also a cadmium accumulation taking place before cathode position; electroosmotic velocity established from anode to cathode; and, an electric potential gradient drop as time goes on.

Model strength allows for experimental parameters modification. In this thesis, the parameters discussed are: soil permeability, distance between electrodes, imposed current density, and an hydrostatic pressure gradient.

An additional contribution, derived from the model predictions, is the construction of electroremediation speciation diagrams.

# CAPITULO 1. Introducción General

El siglo XX fue el siglo del desarrollo tecnológico en la mayoría de las actividades productivas. Sin embargo, el crecimiento industrial generó una contaminación desproporcionada de suelos, agua y aire, ya fuera por la disposición de residuos de procesos o por el manejo inadecuado de productos. En el caso particular de suelos contaminados se encuentran sitios bien identificados como son las presas de jales mineros, los lugares contaminados por derrames de petróleo y los sitios usados para confinar lodos de plantas de tratamiento de aguas.

A la fecha, una de las mayores amenazas ambientales es la presencia de metales pesados en suelos y agua, estos metales producen altos niveles de toxicidad aún en concentraciones muy bajas. Lo anterior ha motivado que organismos regulatorios como la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) en Estados Unidos y la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) en México, promulguen criterios restrictivos para la presencia de metales pesados en el agua. Estos criterios están basados en los efectos tóxicos de la fracción disuelta biodisponible. En el caso de cobre (Cu), cadmio (Cd) y plomo (Pb) la concentración se ha limitado a menos de  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (1, 2).

Estudios realizados para eliminar los metales pesados de suelos y aguas subterráneas por medio de tratamientos físico-químicos (lixiviación, precipitación, entre otros) han mostrado buenos resultados cuando la concentración del metal es moderadamente alta ( $>100$  ppm). Sin embargo, el tratamiento de restauración se vuelve

demasiado caro cuando las concentraciones son diluidas ( $<10$  ppm) y el suelo presenta baja permeabilidad.

Una de las alternativas para eliminar metales pesados en bajas concentraciones es la utilización de una remediación electroquímica, también conocida como electrorremediación o electrorrestauración. En este proceso se aplica un voltaje o una corriente eléctrica a través de 2 electrodos insertados en el suelo. La energía suministrada genera gradientes de tipo eléctrico, hidráulico y químico. Al desplazarse a través del suelo, los gradientes provocan la desorción de especies metálicas, su incorporación en el fluido saturante y por lo tanto su transporte hacia los electrodos. Un esquema simplificado del proceso de electrorremediación se muestra en la Figura 1.1.

Los artículos publicados sobre electrorremediación coinciden en que uno de los inconvenientes de este proceso, es la duración del mismo: a nivel laboratorio se reportan tiempos de 1 a 8 semanas, mientras que a nivel de campo los reportes mencionan tiempos en meses. En ambos niveles la generación de una base de datos experimentales requeriría períodos muy largos. Debido a esta limitación es que algunos investigadores se han enfocado a tratar de simular el proceso.

En la formulación de los modelos publicados sobre electrorremediación, se han incluido algunas propiedades del suelo, y los modelos más complejos incluyen relaciones de equilibrio químico para las especies adsorbidas. En estos modelos, las predicciones se han validado con datos de experimentos particulares; sin embargo, en las publicaciones



no se ha profundizado, en incluir predicciones para el resto de las variables del modelo. En el caso de modelos donde no se realiza validación experimental, los resultados publicados se han limitado a mostrar las predicciones, pero no se ahonda en predicciones adicionales que permitan visualizar el impacto de las variables incluidas, y las ventajas de utilizar un modelo complejo como el propuesto.

Por otro lado, en la literatura hay reportes extensos sobre suelos arcillosos en los cuales se analizan sus propiedades fisico-químicas; también existen formulaciones para explicar las características de intercambio iónico con base en la carga superficial de las arcillas y a la composición química de la solución que las satura.

Asimismo, en los modelos de agua subterránea existen propuestas de modelos de especiación química muy complejos, los cuales han permitido simular el transporte de especies químicas en un sistema de dos fases. Estos modelos tienen una formulación basada en el concepto de volumen total y se han aplicado para sistemas de suelos saturados (sólido-líquido), así como suelos no-saturados (sólido-líquido-gas). Con esta aproximación se permite la inclusión de migración de especies entre fases.

Un análisis detallado de la información publicada muestra que el cadmio, el plomo y el zinc han sido los metales pesados que más se han estudiado. Considerando estos antecedentes se puede inferir la utilidad de emplear esta información para realizar un análisis más detallado del proceso de electroremediación tomando como referencia uno de dichos metales.

Con base en los párrafos anteriores, el objetivo general y los objetivos particulares de la tesis son los siguientes:

**Objetivo general:**

Desarrollar un modelo matemático para predecir el proceso de electroremediación de un suelo arcilloso contaminado por cadmio que considere: un sistema de dos fases (suelo-medio acuoso); las propiedades físicas y químicas de ambas fases; las relaciones de equilibrio químico que describan la interacción iónica, tanto en cada fase, como entre fases; la influencia del potencial eléctrico en las reacciones que ocurren en la interfase sólido-líquido; y la dependencia de la carga superficial del suelo respecto del contenido iónico en el medio acuoso. Por otra parte, se pretende validar experimentalmente el modelo desarrollado utilizando datos publicados en la literatura.

**Objetivos particulares:**

1. Proponer una descripción de la relación dinámica entre la fase acuosa (móvil) y la fase sólida (inmóvil), durante un proceso de electroremediación, bajo el concepto de volumen total.
2. Formalizar la electroneutralidad del volumen total como resultado de la interacción entre la fase acuosa y la fase sólida en un suelo.
3. Incluir relaciones de equilibrio químico que permitan calcular la especiación química de los iones presentes en la fase acuosa y la transferencia de especies entre fases.

4. Proponer reacciones de intercambio iónico en las cuales, la concentración superficial del ión soluble se calcule en términos de su concentración en solución y el potencial eléctrico en la interfase.
5. Formular el gradiente de potencial eléctrico como la suma de las contribuciones de potenciales generados en el suelo y en el medio acuoso. Considerando que el gradiente de potencial del medio acuoso depende tanto de la corriente impuesta como de la concentración iónica.
6. Formular las ecuaciones de conservación de masa de los iones presentes en el suelo saturado, tal que los términos de concentración incluyan la especiación química en ambas fases.
7. Analizar el impacto de modificar los gradientes hidráulicos en el suelo mediante la aplicación de una carga hidrostática en un extremo del sistema.
8. Analizar las predicciones del modelo desarrollado con diferentes condiciones de frontera en el sistema.

### ***Alcances y metas:***

1. El utilizar el concepto de volumen total, para simular el suelo sometido a una electroremediación, permitirá establecer una interdependencia entre fases; con lo cual se logra que los procesos globales sean resultado de lo que ocurre simultáneamente en el medio acuoso y en el suelo, más no en cada uno por separado.
2. Aplicar el concepto de electroneutralidad al volumen total, permitirá considerar que en cada fase existe una carga iónica no-compensada, la cual alcanza neutralidad sólo si ocurre la interacción de las fases presentes en el suelo saturado.

3. Incluir la especiación química de los componentes iónicos, permitirá considerar las posibles combinaciones de iones en la fase acuosa, así como establecer su participación en las reacciones que ocurren en la superficie del suelo.
4. Definir la concentración superficial de especies iónicas, en términos de la concentración en solución y el potencial en la interfase, permitirá establecer la conexión entre los compuestos adsorbidos y los solubles a través del potencial eléctrico presente en el suelo a electrorremediar.
5. Incluir la contribución eléctrica del suelo en el cálculo del gradiente de potencial, conducirá a una aproximación más realista del sistema bifásico que se modela.
6. Al considerar la especiación química en las ecuaciones de transporte, se establecerá el movimiento de especies dentro de la matriz sólida como resultado de la interacción de fases.
7. Incluir el término que modifica los gradientes hidráulicos, implicará el considerar la aceleración del fluido dentro de la matriz sólida, por contribuciones externas al proceso de electrorremediación.

El modelo propuesto en esta tesis, inicialmente contemplaba la mayoría de los conceptos descritos en los objetivos. Sin embargo, al analizar las predicciones se detectaron algunas incongruencias con las expectativas lógicas del proceso de electrorremediación; en consecuencia, el modelo inicial fue modificado en dos ocasiones. En la primera se incluyó un anión y se modificaron las condiciones frontera, en la segunda se incluyó la concentración superficial en términos de la concentración soluble y el potencial en la interfase. Las bases teóricas y suposiciones sobre las que se formuló el

modelo, se presentan en el capítulo 3; mientras que la discusión detallada de las predicciones obtenidas con cada una de las versiones se presenta en el capítulo 4.

Debido a que para describir el proceso de remediación electroquímica se requieren conceptos de diversas disciplinas; resulta necesario, el hacer una descripción detallada de las bases que sustentan el modelo, con el cual se simula el proceso de electrorremediación de suelo arcilloso contaminado por metales pesados. En el capítulo siguiente se describen los conceptos considerados para la formulación del modelo.

## **CAPITULO 2. Antecedentes**

La aplicación de un proceso de electroremediación en suelos, con el propósito de eliminar metales en bajas concentraciones, requiere de identificar como sistema de estudio una arcilla saturada con agua, en la cual se manifiestan fenómenos de naturaleza eléctrica que se verán modificados al imponer un campo eléctrico externo. Las arcillas son sistemas que exhiben una carga superficial dinámica respecto al contenido iónico de la solución saturante, por lo cual se describirá cada uno de los componentes que intervienen en un sistema real y se definirán las relaciones existentes entre ellos.

### **2.1 Suelo.**

Las formaciones rocosas de la tierra se desintegran y descomponen por un proceso de intemperización física o química. La intemperización física produce una desintegración de la roca ya sea por inducción de estrés, por erosión o abrasión. En contraposición, la intemperización química degrada algunos o todos los componentes minerales de una roca.

Se estima que el 98% del peso de las rocas presentes en la corteza terrestre están formadas por silicatos y óxidos generados a partir de la combinación de 8 elementos químicos. Estos elementos son:

Oxígeno (46.6%)	Silicio (27.7%)	Aluminio (8.1%)	Hierro (5%)
Calcio (3.6%)	Sodio (2.8%)	Potasio (2.6%)	Magnesio(2.1%)

En la Tabla 2.1 se describen los minerales que forman las rocas, su composición química, su susceptibilidad a la intemperización química y el principal producto de suelo que se obtiene (3).

<b>TABLA 2. 1. Intemperización química de los minerales formadores de rocas (más comunes)</b>			
<b>Mineral formador de rocas</b>	<b>Composición química</b>	<b>Susceptibilidad a la intemperización química</b>	<b>Principales productos de suelo</b>
Cuarzo	Dióxido de Silicio	Altamente resistente	Grava, arena, limo
Ortoclasa	Silico-aluminatos de potasio	Moderadamente susceptible	Partículas arcillosas de los grupos Kaolinita e Illita
Plagioclasa	Silico-aluminatos de Sodio y Calcio		Partículas arcillosas de los grupos Montmorillonita e Illita
Mica	Silico-aluminatos de Potasio, Magnesio y Fierro		
Hornblenda	Silicatos, principalmente de Magnesio y Fierro		
Augita		Altamente susceptible	
Olivita			

Las partículas más grandes (arena, grava y limo, entre otros) son resultado de una intemperización física, por lo tanto exhiben la misma composición mineralógica que la roca de la cual se generaron; estas partículas simplemente son granos de cuarzo, que permanecen inalterados durante la intemperización química y que sólo son modificados por abrasión. Por el contrario, las arcillas (kaolinita, illita y montmorillonita) son partículas formadas por intemperización química y exhiben diferente composición mineralógica respecto a la roca de la cual se generaron.

Se sabe que las arcillas son minerales formados por capas de silicatos y aluminatos. En la Figura 2.1 se representan ambas unidades y se puede observar que un silicato (Figura 2.1.a) es un tetraedro con un átomo central de silicio (Si) y cuatro átomos de oxígeno (O) en los vértices; mientras que un aluminato (Figura 2.1.b) es un octaedro que consta de un átomo central de aluminio (Al), dos átomos de oxígeno (O) y cuatro iones oxhidrilo ( $\text{OH}^-$ ) colocados en los vértices. Los silicatos generan una red hexagonal al compartir los átomos de oxígeno de la base del tetraedro y el espesor de esta capa es de 4.93 Å. Por otro lado, los aluminatos comparten los oxígenos de los bordes formando estructuras triangulares con un espesor de capa de 5.05 Å. La unión de la capa de silicatos con la capa de aluminatos se realiza compartiendo los oxígenos que corresponden al vértice superior de los tetraedros y uno de los vértices de los octaedros. El espesor total de la estructura se reduce debido a que los átomos se comparten entre capas.

En el grupo de las arcillas estructuradas, la proporción de silicato: aluminato toma valores de 1:1 y 2:1. En el caso de las arcillas 2:1 los prototipos son la illita y la montmorillonita, ambas tienen una estructura octaédrica en medio de dos estructuras tetraédricas, con espesores de capa de 10 y 9.6 Å respectivamente.

La arcilla prototipo de la combinación 1:1 es el kaolín. La fórmula química como compuesto neutro es:  $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ; considerando su estructura 1:1, entonces el espesor debiera ser de 9.98 Å, sin embargo el valor reportado es de 7.2 Å (4). En la Figura 2.2 se muestra la representación esquemática del kaolín (Figura 2.2.a) y la distribución de cargas dentro de su estructura (Figura 2.2.b).

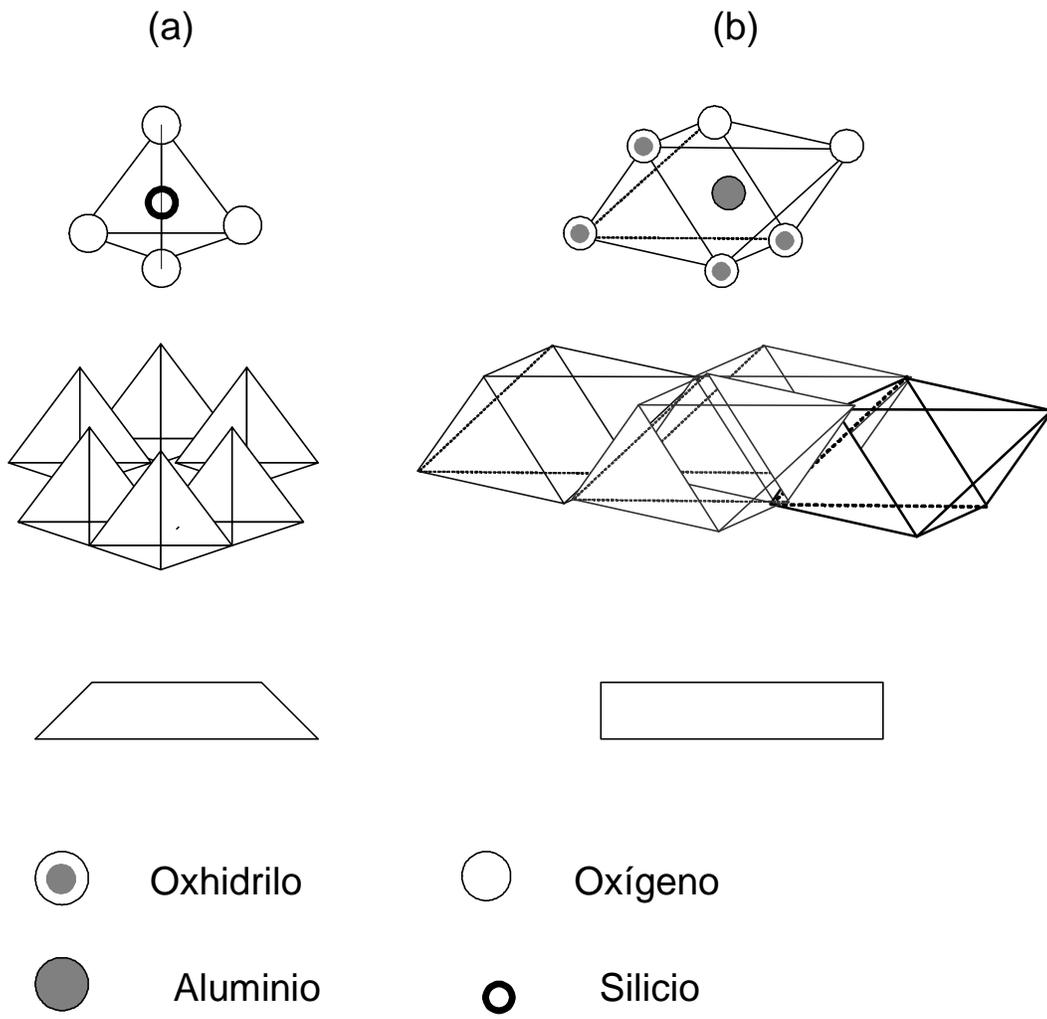


FIGURA 2.1.- ESTRUCTURAS BÁSICAS DE UN MINERAL ARCILLOSO (SILICO-ALUMINATO). (a) El silicato tiene una estructura tetraédrica, se agrupa en red hexagonal la cual es representada por un paralelogramo. (b) El aluminato corresponde a la estructura octahédrica, su agrupación es triangular y es representada por un rectángulo. La simbología de los átomos representados está incluida en la leyenda . Reproducido de Mitchel (4).

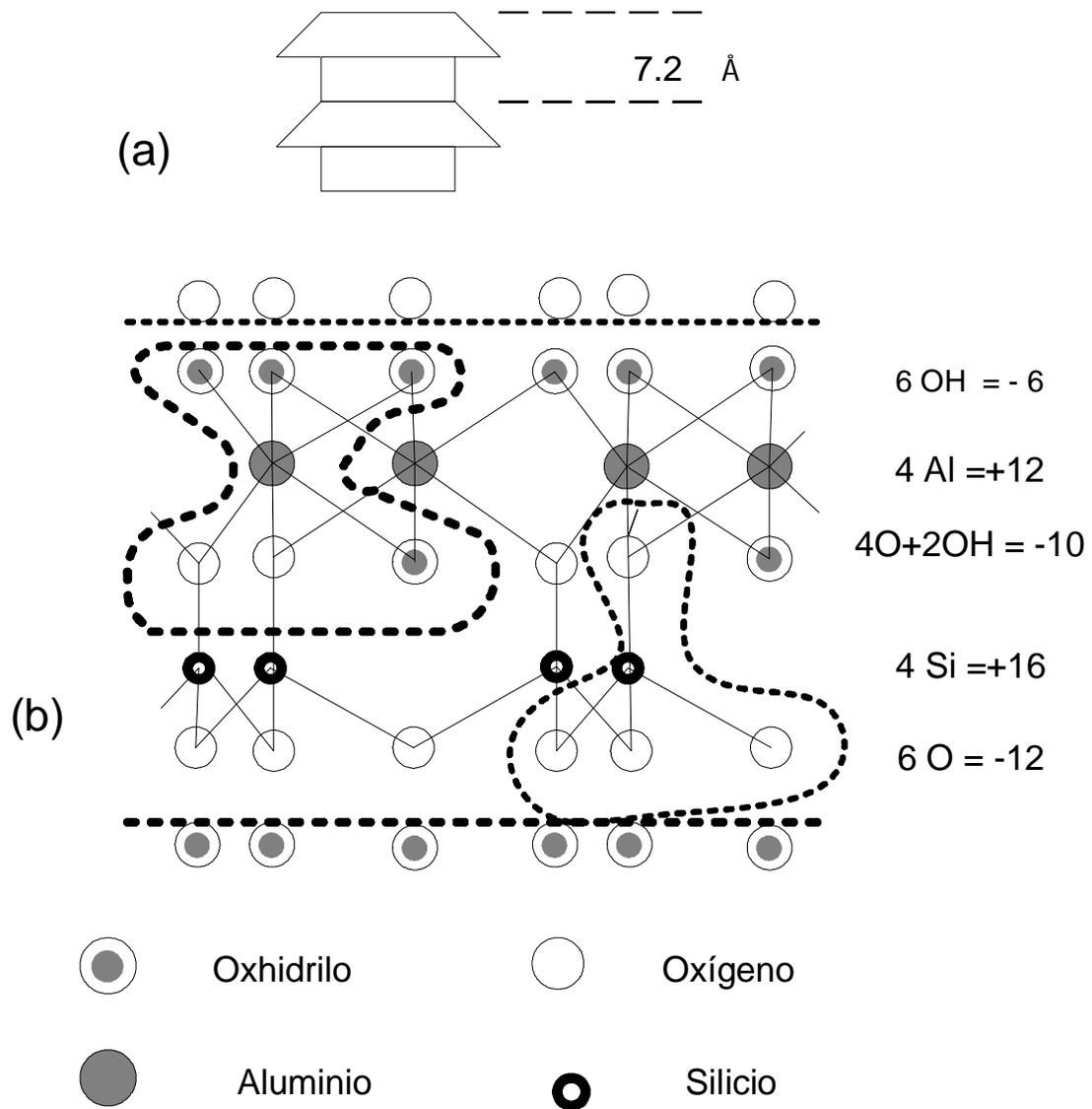


FIGURA 2.2. ESQUEMA REPRESENTATIVO DEL KAOLÍN. (a) Estructura de tipo 1:1 en la cual se combinan una capa de silicatos y una de aluminatos; (b) esquema de distribución de cargas en la estructura básica del kaolín de acuerdo a la fórmula molecular  $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ . Reproducido de Mitchel (4).

Las partículas de arcilla se forman apilando estructuras básicas (1:1 ó 2:1); cada estructura básica sería el equivalente a una lámina, la cual se mantiene unida a la anterior y posterior por fuerzas de atracción tipo Van der Waals. En el caso del kaolín las partículas alcanzan tamaños de 500-1000 Å de espesor, mientras que en la illita se tienen espesores de 200-300 Å, y en la montmorillonita 10-30 Å (4,5). Como consecuencia del tamaño tan pequeño de las partículas de arcilla, éstas presentan una superficie específica muy grande; por ejemplo, el kaolín alcanza hasta  $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , mientras que la montmorillonita alcanza los  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

La carga eléctrica de una arcilla puede ser permanente o temporal, la diferenciación se hace con base en la posición estructural donde se genera esa carga.

**2.1.1 Carga permanente.** Se origina por sustitución isomórfica, en ésta un metal de menor valencia reemplaza el átomo central de los silicatos o aluminatos. Este fenómeno es típico de las arcillas 2:1. Por ejemplo, en la illita algunos átomos de  $\text{Si}^{+4}$ , de las unidades tetraédricas, son reemplazados por  $\text{Al}^{+3}$ , mientras que en la montmorillonita, no sólo ocurren las sustituciones de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$ , sino que en las estructuras octahédricas llega a ocurrir el reemplazo de  $\text{Al}^{+3}$  por  $\text{Mg}^{+2}$  ó  $\text{Fe}^{+2}$ . Estas sustituciones generan una deficiencia de carga en la estructura, la cual atrae moléculas de agua y cationes que se ubican entre láminas estructurales (3).

**2.1.2 Carga temporal.** Se genera en las superficies externas. Para las partículas de arcillas 1:1 las superficies externas son de tres tipos: una superficie basal que consiste de los iones oxhidrilo en el lado expuesto de la capa octaédrica, la superficie basal opuesta consiste de

oxígenos expuestos en la superficie de la capa tetraédrica, y el tercer tipo de superficie es la frontera lateral de la estructura bicapa, en esta superficie existen “enlaces rotos”. Las partículas de arcillas 2:1 sólo presentan la superficie basal de oxígenos expuestos y la superficie lateral de los enlaces rotos (6).

Asumiendo la estructura del kaolín como un cristal, y tomando como referencia la Figura 2.2, se observa que un  $O^{2-}$  estaría saturado al enlazar dos iones  $Si^{+4}$  ó un ión  $Si^{+4}$  y dos iones  $Al^{+3}$ , mientras que el grupo  $OH^-$  estaría saturado al coordinar dos iones  $Al^{+3}$ . Así, al haber una ruptura brusca de la estructura en la frontera lateral de la partícula, los grupos expuestos pueden ser: (silicio, aluminio)-oxígeno  $[(Si, Al)-O]^{-1/2}$ , silicio-oxígeno  $[Si-O]^{-1}$ , aluminio-oxígeno  $[Al-O]^{-1/2}$  o aluminio-oxhidrilo  $[Al-OH]^{-1/2}$ . Estos grupos superficiales exhiben una deficiencia de carga, la cual debe compensarse mediante carga proveída externamente. El medio acuoso que satura el suelo puede proveer carga por medio de los iones solubles, los cuales interactúan con los sitios superficiales a través de una relación que se ha descrito en un esquema de intercambio iónico.

Es importante mencionar que las arcillas exhiben comportamiento coloidal debido a su tamaño ( $<1 \times 10^{-5}$  m), área superficial ( $>20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), y a la carga superficial (orden  $10^{-6} \text{ eq} \cdot \text{gr}^{-1}$ ). Esta última, es un punto clave en los fenómenos que se observan en suelos saturados con un medio acuoso, cuando son sometidos a un campo eléctrico.

## **2.2. Medio Acuoso**

El agua juega un papel fundamental en las características físicas de las arcillas, debido a que la cantidad de agua presente en una arcilla determina su dureza. La incorporación de agua en una arcilla puede ocurrir por dos procesos diferentes:

**2.2.1 Incorporación externa de agua.** La incorporación de agua ocurre en la superficie de la partícula, con lo cual las fuerzas entre partículas tienden a debilitarse y el sólido se vuelve menos rígido. Los oxígenos y oxhidrilos expuestos de las superficies basales generan enlaces de puentes de hidrógeno con los hidrógenos del agua, la orientación de las moléculas de agua generará una nueva superficie negativa sobre la cual se puede construir otra capa de moléculas de agua. Esta construcción de capas moleculares alcanza un valor máximo, a partir del cual las moléculas de agua ya no se acumulan sino que solamente se reemplazan.

**2.2.2 Incorporación interna de agua.** Considerando que la partícula está formada por laminas que se mantienen próximas mediante fuerzas atractivas; entonces, la incorporación interna de agua provoca que la distancia entre ellas se incremente sucesivamente, con lo cual se modifican las fuerzas atractivas presentes entre láminas. Este proceso puede describirse como una secuencia de tres etapas:

*2.2.2.1. Etapa de Dilatación por Hidratación.* Incorporación de capas moleculares de agua entre las láminas de la arcilla con lo cual la distancia entre láminas varía entre 0.4 y 20 Å de espesor. En esta etapa se llega a alcanzar un estado de mínima energía, en el cual las fuerzas de atracción entre láminas son suficientes para mantenerlas próximas entre sí, pero la mínima perturbación conduce a la siguiente etapa.

2.2.2.2. Etapa de Transición. Etapa en la cual la incorporación de una capa adicional de agua logra anular las fuerzas de atracción entre láminas, provocando su separación.

2.2.2.3. Etapa de Dilatación Osmótica. Etapa en la cual la separación entre láminas es tan grande que ya no hay atracción entre ellas, sino que cada lámina interactúa con el medio en el que está dispersa.

Cuando la solución saturante incluye cationes monovalentes con radios iónicos relativamente pequeños ( $\text{Li}^+ = 0.68 \text{ \AA}$ ,  $\text{Na}^+ = 0.98 \text{ \AA}$ ,  $\text{K}^+ = 1.33 \text{ \AA}$ ), el proceso de hidratación de una arcilla procede espontáneamente de la dilatación a la etapa de transición; en ésta, la distancia entre láminas se incrementa estacionariamente llegando a alcanzar separaciones mayores a  $100 \text{ \AA}$ . Sin embargo, en el caso de cationes di o trivalentes la arcilla permanece en la etapa de dilatación durante períodos más largos (7).

En el proceso de eliminación de agua de las arcillas, las láminas tienden a acercarse conforme la arcilla se deshidrata, este acercamiento se relaciona con una solidificación gradual. Por ejemplo, un lodo al desecarse pasa a un estado plástico y si se continua eliminando agua se llegará a un sólido rígido fácilmente fracturable. Este comportamiento plástico no es observable en suelos como gravas y arenas, los cuales sólo son susceptibles de ser intemperizados físicamente, manteniendo su estructura rígida; en este tipo de suelos se observa que las partículas se humectan pero no interaccionan con el agua presente en su estructura.

Hasta este punto se ha presentado la relación entre dos de los elementos básicos de un sistema de electroremediación: el suelo arcilloso y el agua. Sin embargo, es importante establecer la forma en que un contaminante metálico se puede incorporar a este sistema.

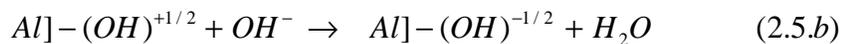
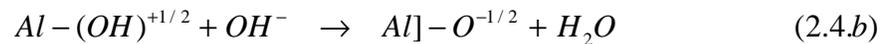
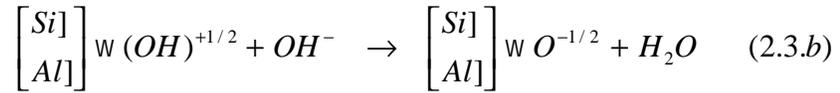
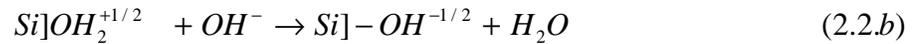
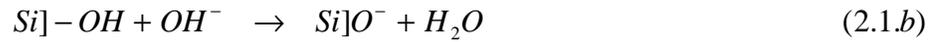
## **2.3 Contenido iónico**

El contenido iónico de la solución saturante incluye protones ( $H^+$ ), oxhidrilos ( $OH^-$ ) así como aniones y cationes (posibles fuentes de contaminación metálica). Estos iones, en forma libre o complejados, pueden encontrarse en la solución o en el suelo, así como migrar de una fase a otra. Esta migración iónica provoca variaciones de la carga superficial con lo cual se genera una respuesta dinámica en la arcilla. La carga exhibida por una arcilla saturada puede ser de dos tipos: fija y negativa en las superficies basales ó variable y pH-dependiente en las superficies laterales.

**2.3.1 Carga superficial basal (fija).** Dada la carga negativa fija de las arcillas, la adsorción de cationes en las superficies basales puede servir como enlace para mantener juntas las partículas minerales o para limitar la distancia a que dichas partículas pueden ser separadas. Este tipo de respuesta se asocia con un balance de fuerzas electrostáticas, en el cual una de las fuerzas involucradas hace que los cationes sean atraídos hacia la superficie de la arcilla, mientras que otra fuerza lo lleva a estar completamente solvatado y difundir hacia el seno de la solución. Como consecuencia de estas interacciones existe un equilibrio dinámico en el que la concentración de cationes disminuye exponencialmente respecto a la superficie de la arcilla. Asimismo, los iones multivalentes tienen mayor tendencia a mantener unidas las láminas de partículas arcillosas en comparación con los iones monovalentes.

**2.3.2 Carga superficial lateral (variable).** En las superficies laterales los iones de la solución interaccionan con la carga temporal o de “enlaces rotos” en la arcilla. La sola presencia de agua a un cierto valor de acidez o alcalinidad definirá la reactividad de los grupos expuestos. Los grupos donde se involucra el Silicio ( $Si^{+4}$ ) se conocen como “silanol”, mientras que los grupos donde participa el Aluminio ( $Al^{+3}$ ) se han designado como “aluminol”. Las valencias se indican como fraccionarias debido a que los grupos expuestos sólo están parcialmente enlazados con el resto de la estructura. Bajo esta referencia, a continuación se presentan las reacciones que pueden ocurrir en (8):

- 1) *Medio ácido.* Participando los grupos superficiales y los protones ( $H^+$ ).
- 2) *Medio básico.* Participando los grupos superficiales y los oxhidrilos ( $OH^-$ ).



Con base en las reacciones 2.1-2.5 se afirma que la carga superficial de una arcilla es pH dependiente. La arcilla exhibirá carga superficial positiva cuando el pH sea ácido, lo cual permitirá retener aniones (Capacidad de Intercambio Aniónico); y carga superficial negativa cuando el pH sea alcalino por lo cual retendrá cationes (Capacidad de Intercambio Catiónico). Estas variaciones de signo en la carga superficial implican que existe un pH al cual las cargas positivas igualan a las negativas, este punto se conoce como “punto isoeléctrico” o punto de carga cero (9). La determinación de este punto es altamente dependiente de la metodología aplicada, por ejemplo: para kaolín los valores determinados del punto isoeléctrico corresponden a un valor de pH desde 5.8 hasta 9, la discrepancia entre estas observaciones se ha atribuido a la técnica empleada en su determinación (10,11).

La carga superficial total (superficie basal + superficie lateral) se compensa con los iones adsorbidos, pero estos iones a su vez llegan a establecer reacciones de intercambio y complejos de coordinación con los iones en solución. Los intentos para describir el proceso de adsorción/desorción de iones sobre las superficies minerales se basan en modelos fisicoquímicos específicos como son: la teoría de doble capa electroquímica para electrosorción y la teoría de complejación superficial para quimisorción.

**2.3.3 Teoría de doble capa electroquímica.** En esta teoría una de las capas es idealizada como una superficie sólida que tiene carga fija, mientras que otra capa está distribuida en el líquido que entra en contacto con el sólido, en esta capa existe un exceso de iones con carga opuesta (contra-iones) a la del sólido, así como una deficiencia de iones que poseen la misma carga que el sólido (co-iones). La atracción de los contra-iones implica la repulsión

de los co-iones. Los modelos propuestos para describir la doble capa electroquímica se esquematizan en la Figura 2.3, y se describen brevemente a continuación (12):

2.3.3.1. Modelo de Helmholtz. Es el modelo más simple, considera que en la superficie del sólido hay una capa de contra-iones adsorbidos que interactúan directamente con la solución (Figura 2.3.a).

2.3.3.2. Modelo de Gouy-Chapman. Este modelo considera que los contra-iones no están específicamente adsorbidos, sino que se forma una capa difusa entre la superficie y el seno de la solución; en esa capa difusiva coexisten contra-iones y co-iones (Figura 2.3.b).

2.3.3.3. Modelo de Stern. En este modelo se incluye una capa de iones específicamente adsorbidos seguida de una capa difusa tipo Gouy-Chapman, la cual interactúa con el seno de la solución (Figura 2.3.c).

Cada una de las capas tiene asociado una carga  $\sigma_i$  superficial (C) que corresponde a las interacciones iónicas; así como un potencial eléctrico  $\Psi_i$  (V) el cual representa el trabajo isotérmico reversible para traer una carga elemental desde el seno de la solución (infinito) a una distancia  $x$  de la superficie. Asimismo, se define un parámetro adicional: el potencial zeta  $\zeta$  (V) el cual corresponde a la parte móvil de la doble capa, que a su vez es responsable de los fenómenos electrocinéticos y frecuentemente se asocia con la caída de potencial a través de la capa difusa (12), el potencial zeta está dado por:

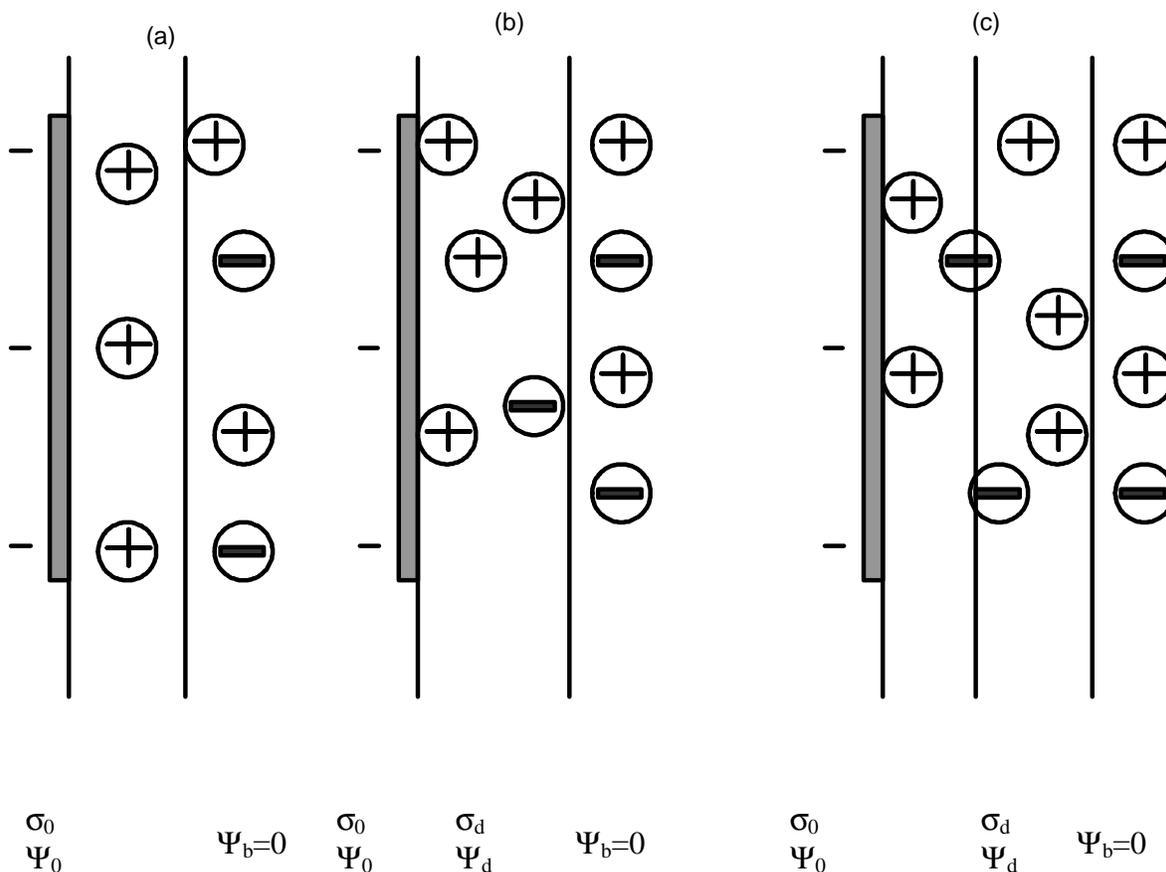


FIGURA 2.3.- MODELOS DE LA TEORÍA DE DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA. Los modelos representados son: a) Modelo de Helmholtz, b) Modelo de Gouy –Chapman y c) Modelo de Stern. La superficie del sólido se considera con carga fija negativa ( $\sigma_0$ ), la capa difusiva tiene una carga asociada ( $\sigma_d$ ) y la capa de iones específicamente adsorbidos tiene una carga ( $\sigma_s$ ). Asimismo cada una de las capas (i) tiene un potencial asociado ( $\Psi_i$ ), el cual en el seno de la solución tiene asignado un valor de cero y un valor diferente de cero en cada una de las capas. Reproducido de Stumm y Morgan (12).

$$\zeta = \frac{4 \pi \sigma_0 x}{\epsilon} \quad (2.6)$$

siendo:  $\sigma_0$  = densidad de carga superficial (C),  $\epsilon$  = permitividad del medio que rodea las partículas ( $C^2 \cdot N^{-1} \cdot m^{-2}$ ),  $x$  = distancia (cm).

Relacionando la carga y el potencial de la interfase se llega a la capacitancia de la doble capa:

$$\sigma_0 = C_T \Psi_0 \quad (2.7)$$

la cual se expresa en forma diferencial como:

$$d \sigma_0 = C_D \Psi_0 \quad (2.8)$$

siendo:  $C_T$  = capacitancia integral ( $F \cdot cm^2$ ),  $C_D$  = capacitancia diferencial ( $F \cdot cm^2$ ). Las capacitancias para la capa de Stern y la capa difusa corresponden a:

$$C_s = \frac{d\sigma_0}{d(\Psi_0 - \Psi_d)} \quad (2.9)$$

$$C_d = \frac{d\sigma_d}{d\Psi_d} \quad (2.10)$$

La concentración de iones A en una posición  $i$  [ $A_i$ ] dentro de la doble capa eléctrica está relacionada con la concentración en el seno de la solución [ $A_{i0}$ ] a través de la distribución de Boltzmann (13):

$$[A_i] = [A_{i0}] \exp\left(-\frac{z e (\Psi_0 - \Psi_b)}{\kappa T}\right) \quad (2.11)$$

en donde:  $z$ = carga del ión,  $e$ = unidad de carga eléctrica ( $1.6 \times 10^{-19}$  C),  $\kappa$ = constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-16}$  erg•K<sup>-1</sup>),  $T$ = temperatura (K), el término entre paréntesis representa la diferencia de potencial entre el punto  $i$  ( $\Psi_0$ ) y el seno de la solución ( $\Psi_b$ ), este último tiene un valor de cero en el modelo antes descrito.

**2.3.4 Teoría de complejación superficial.** Esta teoría considera que los iones y grupos funcionales individuales de la superficie reaccionan formando complejos de coordinación o pares iónicos. Este tipo de modelos considera efectos de campo eléctrico en la adsorción superficial, tal como los define la teoría de doble capa electroquímica de Gouy-Chapman, además se incluye la “adsorción de capa difusa” con lo cual se considera la atracción de contra-iones con la superficie del sólido (14), la cual puede ocurrir en dos niveles formando:

*2.3.4.1 Complejos Superficiales Débiles (esfera externa).* Este tipo de complejos considera que los cationes se coordinan con la superficie por medio de enlaces electrostáticos o apareamiento de iones, a la vez que mantienen su esfera de solvatación.

*2.3.4.2 Complejos Superficiales Fuertes (esfera interna).* En estos complejos los cationes forman un enlace químico con las cargas superficiales perdiendo parte de la esfera de solvatación.

Un esquema de estos mecanismos se ilustra en la Figura 2.4, el esquema toma como referencia la superficie basal de oxígenos expuestos de una capa tetraédrica, y la presencia de iones calcio en solución.

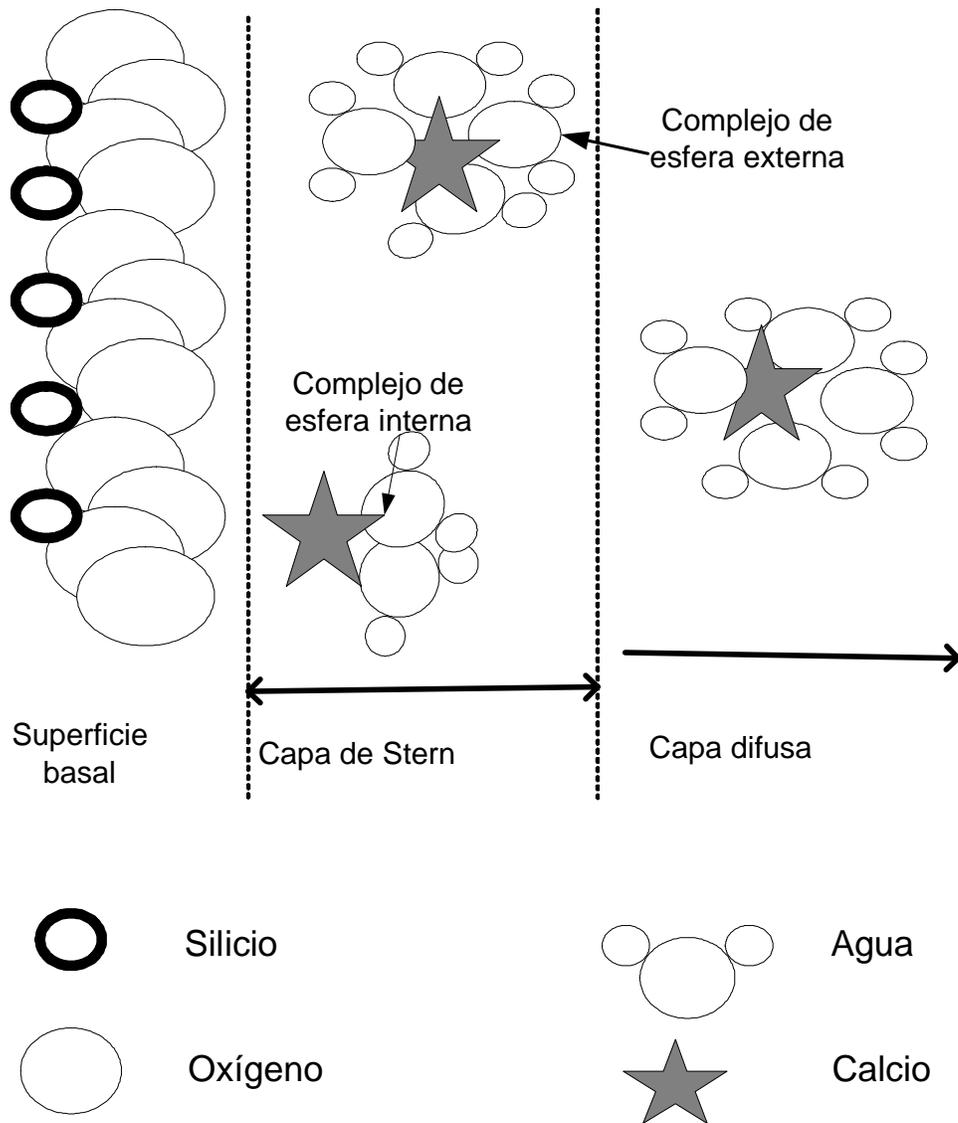


FIGURA 2.4. MODELO DE COMPLEJACIÓN SUPERFICIAL. Se representan las diferentes combinaciones por las que ocurre la sorción de iones en una superficie mineral cargada negativamente. En la capa de Stern, los iones calcio complejados con 4 moléculas de agua pueden quedar retenidos como complejos de esfera externa (atracción electrostática Ca-O a través del agua) o complejos de esfera interna (enlace directo Ca-O eliminando agua).

Cuando se aplica el modelo de complejación superficial al sistema arcilla-agua se debe considerar que las arcillas presentan carga fija y carga variable, y que los iones coordinados con las cargas superficiales pueden interactuar con uno o más sitios. Asimismo esta coordinación iónica puede ocurrir en niveles de esfera interna o externa. Un ejemplo de posibles interacciones entre iones y carga superficial se muestra en la Figura 2.5.

La base termodinámica de los modelos de complejación superficial se puede ilustrar por medio de la reacción de protólisis de los sitios activos en la arcilla (15):



donde  $SO$  representa un sitio aluminol o silanol,  $K_{Al}$  es la constante de protólisis superficial. Aplicando el concepto de potencial químico estándar a un componente  $i$  se tiene:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln[i] + RT \ln \gamma_i \quad (2.13)$$

en esta ecuación el primer término corresponde al potencial químico de estado estándar, el segundo involucra la concentración del componente  $i$ , y  $R$  la constante de los gases ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), el tercero incluye el coeficiente de actividad, definido tal que  $\gamma_i = 1$ , en el estado de referencia. En base al potencial químico de la ecuación 2.13 se puede definir la constante de equilibrio en la condición de estado estándar como:

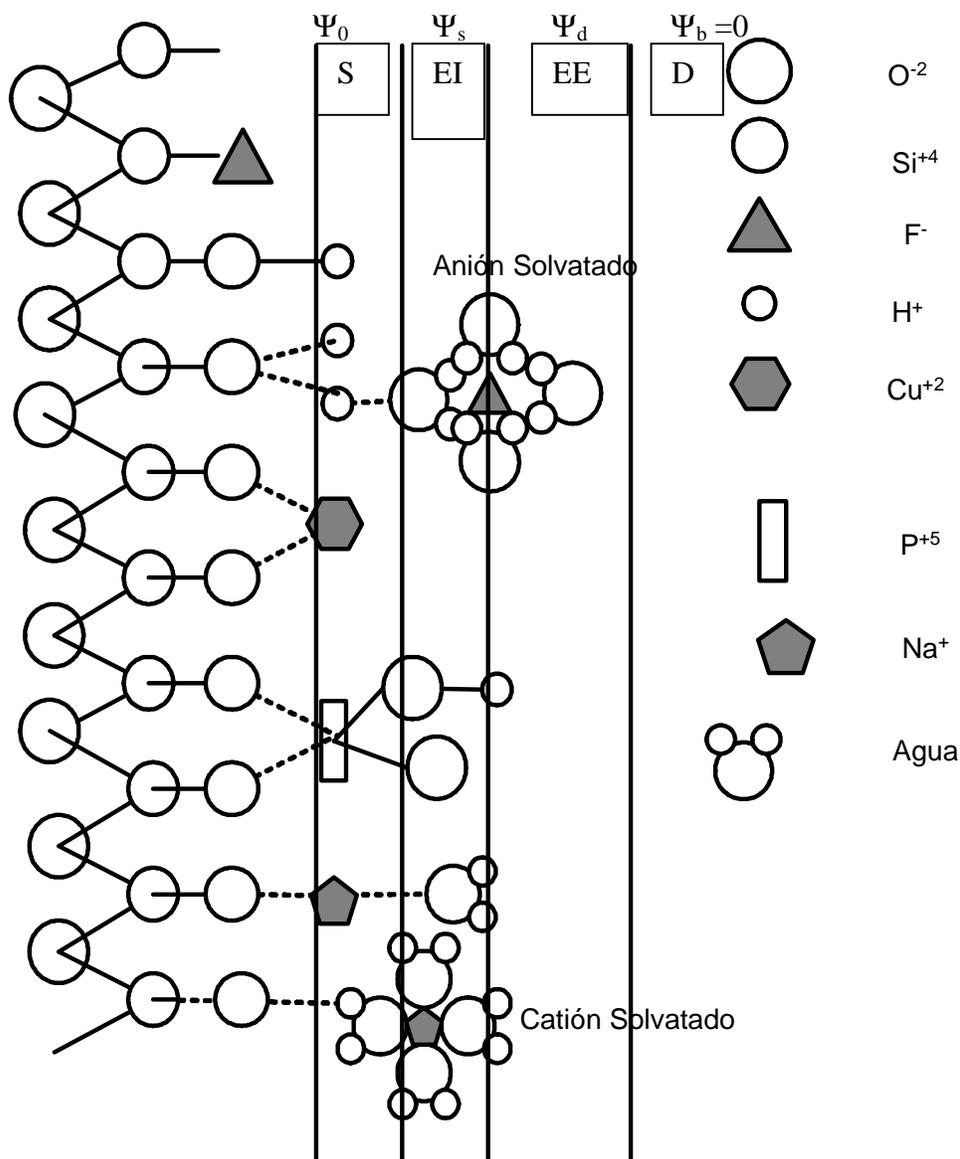


FIGURA 2.5. INTERACCIONES ARCILLA-SOLUCIÓN. Esquema que muestra las posibilidades de interacción entre la carga fija y variable de una arcilla. Se representan: 1) Interacciones de superficie en el plano S, el cual tiene un potencial  $\Psi_0$  que representa el potencial medio asociado con la carga creada por reacciones superficiales, 2) Interacciones de esfera interna en el plano EI al que le corresponde un potencial  $\Psi_s$  asociado con los iones adsorbidos específicamente; y 3) Interacciones de esfera externa en el plano EE, con un potencial  $\Psi_d$  al inicio de la capa difusa. El seno de la solución inicia en el plano D cuyo potencial asociado es  $\Psi_b$ . Adaptado de Dzombak (47) y Davies (14).

$$K_{A1}^0 = \frac{[SOH][H^+] \gamma_{SOH} \gamma_{H^+}}{[SOH_2^+] \gamma_{SOH_2^+}} \quad (2.14)$$

una definición similar para el potencial electroquímico de las especies superficiales se expresa como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln[i] + z_i F \phi \quad (2.15)$$

en esta ecuación, el primer término corresponde al potencial químico estándar, el segundo a la concentración del componente  $i$ , el tercero representa la energía libre requerida para traer una especie con carga  $z$  desde el potencial del estado de referencia a un potencial dado  $\phi$  (cuando se aplica corriente),  $F$  es la constante de Faraday (96480 C•equiv<sup>-1</sup>). Aplicando la ecuación 2.15 a cada uno de los componentes de la ecuación 2.12 permitirá calcular el cambio de potencial químico de la reacción de protólisis:

$$\Delta\mu = \mu_{SOH} + \mu_{H^+} - \mu_{SOH_2^+} \quad (2.16)$$

$$\Delta\mu = \Delta\mu^0 + RT \ln \frac{[SOH][H^+]}{[SOH_2^+]} + F (\phi_{H^+} - \phi_{SOH_2^+}) \quad (2.17)$$

dado que en el equilibrio  $\Delta\mu = 0$ , entonces:

$$\exp\left(\frac{-\Delta\mu^0}{RT}\right) = \frac{[SOH][H^+]}{[SOH_2^*]} \exp\left[\left(\phi_{H^+} - \phi_{SOH_2^+}\right)\frac{F}{RT}\right] \quad (2.18)$$

$$\Psi_0 = \phi_{H^+} - \phi_{SOH_2^+} \quad (2.19)$$

La ecuación 2.18 corresponde a la igualación de la diferencia de potencial entre especies (soluble y adsorbida) con la diferencia de potencial entre la solución y el plano de adsorción. Esto último permite definir una constante de equilibrio en función de las especies involucradas pero modificada por el potencial:

$$K_{A_1}^0 = \frac{[SOH][H^+]}{[SOH_2^+]} \exp\left(\frac{-F\Psi_0}{RT}\right) \quad (2.20)$$

Comparando la ecuación 2.20 con la ecuación 2.14, se puede establecer que la corrección por actividades correspondería al término exponencial que involucra el potencial.

$$\frac{\gamma_{SOH} \gamma_{H^+}}{\gamma_{SOH_2^+}} = \frac{(1)\gamma_{H^+}}{\gamma_{SOH_2^+}} = \exp\left(\frac{-F\Psi_0}{RT}\right) \quad (2.21)$$

la actividad del compuesto superficial  $\gamma_{SOH}=1$ , dado que es un compuesto neutro y no tienen contribución al potencial interno de la doble capa (15).

Comparando la forma de relacionar las especies superficiales con las especies en el seno de la solución, ya sea bajo el esquema de la teoría de doble capa o en la propuesta del

modelo de complejación superficial, se observa que ambas teorías coinciden en la forma de corregir las especies adsorbidas en función del potencial existente entre la superficie y el seno de la solución.

Una vez descritos los tres componentes básicos del suelo, que se pretende electroremediar, es necesario describir las interacciones entre ellos, ya que las perturbaciones que se hagan al sistema darán como respuesta fenómenos que serán la suma de las interacciones arcilla-agua, arcilla-contenido iónico y agua-contenido iónico. El problema se aborda considerando primero la interacción arcilla-agua, y posteriormente se incluye la concentración iónica del medio.

## ***2.4 Propiedades fisicoquímicas del sistema arcilla-medio acuoso.***

Las arcillas son suelos cuyo comportamiento está dominado por una actividad interfacial, debido a la interacción del agua con la superficie de silico-aluminatos y los iones presentes en la solución. La interrelación de las partículas arcillosas con el agua y los iones presentes puede generar diferencias tanto en estructura como en propiedades fisicoquímicas. A continuación se describen estas propiedades.

**2.4.1 Plasticidad.** La plasticidad de un suelo es la habilidad de someterse a la deformación sin fracturarse o desmoronarse, esta propiedad es exhibida por la mayoría de los suelos arcillosos con un contenido intermedio de agua. La alta capacidad de intercambio iónico en las partículas de arcilla les permite adsorber agua, la cual se ubica en capas moleculares cuya viscosidad es mayor que el seno de la solución, a su vez dichas capas se pueden mover

a lo largo de la superficie de la partícula; entonces, al ejercer presión sobre las partículas, las capas de agua adsorbida se deforman plásticamente.

Cuando una arcilla plástica es deshidratada, la plasticidad se pierde y la arcilla se convierte en un sólido quebradizo. Este fenómeno de rigidez se atribuye a que al perder agua las partículas están más cerca, con lo cual se incrementa la atracción ya sea por fuerzas de Van der Waals, iones en la solución e interacciones entre partículas (16). Las propiedades reológicas observadas en suspensiones de arcillas se analizan en base a la estructura de flóculos y a la naturaleza de los contactos entre partículas.

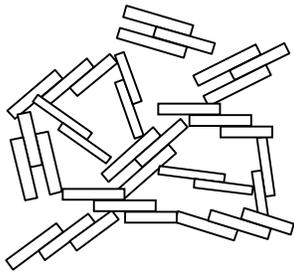
**2.4.2 Floculación/dispersión.** Como se comentó en el capítulo anterior las superficies expuestas de una partícula de arcilla son diferentes (oxígenos, oxhidrilos y enlaces rotos); lo cual propicia que para cada superficie se genere una doble capa con diferentes características. En estudios realizados con suspensiones de arcillas, se considera a las superficies basales como caras y a las superficies laterales como bordes; la interacción entre estas superficies se ha correlacionado con el pH y el estado de agregación de las partículas de arcilla. Así, a pH ácido ocurren interacciones borde-cara que producen una estructura floculada; por el contrario una estructura dispersa ocurre a pH alcalino en el cual se favorecen las interacciones cara-cara.

Una respuesta más compleja se observa cuando la arcilla se encuentra en presencia de soluciones electrolíticas neutras o ácidas. La arcilla flocula a concentraciones de sal altas ( $\text{Na}^+ > 0.01\text{M}$ ) y bajas ( $\text{Na}^+ < 0.00001\text{ M}$ ), sin embargo se mantiene dispersa a concentraciones intermedias de sal ( $0.0001 < \text{Na}^+ < 0.001$ ), este fenómeno se debe al espesor

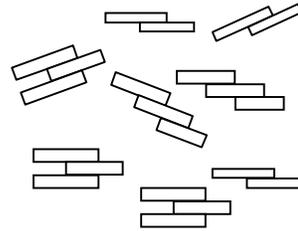
de la doble capa, la cual a baja concentración de sal promueve atracción borde-cara, mientras que a concentraciones intermedias de sal, la doble capa se comprime reduciendo las fuerzas de atracción; finalmente, altas concentraciones de sal comprimen aún más la doble capa con lo cual las fuerzas atractivas son más fuertes que las repulsivas (16). Lo anterior permite afirmar que el factor más importante, en la estructura final de una arcilla, es el ambiente electroquímico en el cual se forma. Dicho ambiente define el tipo de estructura que exhibirá la arcilla ya sea floculada o dispersa (17).

Las observaciones realizadas en suspensiones de arcillas permiten entender la respuesta de las pastas arcillosas. Una pasta dispersa tiene una estructura preferencial que le permite a la solución saturante fluir más fácilmente que en una pasta floculada. Asimismo, la consolidación o secado de una pasta dispersa produce una masa dura y densa, la cual al ser rehidratada se separa en una suspensión dispersa, esto es una característica de suelos inestables. Al contrario, el secado de una pasta floculada produce una masa porosa y fracturada, cuya rehidratación hace que los agregados individuales se dilaten, pero mantengan su coordinación lo cual corresponde a suelos estables (18). Un esquema de estos arreglos se muestra en la Figura 2.6.

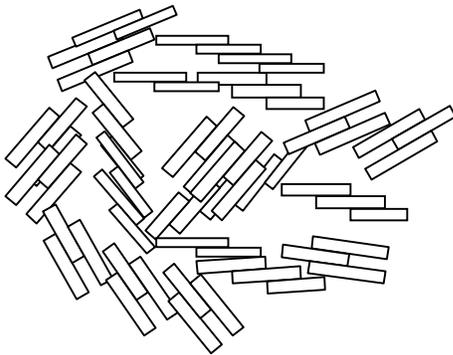
**2.4.3 Conductividad.** La conductividad eléctrica de un material está dada por la concentración y movilidad de los portadores de carga (electrones o iones). En suelos arcillosos saturados se tienen dos contribuciones de carga: una carga superficial variable en las partículas y una carga correspondiente a los iones en la solución.



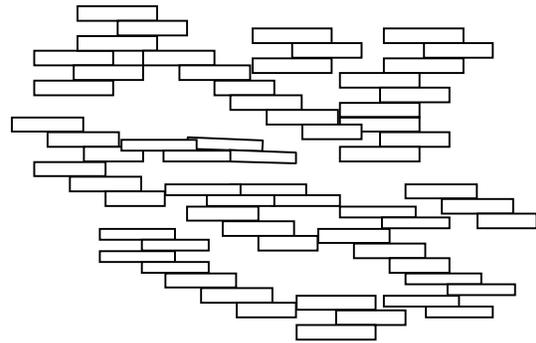
Arcilla floculada fresca



Arcilla dispersa fresca



Arcilla floculada consolidada



Arcilla dispersa consolidada

FIGURA 2.6. ESQUEMAS PROPUESTOS PARA LOS ARREGLOS DE PARTÍCULAS EN SEDIMENTOS ARCILLOSOS. Considerando como sedimento fresco aquel con alto contenido de agua, mientras que el sedimento consolidado es aquel sometido a presión para eliminar parte del contenido de agua. Al consolidar las arcillas floculadas se incrementa el paralelismo de las partículas en pequeños grupos, pero se mantiene la aleatoriedad de los flóculos; en contraparte, las arcillas dispersas se consolidan logrando un completo paralelismo de las partículas. Reproducido de Bennet y Hulbert (17).

La aproximación para calcular la conductividad de un suelo saturado se ha propuesto con base en la adición de la misma propiedad, conductividad o resistencia, de cada una de las fases del sistema. Así, la conductividad global de un suelo saturado ( $Ec_b$ ) debe ser la suma de la conductividad de la matriz superficial ( $Ec_s$ ), más la conductividad de la solución en el suelo ( $Ec_w$ ) modificada por un factor geométrico ( $F_g$ ), lo cual se expresa como:

$$Ec_b = F_g Ec_w + Ec_s \quad (2.22)$$

el factor geométrico ha sido definido en función de la fracción de líquido ( $\Theta$ ) en el sistema. Las expresiones asignadas corresponden a desarrollos numéricos o a un desarrollo polinomial como los siguientes (19):

$$F_g = \frac{\Theta}{1 + 0.5(1 - \Theta)} = a \Theta^2 + b \Theta \quad (2.23)$$

$a$  y  $b$  representan los coeficientes de polinomio. El problema para emplear expresiones como éstas reside en que corresponden a un sistema específico de arcilla, solución saturante y fracción de líquido.

Una expresión alternativa en el cálculo de la conductividad para un sistema arcilla-agua, se formula a partir del concepto de resistencias eléctricas. Una arcilla saturada exhibe una resistencia al paso de corriente ( $R_t$ ), definida por:

$$R_t = \frac{L}{Ec_b A} \quad (2.24)$$

en esta fórmula  $Ec_b$  es la conductividad del sistema saturado, cuyo volumen ( $V$ ) está determinado por su longitud ( $L$ ) y el área transversal ( $A$ ). Esta resistencia total se puede descomponer en la suma de las resistencias eléctricas exhibidas por la matriz sólida ( $R_s$ ) y la solución ( $R_w$ ).

$$R_t = R_s + R_w \quad (2.25)$$

el volumen de la solución ( $V_w$ ) se relaciona con el volumen de la arcilla ( $V_s$ ) a través de la definición de proporción de vacío ( $e_v$ ):

$$e_v = \frac{V_w}{V_s} \quad (2.26)$$

la combinación de las ecuaciones 2.24- 2.26 permite calcular la conductividad eléctrica del sistema arcilla-agua en función de las conductividades de la arcilla ( $Ec_s$ ), de la solución saturante ( $Ec_w$ ), así como de la proporción agua/arcilla (20). La derivación completa se muestra en el Anexo I.

$$Ec_b = \left( \frac{Ec_s Ec_w (1 + e_v)}{Ec_w + Ec_s e_v} \right) \quad (2.27)$$

La fórmula 2.27 permite manejar mayor número de sistemas arcilla-agua, a diferentes proporciones de líquido.

**2.4.4 Permeabilidad del sistema arcilla-medio acuoso.** Las arcillas pueden exhibir propiedades de membranas debido a su tamaño de poro y a la interacción iones-partícula, la combinación de estos factores restringe el paso de iones y moléculas a través de la arcilla. Un sistema arcilla-agua tiene propiedades eléctricas debido a la carga superficial y a la presencia de iones en la solución que la satura; si adicionalmente esta arcilla saturada se pone en contacto con soluciones de diferente concentración se presentarán fenómenos de transporte de iones ya sea por gradientes de presión, de concentración o de potencial eléctrico.

En general, las arcillas de menor tamaño de partícula presentan mayor reactividad y menor proporción de vacío lo cual hace que los fenómenos de membrana sean más importantes. La arcilla será más efectiva en prevenir el paso de iones y/o moléculas, a través de ella, conforme los fenómenos de flujo químico y eléctrico sean más importantes que los de flujo hidráulico; asimismo, a mayor contenido de agua se tiene mayor proporción de vacío ( $e_v$ ) y mayor compresibilidad. Lo anterior hace que los campos de potencial eléctrico provoquen cambios importantes en la cohesión de partículas sólidas, lo cual define el estado natural de agregación del suelo (21).

Cuando la arcilla desempeña el papel de membrana en un sistema suelo-agua, el potencial eléctrico total del sistema estará compuesto del potencial en cada frontera más el potencial exhibido por la arcilla. Esto es, el transporte de agua/iones a través de la arcilla

tendrá que vencer una resistencia en el primer depósito para pasar de la fase líquida a la fase sólida; otra resistencia para desplazarse en la fase sólida y por último la resistencia para pasar de la fase sólida a la fase líquida en el segundo depósito (22). Un esquema de estas contribuciones se muestra en la Figura 2.7.

En membranas que separan depósitos de soluciones salinas con diferente concentración, ocurre el fenómeno de ósmosis. Si la membrana es ideal el proceso osmótico transporta agua en dirección del depósito de alta concentración; en el caso de una membrana no-ideal el proceso osmótico transporta tanto agua como sal, la última en dirección del depósito de baja concentración.

La fuerza impulsora para el proceso osmótico es la diferencia de potencial químico del agua en las dos soluciones a cada lado de la membrana, esta diferencia de potencial se correlaciona a la diferencia de los gradientes de la presión hidrostática aplicada y la presión osmótica observada (22). Matemáticamente esto se expresa como:

$$\Delta\mu_w = \mu_w'' - \mu_w' = \bar{V}_w \Delta P - \bar{V}_w \Delta\Pi \quad (2.28)$$

donde:  $\bar{V}_w$  es el volumen molar parcial del agua a cada lado de la membrana ( $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $\Delta P$  es la diferencia de presión hidrostática (Pa) a través de la membrana,  $\Delta\Pi$  es la presión osmótica teórica (Pa) a través de la membrana. La presión osmótica teórica se puede estimar por medio de:

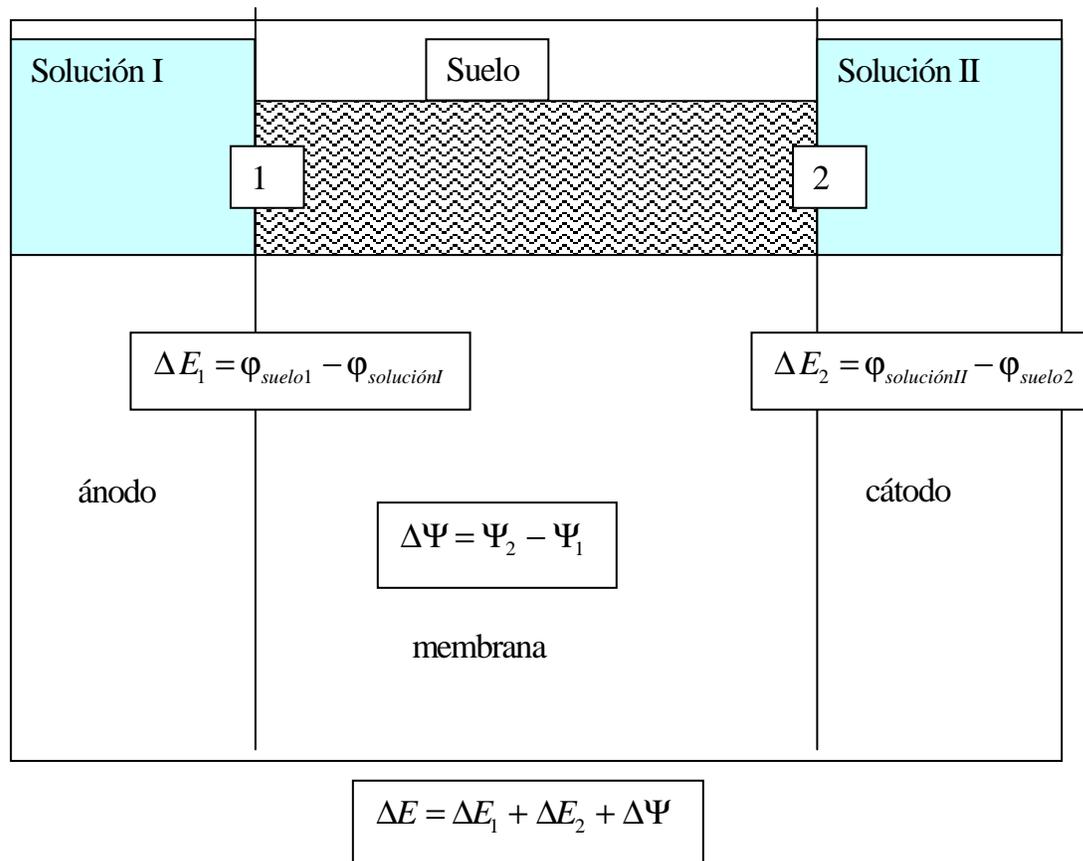


FIGURA 2.7. ESQUEMA DE LA DISTRIBUCIÓN DE POTENCIAL ELÉCTRICO EN UNA MEMBRANA ARCILLOSA. El potencial total de la membrana será la suma de las contribuciones del potencial en la frontera de la fase líquida con la fase sólida ( $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$ ) así como la diferencia de potencial dentro de la membrana ( $\Delta \Psi$ ).

$$\Delta\Pi = \frac{RT}{\bar{V}_w} \ln\left(\frac{a_w^I}{a_w^{II}}\right) \approx \alpha RT (C_{S_{II}} - C_{S_I}) \quad (2.29)$$

siendo  $a_w$  el coeficiente de actividad del agua en los depósitos,  $\alpha$  el número de iones en que se disocia el soluto, mientras que  $C_{S_I}$ ,  $C_{S_{II}}$  es la concentración del soluto en los depósitos I, II ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}_{\text{soln}}$ ).

En una membrana ideal el paso de solutos se restringe totalmente, con lo cual la presión osmótica iguala la presión hidrostática; es decir, las diferencias en la presión osmótica y la presión hidráulica son igualmente efectivas en mover agua a través de la membrana. En membranas no-ideales ocurre una desviación de esta idealidad, por lo cual los solutos no son completamente restringidos de pasar a través de la membrana. Para definir la no-idealidad de sistemas de membrana se utilizan 3 coeficientes fenomenológicos: el coeficiente de reflexión, el coeficiente de permeabilidad hidráulica y el coeficiente de permeabilidad al soluto, los cuales se definen a continuación:

*Coficiente de reflexión* ( $L_{pr}$ ). Este coeficiente es adimensional, mide la no idealidad de un sistema osmótico y se expresa como la relación de la presión hidrostática inducida osmoticamente, respecto a la presión osmótica teórica:

$$L_{pr} = \left(\frac{\Delta P}{\Delta\Pi}\right)_{J_v=0, I=0} \quad (2.30)$$

siendo  $J_v$  el flujo volumétrico de la solución ( $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ ), e  $I$  la densidad de corriente eléctrica ( $\text{A}\cdot\text{cm}^2$ ) presentes en el sistema. A un sistema ideal le corresponde un valor de  $L_{pr} = 1$ , mientras que los sistemas porosos que no presenten propiedades de membranas (no permselectivos) tendrán un valor de  $L_{pr} = 0$ . Una aproximación para calcular  $L_{pr}$  se incluye en el Anexo 1.

*Coefficiente de permeabilidad hidráulica* ( $L_{ph}$ ). Este coeficiente fenomenológico tiene unidades ( $\text{cm}^3\cdot\text{dina}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ), y relaciona la descarga de fluido como respuesta a una diferencia de presión aplicada o desarrollada. La expresión matemática correspondiente es la siguiente:

$$L_{ph} = \frac{K_h}{\rho_f g x} \quad (2.31)$$

en esta fórmula se incluyen: el coeficiente de permeabilidad hidráulica  $K_h$  ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) la densidad del fluido  $\rho_f$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), la constante gravitacional  $g$  ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-2}$ ) y el espesor de la membrana  $x$  (cm). La estimación de este coeficiente requiere que  $\Delta\Pi = 0$ .

*Coefficiente de permeabilidad de soluto* ( $L_{ps}$ ). Coeficiente fenomenológico con unidades de ( $\text{mol}\cdot(\text{dina}\cdot\text{s})^{-1}$ ), está definido como el cociente del flujo de soluto ( $J_s$ ) respecto a la presión osmótica ( $\Delta\Pi$ ), medido cuando el flujo de la solución ( $J_v$ ) es cero. El valor de este coeficiente corresponde a un coeficiente de difusión de soluto a través de la estructura de la membrana. Su valor representa la tasa a la que la sal, del depósito salino de una celda osmótica, difunde a través de la membrana en dirección al depósito más diluido. En

condiciones ideales la sal no puede ser transportada a través de la membrana, ya sea por convección ( $L_{pr}=1$ ) ó por difusión ( $L_{ps}=0$ ).

$$L_{ps} = \frac{K_s}{x f_{aw} (1 + F_{wm})} \quad (2.32)$$

en la ecuación 2.32 se tiene el coeficiente de distribución de la sal dentro de los poros de la membrana ( $K_s$ ), el cual corresponde a la proporción de la concentración del catión o del anión dentro de los poros de la membrana ( $C_{am}$ ) respecto a la concentración promedio del catión o del anión fuera de la membrana ( $c_{aw}$ ). Si la membrana es ideal  $L_{ps}=0$ . En el caso de que el medio poroso no sea permselectivo entonces la porosidad de la membrana tiende a un valor máximo ( $\theta_m \rightarrow 1$ ), y la proporción del coeficiente de fricción ión-membrana respecto al coeficiente ión-agua tiende a un valor mínimo ( $F_{wm} \rightarrow 0$ ). Lo cual hace que la ecuación 2.32 se simplifique a la siguiente expresión:

$$L_{ps} = \frac{1}{f_{aw}^0 x} \quad (2.33)$$

donde  $f_{aw}^0$  es el coeficiente friccional entre el agua de la solución libre y cada uno de los iones que se transportan a través de la membrana. Su cálculo se basa en el coeficiente de difusión Fickiano  $D$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), la constante de los gases  $R$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) y la temperatura  $T$  (K).

$$f_{aw}^0 = \frac{RT}{D} \quad (2.34)$$

Los demás parámetros involucrados han sido definidos previamente.

## **2.5 Perturbaciones mecánicas y eléctricas del sistema arcilla-medio acuoso.**

La doble capa electroquímica en la interfase sólido-líquido puede ser perturbada por la aplicación de fuerzas externas, con lo cual una serie de fenómenos electrocinéticos pueden ser observados. La diferenciación entre esos efectos se puede establecer de acuerdo a la naturaleza de la fuerza perturbante.

**2.5.1 Fuerzas mecánicas.** Son fuerzas tangenciales a la interfase que generan un campo eléctrico, el cual provoca el movimiento de las fases respecto a la interfase. Las fuerzas aplicadas producen dos tipos de potencial (23):

*2.5.1.1. Potencial de flujo.* Cuando el líquido saturante es forzado a fluir sobre una superficie que exhibe carga superficial, entonces se genera un potencial eléctrico denominado potencial de flujo. El movimiento del agua, cerca de la superficie, provoca que algunos de los iones que se hallan en la capa difusa se muevan con ella; sin embargo, estos iones oponen resistencia al movimiento debido a su atracción hacia la superficie cargada, lo cual hace que el agua se mueva más lentamente. Conforme el agua percola a través de la fase sólida, la concentración iónica en el efluente será mayor que en el influente, y para mantener la misma tasa de flujo se requerirá un gradiente de presión. El agua debe mover los iones en la solución a pesar de las fuerzas atractivas con la superficie, así como de las repulsivas entre iones, estas últimas adquieren mayor

importancia en el punto de salida del flujo. Este fenómeno crea una diferencia de potencial entre los extremos del sistema, el cual se puede expresar como:

$$E_f = \frac{\zeta P \varepsilon}{4 \eta \pi \lambda'} \quad (2.35)$$

donde  $E_f$  = potencial de flujo (V), P es la presión necesaria para detener el flujo de agua (Pa),  $\eta$  es la viscosidad del fluido (Pa•s),  $\lambda'$  es la conductividad eléctrica del agua (S•m<sup>-1</sup>) y  $\zeta$  es el potencial zeta (V).

**2.5.1.2 Potencial de sedimentación.** El movimiento de partículas cargadas a través de la fase líquida, con una velocidad constante y en una dirección específica, produce un potencial eléctrico en la dirección del movimiento de la partícula. El potencial generado por el desplazamiento de las partículas de densidad  $\rho$  a través de un líquido con densidad  $\rho_f$  bajo un campo gravitacional  $g$ , está dado por (24,25):

$$E_s = \frac{\varepsilon \zeta g (\rho - \rho_s) n_p r_p^3}{3 \lambda' \eta} \quad (2.36)$$

siendo  $r_p$  = radio promedio de la partícula,  $n_p$  = número de partículas. Los demás símbolos se han referido previamente.

**2.5.2 Fuerzas eléctricas.** La generación de cargas eléctricas en una interfase sólido-líquido permite que, por la aplicación de un campo eléctrico, se produzca un movimiento relativo de las fases en direcciones opuestas, lo cual es consecuencia de que la carga tiene signos opuestos en cada lado de la interfase.

*2.5.2.1 Electroósmosis.* Cuando un suelo húmedo es colocado entre dos electrodos y sujeto a una diferencia de potencial eléctrico externo se produce un movimiento de los iones en la doble capa, los cationes migran hacia el cátodo por atracción electrostática (polo negativo) mientras que los aniones migran hacia el ánodo (polo positivo). Debido al campo eléctrico impuesto, los cationes modifican su posición en la parte móvil de la doble capa, y al hacerlo arrastran consigo las moléculas orientadas de agua; así, esta parte de la doble capa adquiere carga positiva y se moviliza arrastrando el agua remanente en la parte inmóvil de la doble capa. La tasa de flujo depende de la magnitud de la diferencia de potencial eléctrico y de la viscosidad del líquido.

En electroósmosis el campo eléctrico total es el gradiente negativo de la suma de los potenciales existentes, los cuales son: el potencial aplicado por los electrodos, los potenciales creados por los iones diferentes al que se considera y los potenciales creados por las moléculas que exhiben dipolos (23).

*2.5.2.2 Electroforesis.* Este fenómeno se refiere al movimiento de partículas cargadas dentro de un campo eléctrico, en referencia a una solución estacionaria. El fenómeno se puede visualizar considerando una partícula arcillosa y su carga asociada que se encuentran colocados en un campo eléctrico. Si la partícula arcillosa tiene carga negativa tenderá a migrar en la dirección positiva del campo eléctrico. Los iones más cercanos a la superficie migrarán con la partícula, mientras que los que se encuentren en el seno de la solución se alejarán de la partícula y migrarán en dirección opuesta. La velocidad que alcanza una partícula durante la electroforesis es aquella a la cual la fuerza coulombica ( $\zeta\epsilon E_s$ ) es balanceada por la fuerza viscosa ( $4\pi\eta v$ ), de acuerdo a la ley de Stokes (24,25).

$$v_{ef} = \frac{\zeta \varepsilon E_f}{4\pi\eta} \quad (2.37)$$

Adicionalmente a los 4 efectos descritos en el párrafo anterior, se tiene el *efecto electro-viscoso*, el cual ocurre a nivel de la doble capa como consecuencia del desplazamiento de la parte fija y la parte móvil. Esta movilidad genera un cambio en la viscosidad de la solución entre partículas (26).

En el proceso de electroremediación, el transporte de especies químicas, en el sistema formado por la arcilla y el medio acuoso, representa una de las etapas más importantes. Una especie contaminante que ha sido solubilizada, como por ejemplo un metal  $M^+$ , será removida siempre y cuando pueda ser transportada a lo largo del sistema arcilla-medio acuoso. Dicho transporte puede favorecerse incrementando cualquiera de las contribuciones que sean difusivas (gradientes de concentración), convectivas (por medio de fuerzas mecánicas) o migratorias (fuerzas eléctricas).

Una vez descritas las diferentes interacciones físico-químicas, mecánicas y eléctricas que pueden llegar a ocurrir en un sistema arcilla-medio acuoso, en el siguiente capítulo se describen las bases del planteamiento para el modelo matemático del proceso de electroremediación de suelos contaminados con metales.

### **CAPITULO 3. Modelo matemático para el proceso de electrorremediación de un suelo arcilloso contaminado con cadmio.**

El proceso de electrorremediación ha sido aplicado, exitosamente, en la restauración de suelos que contienen metales pesados en concentraciones diluidas. Estas concentraciones tan bajas ( $< 10$  ppm), hacen que resulte incosteable la aplicación de cualquier otro método, para recuperar los metales. Sin embargo, debido a sus características de toxicidad, resulta imprescindible el tratar de llevar su concentración a niveles todavía más pequeños.

A fin de ejemplificar, la importancia de minimizar la presencia de metales pesados en el suelo, se toma el caso del transporte de cadmio en el medio ambiente. Este metal se acumula en el suelo como resultado de actividades naturales (por ejemplo: erupciones, tormentas o incendios forestales) o de actividades antropogénicas (disposición de residuos domésticos, industriales, entre otros). Las últimas son las que causan mayor preocupación, ya que generalmente son actividades que favorecen la aparición de especies iónicas, mismas que son transportadas por las corrientes superficiales/subterráneas y fácilmente asimilables por plantas y animales. Una vez que el cadmio ingresa al ciclo biológico actúa en diferentes niveles ya sea inhibiendo la actividad microbiana o disminuyendo la diversidad de especies en flora y fauna. En el caso del ser humano su presencia causa deficiencia renal severa, así como una inmunodepresión del sistema linfático (27,28).

### **3.1 Antecedentes de electroremediación de suelos.**

Los primeros reportes sobre el uso de electroremediación datan de 1958, año en el que se menciona la aplicación de esta técnica para eliminar sales acumuladas en un suelo de uso agrícola (29). A partir de entonces, los estudios publicados sobre electroremediación se pueden clasificar en los siguientes grupos:

#### **3.1.1 Estudio experimental**

- a) *Experimentos a nivel laboratorio para suelos que contienen sólo un metal.* En estos experimentos las muestras de suelo se contaminan artificialmente, se les aplica electroremediación y se analiza la combinación de la electroósmosis con las etapas de difusión (30); la penetración de los frentes ácido y alcalino se confirma mediante la aplicación de indicadores de pH en los pozos de los electrodos (31); la penetración del líquido se incrementa mediante la aplicación de una carga hidrostática en el pozo del ánodo (32,33).
- b) *Experimentos a nivel laboratorio conteniendo varios metales.* En este tipo de experimentos se parte de una muestra de suelo con varios metales, la cual se trata desde dos perspectivas: un mismo suelo con diferentes soluciones saturantes (34), o partiendo desde diferentes tipos de suelo impregnados con una misma solución saturante (35).
- c) *Experimentos in-situ en sitios contaminados.* En estos experimentos se realiza la eliminación simultánea de metales como Cd, Cu, Pb, Ni, Zn, Cr, Hg, As y se hace la valoración de concentraciones residuales después de ciertos períodos de tratamiento (36,37).

- d) *Variación de parámetros del sistema de electrorremediación.* A fin de incrementar la eficiencia del proceso, estas modificaciones han incluido el uso de bombeo auxiliar para extraer el agua desde el pozo catódico, tratarla y posteriormente reinyectarla en el pozo anódico (38); el acondicionamiento químico del agua en los pozos de los electrodos para mantener solubles los metales y así recuperarlos en el agua drenada (39,40); la incorporación de oxidantes para favorecer la disolución del metal a remover (41); la adición de cationes para mejorar la conductividad de la solución (42); y el uso de membranas catiónicas entre el suelo y el cátodo para crear una semicelda donde se acumulen los cationes (43).
- e) *Co-dependencia de parámetros en el proceso de electrorremediación.* En estos estudios se establece una correlación de parámetros con el fin de estimar el impacto que la modificación de uno de ellos ejercería sobre uno o varios de los parámetros del sistema. Por ejemplo, la velocidad que alcanzan los iones durante el proceso de electrorremediación se analiza por medio de la concentración iónica presente en el flujo que abandona el suelo (44); la dependencia de la magnitud del flujo electrosmótico respecto al pH del influente y al gradiente eléctrico aplicado (45). Asimismo, en otros estudios se analiza la posibilidad de observar un efecto calórico generado por una conversión parcial de la energía eléctrica aplicada durante la electrorremediación (46), la influencia del contenido catiónico de un suelo en la ocurrencia de los procesos de adsorción e intercambio iónico, o en la magnitud del flujo electrosmótico observado (47, 48).

Los artículos publicados sobre electrorremediación coinciden en que uno de los inconvenientes de este proceso es la duración del mismo: a nivel laboratorio se reportan

tiempos de 1 a 8 semanas, mientras que a nivel de campo los reportes mencionan tiempos en meses. En ambos niveles la generación de una base de datos experimentales requeriría períodos muy largos. Debido a esta limitación es que algunos investigadores se han enfocado a tratar de simular el proceso.

### **3.1.2 Modelación matemática**

Los reportes que incluyen modelamiento del proceso de electroremediación comprenden desde modelos básicos en 1 dimensión (1-D) hasta modelos bidimensionales (2-D).

En los modelos 1-D, el trabajo pionero corresponde a Acar et al (49), su formulación se basa en la ecuación de Nernst-Planck para un electrolito binario, la ley de Darcy, la ley de Ohm y algunas propiedades físicas del suelo como porosidad y tortuosidad. Otros modelos incluyeron reacciones de ionización y la formulación para el cálculo de flujo electroosmótico en base al coeficiente de permeabilidad electroosmótica (50,51,52). Modelos posteriores incluyeron el concepto de electroneutralidad en la solución y el potencial zeta (53). De los resultados publicados en los modelos anteriores se puede decir que las predicciones de flujo electroosmótico y de perfiles de pH aproximan los datos reales, pero la comparación con valores experimentales carece de la certidumbre suficiente para considerar que el modelo aplicado es totalmente confiable.

Una variante de los modelos propuestos es la aproximación mecanística reportada por Wilson et al (54); para un electrolito binario, esta aproximación está basada en: potenciales de electrodo, conductancia específica del suelo, resistencia eléctrica total y ley de Ohm. Este modelo incluye algunas relaciones de equilibrio químico. Una modificación

posterior de este modelo permitió considerar la presencia de metales anfotéricos, así como la adición de un ácido débil, o una base, en los pozos de los electrodos (55,56). Un enfoque diferente plantea el utilizar una aproximación polinomial para la corriente e incluye, en los mecanismos de transporte, las interacciones metal-suelo en forma de reacción única (57).

Un refinamiento de los modelos 1-D, presentado por Alshawabkeh et al (58,59), incluye correcciones por tortuosidad en los valores de la conductividad eléctrica del medio, así como de la movilidad de los iones, y la suposición de capacitancia eléctrica cero. Las predicciones reportadas corresponden al flujo electroosmótico, la conductividad eléctrica y la presión osmótica. Sin embargo, estos modelos presentan inconsistencias ya que algunos parámetros se utilizan en base a la fracción vacía del suelo y otros se refieren a una sección transversal total de la celda (incluyendo huecos y fracción ocupada por el suelo).

Una aproximación bidimensional del proceso de electrorremediación fue propuesta por Jacobs (60). En este modelo, se considera un sistema multicomponente sujeto a un campo eléctrico. En la formulación se incluye la electroneutralidad entre fases y algunas relaciones de equilibrio químico en solución; pero no incluye relaciones que permitan describir el movimiento de las especies químicas entre fases.

En el modelo publicado por Teutli et al (61), se considera la electrorremediación de kaolín contaminado por cadmio. En este modelo, se considera un sistema multicomponente, en el cual se establece que los sitios activos del suelo son una variable del modelo. La especiación, en solución, se formula a través de relaciones de equilibrio; y la transferencia de especies, entre fases, se asume como un proceso de intercambio iónico. El modelo se

validó con datos experimentales de pH y cadmio total residual, publicados por Acar et al (33); la predicción para estos parámetros es aceptable; asimismo, la predicción del potencial eléctrico exhibe el comportamiento esperado.

Sin embargo, el modelo publicado exhibía un comportamiento inconsistente en algunas variables. En el caso de la velocidad electroosmótica, la predicción indicaba que en las fronteras del sistema la velocidad es mayor que en el medio; en el caso del cadmio, la predicción indica concentraciones equiparables en las fronteras, y menor concentración en el medio. Estas predicciones, para la velocidad y la concentración de cadmio, contradicen las expectativas de un proceso de electrorremediación.

A fin de superar las inconsistencias, el modelo publicado fue modificado en las condiciones frontera y se incluyó un anión adicional. Haciendo lo anterior, se logró modificar la tendencia global de las predicciones de todas las variables; con lo cual, las predicciones en las fronteras satisfacían las expectativas; sin embargo, en la parte interna del sistema las inconsistencias en la velocidad y concentración de cadmio se acentuaron.

Una modificación final, al modelo publicado, consideró el redefinir las concentraciones superficiales en términos de la concentración soluble y el potencial de interfase. Esta modificación permitió que las predicciones, para la mayoría de las variables, cumplieran las expectativas de un proceso de electrorremediación.

Considerando que en las tres etapas del modelo, las bases teóricas de su formulación, no sufren modificaciones de fondo. En este capítulo, se discute la

estructuración del modelo, con énfasis en la versión última. Asimismo, es en el capítulo 4 que se realiza la discusión detallada de las predicciones obtenidas en cada una de las tres versiones.

### ***3.2 Descripción del modelo***

El modelo desarrollado considera un suelo arcilloso contaminado con cadmio, el cual está saturado con agua y sujeto a la acción de diferentes fuerzas. Estas fuerzas pueden ser generadas por la presencia de un gradiente hidrostático y/o por la aplicación de un campo eléctrico. El primero permite forzar el desplazamiento del medio acuoso a través del sistema, y el segundo involucra reacciones de electrodo que generan un frente ácido en el ánodo y un frente alcalino en el cátodo. El desplazamiento de dichos frentes a través del suelo favorecen la solubilización y el transporte del cadmio, a la vez que modifican la carga superficial exhibida por las partículas del suelo. Entonces, la respuesta observada en el proceso de electroremediación será el resultado tanto de las propiedades físicas, químicas y eléctricas de ambas fases; como de la interacción dinámica de las especies químicas en ambas fases.

### ***3.3 Hipótesis de trabajo***

La formulación del modelo matemático para el proceso de electroremediación de suelos arcillosos se fundamenta en las siguientes hipótesis:

- H.1. El sistema de estudio es un sistema de dos fases compuesto por el medio acuoso y el suelo. El primero corresponde a la fase móvil y el segundo a la fase inmóvil.

- H.2. Los sitios activos del suelo definen su capacidad de intercambio iónico, la cual se modifica como respuesta a la interacción con los iones en el medio acuoso.
- H.3. La especiación química tiene lugar en ambas fases. Para su descripción se considera la existencia de:
- a. Iones solubles. Son los iones presentes en el medio acuoso, los cuales pueden hallarse libres o complejados con otros.
  - b. Iones adsorbidos. Son los iones libres o complejados que están retenidos en los sitios activos del suelo.
- H.4. El balance de masa de un componente  $i$ , en un elemento de volumen, es la suma de la concentración presente en la fase móvil y la concentración presente en la fase inmóvil.
- H.5. El flujo de la fase móvil, en un proceso de electroremediación, se da de ánodo a cátodo y es consecuencia de la existencia de gradientes de concentración, hidráulicos y eléctricos. Estos gradientes inducen procesos difusivos, convectivos y migratorios respectivamente.
- H.6. Las variaciones temporales del componente  $i$ , en un elemento de volumen, son resultado del flujo de la fase móvil y de las reacciones que tienen lugar en ambas fases.
- H.7. La resistencia eléctrica total en un sistema de suelo contaminado y sometido a una electroremediación, es una contribución de las resistencias del suelo y de la fase acuosa. La resistencia en la fase sólida está definida por el inverso de la conductancia del suelo. A su vez, la resistencia en la fase acuosa está determinada, tanto por el contenido iónico de la fase acuosa, como por los procesos difusivos y convectivos que tienen lugar en ella.

- H.8. La presencia de un gradiente hidrostático favorece el desplazamiento de un fluido a través de una matriz sólida. En un proceso de electroremediación de suelos arcillosos, el gradiente hidrostático es dependiente de los fenómenos superficiales y del campo eléctrico aplicado.
- H.9. La velocidad con la cual el fluido se desplaza a través del suelo, durante la electroremediación, es directamente proporcional a los procesos superficiales y a la intensidad de las fuerzas perturbantes. Estas fuerzas se consideran en la forma de gradiente de campo eléctrico y gradiente hidrostático.
- H.10. La electroneutralidad del sistema es resultado de la interacción de la fase sólida con la fase acuosa, es decir, la carga eléctrica total en la fase acuosa debe ser compensada por la carga eléctrica total presente en el suelo.

### ***3.4 Conceptualización del sistema sólido-medio acuoso.***

Los fenómenos que ocurren durante la electroremediación se describen considerando un elemento representativo de volumen (ERV), el cual se puede dividir en dos fracciones: una la fracción fija que corresponde a las partículas del sólido y otra la fracción móvil ocupada por la solución saturante. Bajo el concepto de sistema móvil/inmóvil se tiene que: el contenido iónico del sistema, en la fase sólida, corresponderá a la parte inmóvil; mientras que, el contenido iónico de la fase fluida, corresponderá a la parte móvil; en esta fase los iones pueden moverse con el fluido (fenómeno convectivo), respecto al fluido (fenómeno difusivo) o bajo la influencia de un campo eléctrico (fenómeno migratorio).

Independientemente de su movimiento y debido a las condiciones del medio los iones pueden presentarse libres o adsorbidos, formando complejos en solución o complejos adsorbidos superficialmente, así como formar precipitados insolubles a partir de los iones solubles. Entonces, dado que en un elemento de volumen es posible encontrar una variedad de especies, es necesario formalizar la diferencia entre especies y componentes. Yeh y Tripathi (62) definen los **componentes** como entidades químicas independientes que sólo pueden representarse a sí mismos (equivalente a iones monoatómicos), mientras que las **especies** son combinaciones únicas de los componentes en el sistema (equivalente a compuestos químicos).

A fin de facilitar el entendimiento de los procesos en la electroremediación, el modelo se restringe a un metal que es el cadmio, en la arcilla bicapa kaolín. A nivel laboratorio la preparación de una arcilla contaminada se realiza impregnando kaolín con una solución de una sal de cadmio la cual puede ser  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  ó  $\text{CdSO}_4$ . Lo cual implica que en el sistema se tenga un ión adicional ( $\text{NO}_3^-$  ó  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

En la Figura 3.1 se esquematiza la conceptualización descrita en los párrafos previos. En esta Figura se muestra un elemento representativo de volumen (ERV), en el cual se indican la fase inmóvil (sólida) y la fase móvil (medio acuoso), así como los iones solubles  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , los complejos de cadmio con el oxhidrilo  $(\text{Cd}(\text{OH})_n)^{2-n}$  y los sitios activos en las partículas de arcilla ( $\text{Sj}^-$ ). Los últimos pueden estar libres o interaccionando con los iones solubles, lo cual permite la neutralización de sitios por adsorción de un  $\text{H}^+$ , la protonación cuando se adsorben 2  $\text{H}^+$ ; asimismo, la adsorción de  $\text{Cd}^{+2}$ , sobre uno de los sitios, dejaría una valencia residual de +1. La adsorción de

complejos solubles forma complejos superficiales ya sea de esfera interna (EI) o de esfera externa (EE).

El modelo desarrollado en esta tesis asume que:  $S_j^-$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Cd^{+2}$  y  $NO_3^-$  son las especies simples del sistema y a partir de sus posibles combinaciones se generan todas las especies consideradas (ver Tabla 3.1). Las posibles reacciones de complejación, adsorción y precipitación se refieren a los datos encontrados en la literatura y su descripción detallada se presenta en las secciones posteriores.

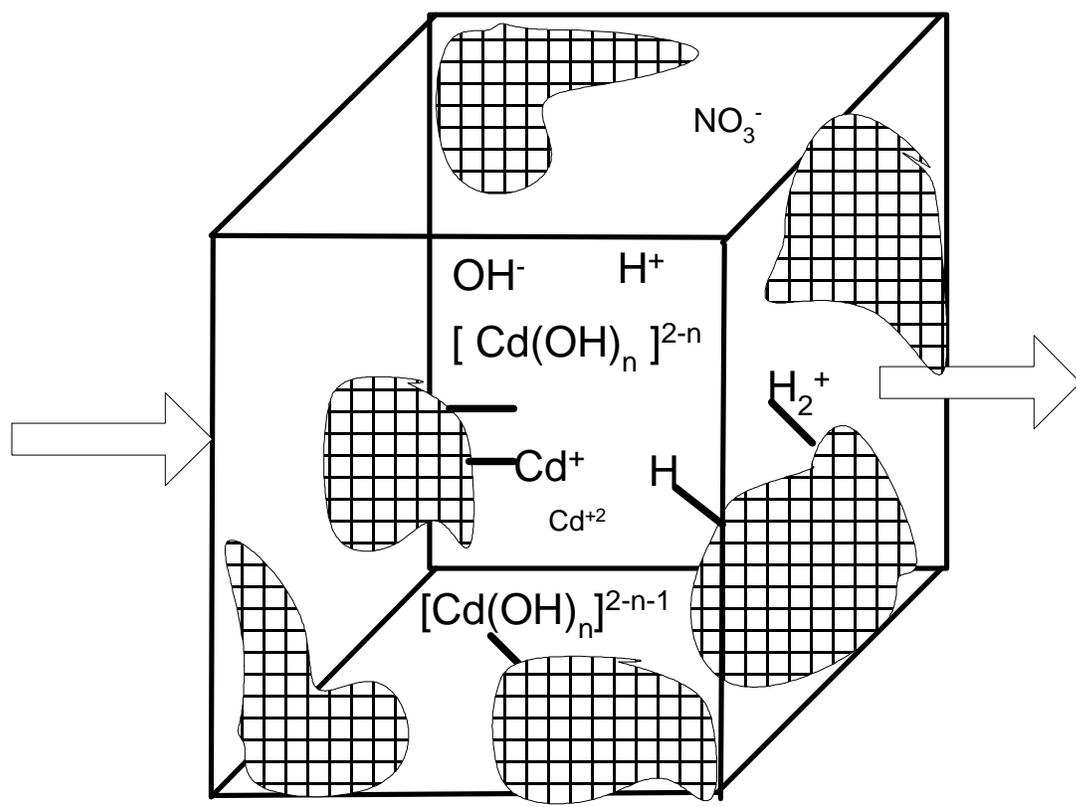


FIGURA 3.1 . ESQUEMA DE UN ELEMENTO REPRESENTATIVO DE VOLUMEN. En la fase fluida existen los iones  $H^+$ ,  $OH^-$  y los complejos de cadmio  $Cd(OH)_n^{2-n}$  los cuales están sujetos a transporte. En la fase sólida (área sombreada) existen los sitios activos de la superficie (indicados por líneas gruesas), los cuales pueden estar libres, neutralizados por la adsorción de un  $H^+$  o de un  $Cd^{+2}$ , o formando complejos superficiales ya sea por la adsorción de 2  $H^+$ , o por adsorción de complejos solubles. La dirección de flujo de la fase fluida se indica por las flechas.

TABLA 3.1. DEFINICION DE LA ESPECIACION QUIMICA EN EL SISTEMA				
COMPONENTE	COMPLEJOS SOLUBLES	COMPONENTE ADSORBIDO	ESPECIES COMPLEJAS ADSORBIDAS	ESPECIES PRECIPITADAS
$H^+$ (fase acuosa)		$Sj-H$ , $[Sj-H_2]^+$		
$OH^-$ (fase acuosa)	$[Cd(OH)]^+$ , $[Cd(OH)_2]$ , $[Cd(OH)_3]^{-1}$ , $[Cd(OH)_4]^{-2}$ , $[Cd(OH)_5]^{-3}$ , $[Cd(OH)_6]^{-4}$		$[Sj-Cd(OH)]$ , $[Sj-Cd(OH)_2]$ , $[Sj_2-Cd(OH)]^{-1}$ , $[Sj_2-Cd(OH)_2]^{-2}$	$Cd(OH)_2$
$Cd^{+2}$ (fase acuosa)	$[Cd(OH)]^+$ , $[Cd(OH)_2]$ , $[Cd(OH)_3]^{-1}$ , $[Cd(OH)_4]^{-2}$ , $[Cd(OH)_5]^{-3}$ , $[Cd(OH)_6]^{-4}$ , $[Cd(NO_3)]^+$ , $[Cd(NO_3)_2]$ , $[Cd(NO_3)_3]^{-1}$	$[Sj-Cd]^+$ , $[Sj_2-Cd]$	$[Sj-Cd(OH)]$ , $[Sj-Cd(OH)_2]^-$ , $[Sj_2-Cd(OH)]^{-1}$ , $[Sj_2-Cd(OH)_2]^{-2}$	$Cd(OH)_2$
$NO_3^-$ (fase acuosa)	$[Cd(NO_3)]^+$ , $[Cd(NO_3)_2]$ , $[Cd(NO_3)_3]^{-1}$	$[(Sj-H_2)-NO_3]$		
$Sj^-$ (fase sólida)		$Sj-H$ , $[Sj-H_2]^+$ , $[Sj-Cd]^+$ , $[Sj_2-Cd]$	$[Sj-Cd(OH)]$ , $[Sj-Cd(OH)_2]^-$ , $[Sj_2-Cd(OH)]^{-1}$ , $[Sj_2-Cd(OH)_2]^{-2}$ ,	

			[(S <sub>j</sub> -H <sub>2</sub> )-NO <sub>3</sub> ]	
--	--	--	------------------------------------------------------	--

### **3.5 Descripción de los sitios activos en la arcilla.**

En una arcilla, la carga superficial o número de sitios activos depende del pH de la solución saturante; por lo cual es necesario considerar el balance de masa para los sitios activos en la arcilla. Acorde con Yeh y Tripathi (62) este balance se puede expresar como:

$$W_j = S_j + \sum b_i y_i \quad (3.1)$$

donde:  $W_j$  representa el total de sitios activos en la arcilla ( $\text{equiv}\cdot\text{g}^{-1}$ ), el cual está formado por sitios vacíos  $S_j$  ( $\text{equiv}\cdot\text{g}^{-1}$ ) más los sitios ocupados por los complejos superficiales  $y_i$  ( $\text{equiv}\cdot\text{g}^{-1}$ ), en este caso  $b_i$  representa el coeficiente estequiométrico de los sitios activos en la reacción de formación del complejo superficial.

Para describir el total de sitios activos en la arcilla  $W_j$ , es necesario considerar que el balance de masa de este componente no se puede abordar directamente por la ausencia de datos que sean específicos para la reacción de los sitios superficiales en el kaolín. Sin embargo, considerando que el kaolín está formado por silicatos y aluminatos se pueden utilizar los datos reportados sobre la reacción de sitios activos del tipo “silanol” (SiO<sup>-</sup>) y “aluminol” (AlO<sup>-</sup>) (63).

A partir de la estructura del kaolín, mostrada en la Figura 2.1, se establece una relación entre la valencia del átomo central y los elementos coordinados (O, OH), con lo cual se puede estimar la proporción de las contribuciones del silanol y aluminol suponiendo que la coordinación final genere un oxhidrilo en la estructura:

$$\frac{\text{Valencia del átomo central}}{\text{Número de coordinación}} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{Si}{OH} = \frac{4}{4} \\ \frac{Al}{OH} = \frac{3}{6} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{Si}{Al} = \frac{2}{1}$$

Entonces las contribuciones a la carga superficial quedan expresadas de la siguiente forma:

$$\text{Contribuciones a la Carga superficial} = \left\{ \begin{array}{l} 2 \leftrightarrow \text{Estructura de Silicatos} \\ 1 \leftrightarrow \text{Estructura de Aluminatos} \end{array} \right.$$

Considerando la proporcionalidad en las contribuciones del silanol y aluminol a la carga superficial, Stumm (64) establece la siguiente formulación para la capacidad de intercambio catiónico total ( $CEC_T$ ), así como la capacidad de intercambio aniónico total ( $AEC_T$ ):

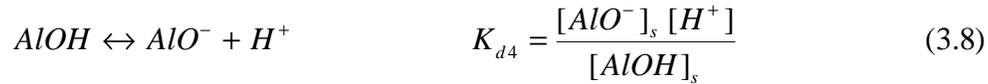
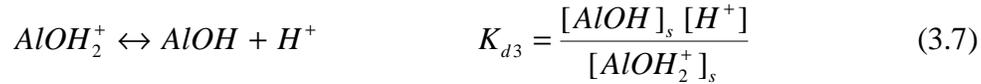
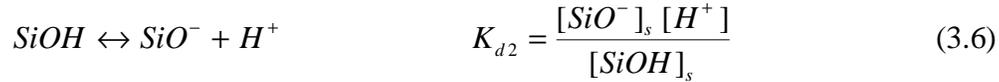
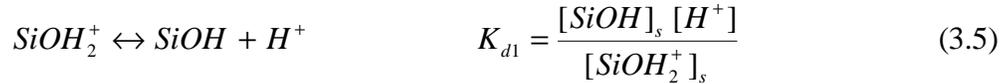
$$CEC_T = f(SiO^-, AlO^-) = \frac{2}{3} CEC(SiO^-) + \frac{1}{3} CEC(AlO^-) \quad (3.2)$$

$$AEC_T = f(SiOH_2^+, AlOH_2^+) = \frac{2}{3} AEC(SiOH_2^+) + \frac{1}{3} AEC(AlOH_2^+) \quad (3.3)$$

el total de sitios activos en el suelo va a ser la suma de la capacidad de intercambio catiónico, la capacidad de intercambio aniónico y los sitios neutralizados, lo cual se expresa como:

$$W_j = AEC_T + CEC_T + \text{Sitios Neutros} \quad (3.4)$$

entonces, con base en la propuesta de Huang et al (63) las reacciones superficiales de generación y desaparición de sitios activos quedan definidas como:



En la literatura los valores reportados de capacidad de intercambio iónico no hacen distinción si los sitios corresponden a silicatos o a aluminatos, por lo cual en el modelo propuesto los sitios activos de la arcilla se manejan como una sola variable. Esta aproximación requiere que el grupo silanol ( $SiO^-$ ) y el aluminol ( $AlO^-$ ), sean expresados en la nomenclatura general  $S_j$ , de la Ecuación 3.1. Lo anterior se puede hacer si se considera la

proporción de contribuciones de cada uno (2 de silicatos: 1 aluminatos) a la carga total.

Aplicando lo anterior a la ecuación 3.2 se obtiene:

$$CEC_T = \frac{2}{3} S_j |_{SiO} + \frac{1}{3} S_j |_{AlO} \quad (3.9)$$

despejando los grupos protonados en las reacciones 3.5, y 3.7, apoyándose en las reacciones 3.6 y 3.8 para el cálculo de las especies neutras, y transformando los sitios activos a la nomenclatura especificada, la ecuación 3.3 se convierte en:

$$AEC_T = \frac{2}{3} \frac{[S_j]_s [H^+]^2}{K_{d1} K_{d2}} + \frac{1}{3} \frac{[S_j]_s [H^+]^2}{K_{d3} K_{d4}} \quad (3.10)$$

bajo este esquema, los sitios activos totales se determinan a partir de la ecuación 3.4, la cual se transforma en:

$$W_j = \frac{2}{3} [S_j]_s |_{SiO} + \frac{1}{3} [S_j]_s |_{AlO} + \frac{2}{3} \frac{[S_j]_s [H^+]^2}{K_{d1} K_{d2}} + \frac{1}{3} \frac{[S_j]_s [H^+]^2}{K_{d3} K_{d4}} + \frac{2}{3} \frac{[S_j]_s [H^+]}{K_{d2}} + \frac{1}{3} \frac{[S_j]_s [H^+]}{K_{d4}} \quad (3.11)$$

con el cálculo de los sitios activos en el suelo se establece una manera de estimar las variaciones temporales de la capacidad de intercambio total del suelo, en función del contenido iónico del medio saturante.

### 3.6. Descripción de la especiación química de los componentes.

Para el componente  $i$  las concentraciones totales en la fase líquida  $C_i$  [ $\text{mol} \cdot (\text{cm}^{-3})_{\text{solución}}$ ] y en la fase sólida  $S_{ci}$  [ $\text{mol} \cdot (\text{cm}^{-3})_{\text{suelo}}$ ], son definidas por Yeh y Tripathi (62) como:

$$C_i = c_i + \sum_{i=1}^n a_i' x_i \quad (3.12)$$

$$S_{ci} = \sum_{i=1}^n a_i'' y_i \quad (3.13)$$

donde:  $c_i$  es la concentración libre, en solución, del componente  $i$ ; mientras que  $x_i$  es la concentración del complejo soluble;  $y_i$  es la concentración del complejo adsorbido superficialmente en los que participa el componente  $i$ ; las  $a_i'$ ,  $a_i''$  representan los coeficientes estequiométricos del componente  $i$  en la reacción de formación del complejo.

En el caso de que existan las condiciones para la formación de productos precipitados, el total de éstos estará considerado en la siguiente expresión:

$$PP_i = \sum a_i''' p_i \quad (3.14)$$

siendo  $p_i$  la concentración del precipitado en el que participa el componente  $i$  con un coeficiente estequiométrico  $a_i'''$ . Esta concentración de productos precipitados se puede incluir en el balance de los productos solubles con signo menos dado que la formación del

precipitado corresponde a una disminución en la concentración del componente *i* en la fase líquida.

Las reacciones en arcillas saturadas corresponden al grupo de “reacciones reversibles suficientemente rápidas y heterogéneas” de acuerdo a la clasificación propuesta por Rubin (65). Una escala de tiempos característicos de procesos químicos, se refiere en la Tabla 3.2; como puede observarse cualquier reacción química, excepto la disolución/precipitación, ocurre en una escala de tiempo de menor magnitud, respecto a las correspondientes a los procesos de transporte, lo cual equivale a considerar que los procesos de transporte en arcillas son lentos, en comparación con la tasa a la que ocurren los cambios químicos reversibles.

<b>TABLA 3.2 ESCALA DE TIEMPOS CARACTERÍSTICOS (*)</b>			
<b>Procesos de Transporte</b>		<b>Procesos Químicos</b>	
Electromigración	$10^2$ s	Disociación de ácido fuerte	$10^{-8}$ s
Convección	$10^4$ s	Disociación de ácido débil	$10^{-6}$ s
Difusión	$10^5$ s	Complejación inorgánica	$10^{-6}$ - $10^{-2}$ s
		Adsorción/Intercambio Iónico	$10^{-2}$ - $10^1$ s
		Disolución/precipitación	$10^2$ - $10^7$ s
<i>Longitud de referencia: <math>10^{-2}</math> m</i>			
* Reproducido de Jacobs (60)			

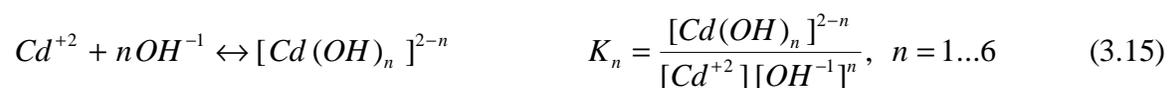
La última aseveración implica la existencia de Condiciones de Equilibrio Local (CEL), lo cual permite utilizar las ecuaciones de equilibrio químico para el cálculo de complejos solubles, complejos superficiales y productos precipitados. Estas ecuaciones de

equilibrio químico son ecuaciones algebraicas, que expresan la relación existente entre las concentraciones de los componentes de la reacción. Esta relación debe cumplirse a pesar de las contribuciones de los procesos individuales (químicos y no-químicos) que puedan influenciar las concentraciones.

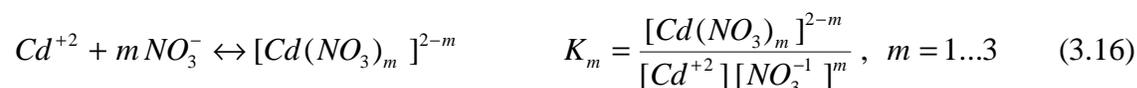
**3.6.1 Ecuaciones de equilibrio para los complejos solubles.** En el caso de los complejos solubles, se revisaron datos de equilibrio publicados en Lindsay (66) y Högfeltdt (67), hallándose, en el libro de Lindsay, diagramas de estabilidad elaborados con datos de especiación que involucran Cd-OH y Cd-NO<sub>3</sub> en suelo. Estos diagramas son reproducidos en las Figuras 3.2 y 3.3.

Con base en la especiación de las Figuras 3.2 y 3.3 se consideran seis complejos de cadmio con oxhidrilos, y tres con iones nitrato. Las reacciones correspondientes son las siguientes:

*Reacciones de complejación Cd-OH:*



*Reacciones de complejación Cd-NO<sub>3</sub>:*



**3.6.2 Ecuación del producto de solubilidad del hidróxido de cadmio.** Para la formación de precipitados se considera la referencia reportada por Lindsay (66) y Högfeltdt (67), la cual corresponde al precipitado formado entre cadmio y dos oxhidrilos:



**3.6.3 Ecuaciones de equilibrio para los complejos superficiales.** Para las reacciones superficiales entre los sitios activos y las especies en solución, sólo se incluyen aquellas reacciones reportadas por Huang et al (63), cuyas constantes son las siguientes:

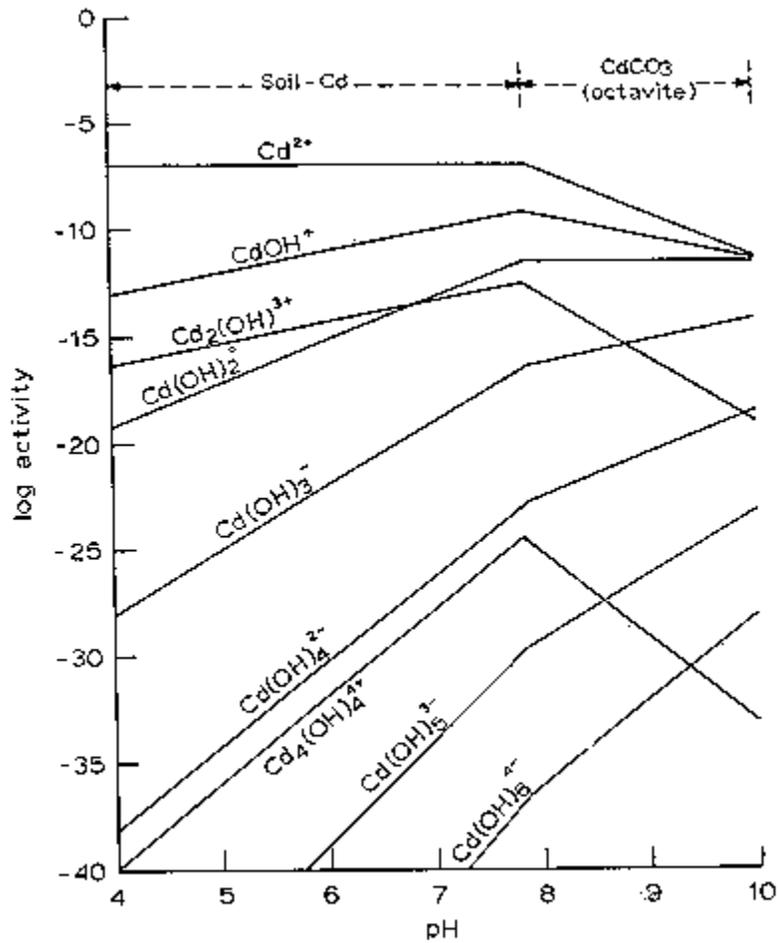


FIGURA 3.2. DIAGRAMA DE LAS ESPECIES DE LA HIDRÓLISIS DE  $Cd^{+2}$  EN EQUILIBRIO CON SUELO-Cd O CON  $CdCO_3$  (\*). Las condiciones graficadas a  $pH < 7.84$  corresponden al equilibrio suelo-Cd con  $10^{-7}$  M de  $Cd^{+2}$ , mientras que a  $pH > 7.84$  se reporta el equilibrio de  $CdCO_3$  (octavita) con 0.003 atm de  $CO_2$ .

\*Reproducido de Lindsay (66)

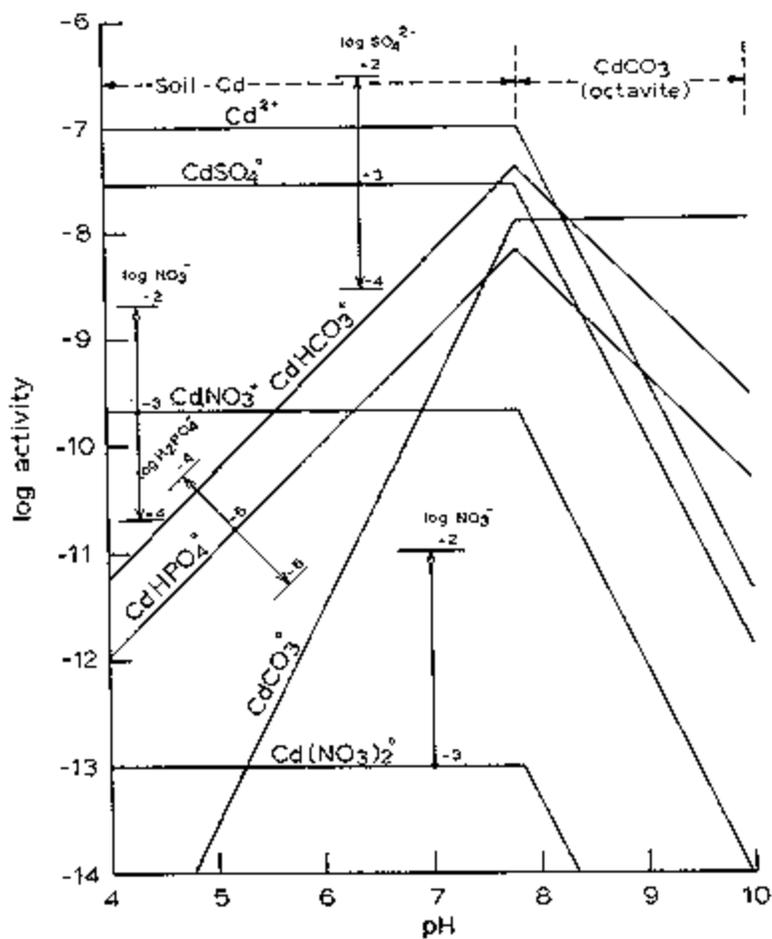
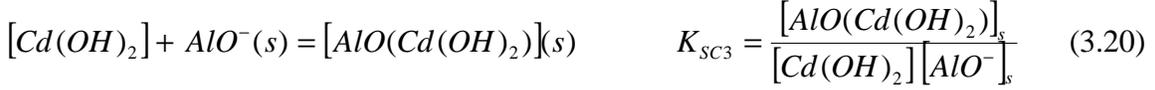


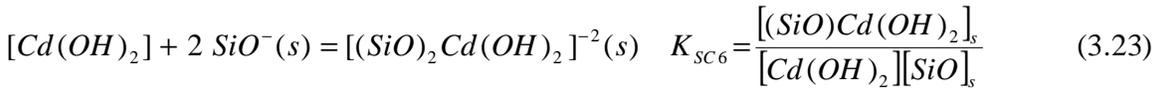
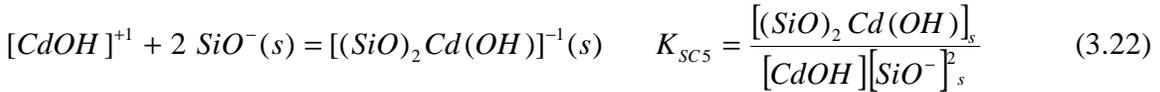
FIGURA 3.3. COMPLEJOS DE CADMIO CON CARBONATO, NITRATO, FOSFATO Y SULFATO EN EQUILIBRIO CON SUELO-Cd Y CdCO<sub>3</sub> (\*). Las condiciones graficadas a pH<7.84 corresponden al equilibrio suelo-Cd con 10<sup>-7</sup> M de Cd<sup>+2</sup>, mientras que a pH>7.84 se reporta el equilibrio de CdCO<sub>3</sub> (octavita) con 0.003 atm de CO<sub>2</sub>.

\* Reproducido de Lindsay (66)

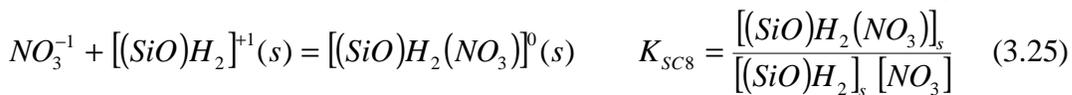
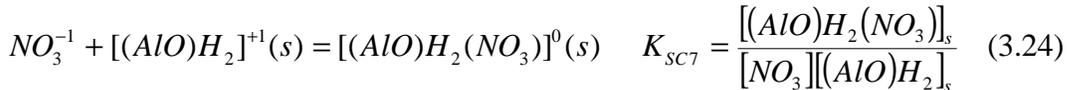
Reacciones de complejación sobre sitios aluminol ( $AlO^-$ )



Reacciones de complejación sobre sitios silanol ( $SiO^-$ ):



Reacciones de complejación sobre sitios protonados:



Las constantes de equilibrio que aparecen en las reacciones 3.5-3.8 y 3.15-3.21 se reportan en la Tabla 3.3, en esta tabla se indica el valor de la constante de equilibrio, así como la referencia bibliográfica, y las condiciones en que se determinó. La nomenclatura asignada a las constantes de equilibrio corresponde a la nomenclatura utilizada en el modelo.

<b>TABLA 3.3. CONSTANTES DE EQUILIBRIO.</b>				
ECUACION	CONSTANTE	Log (K)	REFERENCIA	OBSERVACIONES
3.5	K <sub>d1</sub>	2.8	63	0.1 M NaCl
3.6	K <sub>d2</sub>	-6.8	63	0.1 M NaCl
3.7	K <sub>d3</sub>	-8.2	63	0.1 M NaCl
3.8	K <sub>d4</sub>	-9.4	63	0.1 M NaCl
3.15, n=1	K <sub>1</sub>	-10.10	66	-----
3.15, n=2	K <sub>2</sub>	-20.30	66	-----
3.15, n=3	K <sub>3</sub>	-33.01	66	-----
3.15, n=4	K <sub>4</sub>	-47.29	66	-----
3.15, n=5	K <sub>5</sub>	-61.93	66	-----
3.15, n=6	K <sub>6</sub>	-76.81	66	-----
3.16, m=1	K <sub>9</sub>	0.46	66	-----
3.16, m=2	K <sub>10</sub>	0.17	66	-----
3.16, m=3	K <sub>11</sub>	-0.85	66	-----
3.17	K <sub>so</sub>	-14.6	67	1 M NaClO <sub>4</sub>
3.18	K <sub>SC1</sub>	4.87	63	0.05 M NaClO <sub>4</sub>
3.19	K <sub>SC2</sub>	5.35	63	0.05 M NaClO <sub>4</sub>
3.20	K <sub>SC3</sub>	5.38	63	0.05 M NaClO <sub>4</sub>
3.21	K <sub>SC4</sub>	0.66	63	0.1 M NaNO <sub>3</sub>
3.22	K <sub>SC5</sub>	5.6	63	0.1 M NaNO <sub>3</sub>
3.23	K <sub>SC6</sub>	6.69	63	0.1 M NaNO <sub>3</sub>
3.24	K <sub>SC7</sub>	6.9	11	0.1 M NaNO <sub>3</sub>
3.25	K <sub>SC8</sub>	6.9	11	0.1 M NaNO <sub>3</sub>

### **3.7 Conservación de masa de los componentes.**

Con base en el concepto de elemento de volumen de referencia en el suelo saturado así como en las definiciones anteriores, Guymon (68) propone considerar la concentración total del componente  $i$ , en un elemento de volumen, como la suma de las especies presentes en cada una de las fases.

$$C_{iTOTAL} = \Theta ( C_i + PP_i ) + (1 - \Theta) \rho S c_i \quad (3.26)$$

donde:  $\Theta$  es la fracción volumétrica de líquido en el sistema ( $\text{cm}^3_{\text{agua}} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{TOTAL}}$ ),  $C_i$  es la concentración total en la fase fluida del componente  $i$ , ya sea libre o complejoado ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{soln}}$ ),  $\rho$  = densidad del suelo ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{suelo}}$ ),  $S_{c_i}$  es la concentración total del componente  $i$  en la fase sólida ya sea como ión libre o como complejo superficial en el que participa el componente  $i$  ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{suelo}}$ ).

Por último,  $PPi$   $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{soln}}$  se refiere al término de especies precipitadas que disminuiría la concentración de especie soluble, esta última consideración sólo aplica para las especies de  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$ . Por otra parte, de acuerdo con la Tabla 3.2, el tiempo característico de un proceso de precipitación es mayor que el correspondiente al proceso de electromigración (proceso de transporte más rápido), por lo cual su contribución al balance total sería muy pequeña.

Considerando las posibles interacciones descritas en las reacciones químicas de las ecuaciones en la sección 3.4, la formulación de las ecuaciones de conservación, para cada componente, quedarían expresados en la forma siguiente:

*Balance de masa de protones ( $H^+$ ):*

$$[H^+]_f = \Theta [H^+] + \frac{(1-\Theta)\rho}{z_H} \left[ \begin{array}{l} [(SiO)H]_s + [(AlO)H]_s + 2[(SiO)H_2]_s^+ + 2[(AlO)H_2]_s^+ \\ + 2[(SiO)H_2(NO_3)]_s^0 + [(AlO)H_2(NO_3)]_s^0 \end{array} \right] \quad (3.27)$$

*Balance de masa de oxhidrilos (OH):*

$$\begin{aligned}
 [OH^-]_T = \Theta & \left| [OH^-] + \sum_{n=1}^6 [Cd(OH)_n]^{2-n} + 2[Cd(OH)_2] \right| \\
 & + \frac{(1-\Theta)\rho}{abs[z_{OH}]} \left| \frac{[(AlO)Cd(OH)]_s + 2[(AlO)Cd(OH)_2]_s^1}{+ [(SiO)_2Cd(OH)]_s^1 + 2[(SiO)_2Cd(OH)_2]_s^2} \right|
 \end{aligned} \quad (3.28)$$

*Balance de masa de cadmio (Cd<sup>+2</sup>):*

$$\begin{aligned}
 [Cd^{+2}]_T = \Theta & \left| [Cd^{+2}] + \sum_{n=1}^6 [Cd(OH)_n]^{2-n} + \sum_{m=1}^3 [Cd(NO_3)_m]^{2-m} + [Cd(OH)_2] \right| \\
 & + \frac{(1-\Theta)\rho}{abs[z_{Cd}]} \left| \frac{[(AlO)Cd]_s^{+1} + [(AlO)Cd(OH)]_s^0}{+ [(AlO)Cd(OH)_2]_s^1 + [(SiO)_2Cd]_s^0} \right. \\
 & \left. + [(SiO)_2Cd(OH)]_s^1 + [(SiO)_2Cd(OH)_2]_s^2 \right|
 \end{aligned} \quad (3.29)$$

*Balance de masa de nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>):*

$$\begin{aligned}
 [NO_3^-]_T = \Theta & \left| [NO_3^-] + \sum_{m=1}^3 [Cd(NO_3)_m]^{2-m} \right| \\
 & + \frac{(1-\Theta)\rho}{abs[z_{NO_3}]} \left| [(AlO)H_2(NO_3)]_s^0 + [(SiO)H_2(NO_3)]_s^0 \right|
 \end{aligned} \quad (3.30)$$

*Balance de masa de sitios activos (S<sub>j</sub><sup>-</sup>):*

$$\begin{aligned}
 [S_j^-]_T = & [AlO^-]_s + [SiO^-]_s + [(SiO)H]_s^0 + [(AlO)H]_s^0 + [(SiO)H_2]_s^+ + [(AlO)H_2]_s^+ \\
 & + [(AlO)Cd]_s^+ + [(AlO)Cd(OH)]_s^0 + [(AlO)Cd(OH)_2]_s^1 \\
 & + 2[(SiO)_2Cd]_s^0 + 2[(SiO)_2Cd(OH)]_s^1 + 2[(SiO)_2Cd(OH)_2]_s^2 \\
 & + [(AlO)H_2(NO_3)]_s^0 + [(SiO)H_2(NO_3)]_s^0
 \end{aligned} \quad (3.31)$$

En las reacciones 3.18 a 3.31 se debe considerar la sustitución de los sitios activos que corresponden al “aluminol” y “silanol” en términos del componente  $S_j$ , ( $AlO^- = 2S_j$ ,  $SiO^- = BS_j$ ) de acuerdo a lo expresado en la ecuación 3.9. Asimismo, aún cuando en las reacciones superficiales el componente se expresa en forma soluble, se debe recordar que esta concentración corresponde a la interfase sólido-líquido. Para relacionar esta concentración con la concentración del componente en el seno de la solución se debe aplicar la ecuación 2.11 ó la corrección indicada en la ecuación 2.21, donde se involucra el potencial ( $\Psi_0$ ) de la interfase.

$$[A_i] = [A_{i0}] \exp\left(-\frac{z_i e (\Psi_0 - \Psi_b)}{\kappa T}\right) \quad (2.11)$$

donde  $A_i$  representa la concentración en la interfase sólido-líquido del componente  $i$ .

### **3.8 Balances de masa en estado transitorio**

Considerando el comportamiento dinámico del sistema de electroremediación, se requiere que un análisis en estado transiente, para lo cual es necesario definir los balances de masa de cada componente en función del tiempo. Para describir los procesos de transporte de los 4 componentes móviles ( $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $NO_3^{-1}$ ), se utiliza la variación temporal de la ecuación 3.26 :

$$\frac{\partial C_{iTOTAL}}{\partial t} = \Theta \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \Theta) \rho \frac{\partial S_i}{\partial t} \quad (3.32)$$

con  $t =$  tiempo (s) (68). A su vez, el cambio de composición dentro del elemento representativo de volumen está relacionado con los cambios en cada una de las fases. En la fase acuosa (móvil) la concentración cambia debido al flujo iónico y/o a las reacciones entre componentes solubles; mientras que en la fase sólida (inmóvil) los cambios ocurren por reacciones de intercambio iónico. Lo anterior se expresa como:

$$\text{fase acuosa : } \Theta \frac{\partial C_i}{\partial t} = \Theta \left\{ -\nabla \cdot \mathbf{N}_i + R_i^{ac} - R_i^{suelo} \right\} \quad (3.33.a)$$

$$\text{fase sólida : } (1-\Theta)\rho \frac{\partial S_{C_i}}{\partial t} = (1-\Theta)\rho \left\{ R_i^{suelo} \right\} \quad (3.33.b)$$

el balance transitorio total es la suma de los procesos que ocurren en ambas fases, lo cual resulta en:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \Theta C_i + (1-\Theta)\rho S_{C_i} \right] = -\Theta \nabla \cdot \mathbf{N}_i + \Theta (R_i^{ac} - R_i^{suelo}) + (1-\Theta)\rho R_i^{suelo} \quad (3.33.c)$$

en esta ecuación el lado izquierdo corresponde a la variación de la concentración total y en el derecho los términos de reacción se pueden agrupar, con lo que se obtiene:

$$\frac{\partial C_{i,TOTAL}}{\partial t} = -\Theta \nabla \cdot \mathbf{N}_i + R_i \quad (3.34)$$

donde  $\mathbf{N}_i$  representa el flujo iónico ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) del componente soluble  $i$ , mientras que el último término  $R_i$  representa la tasa de producción neta de  $i$  ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}_{\text{TOTAL}}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

El flujo del componente soluble se calcula mediante la ecuación de Nernst-Planck (69), esta ecuación considera las contribuciones difusiva, convectiva y migratoria expresadas como:

$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla c_i + c_i \mathbf{v} - z_i \frac{F}{RT} D_i c_i \nabla \Psi \quad (3.35)$$

en esta ecuación se tiene:  $c_i$  = concentración del ión libre  $i$  ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}_{\text{sol}}$ ),  $D_i$  = coeficiente de difusión del componente  $i$  en la fase fluida ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $\mathbf{v}$  = velocidad de la fase fluida ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $\Psi$  = potencial de la interfase sólido-líquido (V),  $z_i$  = carga eléctrica del componente  $i$  ( $\text{equiv}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Tomando como referencia los tiempos característicos de la Tabla 3.2, se puede afirmar que el proceso de electromigración es el más rápido; asimismo, el campo eléctrico impone una dirección preferencial de flujo entre el ánodo y el cátodo. Como consecuencia de estas consideraciones, se tiene que el gradiente indicado en la ecuación 3.34, puede restringirse a una dimensión, lo cual se expresa como:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\Theta C_i + (1 - \Theta) \rho S c_i] = -\Theta \frac{\partial}{\partial x} [N_i] + R_i \quad (3.36)$$

Considerando que la concentración en la fase acuosa comprende iones libres (componentes) y complejos (especies); entonces, la Ecuación 3.35 restringida a flujo unidimensional se expresa como:

$$N_i = -D_i \frac{\partial}{\partial x} C_i + C_i v - z_i \frac{F}{RT} D_i C_i \frac{\partial}{\partial x} \Psi \quad (3.37)$$

donde:  $C_i$  se refiere a la concentración soluble total del componente  $i$  en el sistema, lo que implica que en la ecuación de conservación (3.26) se descarta la fracción que se halla en el sólido. En el caso del cadmio esta corrección resulta en:

$$[Cd^{+2}]_{so\ lub\ le} = \left[ [Cd^{+2}] + \sum_{n=1}^6 [Cd(OH)_n]^{2-n} + \sum_{m=1}^3 [Cd(NO_3)_m]^{2-m} + [Cd(OH)_2] \downarrow \right] \quad (3.38)$$

para expresar el cadmio soluble en términos de componentes, se requiere reemplazar las expresiones equivalentes para cada una de las especies, considerando las relaciones de equilibrio descritas anteriormente. Haciendo lo anterior, se obtiene una expresión de balance de masa del componente  $i$  expresado en términos de concentración de iones libres solubles, como se muestra en la siguiente expresión:

$$[Cd^{+2}]_{so\ lub\ le} = \left[ \frac{[Cd^{+2}] + \sum_{n=1}^6 K_n [Cd^{+2}] [OH^{-1}]^n + \sum_{m=1}^3 K_m [Cd^{+2}] [NO_3^{-1}]^m}{\frac{[OH^{-1}]^2}{K_{so}}} \right] \quad (3.39)$$

esta expresión se puede sustituir directamente en la contribución convectiva donde sólo se requiere  $C_i$ . Sin embargo, la contribución difusiva requiere la derivada de la concentración con respecto a la dimensión espacial ( $\delta C_i / \delta x$ ), lo cual se obtendría derivando cada uno de los términos en el lado derecho de la ecuación 3.39. En el caso de las sumatorias que corresponden a los complejos, existe el producto de dos componentes por lo cual se debe aplicar la regla para derivar un producto.

Debido a que no existen reportes de coeficientes de difusión para complejos, entonces el coeficiente de difusión que acompaña al término difusivo se considera igual al valor reportado para el componente  $i$  en solución, corregido por el valor de tortuosidad ( $\tau$ ) tal como se indica en las correcciones de transporte en el Anexo 2.

Para la contribución migratoria, se requiere considerar sólo las especies que exhiben carga ( $z_i C_i$ ), entonces la expresión 3.39 se reduce a:

$$\left( z_i [Cd^{+2}]_{\text{soluble}} \right) = \left( \begin{aligned} & (+2)[Cd^{+2}] + \sum_{n=1}^6 (2-n) K_n [Cd^{+2}] [OH^{-1}]^n \\ & + \sum_{m=1}^3 (2-m) K_m [Cd^{+2}] [NO_3^{-1}]^m \end{aligned} \right) \quad (3.40)$$

El procedimiento descrito para el cadmio se aplica a cada uno de los componentes solubles que restan en la formulación ( $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $NO_3^-$ ). Haciendo lo anterior, se genera un conjunto de ecuaciones algebraicas que dependen de las concentraciones de los componentes (iones libres).

Hasta este punto la formulación del modelo tiene siete incógnitas ( $S_j^-$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $NO_3^-$ ,  $\Psi$ ,  $v$ ) en cuatro ecuaciones, existiendo más variables que ecuaciones. De esta manera, se requiere definir ecuaciones para la velocidad y el potencial eléctrico, así como la interrelación de los sitios activos en el suelo con las especies en solución.

### **3.9 Ecuaciones complementarias en la formulación del modelo**

**3.9.1. Ecuación de Velocidad.** En base a que las arcillas tienen carga superficial y que su comportamiento se puede considerar similar al de una membrana, es válido considerar la ecuación de Schlögl, para el transporte de fluidos en medios porosos, con la modificación propuesta por Verbrugge (70). Esta modificación fue utilizada para describir la velocidad de la fase fluida en las membranas en función del gradiente de potencial y de la carga hidrostática. En dicha ecuación se incluye la adsorción específica de co-iones y contra-iones como un coeficiente del gradiente de potencial del sistema.

$$\mathbf{v} = \frac{k_{sm}}{\eta} \left[ (z_m c_m + \sum z_i C_{i,ads}) F \nabla \Psi - \nabla P \right] \quad (3.41)$$

donde  $\mathbf{v}$  es la velocidad ( $cm \cdot s^{-1}$ ),  $z_m$  es la carga de los sitios fijos en la membrana,  $c_m$  es la concentración de sitios activos en la membrana ( $equiv \cdot g^{-1}$ ),  $k_{sm}$  es la conductividad hidráulica de la membrana ( $cm \cdot s^{-1}$ ),  $\eta$  es la viscosidad de la fase fluida ( $g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$ ),  $C_{i,ads}$  es la concentración del ión  $i$  adsorbido en los sitios fijos y  $P$  es la presión hidrostática ( $dina \cdot cm^{-2}$ ).

La ecuación 3.41 se aplica al sistema de arcilla saturada considerando las siguientes modificaciones:

1. La concentración de sitios activos en la membrana ( $c_m$ ) se equipara con los sitios activos ( $S_j$ ) definidos en la  $CEC_T$ , ecuación 3.9, considerando que la carga de los sitios activos en la arcilla tiene un valor de (-1).
2. En las especies adsorbidas ( $C_{i,ads}$ ) se incluye: la protonación de sitios ( $S_j-H^2$ )<sup>+</sup>, así como la interacción de sitios con especies solubles que generan una carga residual ( $z_i$ ) en la superficie, por ejemplo ( $S_j-Cd$ )<sup>+</sup>.
3. El movimiento del fluido se considera controlado por el proceso electromigratorio.

Las correcciones indicadas generan la siguiente ecuación en 1-D:

$$\mathbf{v} = \frac{k_s}{\eta} \left[ (z_{Sj} S_j + \sum z_i C_{i,ads}) F \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial x} \right] \quad (3.42)$$

la definición de esta ecuación incluye la presión (P) como una variable adicional. Esta nueva variable se incorpora al modelo como la aplicación de una carga hidrostática en uno de los extremos del sistema.

**3.9.2 Ecuación de carga hidrostática.** A partir de la ecuación modificada de Schlög (3.41) y considerando que la divergencia de flujo para un fluido incompresible es cero, Verbrugge (70) deriva una expresión para describir la influencia del gradiente de presión por cargas hidrostáticas en los extremos de la membrana:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (3.43)$$

$$\left( z_m c_m + \sum_i z_i C_{i,ads} \right) F \nabla^2 \Psi + \left( \sum_i z_i \nabla C_{i,ads} \right) \cdot F \nabla \Psi - \nabla^2 P = 0 \quad (3.44)$$

la última ecuación permite el cálculo de la carga hidrostática (variable P). Modificando esta ecuación, bajo los mismos criterios que en la ecuación de velocidad, se obtiene la ecuación para calcular la carga hidrostática en un suelo arcilloso que está saturado y sujeto a la acción de un campo eléctrico:

$$\begin{aligned} & \left( z_{sj} S_j + \sum_i z_i C_{i,ads} \right) F \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \\ & + \left( z_{sj} \nabla S_j + \sum_i z_i \nabla C_{i,ads} \right) \cdot F \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = 0 \end{aligned} \quad (3.45)$$

**3.9.3 Ecuación del gradiente de potencial eléctrico.** Para soluciones diluidas de un electrolito binario, Newman (69) expresa la densidad de corriente I ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) como la suma de los flujos de cada ión multiplicados por sus respectivas cargas:

$$I = F \sum_i z_i N_i \quad (3.46)$$

Para un proceso a corriente constante, al sustituir las expresiones de flujo de cada ión (ecuación 3.37), se obtiene la ley de Ohm, con lo cual se puede calcular el gradiente de potencial eléctrico:

$$\nabla \Psi = -\frac{I}{K} - \frac{F}{K} \left( \sum_i z_i D_i \nabla c_i \right) + \frac{F}{K} \left( \sum_i z_i c_i \right) v \quad (3.47)$$

donde la conductividad de la fase fluida  $K$  ( $S \cdot cm^{-1}$ ), está definida como:

$$K = \frac{F^2}{RT} \sum_i z_i^2 D_i c_i \quad (3.48)$$

Asimismo, con base en la electroneutralidad del elemento de volumen, la derivación de ecuaciones para electrodos porosos propuesta por Newman (69) considera que la divergencia de la densidad total de corriente es cero. Lo anterior, queda expresado como:

$$\nabla \cdot \mathbf{I}_{sólido} + \nabla \cdot \mathbf{I}_{solución} = 0 \quad (3.49)$$

en la matriz sólida la carga es generada en la superficie, y el movimiento de electrones está gobernado por la ley de Ohm, por lo cual:

$$\mathbf{I}_{sólido} = -\Gamma \nabla \Psi_{sólido} \quad (3.50)$$

donde  $\Gamma$  es la conductividad de la fase sólida ( $S \cdot cm^{-1}$ ).

Considerando la ecuación 3.47 en ausencia de fenómenos difusivos y convectivos, permite expresar la contribución de corriente de la fase acuosa en términos de la ley de Ohm como:

$$\mathbf{I}_{\text{solución}} = -\mathbf{K} \nabla \Psi_{\text{solución}} \quad (3.51)$$

Para el cálculo del gradiente de potencial en el sistema arcilla-medio acuoso ( $\nabla \Psi$ ) se aplica la ecuación 3.47, pero se realizan correcciones para incluir la contribución de las dos fases. Esto se realiza bajo el esquema de contribuciones aditivas tal como se propone en la teoría de conductividad para suelos arcillosos saturados (inciso 2.4.3), así como en la teoría desarrollada para electrodos porosos. Ambas teorías coinciden en que el fenómeno eléctrico observado es resultado de las contribuciones proporcionadas por la solución y la matriz sólida. Entonces, la ecuación 3.47 se modifica introduciendo la contribución de la fase sólida indicada en la ecuación 3.50. Asimismo, se aplica la restricción espacial a 1-D, lo cual resulta en:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = -\frac{\mathbf{I}}{\Gamma} - \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{K}} - \frac{F}{\mathbf{K}} \left( \sum_i z_i D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + \frac{F}{K} \left( \sum z_i C_i \right) v \quad (3.52)$$

La ecuación 3.34 permite describir el transporte de  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{NO}_3^-$ , la ecuación 3.41 permite calcular  $v$ , la ecuación 3.44 se utiliza para calcular  $P$ , y la ecuación 3.52 permite calcular  $\Psi$ . Con lo cual se tienen 7 ecuaciones para 8 variables ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,

$\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $v$ ,  $P$ ,  $\Psi$ ,  $S_j$ ), por lo anterior, se requiere una ecuación adicional para los sitios activos  $S_j$ .

**3.9.4 Ecuación de electroneutralidad del volumen total.** El elemento de volumen debe ser eléctricamente neutro, lo que implica que a cualquier tiempo las cargas presentes en la fase sólida deben ser compensadas por las cargas presentes en la fase fluida. En la teoría de membranas propuesta por Verbrugge (70), este requerimiento de neutralidad se expresa como:

$$z_m c_m + \sum_i z_i C_{i,ads} + \sum_i z_i C_i = 0 \quad (3.53)$$

aplicando las correcciones indicadas en la ecuación de velocidad (3.42) se obtiene la siguiente expresión:

$$(1-\Theta) \left[ z_{sj} S_j + \sum_i z_i C_{i,ads} \right] + \Theta \sum_i z_i C_i = 0 \quad (3.54)$$

Debido a que el movimiento de un fluido dentro de un sólido poroso ocurre a través de canales irregulares, es necesario introducir algunos factores de corrección que permitan considerar la influencia de esas irregularidades en el desplazamiento del fluido. Los factores de corrección considerados son: el coeficiente de dispersión hidrodinámica, la porosidad, la tortuosidad y la permeabilidad hidráulica. Estos factores que modifican la difusión de especies y la conductividad hidráulica se describen en el Anexo 2

### 3.10 Condiciones iniciales y de frontera para el modelo.

Las ecuaciones diferenciales requieren condiciones de frontera (extremos del dominio físico) y condiciones iniciales (tiempo=0) para identificar las constantes asociadas a la integración en espacio y en tiempo; para el dominio espacial se considera que el ánodo se ubica en la posición  $X=0$ , mientras que el cátodo se encuentra en la posición  $X=L$ . Las condiciones correspondientes a cada variable se indican a continuación:

*Condiciones inicial y de frontera para los protones:*

$$H^+ = \begin{cases} C.I. [H^+]_{t=0} = 10^{-pH_0} = [H^+]^0 & 0 \leq X \leq L \\ C.F.1. (X = 0) \quad v^0 [H^+]^0 + \frac{I}{nF} = N_{H^+} \\ C.F.2. (X = L) \quad [H^+][OH^-] = K_w \end{cases} \quad (3.55)$$

*Condiciones inicial y de frontera para el oxhidrilo:*

$$OH^- = \begin{cases} C.I. (t = 0) [OH^-]^0 = \frac{K_w}{[H^+]^0} & 0 \leq X \leq L \\ C.F.1. (X = 0) \quad [H^+][OH^-] = K_w \\ C.F.2. (X = L) \quad \frac{I}{nF} = -N_{OH^-} \end{cases} \quad (3.56)$$

*Condiciones inicial y de frontera para el cadmio:*

$$Cd^{+2} = \begin{cases} C.I. (t = 0) & [Cd^{+2}] = [Cd^{+2}]_{ads} & 0 \leq X \leq L \\ C.F.1. (X = 0) & [Cd^{+2}] = 0 \\ C.F.2. (X = L) & \nabla [Cd^{+2}] = 0 \end{cases} \quad (3.57)$$

**Condiciones inicial y de frontera para el nitrato**

$$NO_3^{-1} = \begin{cases} C.I. (t = 0) & [NO_3^-] = [NO_3^-]^0 & 0 \leq X \leq L \\ C.F.1. (X = 0) & \nabla [NO_3^-] = 0 \\ C.F.2. (X = L) & [NO_3^-] = 0 \end{cases} \quad (3.58)$$

*Condición de frontera para el gradiente de potencial eléctrico:*

$$\Psi = \{C.F.I. (X = 0) \quad \Psi = 0 \quad (3.59)$$

*Condiciones de frontera para la carga hidrostática:*

$$P = \begin{cases} C.F.I. (X = 0) & P = P^0 \\ C.F.II: (X = L) & \frac{\partial P}{\partial X} = \frac{P_{x=L} - P_{x=0}}{L} \end{cases} \quad (3.60)$$

Con la formulación de las condiciones, iniciales y de frontera, se completa el modelo matemático, para el proceso de electroremediación de un suelo arcilloso, contaminado por cadmio. Este modelo comprende:

- las relaciones de equilibrio (3.5-3.8, 3.15-3.25)
- las ecuaciones algebraicas de los balances de masa para los 4 componentes solubles  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $NO_3^-$  (3.27 a 3.30) y la del componente no-soluble  $S_j^-$  (3.31)
- las ecuaciones diferenciales para: el balance de masa transitorio (3.36), la velocidad (3.42), la carga hidrostática (3.45), el gradiente de potencial eléctrico (3.52) sujetas a las respectivas condiciones iniciales y de frontera (3.55-3.60).
- la ecuación algebraica para la electroneutralidad del volumen total (3.54)

En un sistema de electroremediación, el orden de magnitud de las variables involucradas exhibe valores demasiado extremos. A continuación, se indica el intervalo de valores esperado para cada variable:

- $H^+$ : de  $10^{-12}$  en el cátodo hasta  $10^{-2}$  en el ánodo
- $OH^-$ : de  $10^{-12}$  en el ánodo hasta  $10^{-2}$  en el cátodo
- $Cd^{+2}$ : de  $10^{-12}$  a tiempo cero hasta  $10^{-8}$  a tiempos largos
- $NO_3^-$ :  $10^{-6}$
- $S_j^-$ : de  $10^{-5}$  a tiempo cero hasta  $10^{-12}$  a tiempos largos
- $\Psi$ : de  $10^1$  a tiempo cero hasta  $10^{-2}$  a tiempos largos (en algunas posiciones)
- Presión:  $10^0$

A fin de minimizar la disparidad de magnitudes, entre las variables del modelo, se optó por adimensionalizar las variables. Este procedimiento ayudó a minimizar las perturbaciones numéricas, logrando un mejor desempeño del programa.

El siguiente paso en el desarrollo del modelo corresponde a la expresión adimensional de las ecuaciones en las cuales se basa el modelo.

En el electrodo, el flujo de los componentes solubles  $N_i$  se puede expresar en función de la corriente aplicada (69) :

$$N_i = \frac{I}{n F} \quad (3.61)$$

siendo  $n$  el número de electrones que participan en la reacción de electrodo, esta expresión permitirá establecer los factores para adimensionalizar la corriente impuesta en el sistema de electrorremediación.

### **3.11 Adimensionalización de ecuaciones**

La adimensionalización de las ecuaciones 3.36, 3.42, 3.44, 3.52 y a 3.54 se realiza utilizando las siguientes cantidades como referencia:

$C^o$  = Concentración inicial del ión  $H^+$ , en la solución saturante ( $pH_0$ )

$W^o$  = Capacidad de intercambio catiónico de la arcilla al  $pH_0$ ,  $equiv \cdot g^{-1}$ .

$L$  = Longitud del sistema que contiene la arcilla saturada, cm.

$D_{av}$  = Coeficiente de Difusividad promedio,  $cm^2 \cdot s^{-1}$ . ( su cálculo se describe en el anexo 2)

Considerando las expresiones anteriores y las variables de referencia, a continuación se muestra la forma adimensional de las variables que contiene el modelo:

*Concentración del componente soluble:*

$$C_{i,\#} = \frac{C_i}{C^0} \quad (3.62.a)$$

*La concentración superficial del componente i:*

$$C_{i,ads,\#} = \frac{C_{i,ads}}{W^0} \quad (3.62.b)$$

*La distancia adimensional:*

$$x_{\#} = \frac{x}{L} \quad (3.62.c)$$

*El tiempo adimensional:*

$$t_{\#} = \frac{D_{av}}{L^2} t \quad (3.62.d)$$

*El potencial de interfase:*

$$\Psi_{\#} = \frac{F}{RT} \Psi \quad (3.62.e)$$

*El flujo del componente soluble i:*

$$N_{i,\#} = \frac{L}{C^0 D_{av}} N_i \quad (3.62.f)$$

*La corriente aplicada:*

$$I_{\#} = \frac{L}{n F D_{av} C^0} I \quad (3.62.g)$$

*La conductividad de la solución:*

$$K_{\#} = \frac{R T}{D_{av} C^0 F^2} K \quad (3.62.h)$$

*La conductividad del suelo:*

$$\Gamma_{\#} = \frac{R T}{n F^2 D_{av} C^0} \Gamma \quad (3.62.i)$$

*La velocidad del fluido:*

$$v_{\#} = \frac{\eta L}{k_s z_{s_j} W^0} v \quad (3.62.j)$$

*La carga hidrostática:*

$$P_{\#} = \frac{1}{z_{s_j} W^0 R T} P \quad (3.62.k)$$

*Coefficiente de difusión:*

$$D_{i,\#} = \frac{D_i}{D_{av}} \quad (3.62.l)$$

La forma adimensional de las ecuaciones 3.36, 3.42, 3.44, 3.52 y 3.54 se muestra a continuación:

*Balace de masa en estado transitorio:*

$$\frac{\partial}{\partial t_{\#}} \left[ \Theta C_{i,\#} + \frac{(1-\Theta)\rho W^o S c_{j,\#}}{C^o} \right] = -\Theta \frac{\partial N_{i,\#}}{\partial x_{\#}} \quad (3.63)$$

*Ecuación de flujo:*

$$N_{i,\#} = -z_i D_{i,\#} C_{i,\#} \frac{d\Psi_{\#}}{dx_{\#}} - D_{i,\#} \frac{dC_{i,\#}}{dx_{\#}} + \frac{L}{D_{i,\#}} \left( \frac{\eta L}{k_s z_{sj} W^o RT} \right) C_{i,\#} v_{\#} \quad (3.64)$$

*Ecuación de gradiente de potencial eléctrico:*

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi_{\#}}{\partial x_{\#}} = & -\frac{I_{\#}}{\Gamma_{\#}} - \frac{I_{\#}}{K_{\#}} - \frac{1}{K_{\#}} \left[ \sum_i z_i D_{i,\#} \frac{\partial C_{i,\#}}{\partial x_{\#}} \right] \\ & + \frac{L\eta}{k_s z_{sj} W^o RT D_{av} K_{\#}} \left[ \sum_i z_i C_{i,\#} \right] v_{\#} \end{aligned} \quad (3.65)$$

*Ecuación de velocidad:*

$$v_{\#} = \left[ S_{j,\#} + \sum_i z_i C_{i,ads,\#} \right] \frac{\partial \Psi_{\#}}{\partial x_{\#}} - \frac{\partial P_{\#}}{\partial x_{\#}} \quad (3.66)$$

*Ecuación de carga hidrostática:*

$$\frac{\partial^2 P_{\#}}{\partial x_{\#}^2} = \left[ S_{j,\#} + \sum_i z_i C_{i,ads,\#} \right] \frac{\partial^2 \Psi_{\#}}{\partial x_{\#}^2} + \frac{\partial \Psi_{\#}}{\partial x_{\#}} \left[ \frac{\partial S_{j,\#}}{\partial x_{\#}} + \frac{\partial S c_{i,\#}}{\partial x_{\#}} \right] \quad (3.67)$$

*Ecuación de electroneutralidad del volumen total:*

$$(1 - \Theta) \rho \left[ z_{sJ} S_{j,\#} + \sum_i z_i C_{i,ads,\#} \right] + \Theta \sum_i z_i C_{i,\#} = 0 \quad (3.68)$$

Las ecuaciones implementadas en el modelo corresponden a las ecuaciones adimensionales 3.63–3.68, sujetas a las condiciones iniciales y de frontera previamente descritas. En la Tabla 3.4 se resume la correlación de dichas ecuaciones con las hipótesis propuestas en el inciso 3.3.

<b>TABLA 3.4 CORRELACION DE ECUACION-VARIABLE-HIPOTESIS</b>			
<b>Ecuación</b>			
<b>Número</b>	<b>Nombre</b>	<b>Variable</b>	<b>Hipótesis</b>
3.63	Balance de masa en estado transitorio	H <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> , Cd <sup>+2</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H.1, H.2, H.3, H.4, H.6
3.64	Ecuación de flujo	H <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> , Cd <sup>+2</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H.5
3.65	Ecuación de gradiente de potencial eléctrico	Ψ	H.7
3.66	Ecuación de velocidad	v	H.9
3.67	Ecuación de carga hidrostática	P	H.8
3.68	Ecuación de electroneutralidad	S <sub>j</sub>	H.10

### **3.12 Implementación numérica del modelo.**

El sistema acoplado de ecuaciones algebraicas y ecuaciones diferenciales requiere un esquema de solución el cual puede ser de 4 tipos (65):

1. Usar el sistema de ecuaciones algebraicas para reducir el número de ecuaciones diferenciales parciales. Esta aproximación genera ecuaciones altamente no-lineales.
2. Combinar las ecuaciones diferenciales, en forma discretizada, con las ecuaciones algebraicas. Esta aproximación genera un conjunto de ecuaciones no-lineales que pueden resolverse simultáneamente.
3. Elaborar un esquema alternante entre las ecuaciones de balance de masa y las ecuaciones algebraicas de equilibrio.
4. La opción algebraica, que consiste en encontrar un sistema equivalente de ecuaciones, en el cual las ecuaciones diferenciales involucradas se transforman en algebraicas. En esta aproximación se deben seleccionar variables operacionales que son combinaciones lineales de las concentraciones de los componentes, tal que el sistema resultante sea más fácil de resolver.

El esquema de solución implementado para resolver el modelo de electroremediación de suelos corresponde al último esquema de los arriba mencionados. Para implementar la transformación de los términos que incluyen derivadas, el procedimiento se realizó con dos esquemas:

- a. *Diferencias finitas hacia delante*. Esto permite discretizar las *derivadas temporales* y predecir la concentración en el nuevo tiempo, en función de la concentración en la misma posición pero del tiempo previo.

- b. *Colocación Ortogonal en elemento Finito*. El método de colocación ortogonal permite discretizar las derivadas en forma de expresiones polinomiales; con lo cual las *derivadas espaciales* pueden convertirse en ecuaciones algebraicas, las cuales al sustituirse en las ecuaciones de transporte generarán un sistema algebraico no-lineal. La opción de elemento finito permite discretizar problemas donde se espere que la variable exhiba cambios muy pronunciados en el dominio considerado.

### **3.13 Algoritmo de solución.**

Para implementar el programa se utiliza el lenguaje FORTRAN (FORmula TRANslator), las rutinas de la paquetería IMSL (Internacional Mathematics and Statistics Library), así como las de colocación ortogonal reportadas por Finlayson (71). La secuencia de implementación se ejemplifica en la Figura 3.4.

El programa completo del modelo se enlista al final de la tesis. Con el algoritmo de solución se calcularon predicciones, las cuales serán objeto de discusión en los siguientes capítulos.

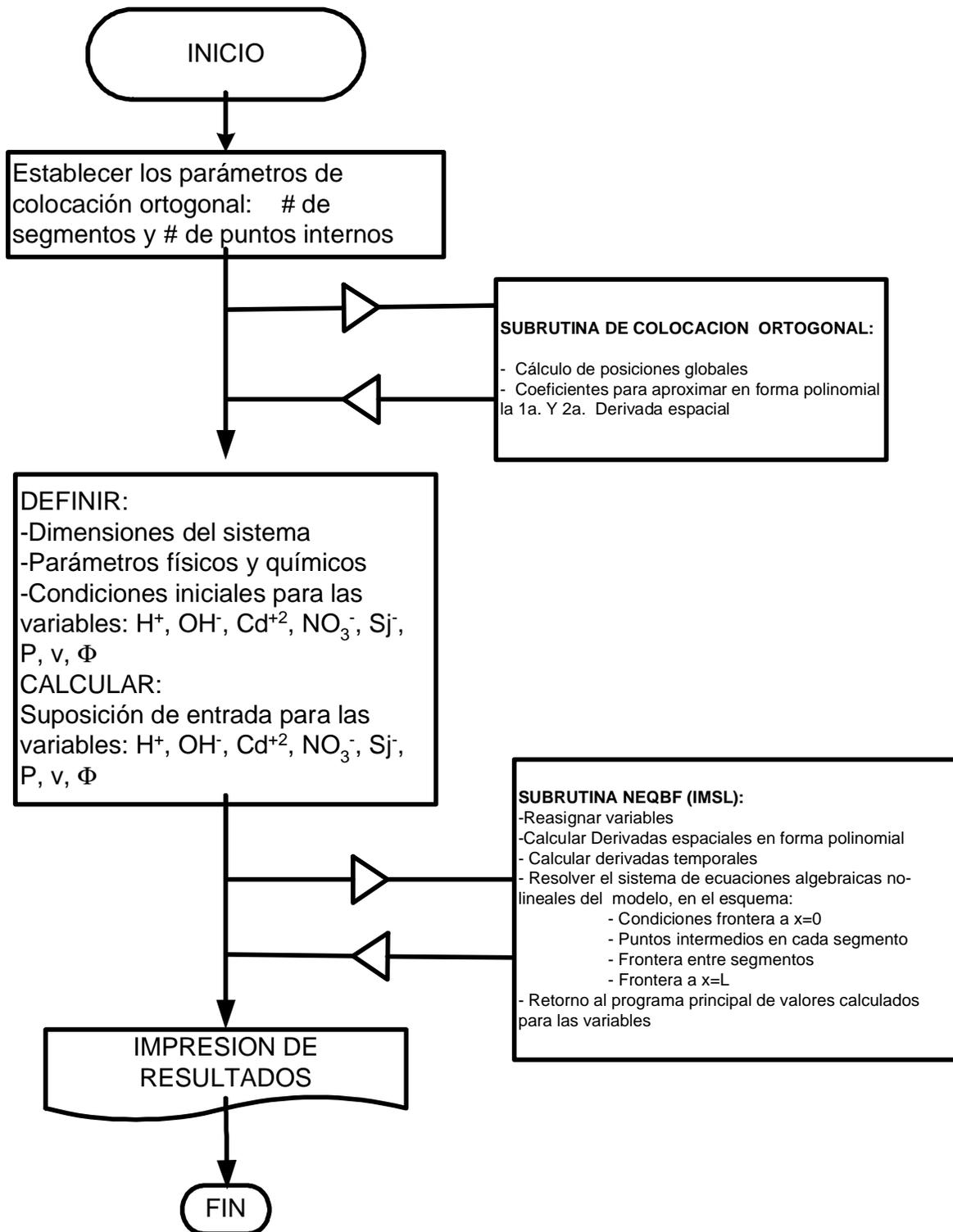


FIGURA 3.4. DIAGRAMA DE FLUJO PARA EL ALGORITMO DE IMPLEMENTACION DEL MODELO MATEMATICO.

## **CAPITULO 4. Discusión y comparación de predicciones, obtenidas en las diferentes versiones del modelo propuesto.**

La aproximación empleada en la elaboración de modelos, para electroremediación de suelos, tiene elementos en común como son:

1. La formulación de transporte con base en la ecuación de Nernst-Planck.
2. La contribución eléctrica en términos de la ley de Ohm, para la fase acuosa.
3. Condición de electroneutralidad, en la fase acuosa.

En algunos de los modelos, las diferencias se establecen al considerar:

1. Reacciones de electrodo (49, 53,59,60), para la generación de protones y oxhidrilos.
2. Conductividad del sistema en términos de la conductividad de ambas fases (53,59,60).
3. Incorporación de sitios activos en la fase sólida (57)
4. Especiación en la fase acuosa (57,60)
5. Balances totales por componente (60)

Asimismo, la discusión de predicciones se ha realizado bajo los siguientes esquemas:

1. Comparación con datos experimentales. Algunos modelos establecen comparación con el perfil de pH y la concentración residual de la especie de interés (31,52,59,60), algunos incluyen predicciones de potencial (53), así como la predicción del volumen drenado (59,60).
2. Predicción de variables del sistema. Modelos de diferente complejidad, cuyas predicciones no son comparadas con datos experimentales (32, 49,54,57).

Una crítica a los modelos publicados es el que no se discute la interrelación entre variables. El modelo de Choi (57), muestra predicciones para todas las variables; sin embargo, en su discusión no se establece si existe correlación de respuestas entre variables, y si las predicciones están acordes a las expectativas del proceso que se modela.

Por lo anterior, en esta tesis, la discusión de predicciones se realiza bajo un esquema global; en el cual, no sólo se presentan las predicciones de cada variable, sino también se analiza su correlación con el resto de las variables; así como, si la predicción satisface las

expectativas del proceso de electroremediación. Esta aproximación permitió ubicar las deficiencias del modelo y las estrategias de modificación.

En este capítulo se presentan las predicciones obtenidas con el modelo desarrollado. Como se mostró en el capítulo anterior, el modelo consta de una serie de balances de materia para las especies químicas involucradas y modelos fisicoquímicos para calcular propiedades de transporte en suelos. El modelo predice la evolución de las diferentes variables con respecto a la posición y al tiempo de tratamiento.

El análisis de resultados inicia con las predicciones obtenidas con un modelo precursor. Este modelo considera siete variables ( $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $S_j^-$ ,  $v$ ,  $\Psi$  y  $P$ ) y su validación fue realizada con resultados publicados por Acar (33). La confrontación de los resultados indicó una buena correlación entre el experimento y este modelo simplificado (61). Sin embargo, la variación de la concentración de cadmio libre hacia la frontera anódica y la velocidad electroosmótica no cumplieron las expectativas. Como una segunda etapa se presenta una modificación del modelo anterior con nuevas condiciones frontera y se incluye el balance para la especie química de los nitratos ( $NO_3^-$ ). Por último, se presenta el modelo final, en el cual se han incluido la concentración interfacial definida en función de la concentración soluble y el potencial eléctrico de la interfase.

#### ***4.1 Predicciones del modelo precursor (I).***

El modelo precursor se elaboró considerando siete variables las cuales son:  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $S_j^-$ ,  $v$ ,  $\Psi$  y  $P$ . Inicialmente, este modelo se formuló para predecir el transporte de protones y oxhidrilos solamente; posteriormente, se incluyó el cadmio adsorbido pero no se contempló la inclusión de un anión diferente al oxhidrilo, los resultados de este modelo fueron publicados en el Journal of Environmental Technology con el título “Mathematical modelling of electrochemical remediation for soils under galvanostatic conditions”.

Los datos experimentales incorporados en el modelo corresponden a resultados obtenidos por Acar et al (33). Dicha publicación refiere un kaolín saturado, contaminado por cadmio, y al cual se le aplica corriente eléctrica. Los parámetros considerados de esa publicación se presentan en la Tabla 4.1.

<b>TABLA 4.1 CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA VALIDAR EL MODELO MATEMATICO DE LA ELECTORREMEDIACION DE SUELOS (*)</b>		
	Parámetro	Valor
1	Sistema cilíndrico: radio longitud	5.1 cm 10.2 cm
2	Densidad de corriente aplicada	$3.7 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$
3	Concentración inicial de Cadmio	$105 \times 10^{-6} \text{ g Cd} \cdot \text{g kaolín}$
4	Porosidad	0.62
5	pH inicial	4.4
6	Masa de kaolín	1 Kg
7	Volumen de solución de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	1.5 l
8	Gradiente de Potencial observado	$2.5-4.5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$
9	Coefficiente de permeabilidad electrosmótica	$1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
10	Tiempo de duración del experimento	30.0 días
(*) <i>Datos publicados por Acar et al (33)</i>		

Cabe mencionar que el valor numérico del coeficiente de permeabilidad electrosmótica se tomó como una aproximación inicial del coeficiente de permeabilidad hidráulica. Asimismo, la posición del ánodo corresponde a 0 cm, mientras que el cátodo se ubica a 10.2 cm del ánodo.

En el modelo precursor propuesto se consideró la inclusión de:

- Las relaciones de equilibrio (3.5-3.8, 3.15, 3.18-3.23)
- Las ecuaciones de los balances de masa para cada componente (3.27-3.29, 3.30)

- Las ecuaciones diferenciales para el balance de masa transitorio (3.36), la velocidad electroosmótica (3.42), la carga hidrostática (3.45) y el gradiente de potencial eléctrico (3.52)
- La condición de electroneutralidad del volumen total (3.54)
- Condiciones iniciales:  $[H^+]$ ,  $[OH^-]= f(\text{pH inicial})$ ,  $[Cd^{+2}]= f(\text{Cadmio adsorbido})$

A fin de reflejar el mecanismo de electroremediación, en la frontera anódica se considera la ocurrencia de los siguientes fenómenos:

1. El flujo de protones que ingresa al suelo tiene dos contribuciones: la correspondiente a la solución del pozo anódico y la generada por reacción de electrodo.
2. En primera instancia, los oxhidrilos que arriban a esta frontera deberán formar agua; por lo cual, su concentración se restringe a que se cumpla con la constante de disociación del agua.
3. El cadmio soluble está restringido por una constante de intercambio iónico entre el cadmio adsorbido y el suelo.
4. El ánodo se considera que está “aterrizado” en esta frontera, por eso su valor se asigna como cero.
5. Respecto a la presión se asume que el aplicar una carga hidrostática en esta frontera coadyuvará en la penetración del frente ácido, esta carga hidrostática se expresa como centímetros de agua.

La expresión matemática de las condiciones 1-5 corresponde a:

$$X = 0 \text{ (posición del ánodo)}$$

$$v^0 [H^+]^0 + \frac{I}{nF} = N_{H^+}, \text{ para protones}$$

$$[H^+][OH^-] = K_w, \text{ para oxhidrilos}$$

$$[Cd^{+2}] = K_{I/E} [Cd^{+2}]_{ads} [S_j^-]^p, \text{ para cadmio}$$

$$\Psi = 0, \text{ para potencial eléctrico}$$

$$P = P^0 \text{ para presión}$$

Asimismo, en la frontera catódica se considera que ocurren los siguientes fenómenos:

6. Los protones que arriben al cátodo se combinarán con los oxhidrilos para producir agua, por lo cual se requiere que la ecuación de disociación del agua se satisfaga.
7. Los oxhidrilos transportados por el movimiento del fluido hacia el pozo catódico, deben igualar la magnitud de la suma de flujos establecidos por el movimiento de los oxhidrilos en dirección al ánodo y por la reacción de electrodo .
8. En la sección próxima al cátodo se asume que el cadmio libre deberá reaccionar con los oxhidrilos para formar complejos o precipitados; y en caso de arribar al electrodo, el  $Cd^{+2}$  se reducirá produciendo  $Cd^0$ . Por lo cual se asume que, en esa frontera, el  $Cd^{+2}$  tendrá una variación nula en el espacio.
9. El potencial eléctrico alcanza un valor máximo en la frontera catódica, por lo cual se asume que su variación espacial es cero.
10. La presión en la frontera catódica iguala la presión atmosférica, por lo cual su variación espacial es cero.

La forma matemática de las condiciones 6-10 corresponde a:

$$X = L \text{ (posición del cátodo)}$$

$$[H^+][OH^-] = K_w, \text{ para protones}$$

$$-N_{OH^-} - \frac{I}{nF} = [OH^-]_v, \text{ para oxhidrilos}$$

$$\nabla_x [Cd^{+2}] = 0, \text{ para cadmio}$$

$$\nabla_x \Psi = 0, \text{ para potencial eléctrico}$$

$$\nabla_x P = 0, \text{ para presión}$$

Después de aplicar el algoritmo de solución, se obtienen una serie de predicciones las cuales se discuten a continuación.

En la Figura 4.1 se reproduce la comparación entre el resultado de la simulación y los valores experimentales del pH de la solución saturante presentados por Teutli et al. (61). Se considera que la predicción del perfil de pH, a un tiempo de 39.9 d, sigue la tendencia de los valores experimentales reportados a un tiempo de 39.9 d. Es importante mencionar que las medidas experimentales de pH corresponden al final del tratamiento electrocinético. Por lo cual, sólo ese perfil se compara.

En la Figura 4.2 se reproduce la comparación del cadmio total predicho a 39.9 d contra el cadmio total determinado experimentalmente a 39.9 d. La aproximación obtenida en la predicción de la concentración de cadmio total, al final del experimento, es aceptable en el 90% del dominio. En la frontera catódica existe una discrepancia entre la predicción y el valor experimental. Cabe mencionar que en esta frontera el valor predicho es menor en un 20% respecto del valor experimental reportado por Acar (33). Esta diferencia se puede

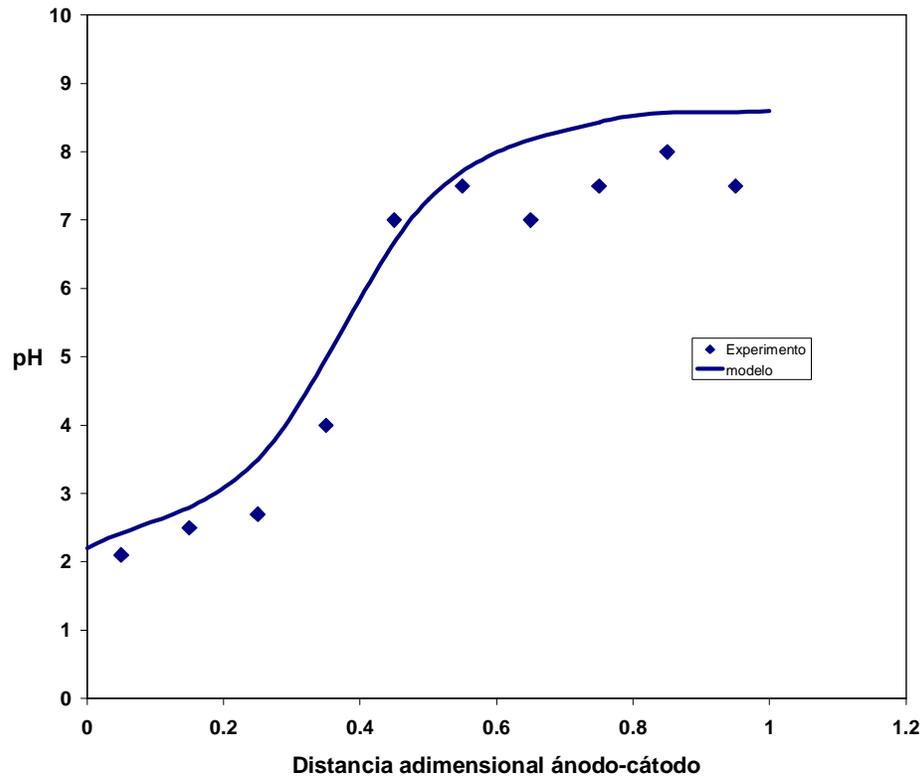


FIGURA 4.1 COMPARACION DE LA PREDICCIÓN DEL PERFIL DE pH CON DATOS EXPERIMENTALES (\*). Los datos experimentales corresponden al experimento CD03 reportado por Acar et al (33), en este experimento se aplicó una electroremediación de 39.9 días a un kaolín contaminado por cadmio. La predicción del modelo corresponde a un tiempo de 39.9 días (\* reproducido de Teutli et al (61))

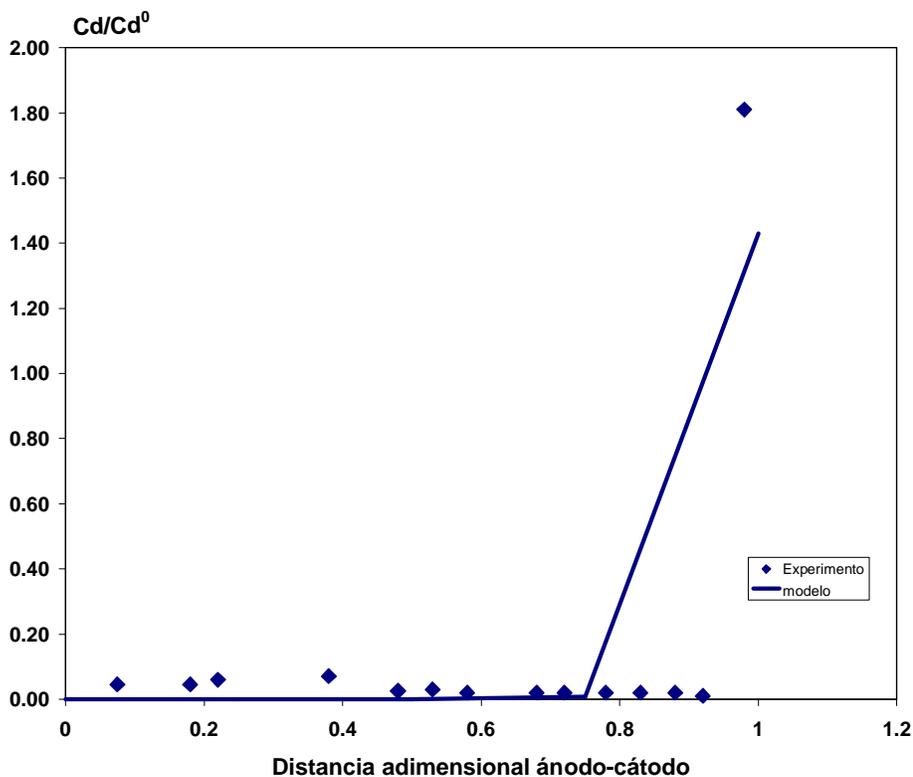


FIGURA 4.2 COMPARACION DE LA PREDICCIÓN DE CADMIO RESIDUAL TOTAL CON DATOS EXPERIMENTALES (\*). Los datos experimentales corresponden al experimento CD03 reportado por Acar et al (33), en este experimento se aplicó una electroremediación de 39.9 días a un kaolín contaminado por cadmio. La predicción del modelo corresponde a 39.9 días (\* *reproducido de Teutli et al (61)*).

deber a que el modelo no considera el anión nitrato; así como el que las condiciones frontera no eran consistentes entre sí.

Observando la proximidad de los perfiles en las Figuras 4.1 y 4.2, se considera que la predicción general de un proceso de electroremediación se vio cumplida; sin embargo, al analizar las predicciones para cada una de las variables involucradas en la formulación del modelo, se encontraron algunas inconsistencias.

A continuación se discuten las predicciones para cada variable, considerando las predicciones a diferentes tiempos.

En la Figura 4.3, se muestran los perfiles de pH, se aprecia que existe una variación importante en el 75% del dominio, permaneciendo prácticamente inalterada la región cercana al ánodo. Este hecho, se puede justificar si se considera que la concentración de protones en la zona anódica es muy alta para ser afectada por la cantidad de protones que llegan a ser transportados; sin embargo, en la zona catódica la concentración de protones es tan pequeña que, en las primeras etapas exhibe alta sensibilidad al arribo de concentraciones mayores, y a tiempos largos ( $> 10$  días) alcanza un régimen cuasi-estacionario. Observando la Figura 4.3 se puede corroborar que existe una penetración del frente ácido a medida que transcurre el tiempo. Por otra parte, después de 10 días se observa una ligera acumulación de protones en la parte central, aún cuando la magnitud de esos cambios es poco perceptible. La predicción de perfiles de pH en la frontera satisfacen las expectativas, es decir ácido en el ánodo, alcalino en el cátodo y, en esta posición, tendiendo a disminuir en el tiempo. Sin

(b)

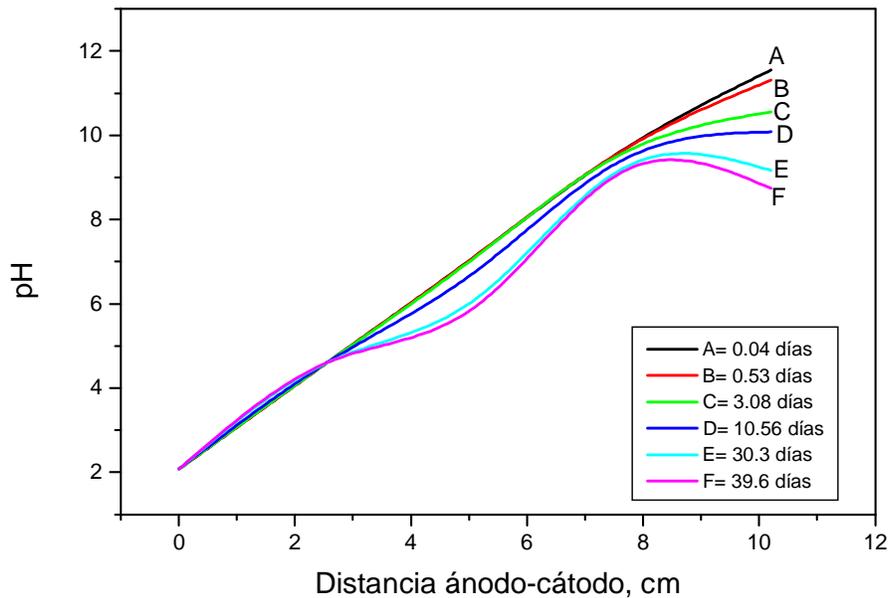


FIGURA 4.3 PREDICCIONES DEL MODELO I PARA EL PERFIL DE PROTONES ( $H^+$ ). Las predicciones corresponden a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =10.2 cm, densidad de corriente =0.037 mA•cm<sup>-2</sup>, concentración inicial de cadmio =1.05x10<sup>-4</sup> g Cd•(g kaolin)<sup>-1</sup>, porosidad = 0.6, pH<sub>inicial</sub> =4.4, permeabilidad hidráulica =1x10<sup>-6</sup> cm•s<sup>-1</sup>.

embargo, los valores de los puntos intermedios no concuerdan totalmente con las expectativas, dado que en la parte central se espera que el suelo se acidifique, en mayor proporción, conforme el frente ácido penetra.

En la Figura 4.4 se muestran las predicciones para el cadmio libre. Se puede observar que la concentración en la sección próxima al ánodo, (0-2.55 cm), tiene una tendencia a incrementarse. Por otra parte, en la región próxima al cátodo (7.65-10.2 cm), la concentración de cadmio libre a tiempos cortos (< 3 días) tiene una tendencia a disminuir, después ocurre un incremento a los 10.56 días, y finalmente vuelve a disminuir. Por último, se puede observar que a cualquier tiempo, la concentración en la parte central es menor que en cualquiera de los extremos, excepto para el perfil de 39.6 días. Este perfil sigue un patrón de comportamiento diferente a los demás y más próximo a las expectativas, ya que el propósito del tratamiento electrocinético es desorber el cadmio (incremente su

concentración como especie libre) y posteriormente transportarlo hacia el cátodo. Sin embargo, las desviaciones encontradas en los otros perfiles pueden deberse a que sólo se está considerando a la especie de  $\text{Cd}^{2+}$ . Lo anterior implicaría que el cadmio sufre diferentes transformaciones fisico-químicas (adsorción-desorción y complejaciones) en su camino hacia el cátodo, lo que sugiere la necesidad de calcular un perfil de cadmio total.

Otro parámetro fundamental para simular un proceso de electroremediación son los sitios activos,  $S_j^-$  (ver Sección 3.3). Es importante mencionar que la variación de sitios activos  $S_j^-$  no se registra experimentalmente, pues hasta la fecha no se cuenta con un método para la determinación in-situ de este parámetro. Sin embargo, la modelación permite

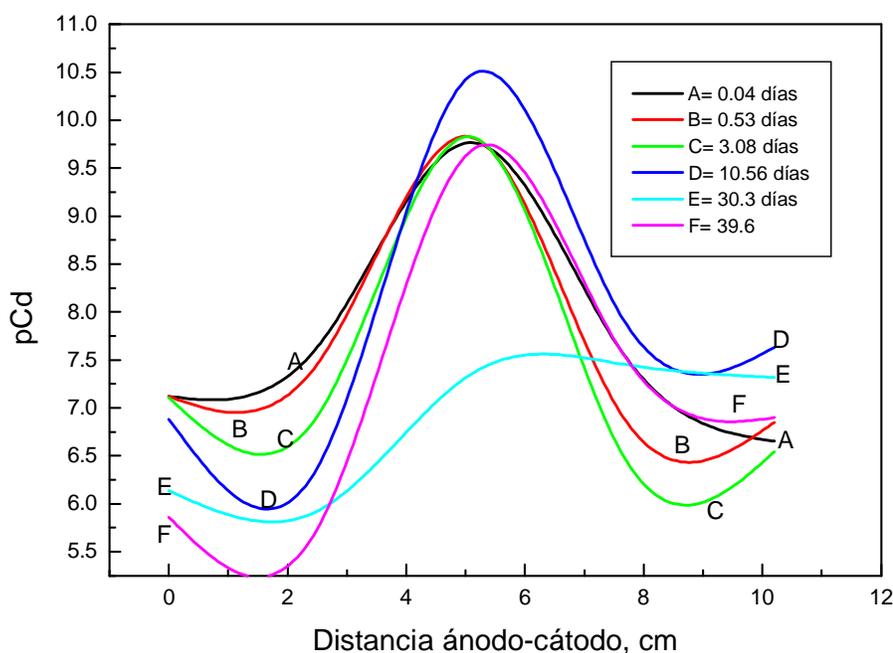


FIGURA 4.4 PREDICCIONES DEL MODELO I PARA EL PERFIL DE CONCENTRACION DE CADMIO LIBRE ( $\text{Cd}^{+2}$ ). Las predicciones corresponden a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =10.2 cm, densidad de corriente =0.037  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio = $1.05\times 10^{-4}$  g Cd•(g kaolin) $^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.4$ , permeabilidad hidráulica = $1\times 10^{-6}$   $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

determinar que los sitios activos disminuyen hacia el cátodo con la consecuente inhibición de la adsorción de especies de  $\text{Cd}^{2+}$  en esta región. En la Figura 4.5 se muestra la evolución de sus perfiles. Al avanzar en la celda, la región entre 2.55-5.1 cm registra una ligera disminución en la concentración de sitios activos, mientras que la región de 5.1-7.65 cm exhibe un incremento de magnitud ligeramente mayor que en el intervalo anterior. Finalmente, en la región próxima al cátodo, 7.65-10.2 cm, es donde se registra la disminución de sitios más importante ya que las variaciones alcanzan una diferencia de hasta seis órdenes de magnitud. A primera vista estas expectativas son alentadoras, dado que los sitios activos presentan una dependencia del pH y según los perfiles obtenidos, son más sensibles a disminuir hacia la región catódica (ver Sección 2.3.2). A medida que el perfil ácido avanza hacia el cátodo con el tiempo, la disminución de  $S_j$  es más importante.

La predicción del perfil de potencial eléctrico se presenta en la Figura 4.6. Los perfiles predichos comprenden un intervalo de  $2.0\text{-}2.5 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ , el cual es menor al reportado experimentalmente ( $2.5\text{-}4.5 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Sin embargo, la tendencia del potencial eléctrico, se considera aceptable ya que responde a los cambios de concentración del medio. Asimismo, a tiempos largos ( $>10$  días) la variación es menor, reflejando una tendencia a alcanzar un estado estacionario en lo que respecta a la resistividad del sistema. Este tipo de respuesta refleja también el incremento de concentración de iones en el volumen del sistema, lo cual es congruente con las predicciones de los cambios de pH y los sitios activos, a tiempos mayores a 30 días.

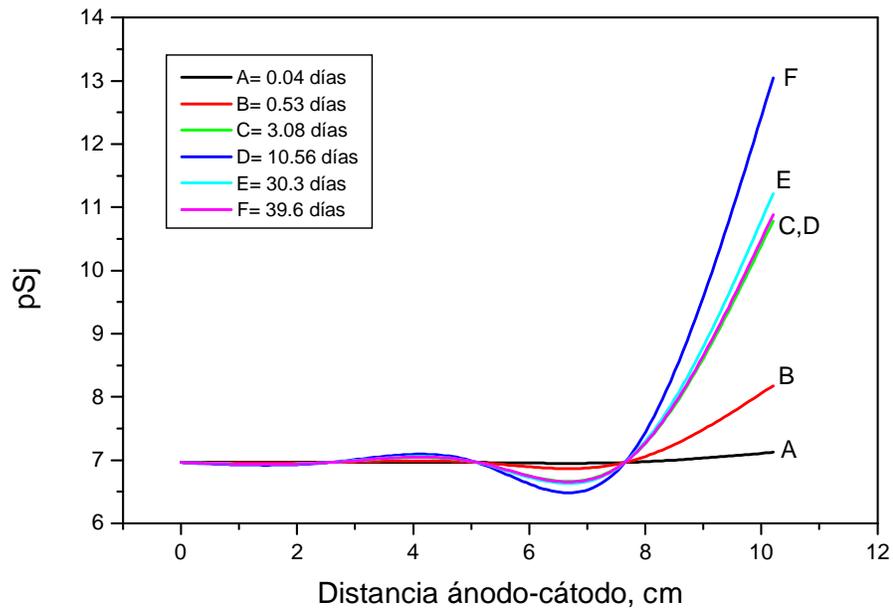


FIGURA 4.5 PREDICCIONES DEL MODELO I PARA EL PERFIL DE SITIOS ACTIVOS ( $S_j$ ). Las predicciones corresponden a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos = 10.2 cm, densidad de corriente =  $0.037 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio =  $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd} \cdot (\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica =  $1 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

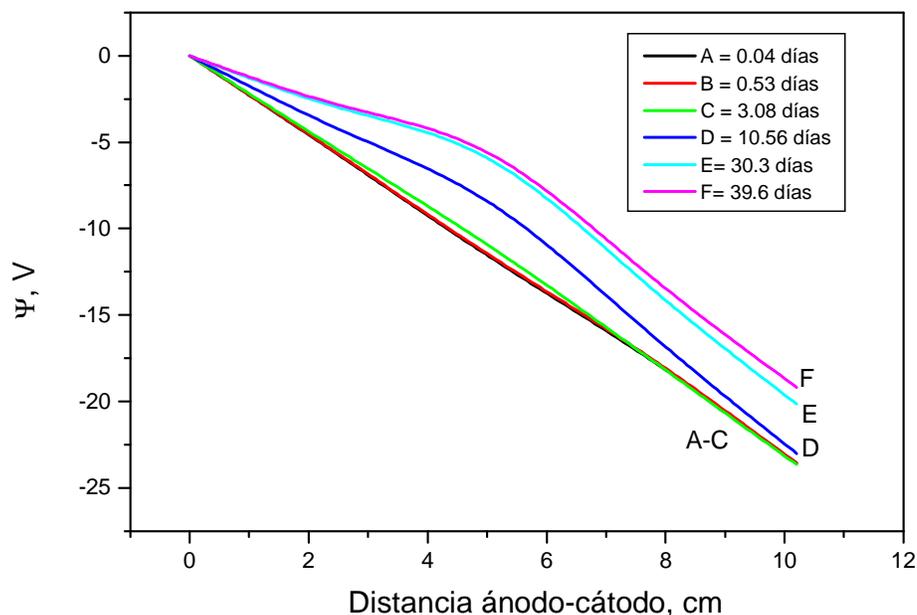


FIGURA 4.6 PREDICCIONES DEL MODELO I PARA EL PERFIL DE POTENCIAL ELECTRICO ( $\Psi$ ). Las predicciones corresponden a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =10.2 cm, densidad de corriente =0.037 mA•cm<sup>-2</sup>, concentración inicial de cadmio =1.05x10<sup>-4</sup> g Cd•(g kaolin)<sup>-1</sup>, porosidad = 0.6, pH<sub>inicial</sub> =4.4, permeabilidad hidráulica =1x10<sup>-6</sup> cm•s<sup>-1</sup>.

La velocidad constituye uno de los parámetros medibles, que puede seleccionarse como una variable de respuesta en un experimento de electroremediación, es por esto que su predicción es una de las más importantes. En el caso del trabajo de Acar (33), no se reportan datos experimentales de velocidad in-situ; sin embargo, su predicción es muy importante para poder validar la simulación realizada. En la Figura 4.7 se presentan los perfiles obtenidos y se puede observar que la velocidad inicialmente muestra un perfil acorde con el flujo electroosmótico. Sin embargo, en las horas siguientes empieza a presentar inconsistencias; ya que aún cuando la velocidad en la región anódica es menor que en la región catódica, en la zona media la velocidad predicha es mucho menor que la de los extremos. Conforme aumenta el tiempo, la diferencia de magnitudes entre los extremos y el centro sólo tiende a atenuarse. Este tipo de comportamiento es totalmente contradictorio con la tendencia esperada de que el flujo electroosmótico se establezca sólo en dirección al cátodo.

Las predicciones de los perfiles de pOH son el espejo de los correspondientes al pH, por esa razón no se muestran. Sin embargo, esta respuesta es uno de los puntos contradictorios del modelo ya que, la movilidad del oxhidrilo es menor que la movilidad de protones; asimismo, los oxhidrilos se desplazan en dirección opuesta al flujo electroosmótico, lo cual debe frenar su movimiento.

En el caso de la Presión, su valor se mantiene estable en todo el dominio y durante el tiempo de ejecución del programa, por lo cual los resultados obtenidos no se muestran.

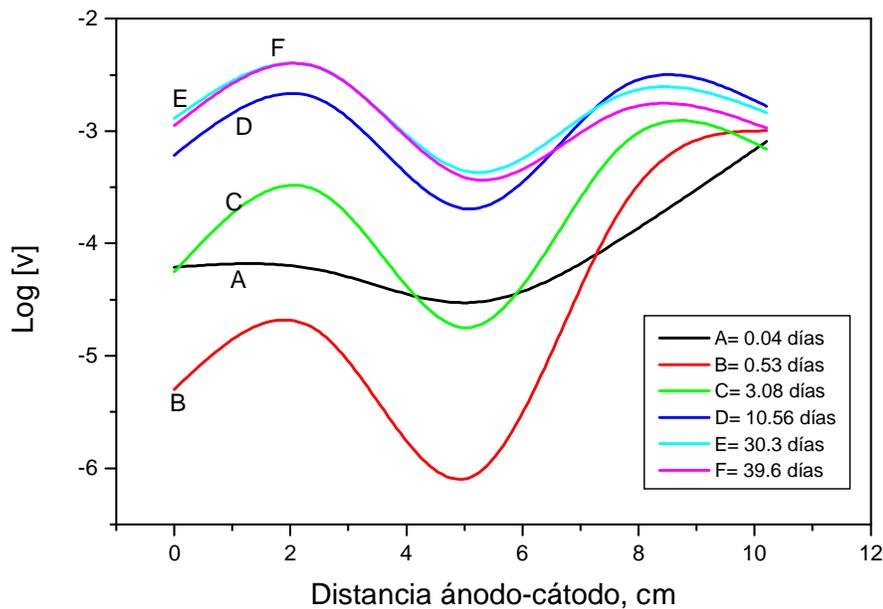


FIGURA 4.7 PREDICCIONES DEL MODELO I PARA EL PERFIL DE VELOCIDAD ( $v$ ). Las predicciones corresponden a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos = 10.2 cm, densidad de corriente =  $0.037 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio =  $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd} \cdot (\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica =  $1 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Con este análisis de resultados queda manifiesta la importancia de corroborar la validez de todas y cada una de las variables proporcionadas por el modelo, no solo los perfiles de pH y de especie eliminada, como ha ocurrido en algunos casos reportados en la literatura. Un análisis de predicciones para las variables del modelo, sin considerar su interrelación, hace más difícil detectar si existen inconsistencias en el modelo.

En este modelo precursor, las inconsistencias en la predicción de la concentración de cadmio y la velocidad electroosmótica condujeron a reestructurar el modelo considerando: la inclusión del ión nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) como una especie química adicional y la modificación de las condiciones frontera. La inclusión del anión permite introducir la

interacción de aniones solubles en el elemento de volumen; asimismo, el tener unas condiciones de frontera consistentes implica, que se satisfagan todas y cada una de las variables en esa posición.

Aplicando estas correcciones, el modelo queda compuesto por el conjunto completo de ecuaciones planteadas en el Capítulo 3 (3.5-3.8, 3.15-3.25, 3.27-3.31, 3.36, 3.42, 3.45, 3.52,3.54, 3.55-3.60). A fin de establecer una comparación entre los resultados del modelo modificado y el modelo precursor, se optó por mantener todos los parámetros que se utilizaron en dicho modelo (Tabla 4.1).

#### 4.2 Predicciones del modelo modificado (II) .

En la Tabla 4.2 se reporta las condiciones de frontera del modelo precursor y las empleadas en el modelo modificado.

<b>TABLA 4.2 COMPARACION DE CONDICIONES FRONTERA APLICADAS EN EL MODELO PRECURSOR (I) Y EL MODELO MODIFICADO (II)</b>		
<b>Condición frontera</b>	<b>Modelo I</b>	<b>Modelo II</b>
<b>X= 0 (ánodo)</b>		
H <sup>+</sup>	$v^{\circ}[\text{H}^+]^{\circ}+(I/nF)=N_{\text{H}^+}$	$v^{\circ}[\text{H}^+]^{\circ}+(I/nF)=N_{\text{H}^+}$
OH <sup>-</sup>	$[\text{H}^+][\text{OH}^-]=K_w$	$[\text{H}^+][\text{OH}^-]=K_w$
Cd <sup>+2</sup>	$[\text{Cd}^{+2}]=K_{I/E}[\text{Cd}^{+2}]_{\text{ads}}[\text{Sj}]^2$	$[\text{Cd}^{+2}]=0$
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		$\nabla_x[\text{NO}_3^-]=0$
Ψ	Ψ=0	Ψ=0
P	P = P <sup>o</sup>	P=P <sup>o</sup>
<b>X=L (cátodo)</b>		
H <sup>+</sup>	$[\text{H}^+][\text{OH}^-]=K_w$	$[\text{H}^+][\text{OH}^-]=K_w$
OH <sup>-</sup>	$-N_{\text{OH}^-}-(I/nF)=[\text{OH}^-]v$	$-N_{\text{OH}^-}=(I/nF)$
Cd <sup>+2</sup>	$\nabla_x[\text{Cd}^{+2}]=0$	$\nabla_x[\text{Cd}^{+2}]=0$
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		$[\text{NO}_3^-]=0$
Ψ	$\nabla_x \Psi=0$	
P	$\nabla_x P=0$	$\nabla_x P=(P_{x=L}-P_{x=0})/L$

Las modificaciones realizadas consideran que, el cadmio como especie soluble positiva se desplazará hacia el cátodo y no hacia el ánodo, por lo cual se puede asumir que la concentración de cadmio soluble libre en el ánodo es cero. Asimismo, el nitrato como

especie de carga negativa tenderá a desplazarse hacia el ánodo, y al llegar a esta frontera tenderá a neutralizarse ya sea por reacción con los protones o con el electrodo, por lo cual su concentración exhibirá nula variación, con respecto a  $x$ . En la frontera catódica se asume que la concentración de nitrato sea cero debido a que tenderá a ser repelido por el cátodo. En el caso de la presión, su valor se ajusta a una constante que es la diferencia entre los extremos, dividida por la longitud del sistema.

En este modelo modificado se logra una mejoría en algunas de las variables; sin embargo, en algunas otras se pierde sensibilidad, asimismo la estabilidad del modelo sólo permite simulaciones a un máximo de 20 días. Por tal motivo, se decidió sólo predecir la variación de  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $NO_3^-$ ,  $S_j^-$ ,  $\Psi$ ,  $P$  y  $v$ , sin comparar con resultados experimentales. A continuación se discuten las predicciones obtenidas para las variables del modelo.

En el caso del pH, la Figura 4.8 muestra la zona de mayor sensibilidad restringida a la región 7.65-10.2 cm. En la región de 5.1-7.65 cm existe una ligera modificación de concentración; sin embargo, en la región comprendida de 0-5.1 cm la variación es prácticamente nula. El comportamiento es similar al observado en el modelo precursor (I).

En la Figura 4.9 se muestran los perfiles de concentración correspondientes al cadmio (en escala de logaritmo negativo). Como puede observarse, este modelo exhibe una mejor tendencia que el modelo precursor. Sin embargo, se puede observar que para cualquier tiempo, las concentraciones en la frontera anódica son menores respecto de aquéllas en la frontera catódica y que las concentraciones en la frontera anódica tienden a incrementarse hasta alcanzar un estado casi estacionario. Por el contrario, en la zona contigua a la frontera catódica se observa que la concentración tiende a incrementarse y alcanzar también un estado estacionario en tiempos cortos (<2 días).

Respecto al comportamiento del número de sitios activos, en la Figura 4.10 se observa que los cambios se han ampliado a todo el dominio durante el tiempo de la simulación. A tiempos cortos (<3 días), la disminución de concentración de sitios ocurre

principalmente en la región de 7.65-10.2 cm. Aunque a los 2.2 días la región de influencia se ha extendido hasta la mitad del dominio, a los 4.8 días ya existe un ligero incremento de concentración en la región entre 2.55 y 5.10 cm; por último, a los 19.8 días ya se observan

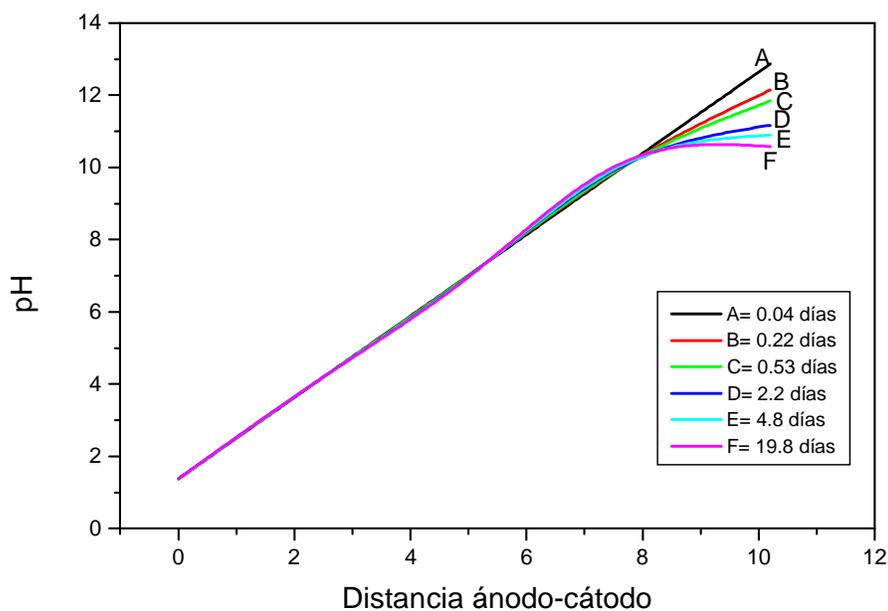


FIGURA 4.8 PREDICCIÓN DE PERFILES DE PROTONES ( $H^+$ ) OBTENIDAS CON EL MODELO II. Las predicciones corresponden a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =10.2 cm, densidad de corriente =0.037 mA•cm<sup>-2</sup>, concentración inicial de cadmio =1.05x10<sup>-4</sup> g Cd•(g kaolin)<sup>-1</sup>, porosidad = 0.6, pH<sub>inicial</sub> =4.4, permeabilidad hidráulica =1x10<sup>-6</sup> cm•s<sup>-1</sup>.

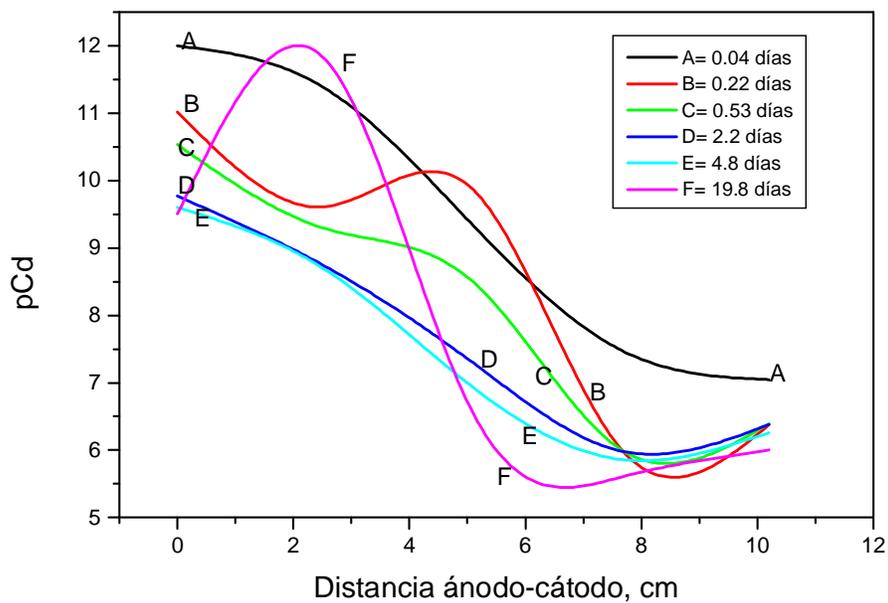


FIGURA 4.9 PREDICCIÓN DE PERFILES DE CADMIO LIBRE ( $\text{Cd}^{+2}$ ) OBTENIDAS CON EL MODELO II. Las predicciones corresponden a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos = 10.2 cm, densidad de corriente =  $0.037 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio =  $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd} \cdot (\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica =  $1 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

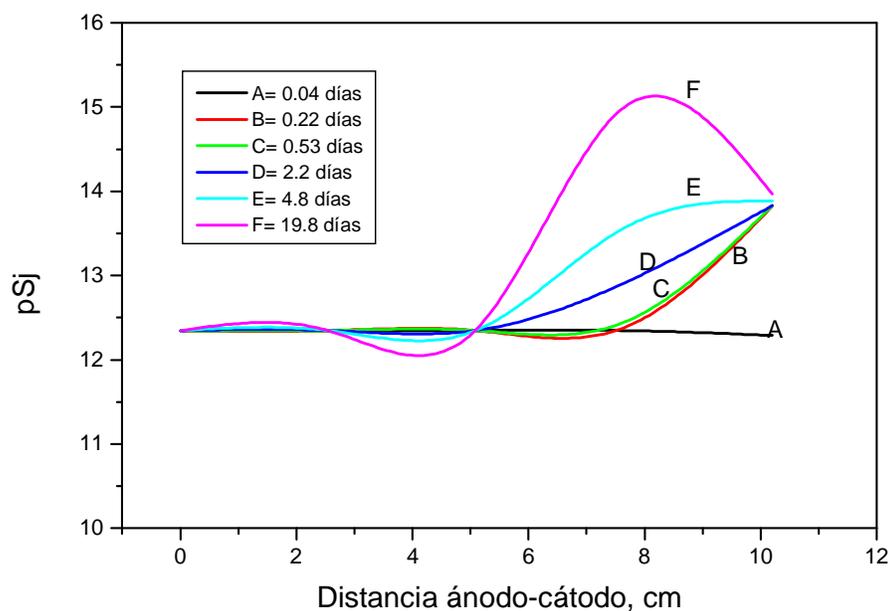


FIGURA 4.10 PREDICCIÓN DE PERFILES DE SITIOS ACTIVOS ( $S_j$ ) OBTENIDAS CON EL MODELO II. Las predicciones corresponden a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos = 10.2 cm, densidad de corriente =  $0.037 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio =  $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd} \cdot (\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica =  $1 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

modificaciones de la concentración en todo el dominio. Asimismo, en la región entre 5.1-10.2 cm es donde se registra la máxima disminución de sitios activos. Es importante puntualizar que, el intervalo de sensibilidad de esta variable ha disminuido respecto al modelo precursor (I), en este modelo la variabilidad de los sitios activos se desplazó al intervalo comprendido de  $1 \times 10^{-12}$ - $1 \times 10^{-15}$ . Lo anterior indica que, el incluir un anión modifica la reactividad de los sitios activos en el suelo, y que la mayor disminución puede ocurrir en la zona próxima al cátodo, donde existe alta concentración de oxhidrilos.

En la Figura 4.11 se muestran los resultados para los perfiles de potencial eléctrico a lo largo de la celda. Con este modelo, el gradiente de potencial eléctrico se incrementa respecto al modelo precursor (I), llegando a establecer valores entre  $1.5$ - $3.5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ . En la Figura 4.11 se observa que a tiempos cortos ( $<1$  día) el perfil es totalmente lineal entre el ánodo y el cátodo; sin embargo, en la región próxima al ánodo la tendencia lineal se modifica conforme transcurre el tiempo ( $>2.2$  días). En la región próxima al cátodo, se mantiene la tendencia lineal aunque, la pendiente se va modificando gradualmente, lo cual propicia que la frontera catódica tienda a valores más positivos conforme transcurre el tiempo. Sin embargo, las predicciones indican que existe una diferencia mínima entre 4.8 y 19.8 días, por lo cual se puede asumir que el sistema tiende a alcanzar un régimen estacionario en cuanto al potencial eléctrico del sistema. Este régimen estacionario indicaría que, a las condiciones establecidas, el transporte de especies de ánodo a cátodo deja de ejercer efecto en la concentración iónica de la fase acuosa. Este proceso implicaría

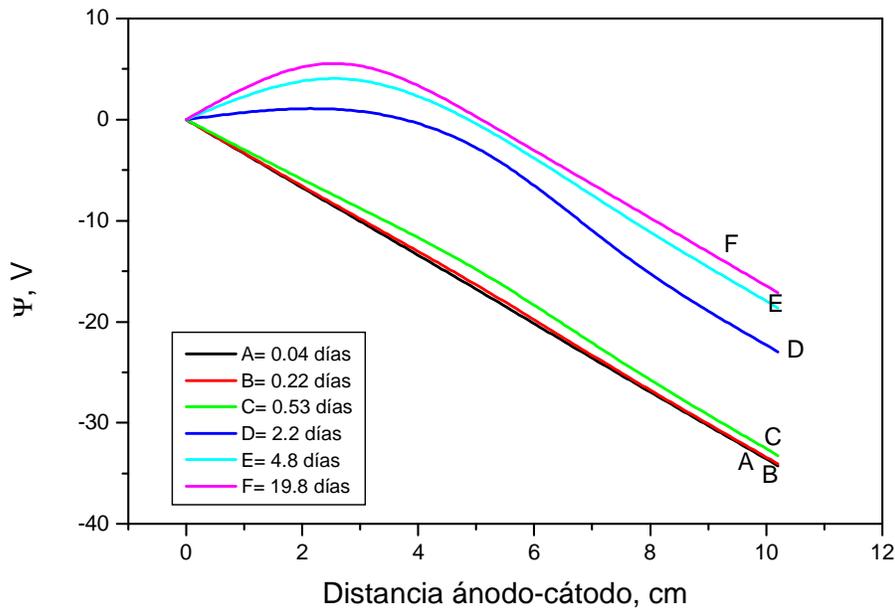


FIGURA 4.11 PREDICCIÓN DE PERFILES DE POTENCIAL ELECTRICO ( $\psi$ ) OBTENIDAS CON EL MODELO II. Las predicciones corresponden a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos = 10.2 cm, densidad de corriente = 0.037 mA•cm<sup>-2</sup>, concentración inicial de cadmio = 1.05x10<sup>-4</sup> g Cd•(g kaolin)<sup>-1</sup>, porosidad = 0.6, pH<sub>inicial</sub> = 4.4, permeabilidad hidráulica = 1x10<sup>-6</sup> cm•s<sup>-1</sup>.

que, independientemente de las reacciones con el suelo, la cantidad de iones que ingresa en la frontera anódica equipara a los que salen en la frontera catódica.

Las predicciones para la velocidad se muestran en la Figura 4.12. Se puede observar que a tiempos cortos (<2 días) la tendencia es congruente con las expectativas. Es decir, se tiene una velocidad de mayor magnitud en la frontera catódica respecto a la registrada en las otras posiciones. Sin embargo, a tiempos largos (>5 días) se presenta un mínimo en la posición contigua a la frontera catódica, lo cual contradice el comportamiento esperado, aún cuando ya en las fronteras se tiene la tendencia correcta.

En la Figura 4.13 se muestran los perfiles de oxhidrilos. Como puede observarse el haber incluido el anión y modificar las condiciones frontera afecta el transporte de oxhidrilos. En esta Figura se aprecia que la concentración de oxhidrilos, en la frontera anódica, tiende a disminuir; lo cual implicaría que, los oxhidrilos no alcanzan a llegar a la frontera anódica, y que a la vez son consumidos por la reacción de electrodo.

Las predicciones para la presión y el ión nitrato no se discuten debido a que no varían durante el tiempo de ejecución del modelo.

Cabe puntualizar que ni el modelo precursor (I), ni el modelo modificado (II) consideran la influencia del gradiente de potencial en las reacciones superficiales. Entonces, en la siguiente modificación del modelo, se redefinen las concentraciones de la interfase en términos de la concentración soluble y el potencial eléctrico.

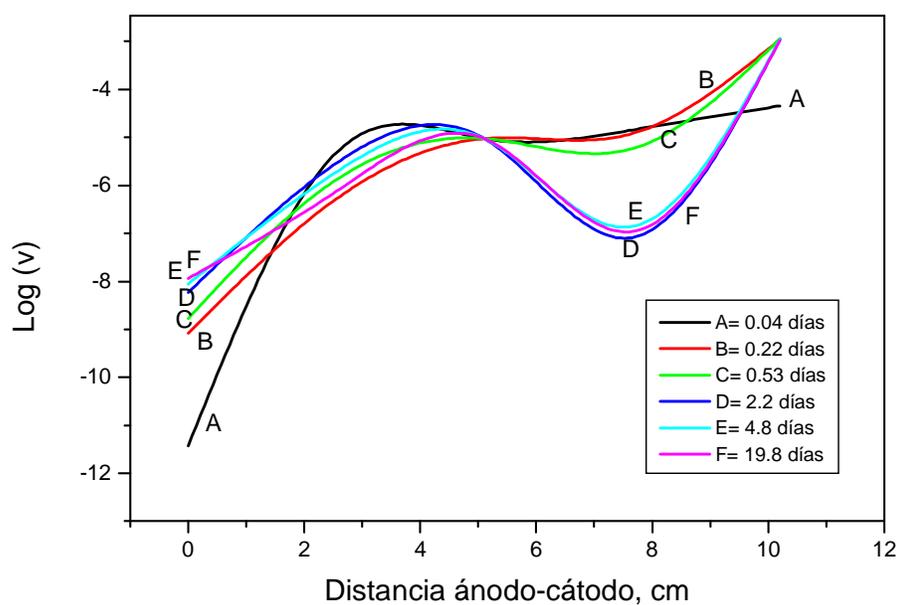


FIGURA 4.12 PREDICCIÓN DE PERFILES DE VELOCIDAD ( $v$ ) OBTENIDAS CON EL MODELO II. Las predicciones corresponden a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos = 10.2 cm, densidad de corriente =  $0.037 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio =  $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd} \cdot (\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica =  $1 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

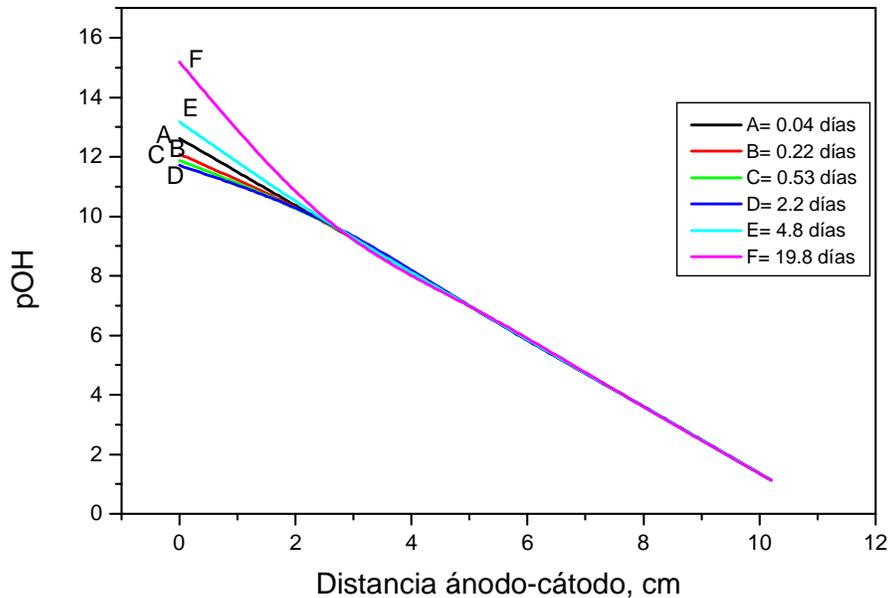


FIGURA 4.13 PREDICCIÓN DE PERFILES DE OXIDRILOS ( $\text{OH}^-$ ) OBTENIDAS CON EL MODELO II. Las predicciones corresponden a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos = 10.2 cm, densidad de corriente =  $0.037 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio =  $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd}\cdot(\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica =  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$

### 4.3 Predicciones del modelo final (III)

En este modelo se utilizan las condiciones de frontera del párrafo 4.2, y la ecuación 2.11 para redefinir la concentración superficial, en términos de la concentración soluble y el potencial eléctrico. A continuación se comparan las predicciones con los datos

experimentales de Acar (33), y posteriormente se discuten las predicciones para cada una de las variables.

En la Figura 4.14 se muestra la comparación de la predicción para el pH y los datos experimentales de Acar (33), como puede observarse, la predicción exhibe mayor desviación en la región próxima al ánodo. En la frontera anódica el modelo predice un pH de 1.37, el cual es menor, que el experimental (2.1) en un 35%. En la región entre 0.4 y 0.8 se logra una aproximación aceptable entre las predicciones y los valores experimentales, y en la frontera catódica la separación entre el valor experimental y la predicción es muy similar a la obtenida con el modelo precursor (I).

En la Figura 4.15 se muestra la comparación entre el cadmio total y el cadmio residual determinado experimentalmente, estos valores son muy cercanos entre sí en la mayor parte del dominio, y es en la frontera catódica que la predicción es menor respecto del valor experimental. Sin embargo, con este modelo se logra mejor aproximación, ya que la predicción resulta 10% menor que el valor experimental, mientras que en el modelo precursor la subestimación alcanzaba un 20%.

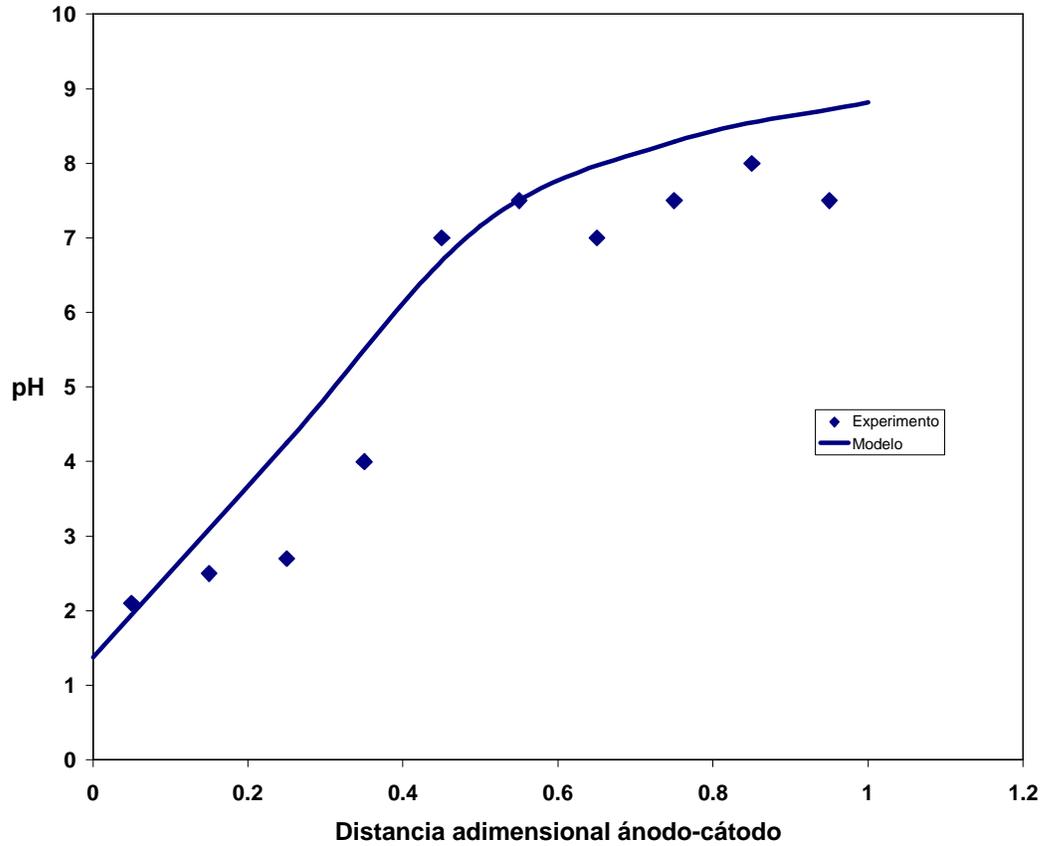


FIGURA 4.14 COMPARACION DE LA PREDICCIÓN DEL PERFIL DE pH CON DATOS EXPERIMENTALES (\*). Los datos experimentales corresponden al experimento CD03 reportado por Acar et al (33), en este experimento se aplicó una electroremediación de 39.9 días a un kaolín contaminado por cadmio. La predicción del modelo corresponde a un tiempo de 39.9 días.

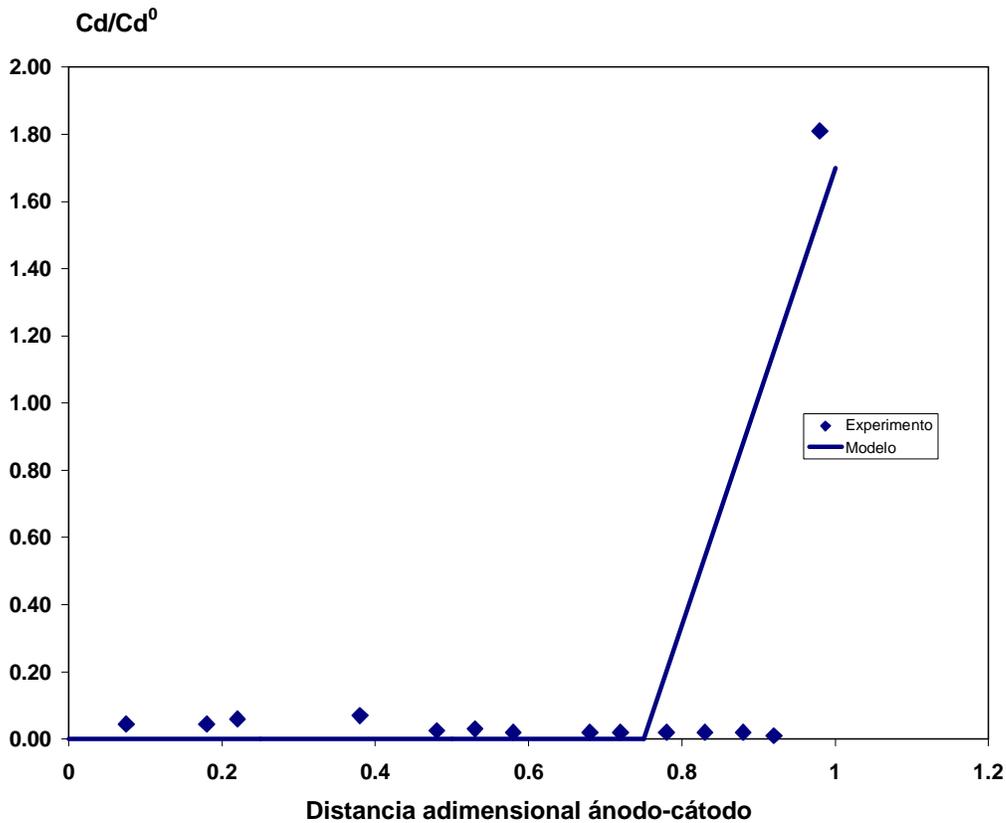


FIGURA 4.15 COMPARACION DE LA PREDICCIÓN DE CADMIO RESIDUAL TOTAL CON DATOS EXPERIMENTALES. Los datos experimentales corresponden al experimento CD03 reportado por Acar et al (33), en este experimento se aplicó una 9 electroremediación de 39.9 días a un kaolín contaminado por cadmio. La predicción del modelo corresponde a 39.9 días.

En la Figura 4.16 se muestran los perfiles de pH, como puede observarse la inclusión de las interacciones sólido-líquido propicia que la variable sea más sensible al proceso. Lo anterior, se refleja en que las predicciones indican modificación de la concentración en la zona comprendida entre 5.1-10.2 cm. En la zona próxima al cátodo,

inicialmente se observa una disminución en la concentración, la cual se recupera y posteriormente tiende a incrementarse. En la frontera catódica se observa que la concentración se incrementa proporcionalmente, aunque en menor magnitud que en la posición previa.

En la Figura 4.17 se muestran las predicciones para cadmio libre. Se observa que la respuesta de cadmio es aceptable dentro de la tendencia esperada; es decir, que al incrementarse la concentración de protones, éstos actúen desorbiendo el cadmio. Como consecuencia, la concentración de cadmio soluble se incrementará cerca del ánodo; pero a la vez migrará hacia el cátodo, por lo que la concentración de cadmio soluble resulta menor que en el resto del dominio espacial. Lo anterior se cumple perfectamente en la región comprendida entre 0-6 cm. Asimismo, también se cumple el que la concentración de cadmio soluble disminuya conforme se aproxima al cátodo; lo cual es resultado de la penetración de oxhidrilos, los cuales provocan que el cadmio precipite.

En la Figura 4.18 se muestran las predicciones para los sitios activos. Como puede observarse, la concentración disminuye principalmente en la zona contigua a la frontera catódica, y es sólo a tiempos muy largos (30.3 días) que ocurre un aumento de sitios en la frontera, pero a la vez ocurre una disminución en la posición previa a la frontera, e inclusive se observan pequeñas variaciones en la zona comprendida entre 0-5.1 cm. Sin embargo, es

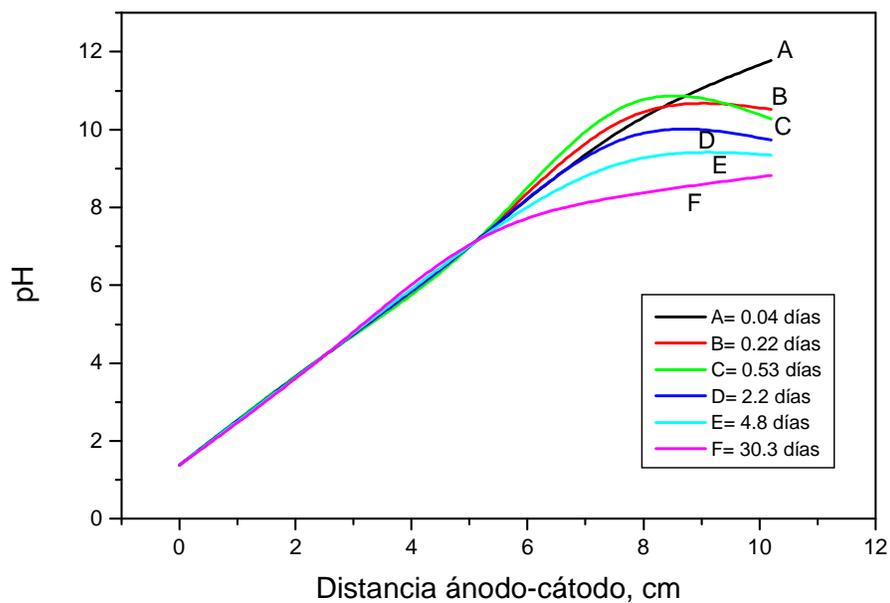


FIGURA 4.16 PREDICCIÓN DE PERFILES DE PROTONES ( $H^+$ ) OBTENIDAS CON EL MODELO III. Las predicciones corresponden a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =10.2 cm, densidad de corriente =0.037 mA•cm<sup>-2</sup>, concentración inicial de cadmio =1.05x10<sup>-4</sup> g Cd•(g kaolin)<sup>-1</sup>, porosidad = 0.6, pH<sub>inicial</sub> =4.4, permeabilidad hidráulica =1x10<sup>-6</sup> cm•s<sup>-1</sup>.

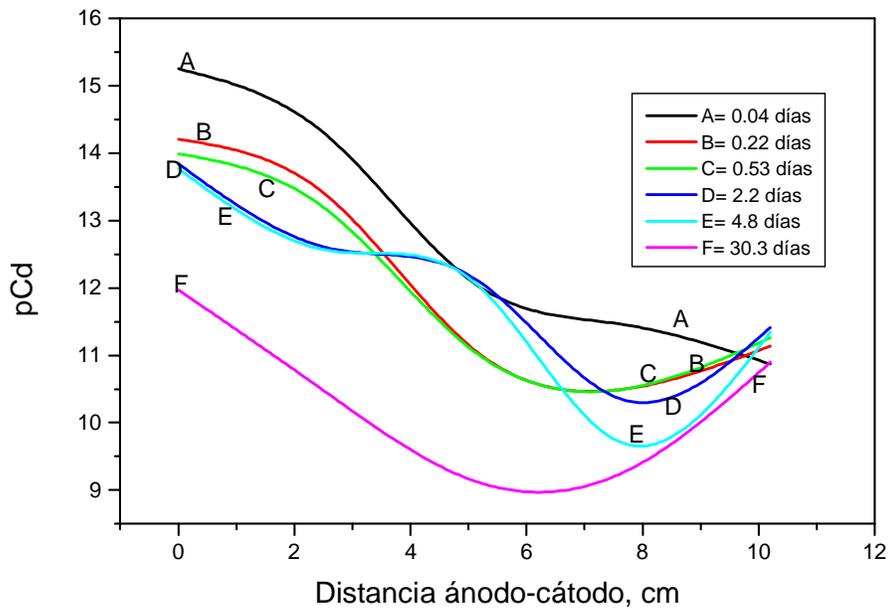


FIGURA 4.17 PREDICION DE PERFILES DE CADMIO LIBRE ( $\text{Cd}^{+2}$ ) OBTENIDAS CON EL MODELO III. Las predicciones corresponden a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =10.2 cm, densidad de corriente = $0.037 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio = $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd}\cdot(\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica = $1 \times 10^{-6} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

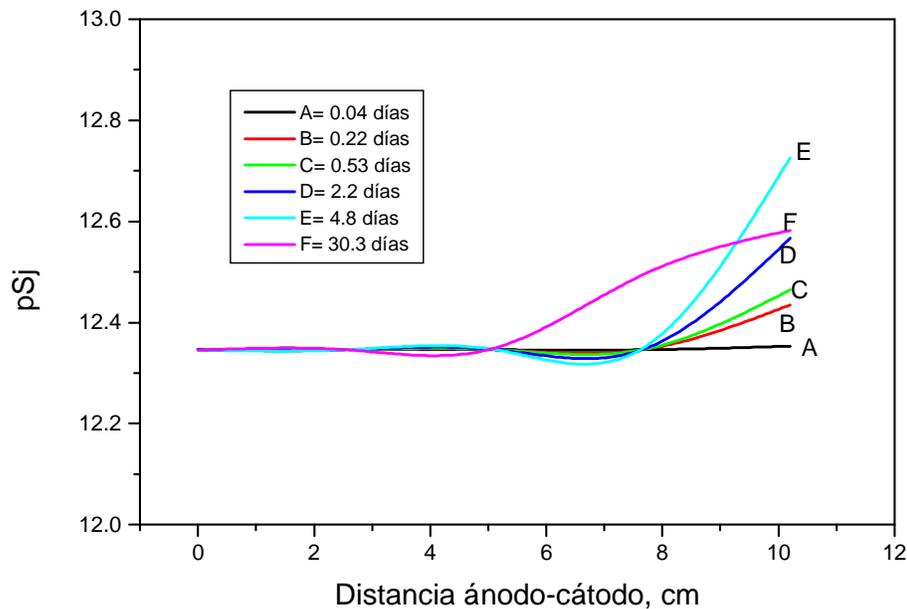


FIGURA 4.18 PREDICCIÓN DE PERFILES DE SITIOS ACTIVOS ( $S_j$ ) OBTENIDAS CON EL MODELO III. Las predicciones corresponden a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =10.2 cm, densidad de corriente = $0.037 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio = $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd}\cdot(\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.4$ , permeabilidad hidráulica = $1 \times 10^{-6} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

importante puntualizar que la magnitud de las variaciones es menor con este modelo. La máxima variabilidad es de 0.5 órdenes de magnitud, lo cual es inferior a los 2 órdenes de magnitud observados con el modelo previo. Esta disminución en la respuesta de la variable, aparentemente implica una mayor ocupación de sitios activos a cualquier tiempo; pero también podría ser consecuencia de que al involucrar una fuerza impulsora suficientemente grande, como el potencial, entonces un mayor número de especies se

aproximan a la interfase sólido-líquido, lo cual propiciaría que los sitios generados por los oxhidrilos (Reacciones 2.1.b, 2.2.b, 2.3.b, 2.4.b, 2.5.b) resulten inmediatamente ocupados.

En la Figura 4.19 se presentan las predicciones para el potencial eléctrico. Estas predicciones corresponden a un gradiente de potencial entre 2.5 y 4.2  $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ , valores que están más cercanos al intervalo reportado por Acar (33). En general, la tendencia de las predicciones es muy similar a la del modelo anterior, excepto que entre 4.8 y 30.3 días existe una variación mayor que la predicha con el modelo anterior. La primera mitad del dominio exhibe una tendencia no-lineal de características más atenuadas que las predicciones obtenidas con el modelo modificado (ver sección 4.2).

La predicción para la velocidad se muestra en la Figura 4.20, como puede observarse, esta variable satisface totalmente las expectativas. La velocidad en la frontera anódica es menor que cualquier otra en el dominio espacial, y aún cuando tiende a incrementarse los incrementos nunca rebasan los valores de velocidad en el resto del dominio. Esto garantiza el efecto de succión que se genera en la región catódica y que concuerda con las expectativas de un proceso de electroremediación. En el resto del

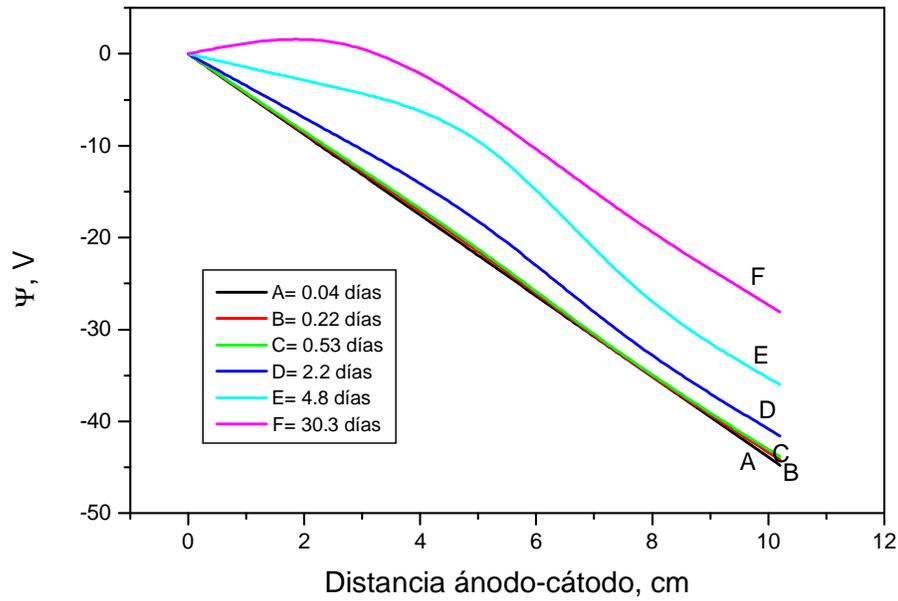


FIGURA 4.19 PREDICCIÓN DE PERFILES DE POTENCIAL ELECTRICO ( $\Psi$ ) OBTENIDAS CON EL MODELO III. Las predicciones corresponden a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =10.2 cm, densidad de corriente =0.037 mA•cm<sup>-2</sup>, concentración inicial de cadmio =1.05x10<sup>-4</sup> g Cd•(g kaolin)<sup>-1</sup>, porosidad = 0.6, pH<sub>inicial</sub> =4.4, permeabilidad hidráulica =1x10<sup>-6</sup> cm•s<sup>-1</sup>.

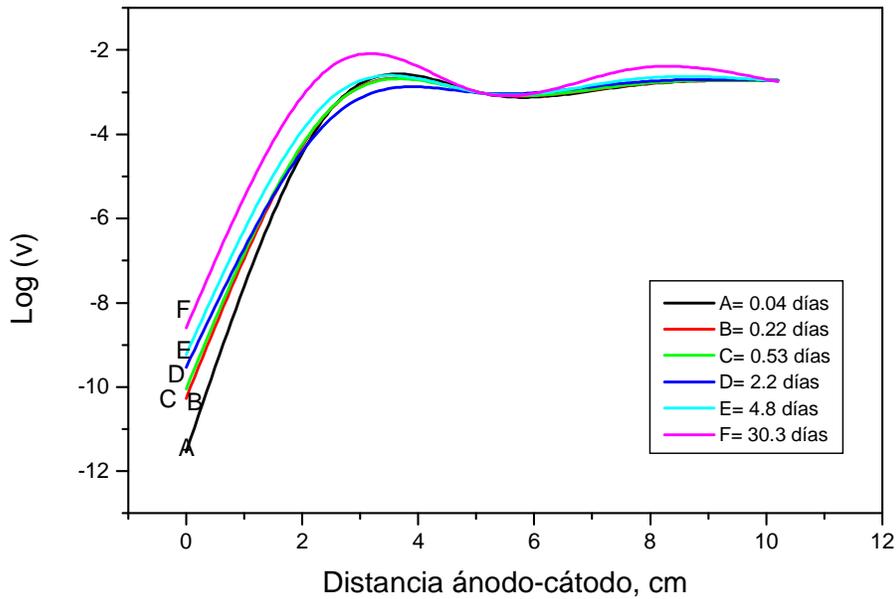


FIGURA 4.20 PREDICCIÓN DE PERFILES DE VELOCIDAD ( $v$ ) OBTENIDAS CON EL MODELO III. Las predicciones corresponden a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =10.2 cm, densidad de corriente = $0.037 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio = $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd}\cdot(\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.4$ , permeabilidad hidráulica = $1 \times 10^{-6} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

dominio existen variaciones, pero en ninguna de las posiciones se alcanza una diferencia mayor a un orden de magnitud.

En la Figura 4.21 se muestran las predicciones para el pOH observándose que en la frontera anódica existe un incremento de concentración, en menor magnitud que la presentada por el pH en la frontera opuesta. Asimismo, la posición próxima al ánodo muestra cambios de concentración de menor magnitud que las exhibidas por los protones en la posición próxima al cátodo (ver Figura 4.16). La determinación de esta diferencia es muy importante, dado que la movilidad de  $\text{OH}^-$ , aunada al flujo electroosmótico en sentido

contrario a su movimiento, impide que los oxidrilos avancen a la misma velocidad que los protones. Pero el hecho de que su concentración se incremente en la frontera anódica indica que se cumplen las expectativas de que los aniones sean transportados en dirección al ánodo.

Las predicciones para la presión y el ión nitrato no se discuten, ya que ambas variables exhiben estabilidad durante la ejecución del modelo; es decir, no se registran variaciones importantes durante la simulación.

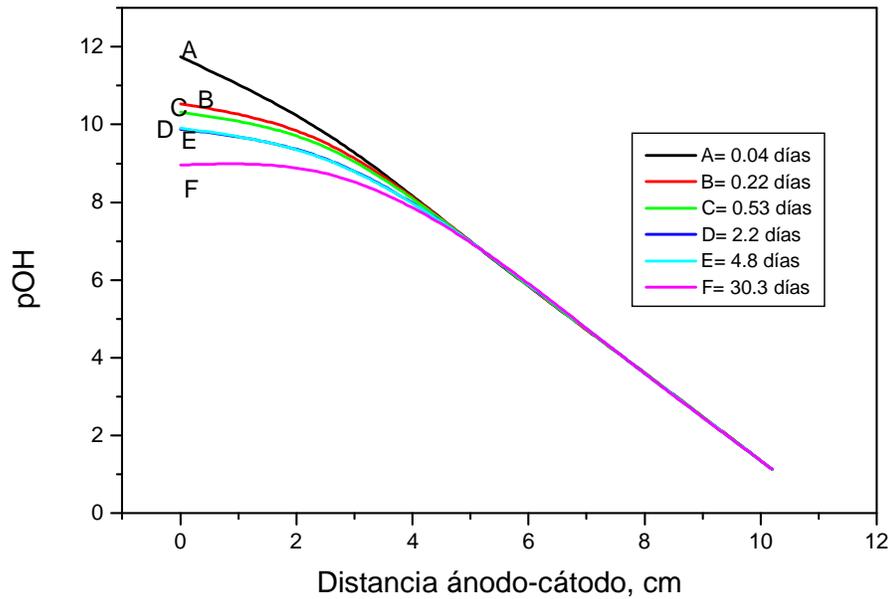


FIGURA 4.21 PREDICCIÓN DE PERFILES DE OXIDRILOS ( $\text{OH}^-$ ) OBTENIDAS CON EL MODELO III. Las predicciones corresponden a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos = 10.2 cm, densidad de corriente =  $0.037 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio =  $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd}\cdot(\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica =  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### 4.4 Comparación de predicciones generadas con los 3 modelos.

A fin de mostrar las ventajas y desventajas de los modelos descritos en los incisos 4.1, 4.2 y 4.3, en esta sección se elaboran gráficas comparativas de cada variable a partir de las predicciones obtenidas al emplear los diferentes modelos.

El tiempo de predicción seleccionado para los tres modelos corresponde a 19.8 días, que es el máximo tiempo de estabilidad del modelo modificado. Asimismo, para referir los modelos en las gráficas comparativas, se utiliza la siguiente nomenclatura: I = modelo precursor, II = modelo modificado, III = modelo final (que incluye las interacciones sólido-líquido).

En la Figura 4.22 se comparan los perfiles de pH de los 3 modelos observándose que el modelo precursor (I) es el que exhibe mayor sensibilidad en todo el dominio. El modelo modificado (II) y el que considera las interacciones entre fases (III) describen trayectorias similares en el intervalo 0-5.1 cm; sin embargo, es el modelo III el que predice mayor penetración del frente ácido, lo cual produce un valor menor de pH en la región próxima a la frontera catódica.

En la Figura 4.23 se comparan las predicciones de concentración de cadmio. Se observa que en la frontera anódica el modelo I predice la mayor concentración de cadmio libre, y la menor concentración corresponde al modelo III. Sin embargo, en la región próxima al ánodo, el modelo II es el que predice la mínima concentración de cadmio libre. En la parte central, el modelo III predice la mínima concentración, mientras que los modelos

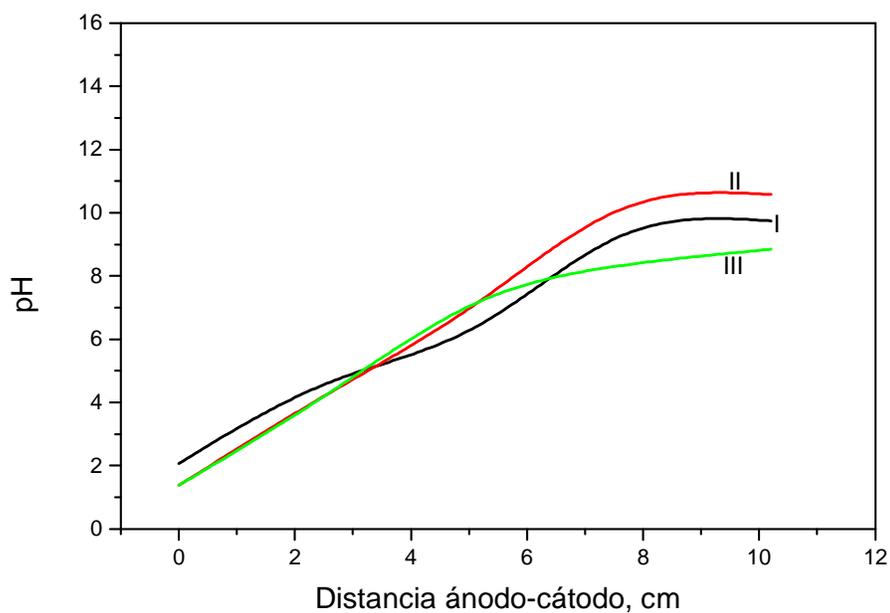


FIGURA 4.22 COMPARACION DE LAS PREDICCIONES DE PERFIL DE PROTONES ( $H^+$ ) GENERADAS CON LOS DIFERENTES MODELOS. Las predicciones corresponden a un tiempo de 19.8 días, bajo las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =10.2 cm, densidad de corriente =0.037 mA•cm<sup>-2</sup>, concentración inicial de cadmio =1.05x10<sup>-4</sup> g Cd•(g kaolin)<sup>-1</sup>, porosidad = 0.6, pH<sub>inicial</sub> =4.4, permeabilidad hidráulica =1x10<sup>-6</sup> cm•s<sup>-1</sup>.

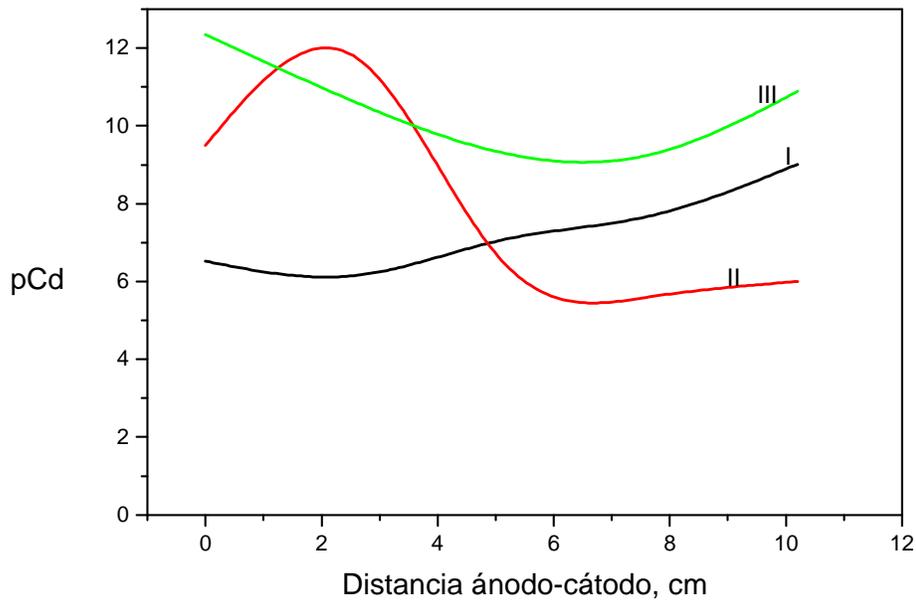


FIGURA 4.23 COMPARACION DE LAS PREDICCIONES DE PERFIL DE CADMIO LIBRE ( $\text{Cd}^{+2}$ ) GENERADAS CON LOS DIFERENTES MODELOS. Las predicciones corresponden a un tiempo de 19.8 días, bajo las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos = 10.2 cm, densidad de corriente =  $0.037 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio =  $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd} \cdot (\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica =  $1 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

I y II predicen concentraciones similares. Asimismo, en la región comprendida de la mitad del dominio a la frontera catódica, se observa que el modelo II es el que predice mayor concentración de cadmio libre; y que el modelo III es el que predice la menor concentración. Si se analizan las predicciones con respecto a la formulación de cada modelo, se puede afirmar que la inclusión del ión nitrato favorece la migración del cadmio hacia el cátodo, pero existe una incongruencia en que la frontera anódica exhiba una mayor concentración de cadmio, que en la zona próxima. Por otro lado, la inclusión del potencial eléctrico en las concentraciones interfaciales, permite que se alcance un perfil que cumple con las expectativas de un proceso de electroremediación, aún cuando la concentración de cadmio libre es de menor magnitud.

En la Figura 4.24 se comparan las predicciones para la concentración de sitios activos. Se observa que la concentración predicha con el modelo I es similar en todo el dominio, excepto en la región próxima a la frontera catódica; en esta región existe una disminución de concentración de hasta seis órdenes de magnitud. El modelo II predice una concentración de menor magnitud, respecto al modelo I; en el II la menor concentración de sitios ocurre en la zona próxima al cátodo. Por último, el modelo III exhibe una aparente estabilidad a través de todo el dominio, este comportamiento es consecuencia de que los cambios de concentración no rebasan un orden de magnitud. Asimismo, se observa que los modelos II y III predicen concentraciones similares en la región ácida, mientras que en la región alcalina, el modelo III predice una mayor concentración de sitios activos. Lo anterior refleja que el involucrar el potencial eléctrico, en las reacciones superficiales, favorece el arribo de especies a la interfase sólido-líquido. Asimismo, la aparente estabilidad en la

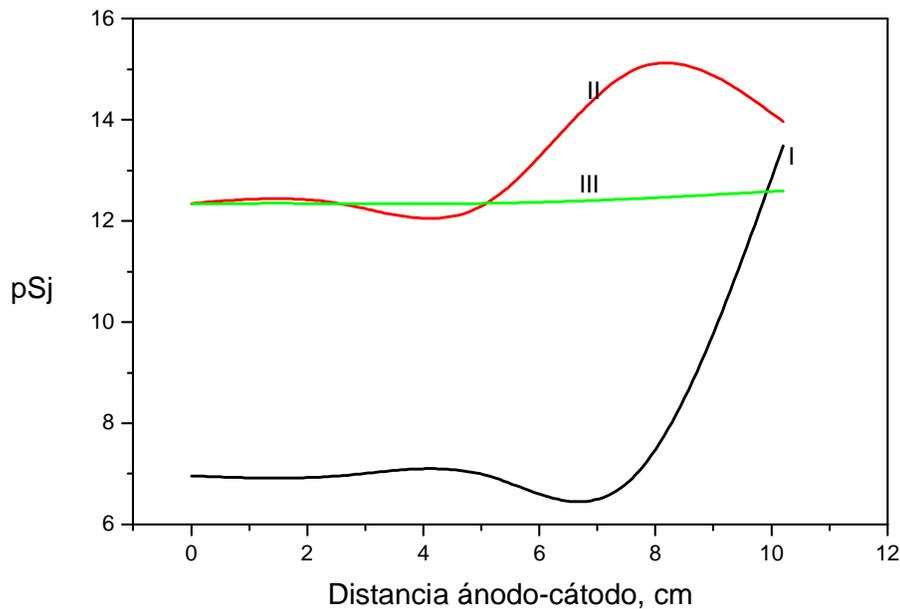


FIGURA 4.24 COMPARACION DE LAS PREDICCIONES DE PERFIL DE SITIOS ACTIVOS ( $S_j$ ) GENERADAS CON LOS DIFERENTES MODELOS. Las predicciones corresponden a un tiempo de 19.8 días, bajo las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos = 10.2 cm, densidad de corriente =  $0.037 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio =  $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd} \cdot (\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica =  $1 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

región alcalina, es consecuencia de la alta concentración de oxhidrilos, que en suelos arcillosos propician la aparición de sitios activos (ver sección 2.3.2).

En la Figura 4.25 se muestra la comparación de predicciones para el potencial. Analizando las predicciones se puede afirmar que el modelo con mayor sensibilidad es el modelo II, el cual alcanza potenciales más positivos que cualquiera de los otros. El modelo III describe un comportamiento similar al modelo II, sin embargo la diferencia entre uno y

otro no se mantiene uniforme, ya que la separación entre curvas es mayor en la proximidad del cátodo. Al comparar el modelo I con el II, se observa que la tendencia es opuesta, ya que la mayor separación entre I y II ocurre en la zona próxima al ánodo, y esta separación se va minimizando conforme se aproxima al cátodo. Con referencia a la formulación del modelo, la inclusión del nitrato (modelos II y III) favorece que el término convectivo tenga mayor relevancia en la zona próxima al ánodo. Asimismo, entre los modelos II y III el hecho de que el potencial eléctrico intervenga, en reacciones superficiales, hace que la disponibilidad de especies iónicas solubles sea menor, lo cual implicaría un gradiente de potencial eléctrico de mayor magnitud.

En la Figura 4.26 se comparan las predicciones de velocidad. Analizando la gráfica se observa los tres modelos coinciden en la frontera catódica, pero que sólo el I y III tienen valores similares hasta antes de la frontera anódica, en la cual discrepan por hasta 5 órdenes de magnitud., En el caso del modelo I las velocidades en la frontera anódica y la catódica difieren en menos de 1 orden de magnitud. El modelo II es el que exhibe mayor inconsistencia, en su predicción se produce un máximo y un mínimo con una diferencia de hasta 2 órdenes de magnitud. Esta alternancia en magnitudes implica un comportamiento

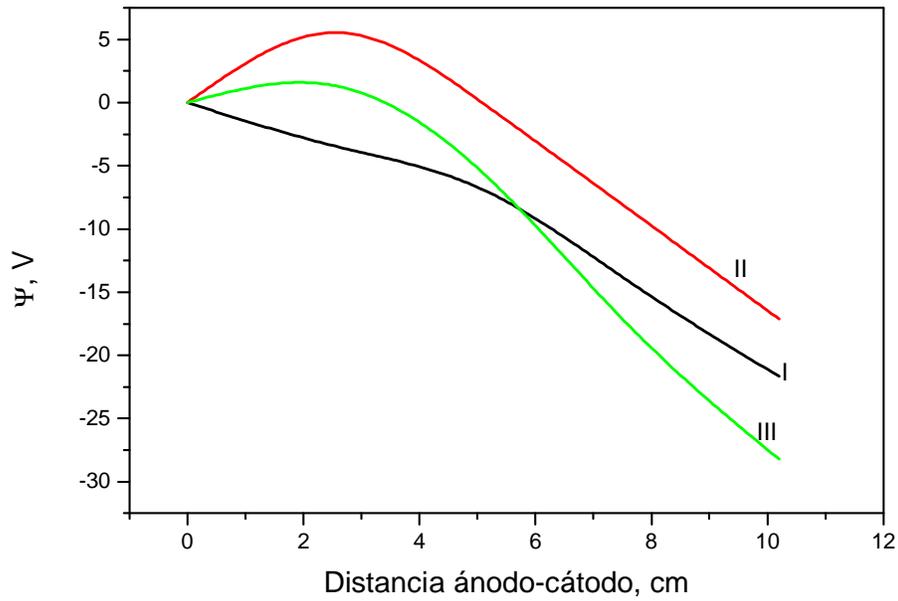


FIGURA 4.25 COMPARACION DE LAS PREDICCIONES DE PERFIL DE POTENCIAL ELECTRICO ( $\Psi$ ) GENERADAS CON LOS DIFERENTES MODELOS. Las predicciones corresponden a un tiempo de 19.8 días, bajo las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos = 10.2 cm, densidad de corriente =  $0.037 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio =  $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd}\cdot(\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica =  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

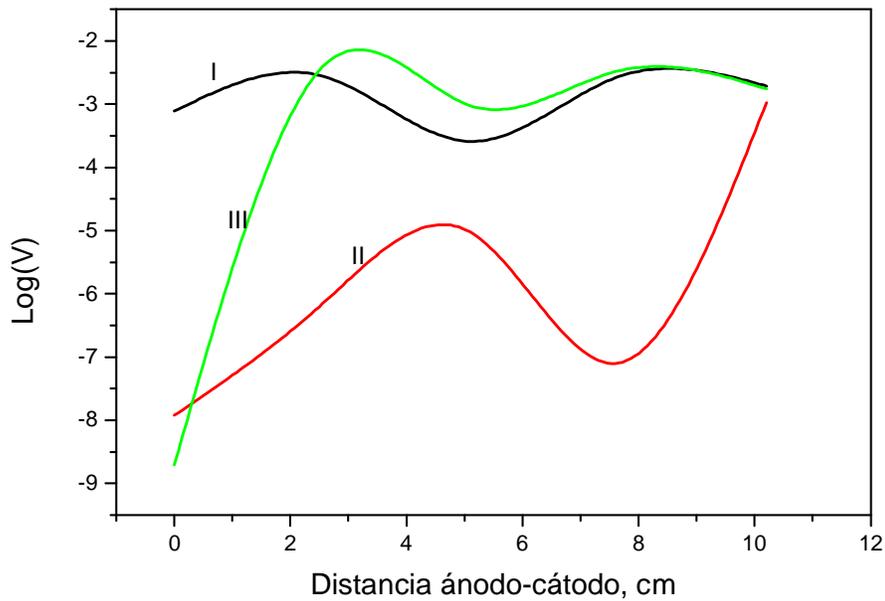


FIGURA 4.26 COMPARACION DE LAS PREDICCIONES DE PERFIL DE VELOCIDAD (V) GENERADAS CON LOS DIFERENTES MODELOS. Las predicciones corresponden a un tiempo de 19.8 días, bajo las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =10.2 cm, densidad de corriente =0.037 mA•cm<sup>-2</sup>, concentración inicial de cadmio =1.05x10<sup>-4</sup> g Cd•(g kaolin)<sup>-1</sup>, porosidad = 0.6, pH<sub>inicial</sub> =4.4, permeabilidad hidráulica =1x10<sup>-6</sup> cm•s<sup>-1</sup>.

irregular en el desplazamiento del fluido, aún cuando la predicción de velocidad es mucho mayor en el cátodo respecto al ánodo. El modelo III es el único que muestra una tendencia acorde con la expectativas de electrorremediación, ya que la velocidad en la frontera anódica es mucho menor que la predicha en cualquier otro punto del sistema, y aún cuando existe variación en los puntos internos, la diferencia no es mayor a un orden de magnitud.

En la Figura 4.27 se establece la comparación de predicciones para los oxhidrilos, expresando la concentración como pOH. En la región próxima al ánodo se observa que las predicciones obtenidas con los modelos I y III son muy similares entre si. La predicción generada con el modelo II exhibe una desviación de hasta siete órdenes de magnitud respecto a los otros dos modelos, lo cual indica que bajo este modelo el frente alcalino no alcanzaría a penetrar lo suficiente para incrementar la concentración de oxhidrilos en la frontera anódica.

En la Figura 4.28 se muestra la comparación de perfiles de concentración para nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), como puede observarse es indistinta su predicción con el modelo II o III. La aparente estabilidad de este ión haría suponer que no juega un papel importante en el desempeño del modelo, sin embargo, su contribución queda explícita cuando se considera su contribución bajo un esquema de especiación en el sistema suelo-medio acuoso.

En la Figura 4.29 se muestra las predicciones para la presión, la cual es insensible al modelo utilizado. Sin embargo, su inclusión cobra importancia cuando, en forma de gradiente, se utiliza para propiciar una mayor velocidad de la fase fluida, a través del medio poroso.

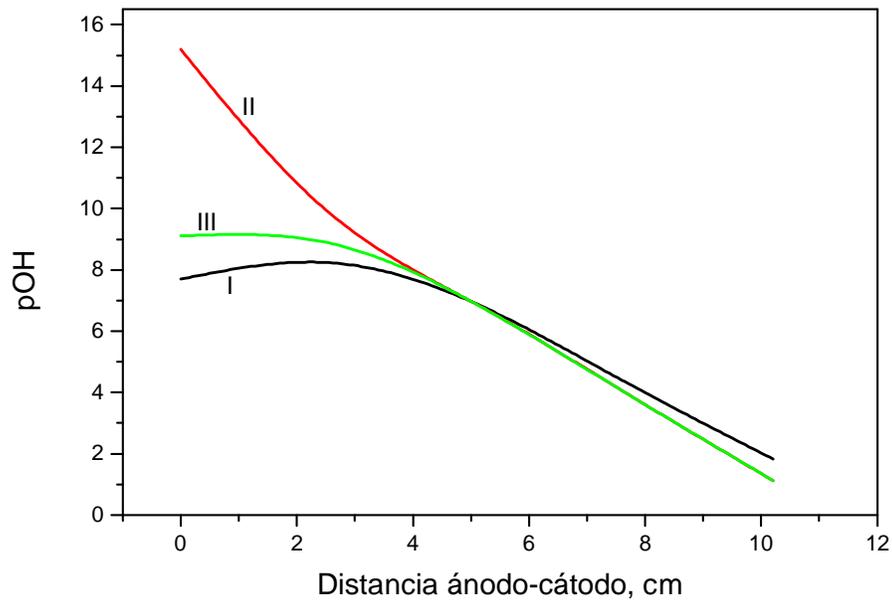


FIGURA 4.27 COMPARACION DE LAS PREDICCIONES DE PERFIL DE OXIDRILOS (OH<sup>-</sup>) GENERADAS CON LOS DIFERENTES MODELOS. Las predicciones corresponden a un tiempo de 19.8 días, bajo las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =10.2 cm, densidad de corriente =0.037 mA•cm<sup>-2</sup>, concentración inicial de cadmio =1.05x10<sup>-4</sup> g Cd•(g kaolin)<sup>-1</sup>, porosidad = 0.6, pH<sub>inicial</sub> =4.4, permeabilidad hidráulica =1x10<sup>-6</sup> cm•s<sup>-1</sup>.

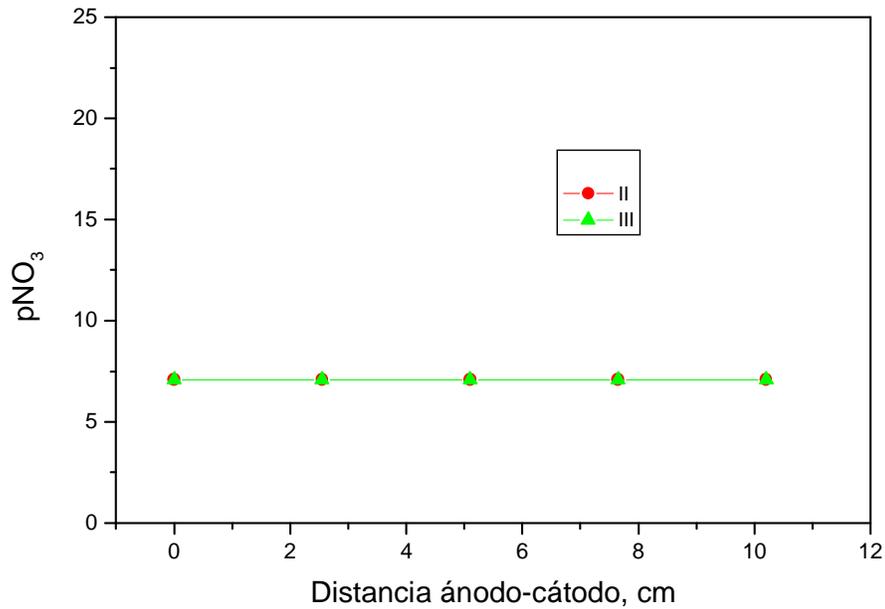


FIGURA 4.28 COMPARACION DE LAS PREDICCIONES DE PERFIL DE NITRATO ( $\text{NO}_3^-$ ) GENERADAS CON LOS DIFERENTES MODELOS. Las predicciones corresponden a un tiempo de 19.8 días, bajo las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =10.2 cm, densidad de corriente = $0.037 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio = $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd}\cdot(\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica = $1 \times 10^{-6} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

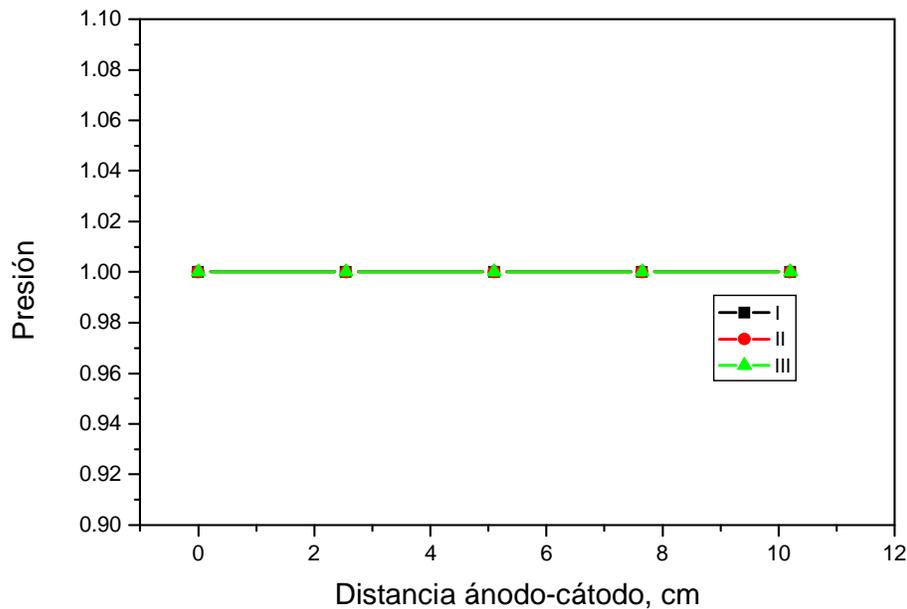


FIGURA 4.29 COMPARACION DE LAS PREDICCIONES DE PERFIL DE PRESION (P) GENERADAS CON LOS DIFERENTES MODELOS. Las predicciones corresponden a un tiempo de 19.8 días, bajo las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =10.2 cm, densidad de corriente =0.037 mA•cm<sup>-2</sup>, concentración inicial de cadmio =1.05x10<sup>-4</sup> g Cd•(g kaolin)<sup>-1</sup>, porosidad = 0.6, pH<sub>inicial</sub> =4.4, permeabilidad hidráulica =1x10<sup>-6</sup> cm•s<sup>-1</sup>.

La discusión anterior se resume en la Tabla 4.2 donde el signo (+) indica si las predicciones cumplen las expectativas, el signo menos (-) si contradice las expectativas y el signo asterisco (\*) se utiliza donde es indiferente la aplicación del modelo.

<b>TABLA 4.3 Comparación de la asertividad de los modelos EN PREDECIR LAS 8 VARIABLES DE LA FORMULACION</b>			
<b>Variable</b>	<b>Modelo I</b>	<b>Modelo II</b>	<b>Modelo III</b>
[H <sup>+</sup> ]	+	+	+
[OH <sup>-</sup> ]	*	-	+
[Cd <sup>+2</sup> ]	-	-	+
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]		*	*
[S <sub>j</sub> <sup>-</sup> ]	+	+	+
Ψ	+	+	+
V	-	-	+
P	*	*	*

A partir de la comparación mostrada en la Tabla 4.2 se puede afirmar que la mejor aproximación para simular un proceso de electroremediación es la considerada en el modelo III. Este modelo incorpora en forma dinámica la interacción entre fases, la definición de la concentración superficial en términos de la concentración soluble y el potencial eléctrico en la interfase.

Con la discusión efectuada de cada una de las variables en las 3 diferentes aproximaciones del modelo se cubre gran parte el objetivo general de esta tesis. Se considera que las predicciones realizadas demuestran la importancia de formular un modelo en el cual se consideren las contribuciones de las dos fases, la especiación química en cada fase así como una relación dinámica entre las especies solubles, las especies adsorbidas y los parámetros eléctricos del sistema.

Por otra parte, es necesario valorar la robustez del modelo III, a través de modificar algunos parámetros que involucren la modificación del proceso de electroremediación.

Con este propósito se procedió a realizar una serie de simulaciones, en las cuales se modifica la permeabilidad hidráulica del suelo, la distancia ánodo-cátodo, la densidad de corriente impuesta y la carga hidrostática.

## **Capítulo 5. Discusión de la sensibilidad del modelo final (III) para describir variaciones experimentales.**

Con la discusión presentada en el capítulo 4, sobre las predicciones obtenidas con el modelo propuesto, se demostró que el modelo es satisfactorio en cuanto a las variables involucradas. Sin embargo, a fin de probar la robustez del modelo, como paso siguiente se propone ampliar las predicciones, tal que se cubran aspectos que pueden ser cuantificados experimentalmente; es decir, comprobar si al modificar parámetros físicos del sistema, las predicciones todavía satisfacen las expectativas de un proceso de electroremediación.

Con base en los resultados presentados en el capítulo 4, se puede afirmar que las variables de transporte de mayor sensibilidad son la velocidad y el potencial; mientras que en concentración, las variables de mayor sensibilidad son los protones, el cadmio y los sitios activos. En este capítulo se realiza un análisis de predicciones para estas 5 variables, las cuales se obtienen al modificar algunos parámetros del sistema. Inicialmente se considera la variación en la permeabilidad hidráulica del suelo, posteriormente, se analiza la relación entre la permeabilidad hidráulica y algunos parámetros que determinan el transporte de especies a través del sistema. Estos parámetros comprenden: la distancia ánodo-cátodo, la densidad de corriente impuesta, así como la carga hidrostática aplicada en la frontera anódica. Finalmente, la estructuración del modelo permite realizar un análisis de especiación, el cual se construye a partir de las predicciones para las variables  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $NO_3^-$ ,  $S_j^-$ , este último análisis es algo que en trabajos previos no se ha considerado.

### **5.1 Análisis de predicciones al modificar el coeficiente de permeabilidad hidráulica del suelo.**

En los modelos descritos en el Capítulo 4 se utilizó un coeficiente de permeabilidad hidráulica de  $1 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , lo cual permitió aproximar los datos experimentales de Acar (33); sin embargo, en textos de suelos (3,4,5) el coeficiente de permeabilidad hidráulica para arcillas está reportado en un intervalo de  $1 \times 10^{-10}$ - $1 \times 10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Debido a la discrepancia entre el valor empleado y el valor reportado, se procedió a establecer la sensibilidad del modelo a la magnitud del coeficiente de permeabilidad empleado.

En la Figura 5.1 se muestran las predicciones del perfil de velocidad, a diferentes valores del coeficiente de permeabilidad hidráulica. En esta Figura se observa que existe proporcionalidad directa entre la permeabilidad hidráulica de un suelo y el perfil de velocidad. Cada incremento en la permeabilidad hidráulica provoca que el perfil de velocidad se desplace a valores de mayor magnitud. Este fenómeno es acorde con las expectativas del proceso de electroremediación ya que, bajo la acción del campo eléctrico, la fase fluida es forzada a desplazarse a través del suelo. Sin embargo, para una misma magnitud de corriente aplicada, el movimiento del líquido a través del suelo está limitado por la permeabilidad del mismo. Un suelo de menor permeabilidad opone mayor resistencia al movimiento de la fase fluida, lo cual produce velocidades de fluido de menor magnitud; mientras que un suelo de mayor permeabilidad opone menor resistencia al movimiento del líquido, por lo cual las velocidades observadas son mayores.

En la Figura 5.2 se muestran los perfiles de potencial eléctrico, los cuales fueron obtenidos al asignar diferentes valores de permeabilidad hidráulica. Se observa que la

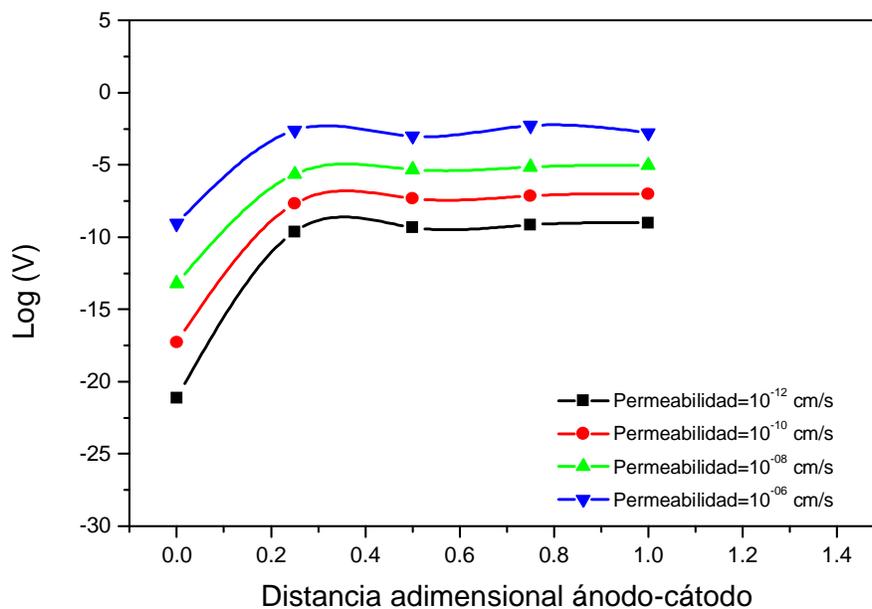


FIGURA 5.1 COMPARACION DE PERFILES DE VELOCIDAD AL MODIFICAR LA PERMEABILIDAD HIDRAULICA DEL SUELO. Las predicciones corresponden a un tiempo de 39.9 días, y a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =10.2 cm, densidad de corriente =0.037 mA•cm<sup>-2</sup>, concentración inicial de cadmio =1.05x10<sup>-4</sup> g Cd•(g kaolin)<sup>-1</sup>, porosidad = 0.6, pH<sub>inicial</sub> =4.4.

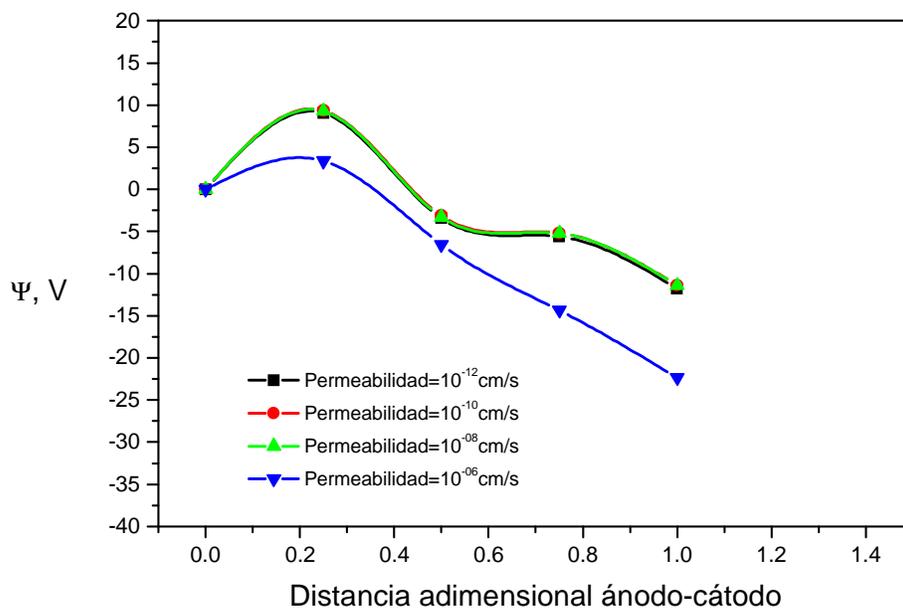


FIGURA 5.2 COMPARACION DE PERFILES DE POTENCIAL ELECTRICO ( $\Psi$ ) AL MODIFICAR LA PERMEABILIDAD HIDRAULICA DEL SUELO. Las predicciones corresponden a un tiempo de 39.9 días, y a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =10.2 cm, densidad de corriente =0.037 mA•cm<sup>-2</sup>, concentración inicial de cadmio =1.05x10<sup>-4</sup> g Cd•(g kaolin)<sup>-1</sup>, porosidad = 0.6, pH<sub>inicial</sub> =4.4.

variable exhibe un comportamiento similar, cuando los valores asignados van de  $1 \times 10^{-12}$  a  $1 \times 10^{-08} \text{ cm} \bullet \text{s}^{-1}$ . Sin embargo, el perfil es diferente cuando la permeabilidad es de  $1 \times 10^{-06} \text{ cm} \bullet \text{s}^{-1}$ . Esto indicaría un valor crítico, en el cual la velocidad del fluido llega a ser lo suficientemente alta para afectar el contenido iónico de la fase fluida y por lo tanto el potencial observado.

En la Figura 5.3 se muestran las predicciones de protones, obtenidas a diferentes valores del coeficiente de permeabilidad hidráulica. En esta Figura se observa que la respuesta obtenida alcanza valores similares cuando el coeficiente de permeabilidad está en el intervalo de  $1 \times 10^{-12}$ - $1 \times 10^{-8} \text{ cm} \bullet \text{s}^{-1}$ . Asimismo, se observa que el uso de una permeabilidad de  $1 \times 10^{-6} \text{ cm} \bullet \text{s}^{-1}$  predice un perfil de concentración que registra una menor concentración de protones en la frontera catódica. Este fenómeno implica que un movimiento más rápido del fluido afecta la acumulación de protones en el sistema; con lo cual, procesos como la desorción de cadmio y la reducción de sitios activos resultarían afectados.

En la Figura 5.4 se muestran las predicciones para la concentración de cadmio libre, esta variable exhibe una tendencia acorde a la descrita para el potencial y los protones; es decir, la predicción de concentración de cadmio es similar cuando el coeficiente de permeabilidad está en el intervalo  $1 \times 10^{-12}$ - $1 \times 10^{-8} \text{ cm} \bullet \text{s}^{-1}$ , y exhibe un comportamiento totalmente diferente cuando el coeficiente de permeabilidad es de  $1 \times 10^{-6} \text{ cm} \bullet \text{s}^{-1}$ . Con este último coeficiente, la predicción de concentración de cadmio soluble resulta de menor magnitud; y aún cuando hay tendencia a incrementarse en dirección del cátodo, la

predicción no muestra ninguna zona de acumulación. En cuanto a la predicción obtenida en

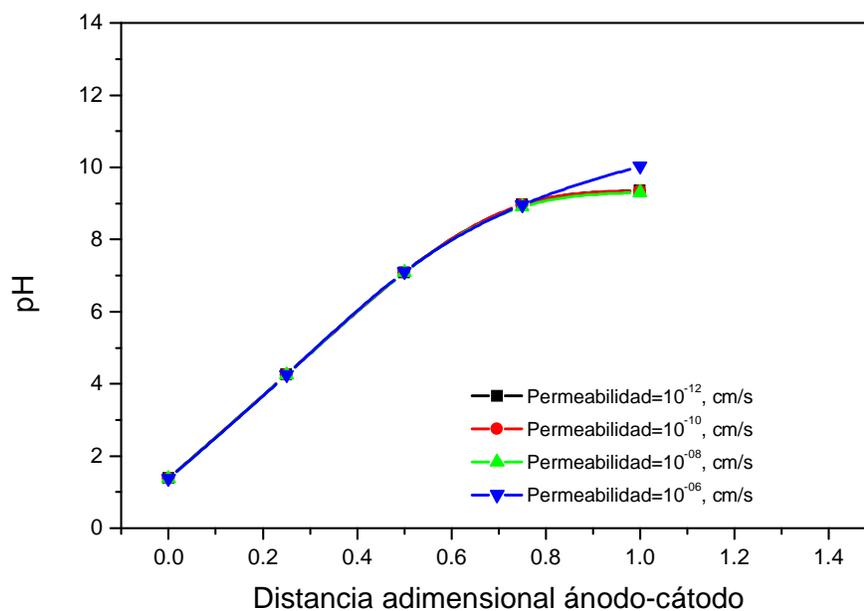


FIGURA 5.3 COMPARACION DE PERFILES DE PROTONES ( $H^+$ ) AL MODIFICAR LA PERMEABILIDAD HIDRAULICA DEL SUELO. Las predicciones corresponden a un tiempo de 39.9 días, y a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =10.2 cm, densidad de corriente =0.037 mA•cm<sup>-2</sup>, concentración inicial de cadmio = $1.05 \times 10^{-4}$  g Cd•(g kaolin)<sup>-1</sup>, porosidad = 0.6, pH<sub>inicial</sub> =4.4.

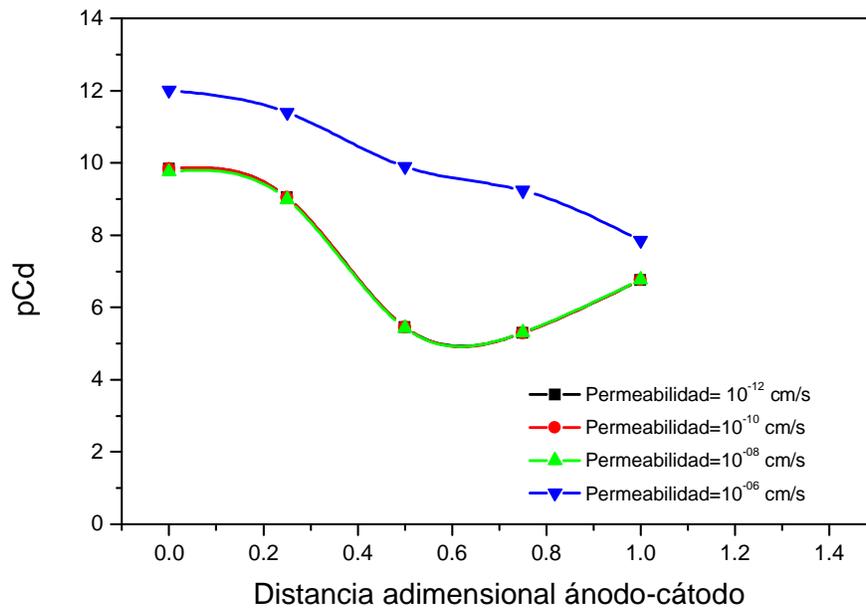


FIGURA 5.4 COMPARACION DE PERFILES DE CADMIO LIBRE ( $\text{Cd}^{+2}$ ) AL MODIFICAR LA PERMEABILIDAD HIDRAULICA DEL SUELO. Las predicciones corresponden a un tiempo de 39.9 días, y a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos = 10.2 cm, densidad de corriente =  $0.037 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio =  $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd} \cdot (\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ .

suelos de menor permeabilidad ( $1 \times 10^{-12}$ - $1 \times 10^{-8} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) la concentración de cadmio soluble es de mayor magnitud; asimismo, se observa que en los perfiles existe una zona de alta concentración en la zona previa a la frontera catódica. Las predicciones de la Figura 5.4 corroboran la suposición de que existe un valor de velocidad del fluido, al cual los procesos de intercambio iónico, entre la fase fluida y la fase sólida, ocurren a una tasa máxima. Si

esa velocidad es rebasada, la concentración de especie solubilizada, presente en el sistema, es menor.

En la Figura 5.5 se muestran las predicciones para los sitios activos,. En esta Figura se observan tendencias que correlacionan con las exhibidas por los protones (pH) y el cadmio soluble. Es decir, en suelos de menor permeabilidad ( $1 \times 10^{-12}$ - $1 \times 10^{-8} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ); la concentración de sitios disminuye en mayor proporción que en un suelo de alta permeabilidad ( $1 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Este comportamiento implica que la velocidad a la cual se desplaza la fase fluida no permite el tiempo suficiente para que se alcance la máxima interacción entre iones solubles y sitios del suelo.

Como consecuencia de los resultados presentados en esta sección, se puede afirmar que:

- En un proceso de electroremediación, la velocidad de la fase fluida, es dependiente de la permeabilidad del suelo. La mayor velocidad se alcanza en suelos cuyo coeficiente de permeabilidad hidráulica es de mayor magnitud.

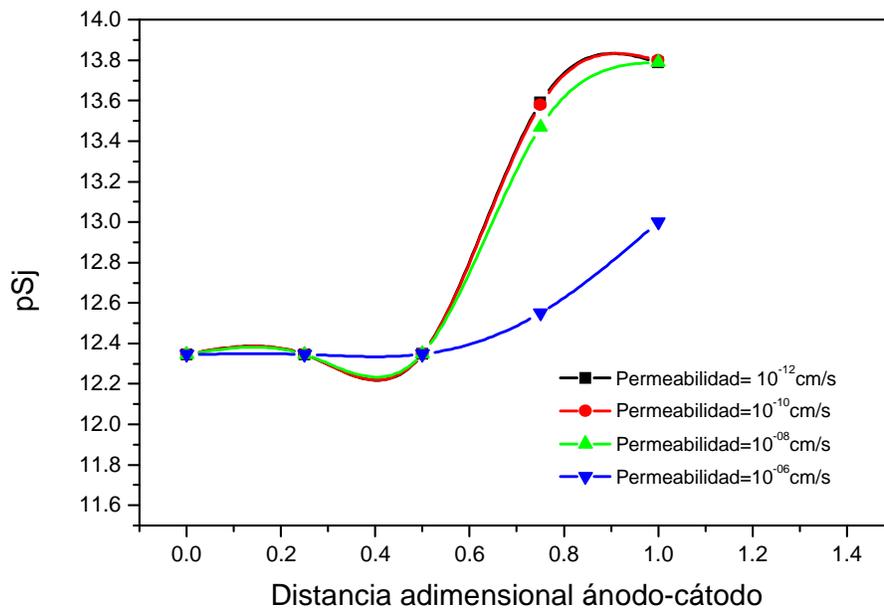


FIGURA 5.5 COMPARACION DE PERFILES DE SITIOS ACTIVOS ( $S_j$ ) AL MODIFICAR LA PERMEABILIDAD HIDRAULICA DEL SUELO. Las predicciones

corresponden a un tiempo de 39.9 días, y a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =10.2 cm, densidad de corriente =0.037 mA•cm<sup>-2</sup>, concentración inicial de cadmio =1.05x10<sup>-4</sup> g Cd•(g kaolin)<sup>-1</sup>, porosidad = 0.6, pH<sub>inicial</sub> =4.4.

- Los procesos de intercambio iónico, entre la fase fluida y la fase sólida, se favorecen si la velocidad del fluido es tal que permite el tiempo de residencia suficiente para que ocurra la transferencia de especies entre fases.
- Existe un valor de velocidad, a partir del cual los procesos de intercambio se ven disminuidos.

Con base en las afirmaciones del párrafo anterior se consideró utilizar como valores extremos de permeabilidad hidráulica: 1x10<sup>-12</sup> y 1x10<sup>-6</sup> cm•s<sup>-1</sup> ; y entonces proceder a modificar otros parámetro del sistema de electrorremediación.

## **5.2 Análisis de predicciones al modificar la distancia entre electrodos.**

En esta etapa del análisis se consideran como base de comparación dos longitudes (10.2 y 15 cm), así como dos valores de permeabilidad hidráulica (1x10<sup>-12</sup> y 1x10<sup>-6</sup> cm•s<sup>-1</sup>). A continuación se discuten las predicciones para las mismas variables consideradas en el inciso 5.1.

En la Figura 5.6, se muestran las predicciones para el perfil de velocidad. Como se observa, los perfiles exhiben tendencias similares a un mismo valor de permeabilidad hidráulica (curvas A y C, así como B y D) , pero la predicción con la longitud mayor se ubica ligeramente abajo, respecto a la de menor longitud. A diferentes longitudes y una misma permeabilidad (curvas B y D), se observa que la discrepancia en valores es mínima, cuando se utiliza una permeabilidad de 1x10<sup>-12</sup> cm•s<sup>-1</sup>(curvas B y D).

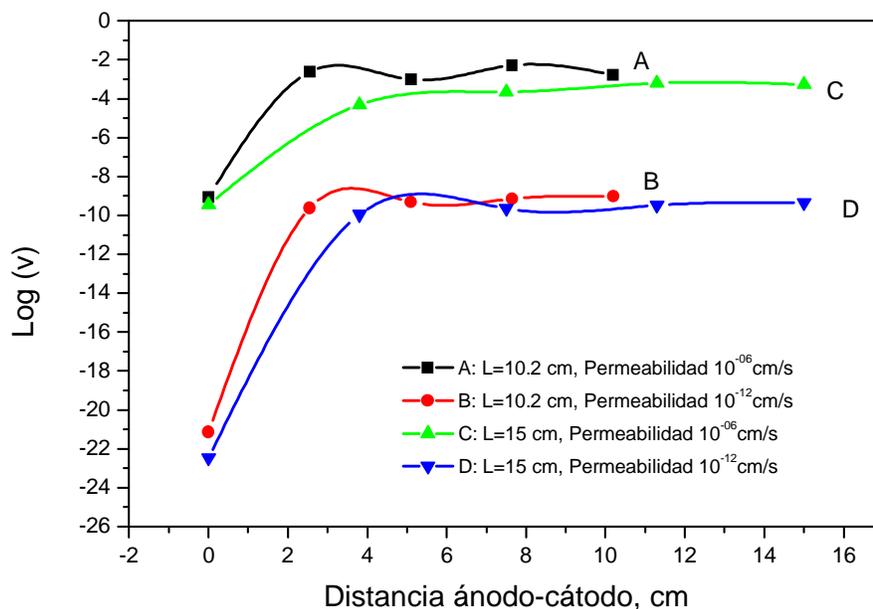


FIGURA 5.6 COMPARACION DE PERFILES DE VELOCIDAD (V) AL MODIFICAR LA DISTANCIA ENTRE ELECTRODOS. Las predicciones corresponden a un tiempo de 39.9 días, y a las condiciones experimentales siguientes: densidad de corriente =  $0.037 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio =  $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd}\cdot(\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica =  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-12} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Por el contrario, al usar una permeabilidad de  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  se observa una mayor discrepancia entre los perfiles (curvas A y C). Asimismo, aún cuando en la frontera anódica el valor es el mismo, se observa que la mayor separación de los perfiles ocurre en la zona próxima al ánodo, lo cual propiciaría un mayor efecto de succión del fluido.

En la Figura 5.7 se muestran las predicciones para el potencial eléctrico en el sistema. Se observa que a una permeabilidad de  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  (curvas A y C) el incrementar la separación entre electrodos provoca que el potencial eléctrico se desplace a valores más positivos. esto es una consecuencia directa de que en el sistema de mayor longitud, la velocidad del fluido es menor, lo cual propicia una acumulación de especies iónicas que incrementan la conductividad del sistema. En el caso de la permeabilidad de

$1 \times 10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , el incremento en longitud no ejerce una influencia directa sobre la velocidad (ver Figura 5.6); sin embargo, al modificar la distancia entre electrodos (curvas B y D), el potencial se halla en valores más positivos (curva B). Lo anterior se deriva de que al mantener la misma densidad de corriente en los electrodos se tiene una misma fuerza impulsora para el movimiento de iones; por lo tanto, a menor distancia se favorece el movimiento de iones, lo cual propicia una mayor conductividad en el sistema y en consecuencia que el potencial eléctrico se desplace a valores más positivos.

En la Figura 5.8 se muestran las predicciones de perfiles de protones. En esta gráfica se confirman las apreciaciones hechas en la discusión de la Figura 5.7; es decir, a menor permeabilidad (curvas B y D), la menor distancia entre electrodos favorece la acumulación de iones, por lo cual el pH en el cátodo resulta ligeramente menor (curva B).

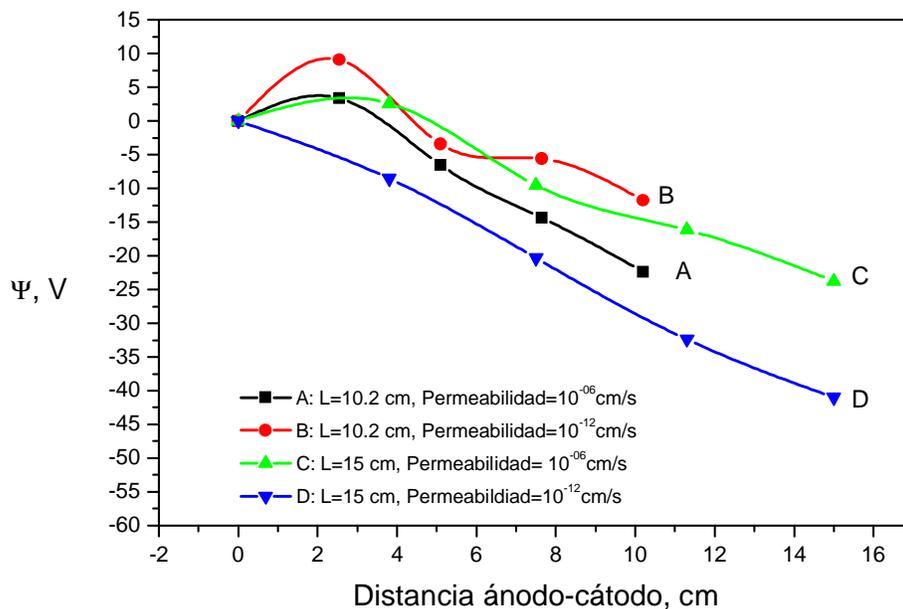


FIGURA 5.7 COMPARACION DE PERFILES DE POTENCIAL ELECTRICO ( $\Psi$ ) AL MODIFICAR LA DISTANCIA ENTRE ELECTRODOS. Las predicciones corresponden a un tiempo de 39.9 días, y a las condiciones experimentales siguientes: densidad de corriente =  $0.037 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio =  $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd} \cdot (\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica =  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

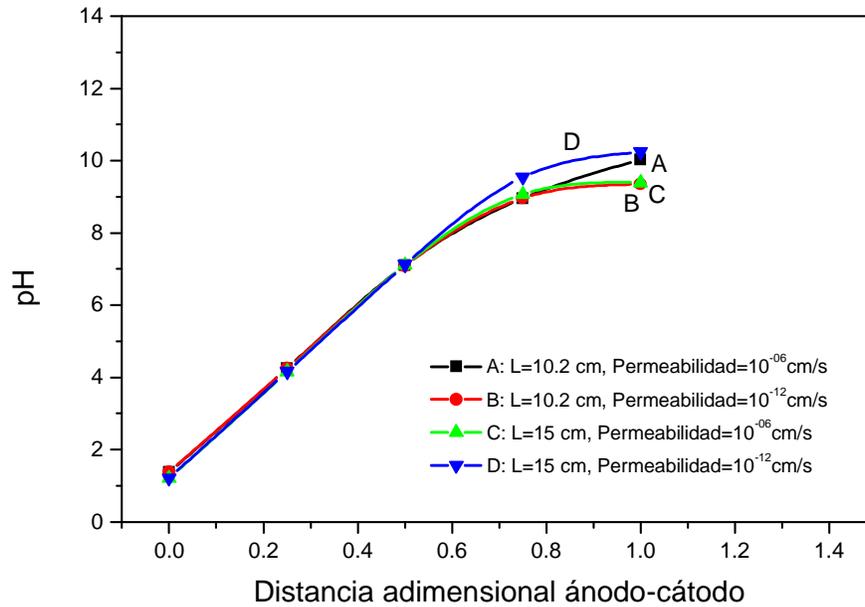


FIGURA 5.8 COMPARACION DE PERFILES DE PROTONES ( $H^+$ ) AL MODIFICAR LA DISTANCIA ENTRE ELECTRODOS. Las predicciones corresponden a un tiempo de 39.9 días, y a las condiciones experimentales siguientes: densidad de corriente =  $0.037 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio =  $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd}\cdot(\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica =  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-12} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Sin embargo, a distancias mayores (curvas C y D) la fuerza impulsora que provee la corriente eléctrica se ve disminuida, y entonces cobra importancia el disponer de una mayor velocidad para el transporte de especies iónicas. Una velocidad de mayor magnitud la presenta el suelo de mayor permeabilidad (curva C), con lo cual es posible observar que el transporte de protones se incrementa provocando que el pH en la frontera catódica disminuya.

En la Figura 5.9 se muestran las predicciones para cadmio soluble. En esta gráfica se tiene que en el sistema de menor longitud (curvas A y B), la mayor concentración de cadmio soluble ocurre cuando la permeabilidad hidráulica del suelo es menor (curva B). Sin embargo, cuando se incrementa la distancia entre electrodos (curvas C y D), manteniendo la misma densidad de corriente, ocurre que el suelo más permeable es el que exhibe una mayor acumulación de cadmio (curva C). Asimismo, en el caso del suelo menos permeable ( $1 \times 10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , curvas B y D) para ambas longitudes se observa que la concentración de cadmio en la frontera catódica es menor que en la posición previa, fenómeno que no ocurre en suelos de alta permeabilidad (curvas A y C).

La disminución de sitios activos es resultado de la interacción del suelo con los protones y el cadmio soluble. En la Figura 5.10 se muestran los perfiles de sitios activos en los cuales se modifica la permeabilidad del suelo y la distancia entre electrodos. Se observa que a menor distancia entre electrodos (curvas A y B) la mayor disminución de sitios activos tiene lugar en el suelo de menor permeabilidad (curva B). Mientras que a mayor distancia entre electrodos (curvas C y D), la alta permeabilidad favorece la disminución de los sitios

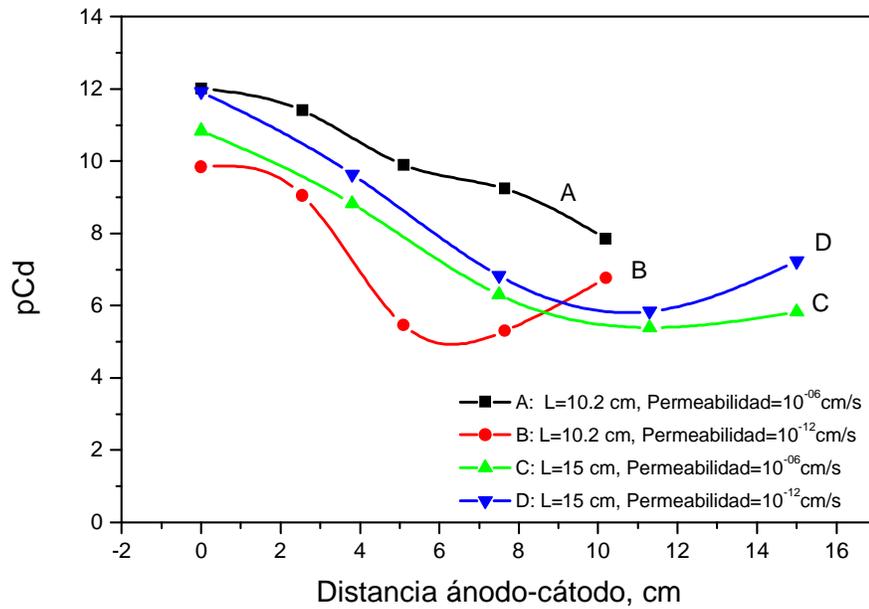


FIGURA 5.9 COMPARACION DE PERFILES DE CADMIO LIBRE ( $\text{Cd}^{+2}$ ) AL MODIFICAR LA DISTANCIA ENTRE ELECTRODOS. Las predicciones corresponden a un tiempo de 39.9 días, y a las condiciones experimentales siguientes: densidad de corriente  $=0.037 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio  $=1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd}\cdot(\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad  $=0.6$ ,  $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.4$ , permeabilidad hidráulica  $=1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-12} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

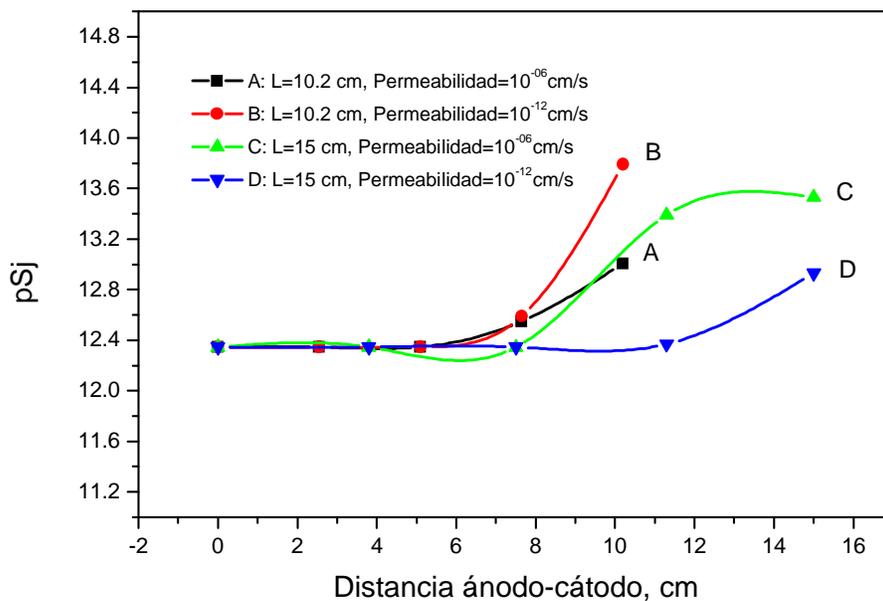


FIGURA 5.10 COMPARACION DE PERFILES DE SITIOS ACTIVOS ( $S_j$ ) AL MODIFICAR LA DISTANCIA ENTRE ELECTRODOS. Las predicciones corresponden a un tiempo de 39.9 días, y a las condiciones experimentales siguientes: densidad de corriente =  $0.037 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio =  $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd} \cdot (\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica =  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

activos (curva C). Para esta variable, los perfiles que exhiben valores más próximos son los que corresponden a un suelo altamente permeable (curvas A y C); asimismo, la menor reactividad corresponde a un suelo de baja permeabilidad y una mayor separación entre electrodos (curva D).

Del análisis expuesto se puede concluir que:

- La velocidad exhibe perfiles similares a diferente separación entre electrodos, siempre y cuando el valor de permeabilidad hidráulica sea el mismo.
- Los perfiles de potencial eléctrico son menos afectados por la separación entre electrodos cuando la permeabilidad del suelo es alta. Por el contrario, el perfil de potencial sufre cambios drásticos, cuando el suelo tiene una permeabilidad baja y se modifica la separación entre electrodos.
- En el caso de las especies solubles, protones y cadmio libre, la acumulación de especies iónicas se favorece cuando se tiene un suelo de baja permeabilidad y una mayor proximidad entre electrodos. En el caso de tener una mayor separación entre electrodos, el movimiento de especies es favorecido, sólo si el suelo tiene alta permeabilidad. Asimismo, la mayor acumulación de iones solubles está correlacionada con la reactividad de los sitios activos en el suelo.

Otro de los parámetros importantes en un proceso de electroremediación es la densidad de corriente impuesta en los electrodos, a continuación se analizan las predicciones obtenidas al modificar la corriente.

### ***5.3 Análisis de predicciones al modificar la corriente impuesta.***

Para el análisis de este parámetro se fija la longitud del sistema en 15 cm, y se realizan las predicciones con dos valores de permeabilidad ( $1 \times 10^{-6}$  y  $1 \times 10^{-12}$   $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) y dos densidades de corriente (0.037 y 0.08  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

En la Figura 5.11 se muestran las predicciones para el perfil de velocidad, en éstas se observa que la frontera anódica es la que mayor sensibilidad exhibe a la variación de corriente. En esta posición, a permeabilidad igual (curvas A y B, o curvas C y D), una mayor densidad de corriente hace que la velocidad se desplace a valores menores (curvas B y D), implicando que el fenómeno de succión del líquido sea de mayor magnitud. En el resto del dominio, a igual permeabilidad, los valores de velocidad son prácticamente los mismos.

En la Figura 5.12 se muestran los perfiles de potencial eléctrico. Como puede observarse a baja densidad de corriente ( $0.037 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), la permeabilidad juega un papel importante. Ya que, a dicha densidad de corriente, el suelo de mayor permeabilidad (Curva A) genera un perfil de potencial eléctrico que se ubica a valores más positivos respecto del suelo menos permeable (curva C). Sin embargo, el incrementar la densidad de corriente a  $0.08 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , predice un mismo perfil de potencial eléctrico (curvas B y D), aún cuando la permeabilidad del suelo sea diferente. Lo anterior implica que un suelo de mayor permeabilidad facilita el transporte iónico cuando la densidad de corriente es baja; mientras que, a mayor densidad de corriente, el proceso está controlado por la resistencia de la fase sólida.

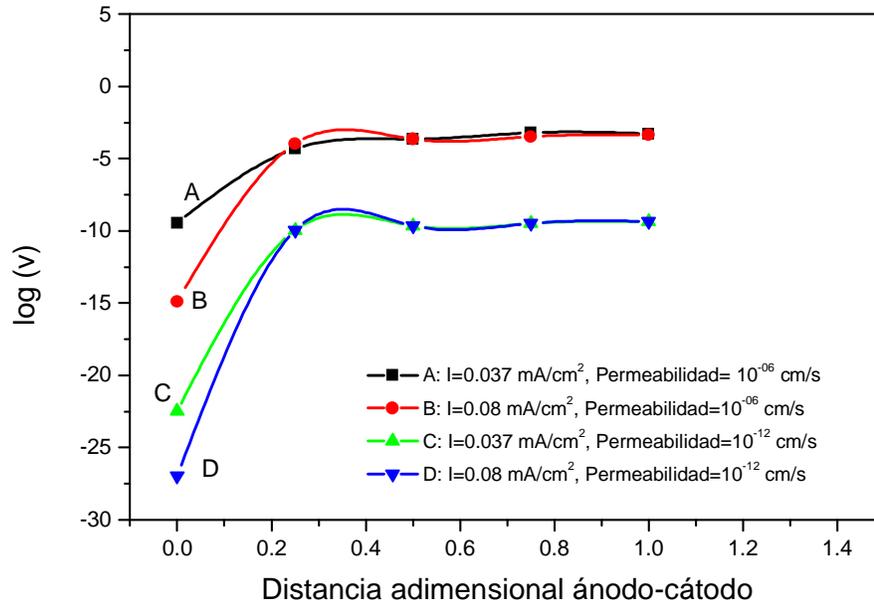


FIGURA 5.11 COMPARACION DE PERFILES DE VELOCIDAD (V) AL MODIFICAR LA DENSIDAD DE CORRIENTE. Las predicciones corresponden a un tiempo de 39.9 días, y a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =15 cm, concentración inicial de cadmio = $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd} \cdot (\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica = $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

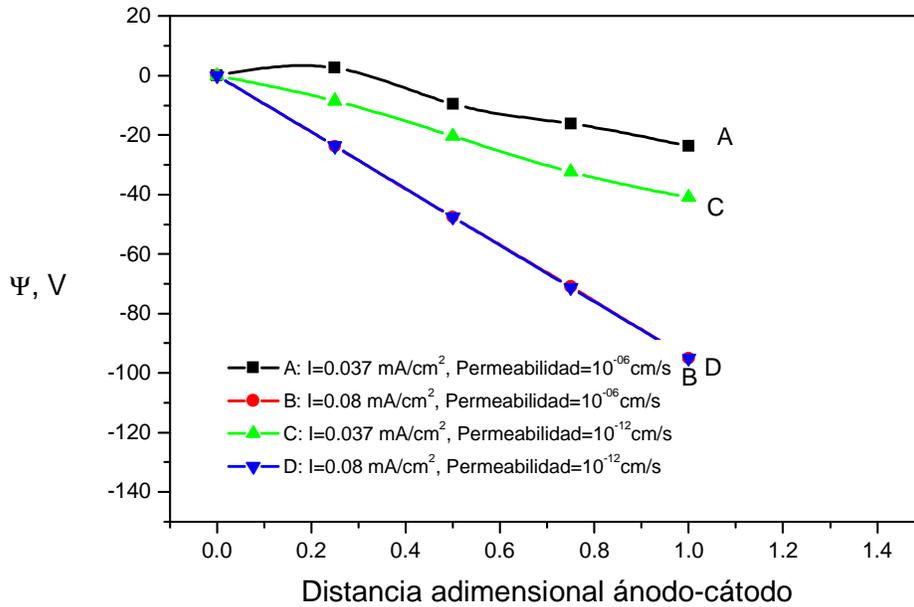


FIGURA 5.12 COMPARACION DE PERFILES DE POTENCIAL ELECTRICO ( $\Psi$ ) AL MODIFICAR LA DENSIDAD DE CORRIENTE. Las predicciones corresponden a un tiempo de 39.9 días, y a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =15 cm, concentración inicial de cadmio = $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd} \cdot (\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.4$ , permeabilidad hidráulica = $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

En la Figura 5.13 se presentan las predicciones para los perfiles de protones. En esta Figura se puede observar que, a baja densidad de corriente (curvas A y B), una diferencia de permeabilidad hidráulica establece variaciones apreciables en el perfil de pH, especialmente en la zona próxima al cátodo; la mayor penetración del frente ácido

corresponde a una permeabilidad mayor (curva A). Sin embargo, al incrementar la densidad de corriente, la variación en permeabilidad no genera modificaciones apreciables en el perfil de pH, aún cuando la permeabilidad del suelo es diferente (curvas C y D).

En la Figura 5.14 se muestran las predicciones para el cadmio soluble. En esta Figura se observa que se repite el patrón de las predicciones de potencial y pH. A una densidad de corriente de  $0.037 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (curvas A y C), la mayor concentración de cadmio libre corresponde a la permeabilidad de  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  (curva A), mientras que una concentración ligeramente menor corresponde a la permeabilidad de  $1 \times 10^{-12} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  (curva C). Sin embargo, la imposición de una corriente más alta propicia que la concentración de cadmio soluble sea menor (curvas B y D); e insensible a la modificación en permeabilidad.

En la Figura 5.15 se presentan los resultados para los sitios activos, los sitios exhiben mayor sensibilidad cuando se impone menor corriente en un suelo de mayor permeabilidad (curva A). Esa respuesta se ve atenuada, cuando la permeabilidad del suelo se reduce a  $1 \times 10^{-12} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  (curva C). Asimismo, cuando la corriente impuesta es mayor, se observa un comportamiento prácticamente insensible a la variación en permeabilidad hidráulica (curvas B y D).

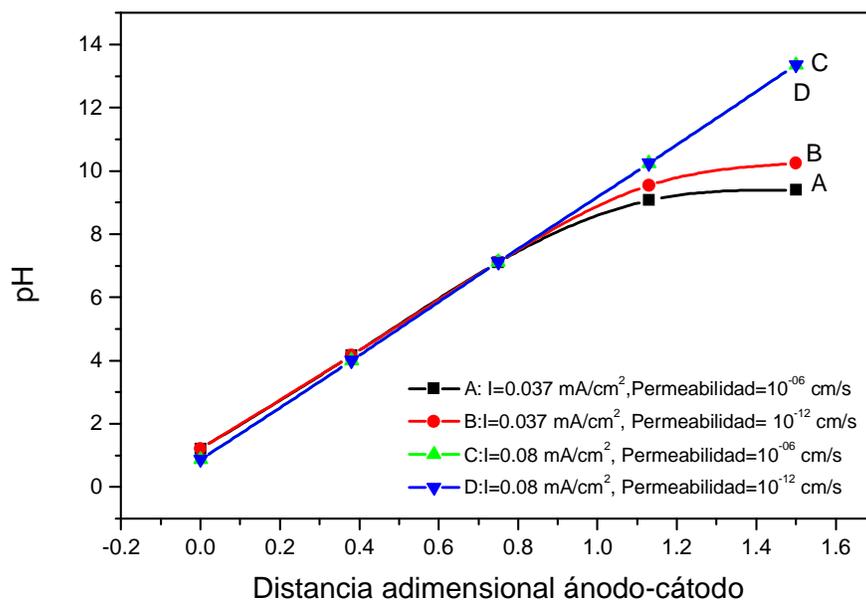


FIGURA 5.13 COMPARACION DE PERFILES DE PROTONES ( $H^+$ ) AL MODIFICAR LA DENSIDAD DE CORRIENTE. Las predicciones corresponden a un tiempo de 39.9 días, y a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =15 cm, concentración inicial de cadmio = $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd} \cdot (\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $pH_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica = $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

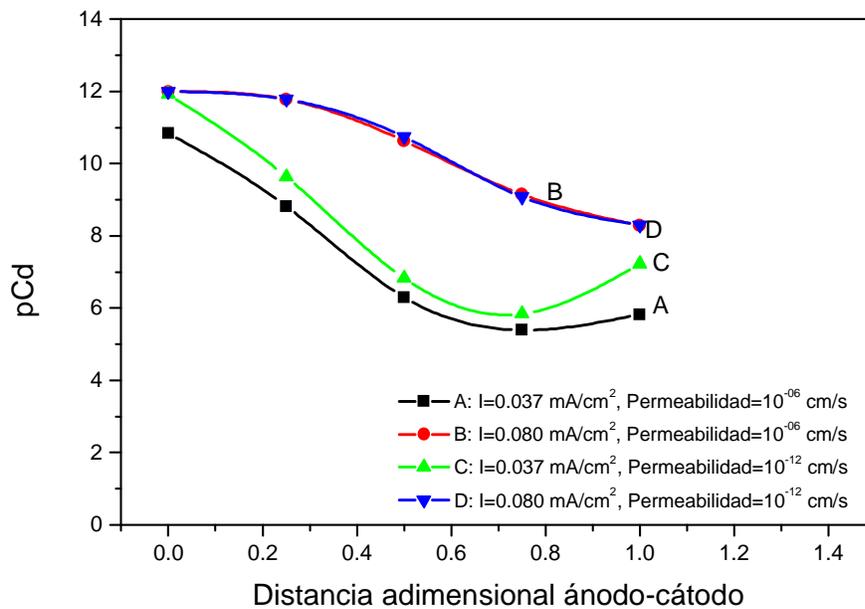


FIGURA 5.14 COMPARACION DE PERFILES DE CADMIO LIBRE ( $\text{Cd}^{+2}$ ) AL MODIFICAR LA DENSIDAD DE CORRIENTE. Las predicciones corresponden a un tiempo de 39.9 días, y a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =15 cm, concentración inicial de cadmio = $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd} \cdot (\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.4$ , permeabilidad hidráulica = $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

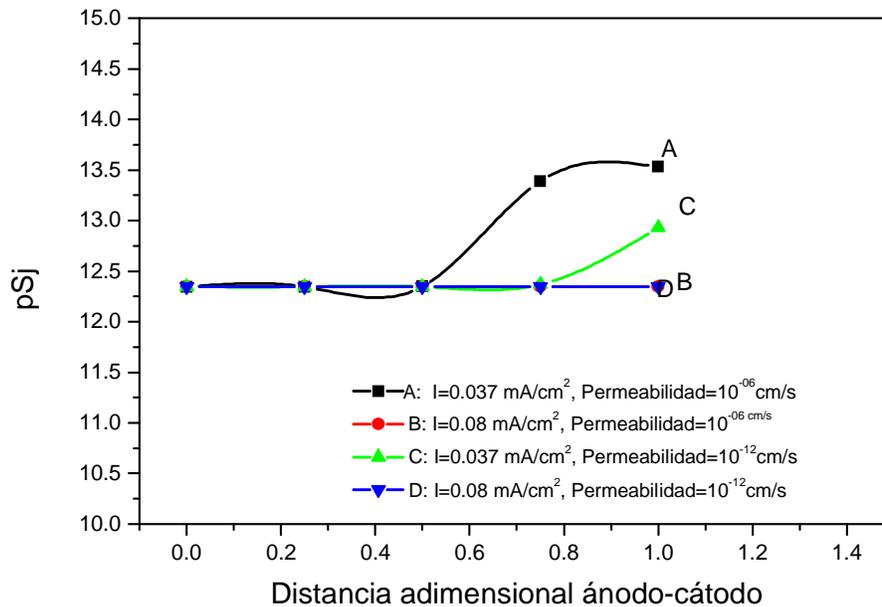


FIGURA 5.15 COMPARACION DE PERFILES DE SITIOS ACTIVOS ( $S_j$ ) AL MODIFICAR LA DENSIDAD DE CORRIENTE. Las predicciones corresponden a un tiempo de 39.9 días, y a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =15 cm, concentración inicial de cadmio = $1.05 \times 10^{-4}$  g Cd•(g kaolin)<sup>-1</sup>, porosidad = 0.6,  $pH_{inicial} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica = $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-12}$  cm•s<sup>-1</sup>.

A partir de las predicciones mostradas se puede concluir que:

- A igual permeabilidad, la velocidad exhibe perfiles similares en la mayor parte del dominio, excepto en la frontera anódica. Observando que en el caso de permeabilidad diferente, la menor velocidad corresponde a una menor permeabilidad.
- El potencial eléctrico exhibe dependencia de la permeabilidad hidráulica, cuando la densidad de corriente impuesta es de menor intensidad. Al aplicar una mayor densidad de corriente, el proceso deja de estar determinado por la permeabilidad hidráulica del suelo.
- En el caso de los componentes solubles  $H^+$ ,  $Cd^{+2}$  y  $Sj^-$ , a baja densidad de corriente la permeabilidad establece una diferencia en los perfiles de concentración. Cuando se aplica una mayor densidad de corriente, el perfil de concentración es el mismo, lo cual indica que la permeabilidad hidráulica ya no ejerce influencia alguna.

El aplicar una carga hidrostática en la frontera anódica, actúa incrementando el movimiento del fluido a través del suelo. A continuación se discuten las predicciones al modificar esta variable.

#### ***5.4 Análisis de predicciones al aplicar una carga hidrostática en la frontera anódica.***

En la Figura 5.16 se muestran las predicciones para la velocidad. Como puede observarse, a igual permeabilidad (curvas A y B, curvas C y D) el aplicar una mayor presión en la frontera anódica propicia que ocurra una mayor velocidad (curvas B y D). Sin embargo,

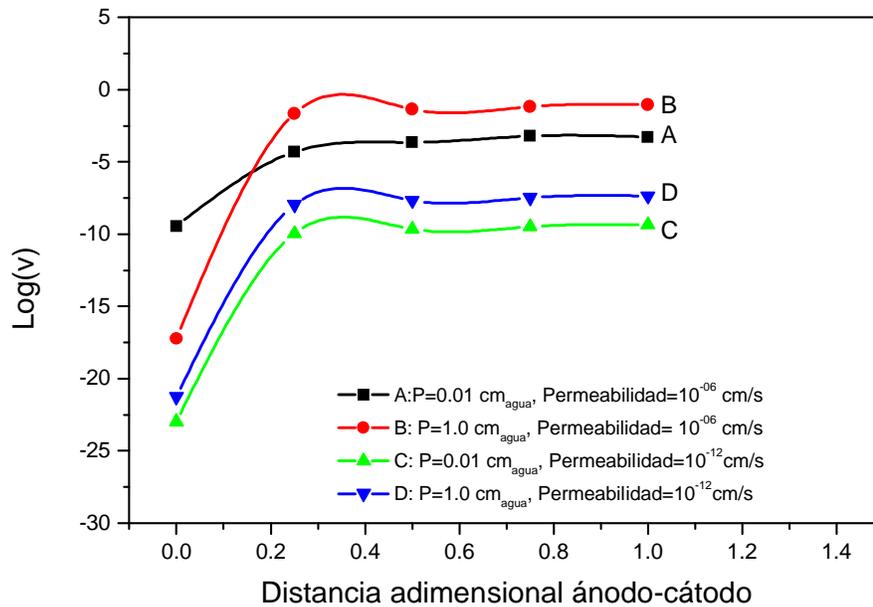


FIGURA 5.16 COMPARACION DE PERFILES DE VELOCIDAD (V) AL MODIFICAR LA CARGA HIDROSTATICA. Las predicciones corresponden a un tiempo de 39.9 días, y a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =15 cm, densidad de corriente= 0.037 mA•cm<sup>-2</sup>, concentración inicial de cadmio =1.05x10<sup>-4</sup> g Cd•(g kaolin)<sup>-1</sup>, porosidad = 0.6, pH<sub>inicial</sub> =4.4, permeabilidad hidráulica =1x10<sup>-6</sup> , 1x10<sup>-12</sup> cm•s<sup>-1</sup>.

en suelos de alta permeabilidad (curvas A y B) existe una incongruencia en la frontera anódica ya que, el aplicar una mayor carga hidrostática provoca que, en ese punto, la

velocidad disminuya en hasta 7 órdenes de magnitud (curva B). Por el contrario, en un suelo de baja permeabilidad (curvas C y D), el incremento en carga hidrostática provoca que la velocidad se desplace a valores más positivos en todo el dominio (D).

En la Figura 5.17 se muestran las predicciones para el potencial. Considerando como referencia la misma permeabilidad (curvas A y B, curvas C y D), el perfil de potencial se desplace a valores más negativos cuando se incrementa la carga hidrostática (curvas B y D). Asimismo se observa que, el desplazamiento del potencial es mayor en el suelo de menor permeabilidad (curva D), mientras que en suelos de mayor permeabilidad el efecto es menos pronunciado. También en la misma Figura 5.17, se puede apreciar que la carga hidrostática mayor hace que los perfiles de potencial mantengan una tendencia lineal entre ánodo y cátodo (curvas B y D), mientras que la carga hidrostática menor hace que los perfiles de potencial tiendan a exhibir comportamiento no-lineal (curvas A y C), especialmente en las zonas próximas a los electrodos.

En la Figura 5.18 se muestran las predicciones de pH, como puede observarse a valores de permeabilidad de  $1 \times 10^{-06} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  (curvas A y B), la menor carga hidrostática favorece una mayor penetración del frente ácido (curva A). Asimismo, el incrementar la carga hidrostática provoca, que el fluido se desplace a mayor velocidad, lo cual impide que se acumulen los protones (curva B). En el caso de suelos de menor permeabilidad (curvas C

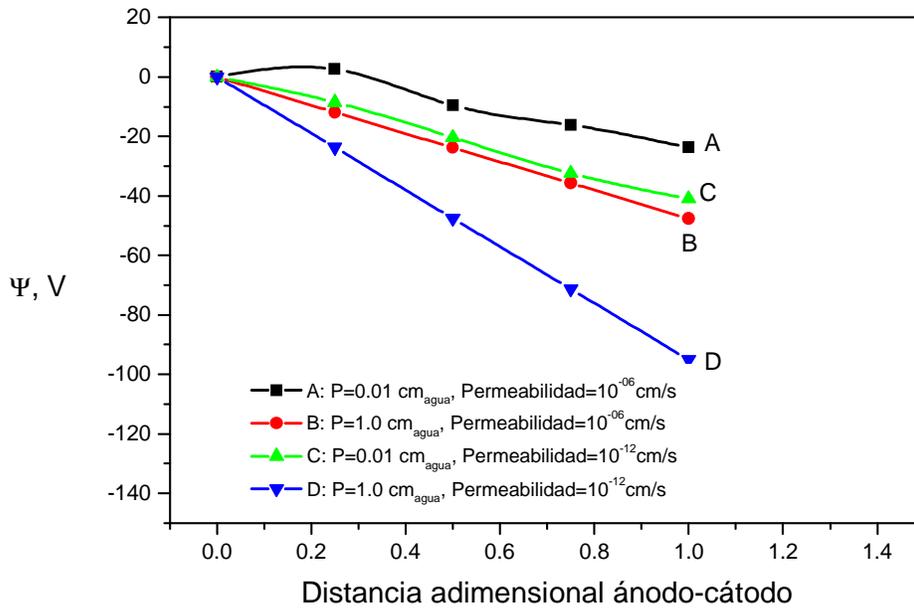


FIGURA 5.17 COMPARACION DE PERFILES DE POTENCIAL ELECTRICO ( $\Psi$ ) AL MODIFICAR LA CARGA HIDROSTATICA. Las predicciones corresponden a un tiempo de 39.9 días, y a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =15 cm, densidad de corriente=  $0.037 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio =  $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd}\cdot(\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica =  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-12} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

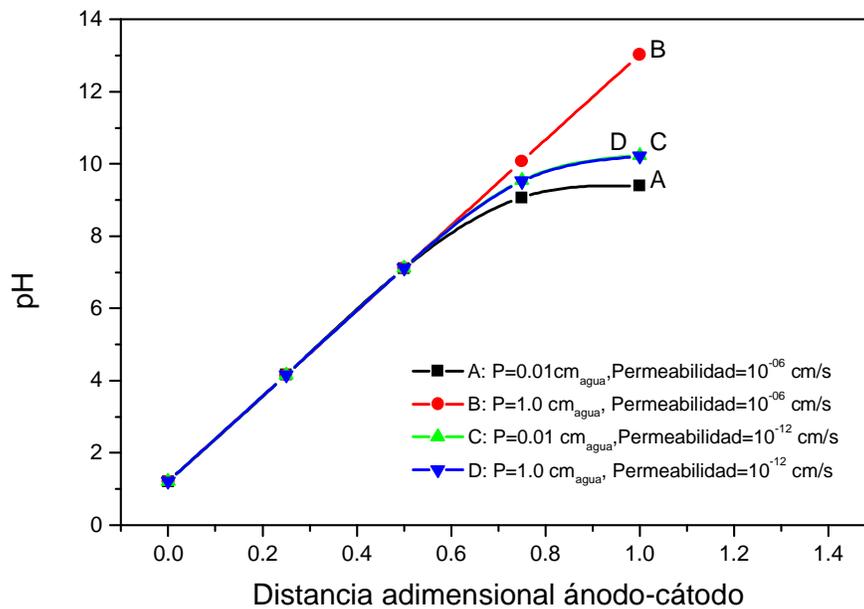


FIGURA 5.18 COMPARACION DE PERFILES DE CONCENTRACION DE PROTONES ( $H^+$ ) AL MODIFICAR LA CARGA HIDROSTATICA. Las predicciones corresponden a un tiempo de 39.9 días, y a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =15 cm, densidad de corriente=  $0.037 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio =  $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd}\cdot(\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica =  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-12} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

y D), el perfil de pH es aproximadamente el mismo, lo cual implica que el proceso es independiente de la carga hidrostática aplicada.

En la Figura 5.19 se muestran las predicciones para cadmio soluble. Se observa que a una permeabilidad de  $1 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  (curvas A y B), el incrementar la carga hidrostática resulta en una disminución de la concentración de cadmio soluble (curva B), y que el máximo gradiente de concentración tiene lugar en la zona cercana al cátodo. Por el contrario, a una permeabilidad de  $1 \times 10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  (curvas C y D), el incrementar la carga hidrostática (curva C) no modifica el proceso, ya que la concentración de cadmio soluble resulta ser la misma a cualquier condición de presión.

En la Figura 5.20 se presentan las predicciones para los sitios activos. Como puede observarse, a menor carga hidrostática (curvas A y C) la mayor reactividad de los sitios corresponde a la permeabilidad de  $1 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  (curva A), fenómeno que tiene lugar en aproximadamente 50 % del dominio. En el caso de baja permeabilidad (curvas C y D) la menor carga hidrostática restringe la reactividad, a la zona próxima al cátodo, lo cual puede deberse a que en esa frontera existe un exceso de iones oxhidrilo. Asimismo, el aumentar la carga hidrostática hace que la reactividad de los sitios sea prácticamente la misma en todo el dominio, a pesar de que se asuman permeabilidades diferentes (curvas B y D).

De esta última sección de resultados se puede concluir que:

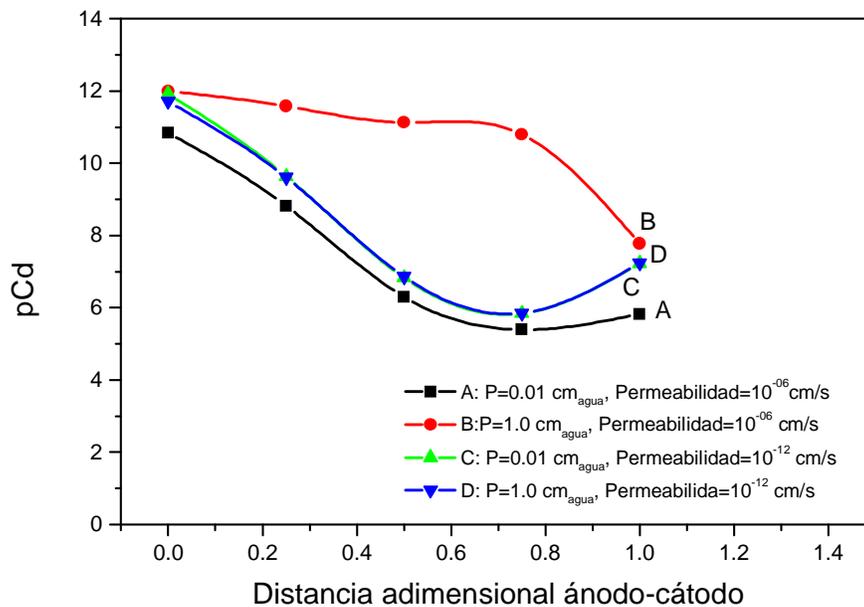


FIGURA 5.19 COMPARACION DE PERFILES DE CONCENTRACION DE CADMIO SOLUBLE ( $\text{Cd}^{+2}$ ) AL MODIFICAR LA CARGA HIDROSTATICA. Las predicciones corresponden a un tiempo de 39.9 días, y a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =15 cm, densidad de corriente=  $0.037 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio =  $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd}\cdot(\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica =  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-12} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

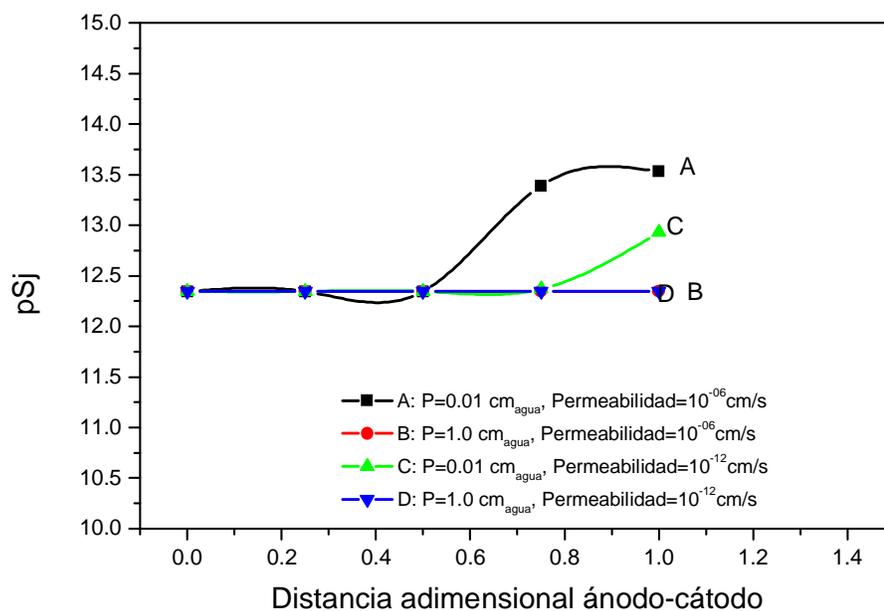


FIGURA 5.20 COMPARACION DE PERFILES DE CONCENTRACION DE SITIOS ACTIVOS ( $S_j$ ) AL MODIFICAR LA CARGA HIDROSTATICA. Las predicciones corresponden a un tiempo de 39.9 días, y a las condiciones experimentales siguientes: separación de electrodos =15 cm, densidad de corriente=  $0.037 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , concentración inicial de cadmio =  $1.05 \times 10^{-4} \text{ g Cd}\cdot(\text{g kaolin})^{-1}$ , porosidad = 0.6,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.4$ , permeabilidad hidráulica =  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-12} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

- La velocidad es directamente proporcional a la carga hidrostática aplicada; asimismo, la velocidad observada alcanzará un valor máximo al conjuntar un suelo de alta permeabilidad con una carga hidrostática alta.
- El potencial eléctrico resulta desplazado a valores más negativos cuando se aplica una mayor carga hidrostática; asimismo, el mayor desplazamiento corresponde al suelo de menor permeabilidad.
- En el caso de las especies solubles ( $H^+$  y  $Cd^{+2}$ ), para un suelo de baja permeabilidad la modificación de la carga hidrostática no ejerce efecto alguno; mientras que en suelos de alta permeabilidad, el incrementar la carga hidrostática provoca una disminución en la concentración de las especies solubles.
- Los sitios activos exhiben mayor reactividad cuando la carga hidrostática es pequeña y el suelo tiene alta permeabilidad; sin embargo, el aplicar una mayor carga hidrostática nulifica la reactividad de los sitios, independientemente de la permeabilidad considerada.

En aguas subterráneas, un elemento importante es la especiación química, la cual es consecuencia de las interacciones entre los componentes iónicos. El modelo desarrollado predice la concentración de los componentes (especies iónicas simples), las cuales en conjunción con las relaciones de equilibrio (secciones 3.5 y 3.6) permiten calcular la concentración de especies solubles y adsorbidas. El análisis de estas predicciones se describe a continuación

## **5.5 Especiación de los componentes en el dominio espacial.**

Las gráficas de especiación se construyen a partir de las predicciones de concentración de los componentes y las relaciones de equilibrio. A fin de simplificar la presentación, las especies calculadas se agrupan como componentes libres (escala en tonos azul), especies solubles complejadas (escala en tonos rosa), especies adsorbidas superficialmente (escala en tonos verde). En el caso de sitios activos que son ocupados por especies adsorbidas se utiliza una escala en tonos café. Asimismo, en cada serie de curvas se indica la dirección en que el tiempo se incrementa.

En la Figura 5.21 se presenta la especiación para protones. Como puede observarse, para todo tiempo, la concentración de protones libres es mayor que la concentración de protones adsorbidos; asimismo, es en la región próxima al cátodo donde ocurre el mayor incremento en la concentración de protones libres. Por otro lado, la concentración de protones adsorbidos tiende a disminuir en la zona próxima al ánodo, hasta en 9 órdenes de magnitud; mientras que en la zona próxima al cátodo, la concentración tiende a incrementarse en una proporción similar. En la parte media existe una aparente estabilidad en el tiempo. En general se puede afirmar, que aún cuando las variaciones de protones adsorbidos ocurren en una escala inferior ( $10^{-46}$ - $10^{-13}$ ) que la de protones libres ( $10^{-12}$ - $10^{-8}$ ), esto no implica que sean menos importantes ya que las variaciones de protones libres sólo alcanzan 4 órdenes de magnitud, mientras que las de protones adsorbidos alcanzan los 9 órdenes de magnitud.

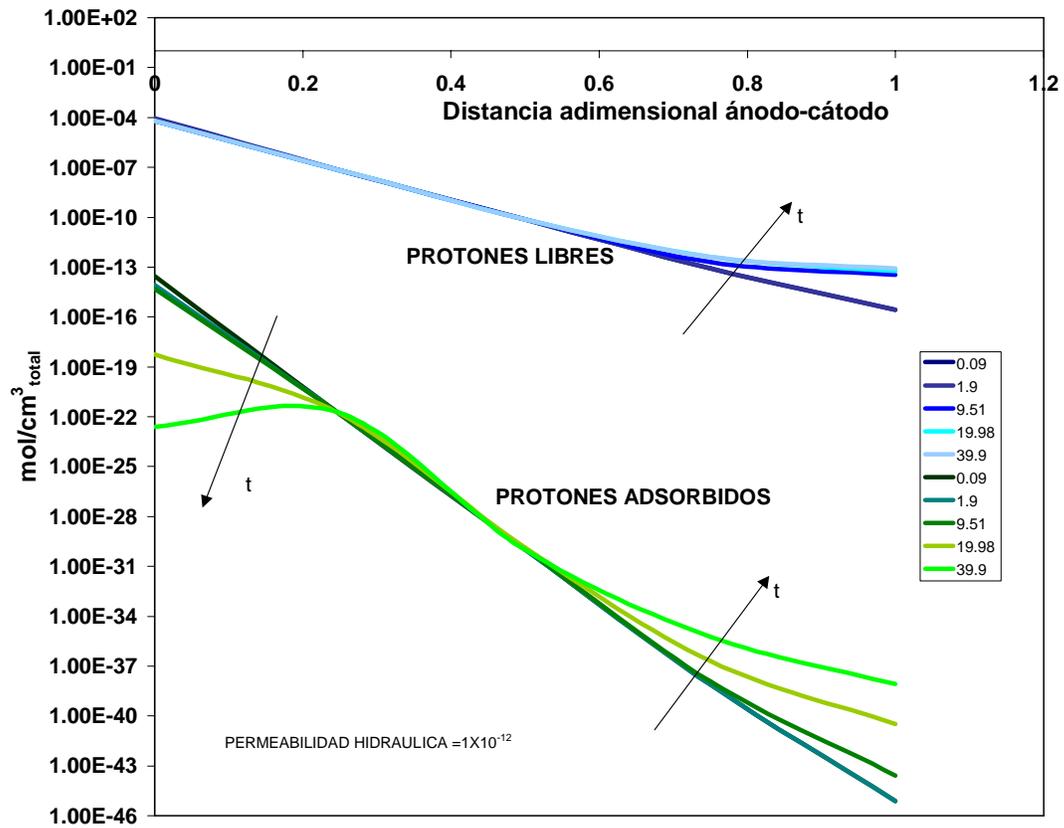


FIGURA 5.21 DIAGRAMA DE ESPECIACION DE PROTONES ( $H^+$ ). En la Figura se muestra la predicción de especiación de protones a diferentes tiempos. En el diagrama se incluyen protones libres y protones adsorbidos. Para el cálculo de las especies se utiliza la concentración de los componentes  $H^+$ ,  $S_j^-$ .

En la Figura 5.22 se presentan las predicciones para cadmio. Como puede observarse, el cadmio libre exhibe variabilidad entre  $1 \times 10^{-15}$ - $1 \times 10^{-8}$ ; en la región anódica la tendencia es a incrementarse en menos de 2 órdenes de magnitud, en la parte media del dominio es donde exhibe mayor sensibilidad variando entre  $1 \times 10^{-13}$ - $1 \times 10^{-8}$ , esta variabilidad tiende a decrecer en la zona próxima al cátodo, y en la frontera catódica mantiene una concentración cuya variación no alcanza un orden de magnitud. En el caso del cadmio complejado se observa que las variaciones globales ocurren entre  $1 \times 10^{-19}$ - $1 \times 10^{-4}$ ; en la región próxima al ánodo, la concentración de complejos es menor que la de cadmio libre, y mantiene esa tendencia hasta la mitad del dominio espacial, entre el punto medio y la frontera catódica la tendencia es a incrementar su concentración; tal que, en la frontera llega a rebasar en hasta 6 órdenes de magnitud la concentración de cadmio libre. El cadmio adsorbido exhibe variaciones en concentración que van de  $1 \times 10^{-36}$ - $1 \times 10^{-19}$ , éstas son de menor magnitud que la especie libre o complejada; en la zona próxima al ánodo la tendencia es a disminuir (hasta 7 órdenes de magnitud) mientras que desde la posición 0.3 hasta la frontera catódica tiende a incrementarse, pero es a tiempos largos (>10 días) que la concentración de cadmio adsorbido, se incrementa en mayor proporción cerca de la frontera catódica.

En la Figura 5.23 se muestra la especiación de los oxhidrilos. En el caso de oxhidrilo libre se observa que la concentración varía entre  $1 \times 10^{-15}$ - $1 \times 10^{-4}$ , en la zona próxima a la frontera anódica se registra una variabilidad de hasta 3 órdenes de magnitud; mientras que en el resto del dominio la variación es prácticamente nula. El oxhidrilo en forma de complejos exhibe una variación global entre  $1 \times 10^{-24}$ - $1 \times 10^{-4}$ , en la zona próxima al ánodo se

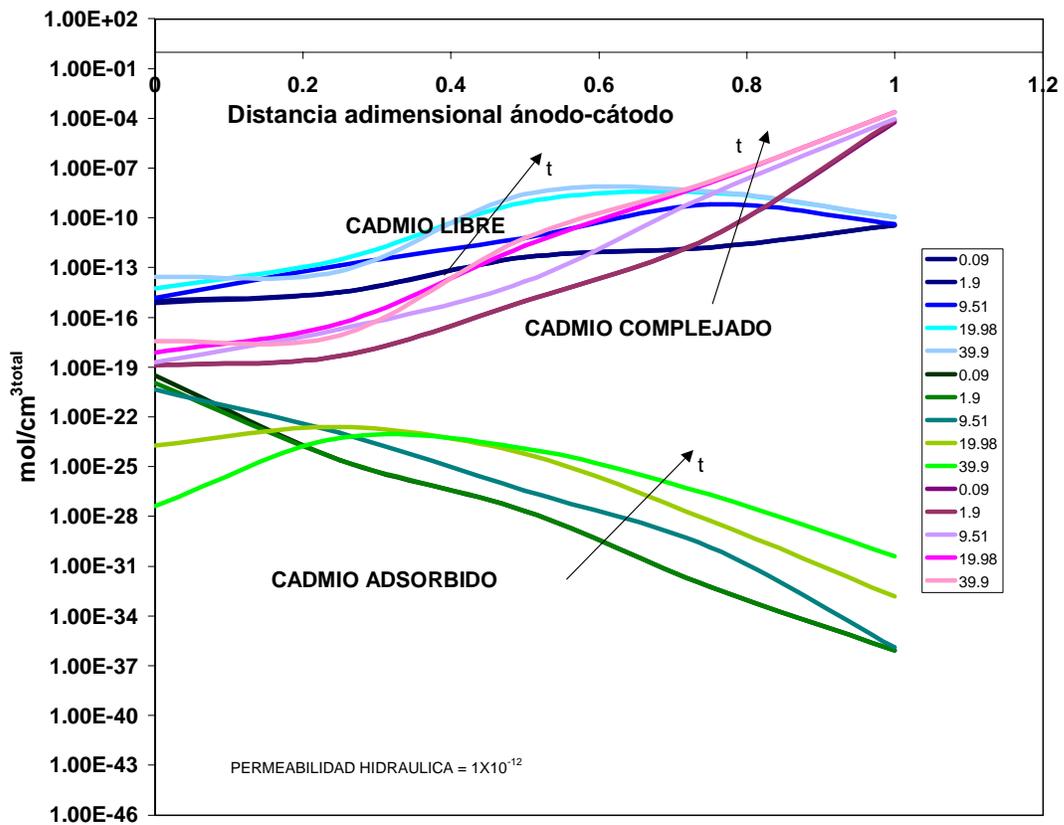


FIGURA 5.22 DIAGRAMA DE ESPECIACION DE CADMIO ( $\text{Cd}^{2+}$ ). En la Figura se muestra la predicción de especiación de cadmio a diferentes tiempos. En el diagrama se incluyen cadmio libre, cadmio complejo y cadmio adsorbido superficialmente. Para el cálculo de las especies se utiliza la concentración de los componentes  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{S}_j^-$ .

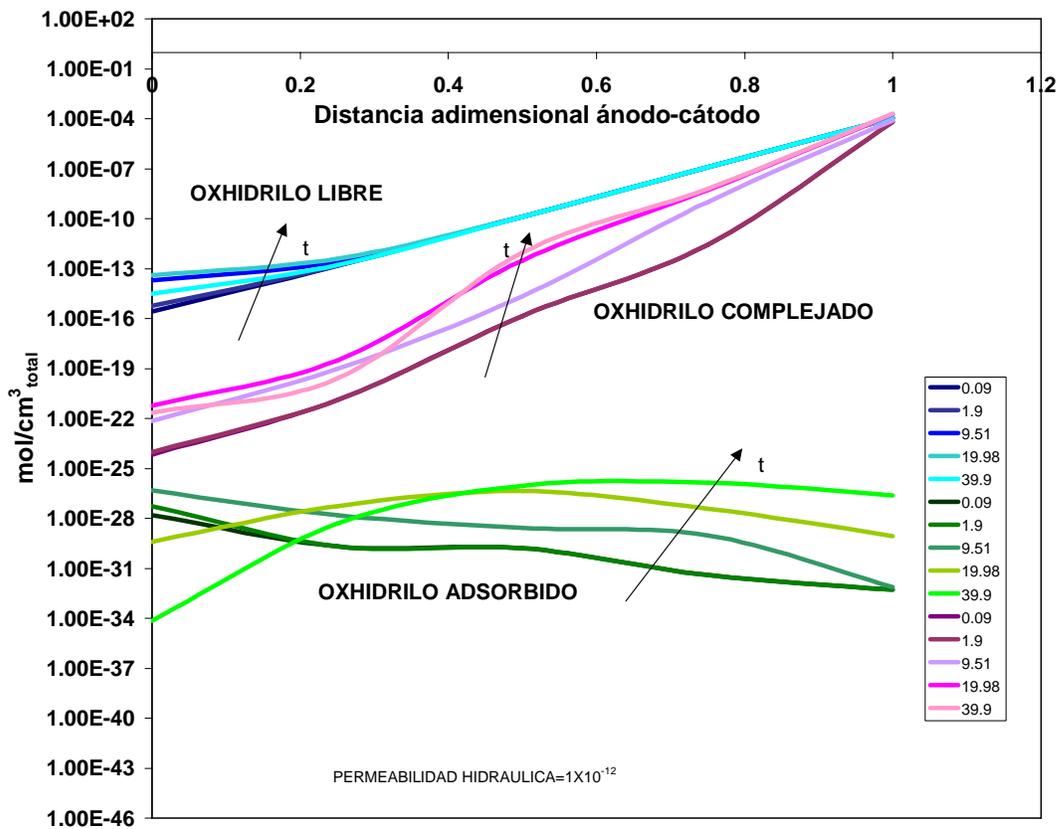


FIGURA 5.23 DIAGRAMA DE ESPECIACION DE OXHIDRILOS ( $\text{OH}^-$ ). En la Figura se muestra la predicción de especiación de oxhidrilos a diferentes tiempos. En el diagrama se incluye oxhidrilos libres, oxhidrilos complejados y oxhidrilos adsorbidos superficialmente. Para el cálculo de las especies se utiliza la concentración de los componentes  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Sj}^-$ .

registra la menor concentración, la cual se incrementa conforme se avanza en dirección al cátodo, en donde equipara la concentración de oxhidrilo libre.

En cuanto a las especies adsorbidas superficialmente, se observa que la variabilidad ocurre entre  $1 \times 10^{-34}$ -  $1 \times 10^{-26}$ , al igual que el cadmio, la concentración tiende a disminuir cerca del ánodo y a partir de 0.3 empieza a incrementarse en dirección al cátodo, y a tiempos largos (>10 días) la concentración de oxhidrilos adsorbido se incrementa en mayor magnitud.

En la Figura 5.24 se muestra la especiación para el nitrato. Como puede observarse, el nitrato libre es invariable en el tiempo, y se halla a una concentración mayor que los complejos y especies adsorbidas. Los complejos de nitrato exhiben una variabilidad global entre  $1 \times 10^{-19}$ - $1 \times 10^{-13}$ , observándose que la mayor cantidad de complejos se registra en la parte media del dominio. Asimismo, a cualquier tiempo, en la frontera anódica se registra la mínima concentración de nitrato complejado, aún cuando tiende a incrementarse en hasta 2 órdenes de magnitud; mientras que en la frontera catódica exhibe una composición aproximadamente constante. La cantidad de nitrato que participa en complejos superficiales exhibe variaciones mínimas, asimismo, la adsorción de complejos tiene lugar preferentemente en la región próxima al ánodo.

En la Figura 5.25 se muestra la especiación de los sitios activos, como puede observarse la concentración de sitios libres exhibe una ligera variabilidad en la zona próxima al cátodo; pero a cualquier tiempo, su concentración es mayor que la de sitios donde se adsorben complejos solubles, o de aquellos que llegan a protonarse.

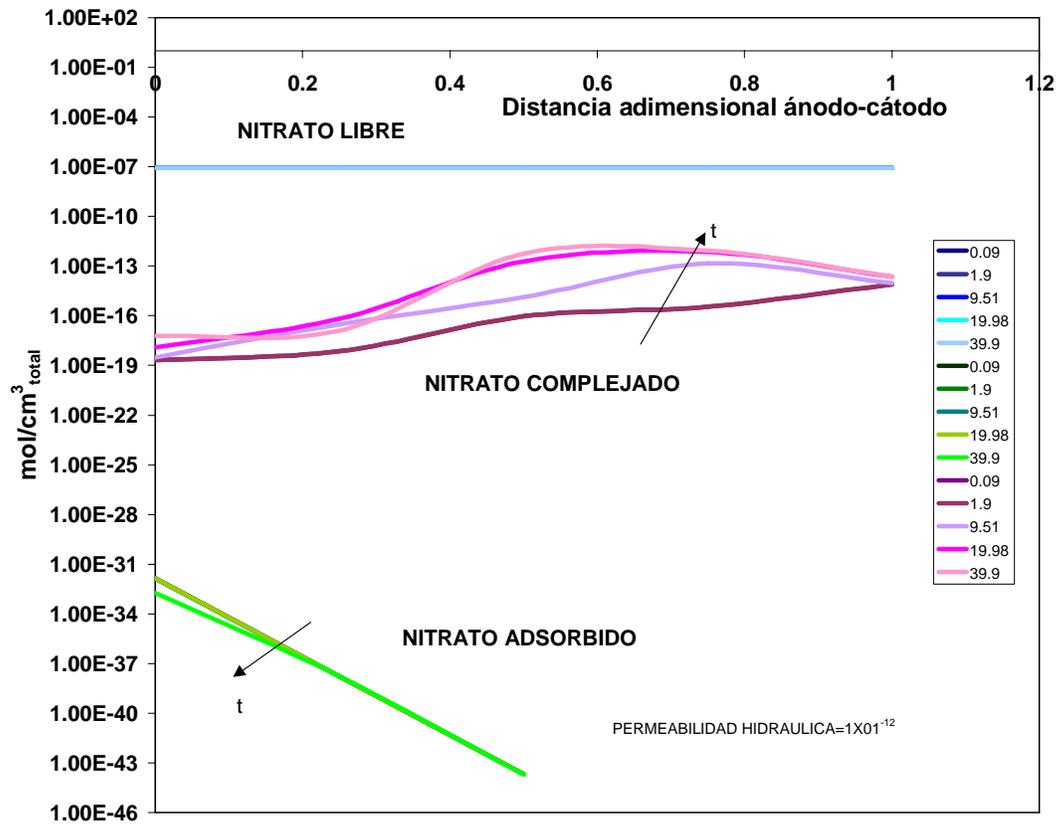


FIGURA 5.24 DIAGRAMA DE ESPECIACION DE NITRATO ( $\text{NO}_3^-$ ). En la Figura se muestra la predicción de especiación de nitrato a diferentes tiempos. En el diagrama se incluye nitrato libre, nitrato complejado y nitrato adsorbido superficialmente. Para el cálculo de las especies se utiliza la concentración de los componentes  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Sj}^-$ .

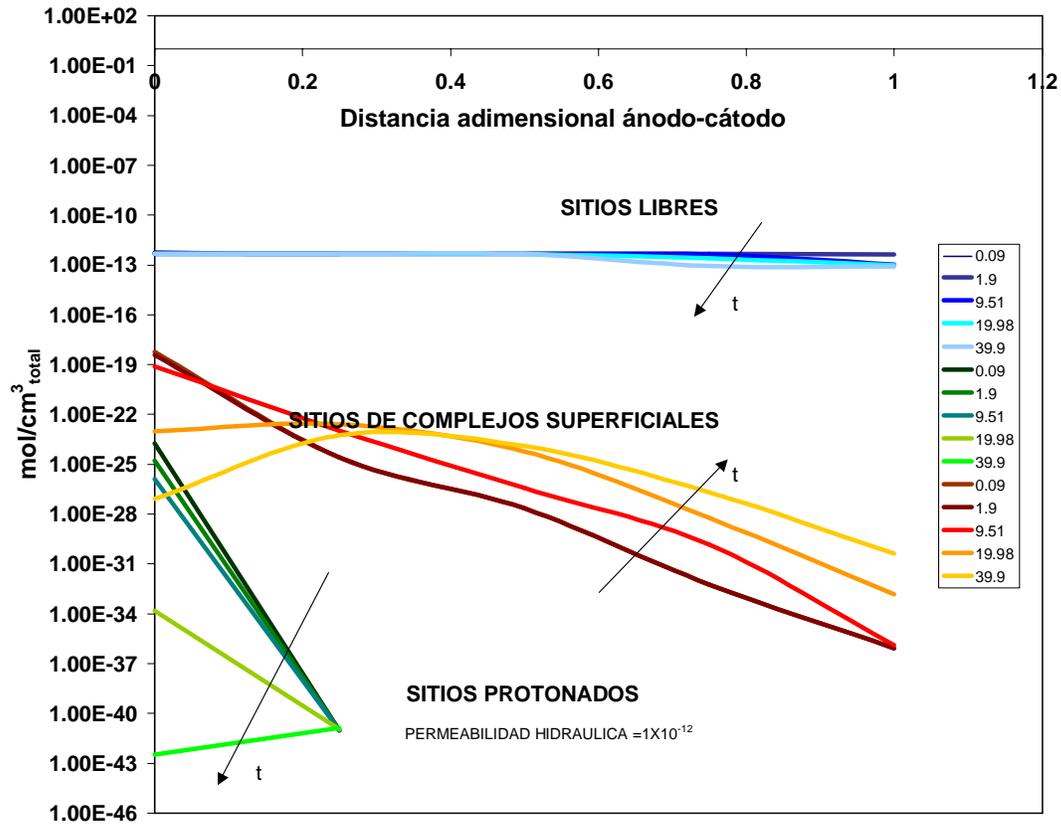


FIGURA 5.25 DIAGRAMA DE ESPECIACION DE SITIOS ACTIVOS ( $S_j^-$ ). En la Figura se muestra la predicción de especiación de sitios activos a diferentes tiempos. En el diagrama se incluyen perfiles de sitios libres, sitios protonados y sitios ocupados por complejos solubles. Para el cálculo de las especies se utiliza la concentración de los componentes  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $S_j^-$ .

En el caso de sitios ocupados por complejos superficiales se observa que la variabilidad global  $1 \times 10^{-34}$ - $1 \times 10^{-18}$ , con una tendencia a disminuir en la zona próxima al ánodo, mientras que tiende a incrementarse desde la posición 0.3 hasta la frontera catódica. En cuanto a los sitios protonados, se observa que sólo existen en la región próxima al ánodo; asimismo, a tiempos cortos (<10 días) la variabilidad es mínima, y a tiempos largos (>10 días) su concentración disminuye en hasta 17 órdenes de magnitud.

Haciendo una correlación entre las gráficas de especiación se puede afirmar que:

- En la frontera anódica, a cualquier tiempo, la concentración de los sitios donde se adsorben protones, es de mayor magnitud que sitios ocupados por complejos solubles. Se observa también, que tanto la concentración de oxhidrilos adsorbidos, como la de nitratos adsorbidos están dentro del intervalo de sitios que sufren protonación. Asimismo, la concentración de cadmio adsorbido, es equiparable con la concentración de sitios ocupados por complejos superficiales.
- En cuanto a los complejos solubles se observa que, en la región próxima a la frontera anódica (0-0.3), los complejos de cadmio se forman principalmente con iones nitrato, dado que sus concentraciones son similares. Los complejos de cadmio con oxhidrilo existen, pero son de menor magnitud (hasta 5 órdenes menos).
- En cuanto a los iones libres presentes en la frontera anódica, se tiene que la mayor concentración corresponde a los protones, le sigue en magnitud el ión nitrato, y por último, el cadmio y el oxhidrilo cuyas concentraciones son similares, pero de menor magnitud que el nitrato libre.

- En la región media (comprendida entre 0.3 y 0.7 del dominio espacial), se tiene que la concentración de protones adsorbidos tiende a ser menor que la concentración de sitios ocupados por complejos superficiales. Asimismo, los sitios son equiparables a la concentración de cadmio adsorbido en la mayor parte de este dominio. El oxhidrilo adsorbido va, de concentraciones inferiores a la de los sitios ocupados en la zona de influencia ácida (0.3-0.5), hasta concentraciones equiparables a la de los sitios y el cadmio, en la zona de influencia alcalina (0.5-0.7)
- El nitrato adsorbido existe en la zona de influencia ácida, pero en una magnitud demasiado inferior a cualquiera de las otras especies en el suelo.
- En esta región media los componentes libres equiparan sus concentraciones, a excepción del ión nitrato que mantiene una concentración superior.
- Por último en la zona próxima al cátodo (0.7-1.) se observa que los sitios ocupados por complejos superficiales son equiparables al cadmio adsorbido. Sin embargo, existe una fuerte influencia del oxhidrilo adsorbido, que a mayor proximidad con el cátodo, rebasa la concentración de sitios ocupados por complejos superficiales.
- En cuanto a los complejos solubles, estos se forman principalmente entre cadmio y oxhidrilos, cuyas concentraciones son equiparables. Los complejos de cadmio con nitrato existen pero en menor concentración (hasta 5 órdenes de diferencia)
- En cuanto a las componentes libres la mayor concentración corresponde al oxhidrilo, le sigue en magnitud el nitrato, luego el cadmio y por último los protones.

## **5.6 Recapitulación de resultados**

El modelo matemático desarrollado en esta tesis se avocó a simular la cinética de una electroremediación aplicada a un suelo arcilloso contaminado por cadmio. En el planteamiento se incorporaron teorías y principios de la fisicoquímica de suelos, agua subterránea, membranas y electrodos porosos. El modelo está descrito para una dimensión espacial y considera la interacción de dos fases en las que una especie contaminante puede existir bajo diferentes esquemas: adsorbido, solubilizado, complejado y/o precipitado. Todo esto bajo la acción de un campo eléctrico generado en una celda de electrólisis.

La formulación de los balances de masa para un suelo arcilloso saturado con un medio acuoso, y sometido a la acción de un campo eléctrico se realizó considerando un elemento de volumen total. Bajo este marco, se pudo definir la interdependencia de los diferentes procesos involucrados en la electroremediación, tanto en la fase inmóvil (suelo), como en la fase móvil (medio acuoso).

Al definir el contenido iónico, en base al volumen total, se incluyó la interacción entre: iones libres en solución, complejos solubles, sitios activos en el suelo, iones adsorbidos y complejos adsorbidos superficialmente en forma de equilibrios químicos locales. En consecuencia, el cambio en el contenido iónico con respecto al tiempo, en cada punto del sistema se puede atribuir a la existencia de procesos difusivos, convectivos y/o migratorios en la fase móvil.

La simulación de un proceso de electroremediación se realizó para un kaolín contaminado por cadmio bajo las siguientes consideraciones: cambio de concentración de cuatro componentes iónicos del medio acuoso (protones,  $H^+$ ; oxhidrilos,  $OH^-$ ; cadmio soluble,  $Cd^{+2}$ , iones nitrato,  $NO_3^-$ ) y un componente iónico de la fase sólida (sitios activos,

$S_j$ ), además de tres gradientes también involucrados en el transporte de carga y masa (diferencia de potencial eléctrico entre electrodos  $\Psi$ ; velocidad del fluido que percola el suelo,  $v$ , y presión,  $P$ ).

En particular, la inclusión del parámetro  $S_j$ , como una suma ponderada de grupos aluminol y grupos silanol de la arcilla, permitió por un lado analizar la modificación de la carga superficial del suelo, en función de su interacción con el contenido iónico de la fase móvil, y/o su afectación por la presencia de un campo eléctrico. Y por otro lado, permitió utilizar constantes de equilibrio (tipo complejación en fase sólida) publicadas para la adsorción de metales pesados en suelos formados sólo de silicatos o sólo de aluminatos. Así también, al incluir los sitios activos superficiales,  $S_j$ , en las ecuaciones de transporte, se pudo establecer la relación dinámica entre la carga superficial y la velocidad; así como, la influencia de la resistencia eléctrica del suelo en la diferencia de potencial eléctrico entre los polos de la celda.

## **Conclusiones:**

El desarrollo tecnológico en el siglo XX propició un crecimiento acelerado de los sitios contaminados por productos químicos. En el caso de sitios conteniendo metales pesados, el problema se torna complejo debido a que los metales se hallan en concentraciones muy bajas pero exhiben alta toxicidad. La electrorremediación, ha demostrado ser una alternativa para su restauración, sin embargo el análisis matemático del proceso todavía exhibe serias limitaciones.

El desarrollo del modelo matemático propuesto en esta tesis se logró estableciendo un modelo base, el cual fue modificado en etapas sucesivas. Estas se resumen en los 3 modelos descritos en el capítulo 4. En cada etapa se analizó la sensibilidad de todas y cada una de las variables involucradas, llegando a las siguientes conclusiones:

### **Modelo I.**

La predicción general de un proceso de electrorremediación se vio cumplida; sin embargo, al analizar cada una de las variables involucradas en la formulación del modelo, se encontraron inconsistencias en la predicción de la concentración de cadmio y la velocidad. Por lo anterior, se establece que para que un modelo de electrorremediación sea consistente se debe analizar la validez de todas y cada una de las variables proporcionadas por el modelo, no solo los perfiles de pH y de especie eliminada, como ocurre en casos reportados en la literatura.

### **Modelo II.**

En el modelo modificado se consideró al cadmio como especie soluble positiva que se desplazará hacia el cátodo y no hacia el ánodo, por lo cual la concentración de cadmio soluble libre en el ánodo es cero. La inclusión del anión nitrato permitió considerar la contribución de otros aniones solubles en el elemento de volumen. El nitrato como especie de carga negativa no varía debido a que su carga lo induce a desplazarse hacia el ánodo, donde se neutraliza, ya sea por reacción con los protones o con la superficie del electrodo. Por su parte el gradiente de presión hidrostática, se ajustó a una constante que es la diferencia entre los extremos, dividida entre la longitud del sistema.

Con las modificaciones propuestas se logró que en las fronteras las predicciones del perfil de cadmio y de la velocidad fueran más acordes al proceso de electroremediación; sin embargo, en la parte media del dominio espacial todavía se presentaron inconsistencias. Por otra parte, se perdió sensibilidad en la predicción de los perfiles correspondientes a los sitios activos debido a la inclusión del nitrato. Asimismo, se encontró que la concentración de oxhidrilos, en la frontera anódica, tiende a disminuir; lo cual indicó que los oxhidrilos no alcanzan a llegar a la frontera anódica, y a la vez son consumidos por la reacción de electrodo.

Respecto al gradiente de potencial eléctrico, las predicciones indicaron que el sistema tiende a alcanzar un régimen estacionario lo cual implica que, independientemente de las reacciones con el suelo, la cantidad de iones que ingresa en la frontera anódica equipara a los que salen en la frontera catódica; lo anterior significa que el transporte de

especies, de ánodo a cátodo, deja de ejercer efecto en la concentración iónica de la fase acuosa.

La estabilidad del modelo sólo permitió simulaciones a un máximo de 20 días. Por tal motivo, se decidió sólo el discutir las predicciones de  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Sj^-$ ,  $\Psi$ ,  $P$  y  $v$ , sin comparar con resultados experimentales.

En los modelos I y II no se consideró la influencia del gradiente de potencial en las reacciones superficiales, sin embargo, su importancia quedó manifiesta al analizar las predicciones del modelo III.

### **Modelo III.**

Al definir la concentración superficial en términos de la concentración soluble y el potencial eléctrico permitió que tanto el perfil de cadmio soluble, como el de velocidad cumplieran con las expectativas del proceso de electroremediación.

En la predicción de perfiles de pH se observó que la sensibilidad se extiende hasta la parte media del dominio, y que la mayor penetración del frente ácido corresponde a este modelo. Por otra parte, la respuesta de pOH indica que se logró incrementar su concentración en el ánodo; y a cualquier tiempo, dicho incremento nunca fue mayor que el de pH en la frontera opuesta.

En cuanto a los sitios activos la sensibilidad de respuesta disminuyó; sin embargo, las predicciones indicaron una menor desaparición de sitios, lo cual correlaciona con el hecho de que el potencial eléctrico actuó como fuerza impulsora. Esta diferencia de

potencial a su vez favoreció el arribo de especies solubles a la interfase sólido-líquido. En resumen, se puede argumentar que aún cuando algunos sitios sean ocupados, el exceso de oxhidrilos propicia que se generen sitios adicionales.

La robustez del modelo final quedó manifiesta, al permitir modificar parámetros experimentales, que afectarían el proceso global de electroremediación. Los parámetros modificados incluyeron: la permeabilidad hidráulica del suelo, la distancia entre electrodos, la densidad de corriente impuesta y la presencia de una carga hidrostática.

La respuesta del modelo a la variación en permeabilidad hidráulica permitió establecer que existe una proporcionalidad directa entre la permeabilidad del suelo y la velocidad electroosmótica; sin embargo, el análisis de predicciones, para las especies iónicas y el potencial eléctrico, indicaron la existencia de un valor crítico de velocidad, a partir del cual los procesos de intercambio se ven disminuidos.

El modelo predice que la velocidad no se afectó sensiblemente, cuando a igual permeabilidad, se modificó la distancia entre electrodos. Sin embargo, el potencial eléctrico mostró gran sensibilidad cuando se combina una baja permeabilidad con una mayor distancia entre electrodos. Este fenómeno está acorde con la respuesta de las especies solubles, ya que en suelos de baja permeabilidad la acumulación de especies se favorece si la distancia entre electrodos es menor; mientras que, a una mayor separación de electrodos, la acumulación ocurrirá sólo si el suelo tiene alta permeabilidad.

En el caso de alterar la densidad de corriente impuesta, manteniendo constante la permeabilidad hidráulica, se observó que la velocidad exhibe cambios sólo en la frontera

anódica. En el caso del potencial, y los iones solubles se observa que a baja densidad de corriente existe una dependencia respecto de la permeabilidad hidráulica; sin embargo, al incrementar la densidad de corriente esta dependencia deja de ser importante, ya que el proceso es controlado por la resistencia de la fase sólida.

En el caso de aplicar una carga hidrostática en la frontera anódica, se observa que la velocidad fue proporcional a la carga aplicada. Asimismo, a baja permeabilidad la concentración de iones solubles no es afectada por el incremento, mientras que a permeabilidad alta, la concentración de iones solubles permanece menor tiempo en el sistema. En cuanto a los sitios activos, estos mostraron mayor reactividad al combinar una alta permeabilidad y una menor carga hidrostática.

Una de las fortalezas del modelo es la posibilidad de construir diagramas de especiación para el proceso de electroremediación. Lo cual permite estimar la distribución de especies en el dominio espacial a diferentes tiempos. Lo anterior auxilia en predecir las especies que se forman, la concentración de las variables involucradas y su influencia en la distribución de las otras especies.

De las gráficas de especiación se observa que la protonación de sitios activos ocurre en la zona próxima al ánodo; lo cual conlleva la adsorción de nitrato y oxhidrilos, cuya concentración está incluida en el intervalo de respuesta de los sitios protonados.

En cuanto a los complejos solubles de cadmio se observa que en la zona anódica existe un predominio de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_n$ , mientras que en la zona catódica el predominio corresponde a los de  $\text{Cd}(\text{OH})_n$ .

Respecto a los sitios ocupados por complejos superficiales se observó que, en la mayor parte del dominio, la concentración de sitios ocupados es equiparable a la de cadmio adsorbido; excepto en la zona próxima al cátodo, es ésta la concentración de oxhidrilo adsorbido rebasa la concentración de sitios ocupados por complejos superficiales.

En cuanto a la concentración de especies iónicas libres se observa predominio de protones en la zona próxima al ánodo, mientras que el oxhidrilo predomina en la zona próxima al cátodo, y en la parte media, hay segmentos donde se establecen valores similares para todos los iones libres ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ).

### ***Perspectivas para un trabajo futuro.***

#### **Modelación matemática:**

- Trabajar en la aplicación del modelo, en su versión final, a metales como Hg, Pb, Fe y Zn, ya que existen graves problemas de contaminación con estas especies que requieren de ser atendidos urgentemente.

- Considerar la expansión del modelo para aproximar a un suelo contaminado con más de un metal. Esta etapa permitiría efectuar las predicciones para un suelo con más de un contaminante.
- Analizar la aplicación de la nomenclatura de sitios activos, en arcillas diferentes al kaolín. La estandarización de este procedimiento permitiría utilizar el modelo en la predicción de electroremediación de arcillas en general (bicapa o tricapa).
- Intentar estructurar el modelo con diferentes condiciones frontera. Lo anterior debe tener como fin el establecer las condiciones para que el modelo refleje el proceso real en las fronteras, es decir, la existencia de una condición de interfase entre los electrodos de la celda de electrólisis y el suelo. Asimismo, la reestructuración de las condiciones frontera del modelo considerando la inclusión de las reacciones de electrodo (proceso de electrólisis), permitiría tomar en cuenta el material de electrodo adecuado que permita una mejor eficiencia en el uso de la corriente aplicada.
- En cuanto a la conductividad eléctrica del sistema, se recomienda investigar la dependencia de la conductividad eléctrica de la arcilla ante la presencia de un campo eléctrico. Con esta información se podría proponer una expresión matemática de la conductividad eléctrica del suelo, tal que sea calculable durante la ejecución del programa de simulación. La expresión para conductividad eléctrica del sistema deberá entonces depender del contenido iónico del elemento de volumen y de la conductividad eléctrica de la arcilla con respecto a su estado en cada intervalo de tiempo seleccionado para la simulación.

- Realizar mayor experimentación básica para determinar propiedades del sistema arcilla-medio acuoso tales como permeabilidad, tortuosidad, entre otros. Ya que son datos físicos que se requieren en el modelo.
- Llevar a cabo experimentación de electroremediación, a fin de disponer de mayor número de datos para la validación del modelo.

## REFERENCIAS

1. Hall, J. C., R. L. Raider and J. A. Graffton. *EPA's Heavy Metal Criteria*. Environment and Technology, March, 260-263 (1992).
2. SEMARNAT, <http://www.semarnat.gob.mx/marcojuridico/index5.shtml>
3. Berry, P. L. and D. Reid. **An introduction to soil mechanics**. Mc Graw Hill Book Company, Chapter 1, (1994).
4. Mitchell, J. K. **Fundamentals of Soil Behaviour**. John Wiley & Sons, Inc. Chapters: 2, 3 and 7, (1976)
5. Hillel, D. **Environmental soil physics**. Academic Press, Chapters: 4, 6 (1998).
6. De Boodt, M. F., M. H. B. Hayes and A. Herbillon, **Soil colloids and their associations in aggregates**. Plenum Press, Chapters 1, 2 and 16, (1984).
7. Grim, R. E. **Clay mineralogy**. 2<sup>nd</sup> Edition, Mc Graw-Hill Book Company, Chapters: 2, 4, 6, 7 y 8, (1968).
8. Iwata, S, T. Tabushi, B. P. Warkentin. **Soil water interactions. Mechanisms and Applications**. Marcel Dekker, Inc., Chapter 3, (1988).
9. Jepson, W. B. *Kaolins: their properties and uses*. Philosophy Transactions Royal Society London, **A311**, 411-432, (1984).
10. Van Olphen, H. **Introduction to clay colloid chemistry**. Interscience, New York, (1977).
11. Rand, B. And I. E. Melton. *Particle interactions in aqueous kaolinite suspensions. I. Effect of pH and electrolyte upon the mode of particle interaction in homoionic sodium kaolinite suspensions*. J. Colloid and Interface Science, **60**, 2, 308-320, (1977).
12. Stumm, W., J. M. Morgan. **Aquatic Chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters**. John Wiley and Sons, Chapter 10, (1991).
13. Dzombak, D. A., and R. J. M. Hudson. *Ion exchange. The contributions of diffuse layer sorption and surface complexation*, in **Aquatic chemistry: interfacial and interspecies processes** Chin Pao Huang, Ch. R. O'Melia, J. Morgan (editors). American Chemical Society , (1995).
14. Davis, J. A., R. J. James, and J. O. Leckie. *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes*. J. Colloid and Interface Science, **63**, 3, 480-499, (1978).
15. Leckie, J. O. *Coordination chemistry at the solid/solution interface*, in **Metal speciation. Theory, analysis and application**. Kramer, J. R and H. E. Allen (editors).. Lewis Publishers, (1988).
16. Hall, P. L. *Clays: their significance, properties, origins and uses*, in **A handbook of determinative methods in clay mineralogy**, edited by M. J. Wilson, Chapman and Hall, New York, (1984).
17. Bennett, R. H., and M. H. Hulbert. **Clay microstructure**. International Human Resources Development Corporation, Chapter 2, (1986).
18. Paton, T. R. **The formation of soil material**. George Allen & Unwin, Chapter 5, (1988)
19. Mualem, Y. and S. P. Friedman. *Theoretical prediction of electrical conductivity in saturated and unsaturated soil*. Water Resources Research, **27**, 10, 2771-2777, (1991).

20. Shang, J. Q., K. Y. Lo and I. I. Inculet. *Polarization and conduction of clay-water-electrolyte systems*. Journal of Geotechnical Engineering, **121**, 3, 243-248, (1995).
21. Mitchell, J. K. *Conduction phenomena: from theory to geotechnical practice*. Géotechnique, **41**, 3, 299-340 (1991).
22. Fritz, S. J. *Ideality of clay membranes in osmotic processes: a review*. Clays and clay minerals, **34**, 2, 214-223, (1986).
23. Buttler, J. A. V. **Electrical phenomena at interfaces in chemistry, physics and biology**. The MacMillan Company, New York, Chapter 3 and 4, (1951).
24. Hachisu, S. *Electrokinetics*, in **Electrical phenomena at interfaces. Fundamentals, Measurements and applications**. Edited by: Ayao Kitahara and Akira Watanabe, Macerl Dekker, Inc. (1984), 99-141.
25. Williams, D. J. A., and K. P. Williams. *Electrophoresis and zeta potential of kaolinite*. J. of Colloid and Interface Science, **65**, 1, 79-87, (1978).
26. Lorenz, Ph. B. *Surface conductance and electrokinetic properties of kaolinite beds*. Clays and Clay Minerals, **17**, 223-231, (1969).
27. Naidu, R., R. S. Kookana, M. E. Summer, R. D. Harter and K. G. Tiller. *Cadmium Sorption and transport in variable charge soils: A review*. J. Environmental Quality, **26**, 602-617 (1997).
28. Gunn, A. M, D. A. Winnard and D. T. E. Hunt. *Trace metal speciation in sediments and soils*, in **Metal speciation: Theory, Analysis and Application**. Edited by J. Kramer and H. E. Allen. Lewis Publishers, Inc. (1988).
29. Collopy, U. S. Patent No. 2831304, 22<sup>nd</sup> April (1958)
30. Pamucku, S., L. I. Khan and H-Y. Fang. *Zinc detoxification of soils by electro-osmosis*. **Transportation Research record 1288**, J. Geotechnical Engineering, 41-45, (1990).
31. Hicks, R. E .and S. Tondorff. *Electrorestoration of metal contaminated soils*. Environmental Science Technology., **28**, 12, 2203-2210, (1994).
32. Hamed, J., Y. B. Acar, R. J. Gale. *Pb(II) removal from kaolinite by electrokinetics*. J. Geotechnical Engineering, **117**, 2, 241-271, (1991).
33. Acar, Y. B., J. T. Hamed, A. N. Alshawbkeh and. R. J. Gale. *Removal of Cadmium (II) from saturated kaolinite by the application of electrical current*. Geotechnique **44**, 2, 229-254, (1994).
34. Pamucku, S., J. K. Wittle. *Electrokinetic removal of selected heavy metals from soil*. J. Environmental Progress, **11**, 3, 241-250, (1992).
35. Cabrera-Guzmán, D., J. T. Swartzbaugh and A. Weisman. *The use of electrokinetics for hazardous waste site remediation*. J. Air Waste Management Association., **40**, 1670-1676, (1990).
36. Lageman, R., W. Pool., G. Seffinga. *Electroreclamation: Theory and practice*. Chemistry and Industry, 18 Sept, 585-590, (1989).
37. Hammet, R., MS Thesis, University of Manchester, U. K. (1980).
38. Khan, L. I., M. S. Alam. *Heavy metal removal from soil by coupled electric-hydraulic gradient*. J. Environmental Engineering, **120**, 6, 1524-1542, (1994).
39. Reed., B. R., M. T. Berg, J. C. Thompson, J. H. Hatfield. *Chemical conditioning of electrode reservoirs during electrokinetic soil flushing of Pb-contaminated silt loam*. J. Environmental Engineering., **121**, 11, 805-815, (1995).
40. Yeung., A. T., Ch. Hsu, R. J. Menom. *EDTA enhanced electrokinetic extraction of lead*. J. Geotechnical Engineering., **122**, 8, 666-673, (1996).

41. Cox, Ch. D., M. A. Shoesmith and M. M. Ghosh. *Electrokinetic remediation of mercury contaminated soils using Iodine/iodide lixiviant*. J. Environmental Science and Technology, **30**, 6, 1933-1938, (1996).
42. Coletta., T. F., C. J. Bruell, D. K. Ryan and H. I. Inyang. *Cation-enhanced removal of lead from kaolinite by electrokinetics*. J. Environmental Engineering, **123**, 12, 1227-1233, (1997).
43. Li, Zh., J-W. Yu and I. Neretnieks. *Electroremediation: removal of heavy metals from soils by using cation selective membrane*. J. Environmental Science and Technology, **32**, 3, 394-397, (1998).
44. Baraud, F., S. Tellier and M. Astruc. *Ion velocity in soil solution during electrokinetic remediation*. J. Hazardous Materials, **56**, 315-332, (1997).
45. Hamed, J. T., and A. Bhadra. *Influence of current density and pH on electrokinetics*. J. Hazardous Materials, **55**, 279-294, (1997).
46. Baraud, F., S. Tellier, M. Astruc. *Temperature effect on ionic transport during soil electrokinetic treatment at constant pH*. J. Hazardous Materials, **B:64**, 263-281, (1999).
47. Chen, J-L., S. R. Al-Abed. *Cation transport and partitioning during a field test of electroosmosis*. Water Resources Research, **35**, 12, 3841-3851, (1999).
48. Dzenitis., J. M., *Soil chemistry effects and flow prediction in electroremediation of soil*. J. Environmental Science and Technology, **31**, 1191-1197, (1997).
49. Acar, Y. B., R. J. Gale, G. A. Putnam, J. Hamed, and R. L. Wong. *Electrochemical processing of soils: theory of pH gradient development by diffusion, migration, and linear convection*. J. Environmental Science Health, **A25** (6), 687-714, (1990).
50. Acar, Y. B., A. N. Alshawabkeh, and R. J. Gale. *Fundamentals of extracting species from soils by electrokinetics*. J. Waste Management, **13**, 141-151, (1993).
51. Probststein, R. F., and R. E. Hicks. *Removal of contaminants from soils by electric fields*. Science, **260**, 23 April, 498-503, (1993).
52. Shapiro, A. P., and R. F. Probststein. *Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis*. J. Environmental Science and Technology, **27**, 283-291, (1993).
53. Jacobs, R. A., M. Z. Sengun, R. E. Hicks and R. F. Probststein. *Model and experiments on soil remediation by electric fields*. J. Environmental Science Health, **A29**, 9, 1933-1955, (1994).
54. Wilson, D. J., J. M. Rodríguez-Maroto and C. Gómez-Lahoz. *Electrokinetic remediation. I. Modeling of simple systems*. Separation Science and Technology, **30**, 15, 2937-2961, (1995).
55. Wilson, D. J., J. M. Rodríguez-Maroto and C. Gómez-Lahoz. *Electrokinetic remediation. II. Amphoteric metals and enhancement with a weak acid*. Separation Science and Technology, **30**, 16, 3111-3128, (1995).
56. Wilson, D. J., J. M. Rodríguez-Maroto and C. Gómez-Lahoz. *Electrokinetic remediation. III. Enhancement with base*. Separation Science and Technology, **31**, 4,435-451, (1996).
57. Choi, Y. S., R. Lui. *A mathematical model for the electrokinetic remediation of contaminated soil*. J. Hazardous Materials, **44**, 61-75, (1995).
58. Alshawabkeh, A. N. and Y. B. Acar. *Removal of contaminants from soils by electrokinetics: a theoretical treatise*. J. Environmental Science Health, **A27** (7), 1835-1861, (1992).

59. Alshawabkeh, A. N. and Y. B. Acar. *Electrokinetic remediation. II: theoretical model*. J. Geotechnical Engineering, **122**, 3, 186-196, (1996).
60. Jacobs Cardozo, R. A. PhD Thesis. Two-Dimensional modeling of the removal of contaminants from soils by electric fields. Massachusetts Institute of Technology, (1995).
61. Teutli-León, M. M., M. T. Oropeza Guzmán, I. González M. *Mathematical modelling of electrochemical remediation for soils under galvanostatic conditions*. J. Environmental Technology, **21**, 1, 17-26 (2000).
62. Yeh, G. T. and V. S. Tripathi. *A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multicomponents*. Water Resources Research, **25**, 1, 93-108, (1989).
63. Huang, C. P., Y. S. Hsieh, S. W. Park, and M. Ozden Corapcioglu. *Chemical interactions between heavy metal ions and hydrous solids*, in **Metals Speciation, Separation, and Recovery**. Edited by James W. Patterson and Roberto Passino. Lewis Publisher, (1987).
64. Stumm, W. **Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems**. Chapters 3, 4, 5 New York Wiley, (1992).
65. Rubin, J. *Transport of reacting solutes in porous media: relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions*. Water Resources Research, **19**, 5, 1231-1252, (1983).
66. Lindsay, W. L. **Chemical Equilibria in soils**. A Wiley –Interscience Publication, Chapter 19, (1979).
67. Högfeltdt, E. **Stability constants of metal-ion complexes. Part A: Inorganic Ligands**. IUPAC Chemical Data Series, #21. Pergamon Press, (1982).
68. Guymon, G. L. **Unsaturated zone hidrology**, Chapters 2,3,4, Prentice Hall, Inc, (1994).
69. Newman, J. S. **Electrochemical systems**. Prentice Hall, chapter 22. (1991).
70. Verbrugge, M. W., and R. F. Hill. *Ion and solvent transport in ion-exchange membranes. I. A macrohomogeneous mathematical model*. J. Electrochemical Society, **137**, 3, 886-893, (1990).
71. Finlayson, B. A. **Nonlinear analysis in chemical engineering**. Mc Graw Hill (1994).
72. Akanni, K. A., and J. W. Evans. *Effective transport coefficients in heterogeneous media*. Chemical Engineering Science, **42**, 8, 1945-1954, (1987).
73. Rowe, R. K. and F. Barone. *Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clayey soil*. Canadian Geotechnical Journal., **25**, 108-118, (1988).
74. Johnson, R. L., J. A. Cherry and J. F. Pankow. *Diffusive contaminant transport in natural clay: a field example and implications for clay-lined waste disposal sites*. Environmental Science Technology. **23**, 3, 340-349 (1989).
75. Brusseau, M. L. *The influence of solute size, pore water velocity, and intraparticle porosity on solute dispersion and transport in soil*. Water Resources Research, **29**, 4, 1071-1080, (1993).
76. Jury, W. A., W. R. Gardner and W. H. Gardner. **Soil physics**. John Wiley & Sons, Chapter 1, 7, (1991).

77. Philip, J. R. *Soil-Water physics and hydrologic systems*, in **Computer simulation of Water Resources Systems**, GC Vansteenkiste (editor), North Holland Publishing Company, 85-97, (1975).
78. Suarez, D. L., J. D. Rhoades, R. Lavado and C. M. Grieve. *Effect of pH on saturated hydraulic conductivity and soil dispersión*. Soil Science Society American Journal, **48**, 1, 50-55 (1984).
79. Shakelford, Ch. D., and P. L. Redmond. *Solute breakthrough curves for processed kaolin at low flow rates*. J. of Geotechnical Engineering, **121**, 1, 17-32, (1995).
80. Meegoda, N. J., and R. A. Rajapakse. *Short term and long-term permeability of contaminated clays*. J. of Environmental Engineering, **119**, 4, 725-742, (1993).
81. Freeze, R. A. and J. A. Cherry. **Groundwater**. Prentice Hall, Inc. (1992)
82. Segall, B. A., and C. J. Bruell. *Electroosmotic contaminant removal processes*. J. of Environmental Engineering, **118**, 1, 84-100, (1992).
83. Helfferich, F. **Ion exchange**. Mc Gracw Hill Book Company, Chapter 6, (1962).

## **Anexo 1**

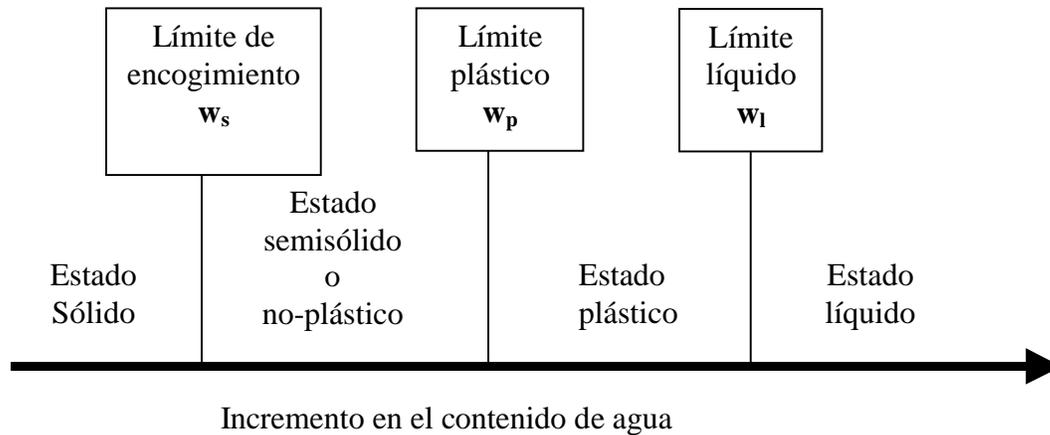
# **PROPIEDADES DINAMICAS DE UNA ARCILLA SATURADA CON AGUA**

### ***A1.1 Límites de Atterberg***

La consistencia de una arcilla depende del agua incorporada en su estructura, esta cantidad de agua es una propiedad medible, pero diferente para cada tipo de arcilla. A fin de estandarizar la clasificación de consistencia de suelos arcillosos Atterberg (3) propuso unos límites de estado expresados en base al contenido de agua; la transición de un límite a otro ocurre gradualmente. En la Figura AI.1 se muestra un esquema de los límites de Atterberg definidos en base al contenido de agua en una arcilla, así un estado sólido corresponde a una arcilla seca, un estado semisólido y no plástico corresponde a un bajo contenido de agua, un estado plástico corresponderá a contenido medio de agua y un estado esencialmente líquido implica alto contenido de agua (16). Una vez que se determinan los límites de Atterberg, se puede calcular los índices de liquidad y plasticidad, cuyas fórmulas se incluyen en la Figura A1.1.

### ***A1.2 Modelo de Van Olphen para Interacciones entre partículas.***

En este modelo, propuesto por Van Olphen (10), se ha correlacionado el tipo de interacción con el pH y la estructura de las partículas, considerando la ocurrencia de las siguientes interacciones:



Indice de plasticidad:

$$I_p = w_l - w_p$$

Indice de licuidad:

$$I_l = (w - w_p) / (w_l - w_p)$$

$w$  = contenido natural de agua

FIGURA A1.1. ESTADOS DE CONSISTENCIA DE UN SUELO ARCILLOSO EN LA CLASIFICACIÓN DE ATTERBERG. El índice de plasticidad corresponde el rango de contenido de agua en el que la arcilla exhibe plasticidad. El índice de licuidad se obtiene al comparar el contenido natural de agua de una arcilla con los valores del límite plástico y del límite líquido.

- Borde-Cara. Estas interacciones electrostáticas ocurren a pH ácido (menores que el punto isoelectrico), los bordes de la partícula exhiben carga positiva y las caras exhiben carga negativa; la interacción borde-cara produce una estructura floculada tipo “casa de cartas”, con una viscosidad aparente muy alta.
- Cara-Cara. La interacción de dos láminas de arcilla, a distancias menores de 1.5nm, hace que los contra-iones se intercalen tal que formen una capa unificada de carga positiva, la cual atrae las superficies basales de láminas de arcillas. Este proceso de interacciones ocurre en medios con valores altos de fuerza iónica, lo cual favorece que todas las doble-capa eléctricas se compriman ocurriendo la coagulación de partículas. Los agregados producidos son del tipo “paquete de cartas”, los cuales a su vez se pueden conectar como borde-cara y borde-borde para producir una red continua dentro de las suspensiones.
- Borde-Borde. Interacciones posibles en pH cercanos al punto isoelectrico, así como en condiciones de fuerza iónica baja.

En el estudio dinámico de suspensiones, una medida sensible del grado de coagulación es el esfuerzo cortante de Bingham, el cual es una función que depende del número de enlaces partícula-partícula y de la energía requerida para romper cualquiera de esos enlaces.

La Figura A1.2 representa las interacciones descritas en el párrafo anterior para una suspensión de Kaolín,. En esta Figura se relaciona el esfuerzo cortante de Bingham con el pH, se incluyen valores de referencia de pH observándose que a  $\text{pH} < 5$  las partículas se floculan debido a la atracción cara-borde (+, -), así como a la existencia de barreras ligeras para la interacción borde-borde; dichas barreras se pueden disminuir al incrementar la concentración salina.; asimismo a  $\text{pH} > 9$  las partículas se dispersan debido tanto a la repulsión cara-borde (-,-); como por la presencia de barreras energéticas moderadas que obstruyen las interacciones borde-borde y borde-cara. Sin embargo, a  $\text{pH} = 6$  no hay barrera para la ocurrencia de interacciones (9,11).

### ***A1.3 Cálculo de la conductividad de una arcilla saturada a partir de las resistencias de cada fase.***

Considerando un elemento de volumen (V), el cual está determinado por su longitud (L) y el área transversal (A), la resistencia al paso de corriente ( $R_t$ ) que exhibe una arcilla saturada está definida por:

$$R_t = \frac{L}{Ec_b A} \quad (2.23)$$

donde  $Ec_b$  = conductividad del sistema saturado. La resistencia total es la suma de las resistencias exhibidas por la matriz sólida ( $R_s$ ) y la solución ( $R_w$ ).

$$R_t = R_s + R_w \quad (2.24)$$

**Esfuerzo  
cortante  
de  
Bingham**

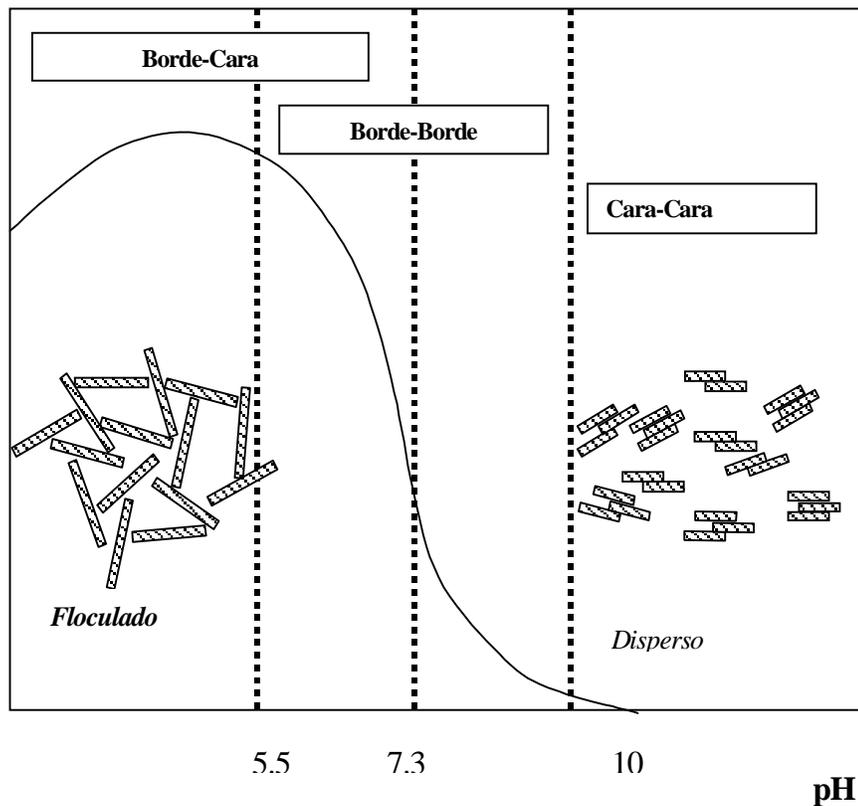


FIGURA A1.2. CORRELACIÓN DEL EFECTO DE PH CON EL ESFUERZO CORTANTE DE BINGHAM. Observaciones hechas en suspensiones de Kaolín en las cuales se determinó el modo de interacción de las partículas. Adaptado de referencias (11, 17).

considerando que la proporción de vacío, en una arcilla saturada, corresponde a la relación del volumen de agua respecto al volumen del sólido:

$$e_v = \frac{V_w}{V_s} \quad (2.25)$$

asumiendo que el área transversal se mantiene constante, entonces la longitud total ( $L_t$ ) debe ser la suma de la longitud de la arcilla ( $L_s$ ) más la longitud de la solución ( $L_w$ ), con lo cual las ecuaciones 2.23 y 2.24 se pueden redefinir como:

$$L_t = L_w + L_s \quad (A.1.1)$$

$$\frac{L_t}{Ec_b A} = \frac{L_s}{Ec_s A} + \frac{L_w}{Ec_w A} \quad (A.1.2)$$

$$e_v = \frac{L_w}{L_s} \quad (A.1.3)$$

Dividiendo A.1.1 entre  $L_s$ , permite expresar  $L_w$  y  $L_s$  en función de  $L_t$  y  $e_v$ , al considerar:

$$\frac{L_t}{e_v + 1} = L_s \quad (A.1.4)$$

$$\frac{e_v}{e_v + 1} L_t = L_w \quad (A.1.5)$$

la sustitución de A.1.4 y A.1.5 en A.1.2, resulta en (50):

$$Ec_b = \left( \frac{Ec_s Ec_w (1 + e_v)}{Ec_w + Ec_s e_v} \right) \quad (2.26)$$

Asimismo, la porosidad de un suelo saturado se define como:

$$\theta = \frac{V_w}{V} \quad (A.1.6)$$

considerando la aditividad de volúmenes, la porosidad se puede expresar en términos de la fracción de vacío como:

$$\theta = \frac{V_w}{V_w + V_s} = \frac{e_v}{1 + e_v} \quad (A.1.7)$$

en esta forma, se puede calcular la conductividad y la porosidad del sistema a partir de los volúmenes de sólido y líquido saturante.

#### ***A1.4 Aproximación para estimar el Coeficiente de reflexión ( $L_{pr}$ ) en membranas.***

En esta aproximación reportada por Fritz (22) se utiliza la relación entre: la porosidad, la densidad de carga superficial y la concentración media del soluto en cada lado de la membrana. Esta última se puede calcular por medio de:

$$\bar{C}_a = -\frac{1}{2} I_{ec} \rho (1-\theta_m) + \frac{1}{2} \left( I_{ec}^2 \rho^2 (1-\theta_m)^2 + 4\bar{c}_s^2 \theta_m^2 \right)^{1/2} \quad (A.1.8)$$

en la cual:  $I_{ec}$  es la capacidad de intercambio iónico (equiv•g<sup>-1</sup>),  $\rho$  es la densidad del sólido seco (g•cm<sup>-3</sup>),  $\theta_m$  es la porosidad de la membrana y  $c_s$  es la concentración media de sal en la solución de los depósitos a cada lado de la membrana (equiv•cm<sup>-3</sup>)

Entonces, considerando un electrolito binario, el coeficiente de reflexión se calcula como:

$$L_{pr} = 1 - \frac{K_s (F_w + 1)}{\left\{ [F_w (\bar{C}_a / \bar{C}_c) + 1] + F_w [F_m (\bar{C}_a / \bar{C}_c) + 1] \right\} \theta_m} \quad (A.1.9)$$

donde :

$$K_s = \frac{\bar{C}_{am}}{\bar{c}_{aw}} \quad (A.1.9.a)$$

$$\bar{C}_{cm} = \bar{C}_{am} + I_{ec} \rho (1-\theta_m) \quad (A.1.9.b)$$

El coeficiente de distribución de la sal dentro de los poros de la membrana ( $K_s$ ) es la proporción de la concentración del anión dentro de los poros de la membrana ( $C_{am}$ ) respecto a la concentración promedio del anión fuera de la membrana ( $c_{aw}$ ), asimismo la concentración del catión dentro de la membrana ( $C_{cm}$ ) se calcula en base a la concentración del anión ( $C_{am}$ ) y de los parámetros ya definidos. Por otro lado los términos  $F$  son proporciones de coeficientes de fricción, por ejemplo:  $F_w = f_{cw}/f_{aw}$  es la proporción de los coeficientes friccionales del catión (c) y el anión (a) con el agua (w) dentro de la

membrana; mientras que  $F_m = f_{cm}/f_{am}$  es la proporción de los coeficientes friccionales del catión y anión con la estructura de la membrana; por último,  $F_{wm} = f_{am}/f_{aw}$  es la relación de coeficientes friccionales del anión-membrana al del anión-agua dentro de la estructura de la membrana, las dimensiones de los coeficientes friccionales son Pa•cm•s.

El cálculo de los coeficientes de fricción, en electrolitos binarios se ha realizado a través de suposiciones como:

- Si la resistencia friccional entre el catión y el anión, en la membrana, es equivalente a aquella en la solución libre, entonces el recíproco del número de transporte del catión ( $t_i^0$ ) iguala a  $1 + F_w$ , lo cual se expresa como:

$$\frac{1}{t_{Na^+}^0} = 1 + F_w \quad (A.1.10)$$

- Si en la membrana la resistencia friccional entre el catión y el anión es independiente de los efectos electrostáticos entre los dos iones, entonces la resistencia friccional de estos iones con la estructura de la membrana sólida debe ser un fenómeno puramente físico, lo cual permite que  $F_m$  sea aproximado por la proporción del radio hidratado del catión respecto al radio hidratado del anión.

- Conforme las membranas se vuelven menos porosas, la resistencia friccional entre el anión y la membrana se vuelve más grande, así para membranas de muy baja porosidad  $F_{wm} \rightarrow 1$ , mientras que para membranas de muy alta porosidad  $F_{wm} \rightarrow 0$ .

## Anexo 2

### FACTORES DE CORRECCIÓN POR IRREGULARIDADES DE LA FASE SÓLIDA

En las arcillas saturadas con agua, el movimiento de las especies iónicas en la matriz sólida es diferente al movimiento observado en fase acuosa o gaseosa, fenómeno que se ha relacionado a parámetros estructurales.

#### ***A2.1 Coeficiente de dispersión hidrodinámica en arcillas.***

En mecánica de suelos, las formulaciones de transporte de solutos consideran un coeficiente de dispersión hidrodinámica ( $D_h$ ) que incluye el coeficiente de dispersión mecánica ( $D_m$ ) y el coeficiente de difusión en el medio poroso ( $D_{eff}$ ):

$$D_h = D_m + D_{eff} \quad (A.2.1)$$

Sin embargo, la contribución de la dispersión mecánica se nulifica si las velocidades de la fase fluida son menores a  $0.035 \text{ m}\cdot\text{año}^{-1}$ , con lo cual el coeficiente de dispersión hidrodinámica depende sólo del coeficiente difusivo (72). Este coeficiente se ha calculado aplicando un factor de tortuosidad al coeficiente de difusión de la especie  $i$  en agua ( $D_i$ ):

$$D_{eff,i} = \tau D_i \quad (A.2.2)$$

el factor de tortuosidad tiene valor entre  $0.0 < \tau < 1.0$  (73, 74). Un aspecto importante a resaltar es que esta correlación es válida si los valores observados de permeabilidad hidráulica son pequeños ( $< 5 \times 10^{-8} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ), la velocidad del agua en los poros del sólido es baja ( $< 1 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) y el tamaño molecular del soluto que difunde no es grande (75).

Una alternativa para calcular el factor de tortuosidad a partir de la fracción de líquido en un suelo saturado ( $\Theta$ ) y la porosidad ( $\theta$ ) es reportado por W. A. Jury (76):

$$\tau = \frac{\Theta^{10}}{\theta^2} \quad (\text{A.2.3})$$

## **A2.2 Conductividad hidráulica de arcillas**

La conductividad hidráulica de un suelo ( $k_s$ ) representa la cantidad de líquido que puede pasar a través de una columna en un tiempo dado. Esta conductividad hidráulica se mide experimentalmente en columnas de longitud ( $L$ ), y área transversal ( $A$ ) a las que se les aplica una diferencia de carga hidrostática ( $P_2 - P_1$ ) para forzar el paso de un volumen de agua en un determinado tiempo ( $Q$ ), la ecuación de Darcy establece la relación entre estos parámetros:

$$Q = k_s A (P_2 - P_1) / L \quad (\text{A.2.4})$$

En suelos rígidos y no saturados con un contenido de agua de  $0.3 < \Theta < 0.5$ , la conductividad muestra dependencia con la porosidad y el contenido de agua; en ese

intervalo, la conductividad hidráulica se incrementa exponencialmente ( $1 \times 10^{-9}$  a  $1 \times 10^{-7}$ ) (77). Asimismo se ha reportado que existe dependencia de  $k_s$  con el pH, especialmente en el rango  $7 < \text{pH} < 9$  debido a que la carga superficial de las arcillas favorece la interacción borde-cara lo cual enmascara la dispersión resultando en valores de conductividad hidráulica del orden de  $10^{-7}$  (78). En el caso de Kaolín saturado con una fracción de agua  $\Theta = 0.34$ , y porosidad de  $\theta = 0.44$ , se reportan valores estables de  $k_s$  en el rango  $(0.7-1) \times 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ; asimismo, se han utilizado determinaciones experimentales para estimar los coeficientes de dispersión hidrodinámica de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$ , los cuales están en el orden de  $(2-8) \times 10^{-6}$ , estos valores corresponden a una disminución de un orden de magnitud el coeficiente de difusión en medio acuoso (79, 80). Valores típicos de conductividad hidráulica para diferentes suelos son reportados en la Tabla A.2.1.

**TABLA A2.1. Intervalo de valores de conductividad hidráulica para diferentes suelos. Reproducido de Freeze (81)**

TIPO DE SUELO							$k_s$ ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )
							$10^2$
						Grava	10
							1
					Arena Limpia		$10^{-1}$
							$10^{-2}$
				Arena Fina (silty sand)			$10^{-3}$
							$10^{-4}$
			Limo				$10^{-5}$
							$10^{-6}$
		Glacial till					$10^{-7}$
Sedimento	Arcilla marina no temperizada						
							$10^{-10}$
							$10^{-11}$

La aplicación de un campo eléctrico a un suelo arcilloso genera un transporte más rápido de agua y especies iónicas, este fenómeno se ha designado flujo electroosmótico, el cual se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$Q = -k_e \nabla \Psi \text{ A} \quad (\text{A.2.5})$$

donde  $k_e$  es la conductividad electroosmótica ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), valores experimentales obtenidos por Segall et al (82) muestran que la conductividad electroosmótica es 3 órdenes de magnitud superior a la conductividad hidráulica, los valores obtenidos para Kaolín son:  $k_s = 3.2 \times 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_e = 3.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , la diferencia entre conductividades permite afirmar que el flujo electroosmótico es independiente del tamaño de partícula en el suelo, ya que la conductividad electroosmótica es del mismo orden de magnitud que la conductividad hidráulica de suelos arenosos, como se observa en la Tabla A. 2.1.

Los fenómenos anteriormente descritos justifican en parte el porque la electroósmosis en suelos ha sido efectiva en remover contaminantes ya que, las especies pueden ser movilizadas ya sea por su carga iónica o por ser arrastradas en el flujo electroosmótico de agua.

### **A2.3 Difusión iónica en arcillas saturadas.**

El coeficiente de difusividad promedio se calcula en base a la expresión de coeficiente de difusión de Nernst para un electrolito binario reportado por Helfferich (83), en este  $A$  representa el catión y  $Y$  el anión:

$$D_{AY} = \frac{D_A D_Y (z_A - z_Y)}{z_A D_A - z_Y D_Y} \quad (\text{A.2.6})$$

en el sistema que se modela existen 4 componentes que equivalen a 4 iones diferentes, entonces siguiendo el esquema de Nernst, se propone la siguiente fórmula para el cálculo del coeficiente de difusividad promedio  $D_{av}$ , considerando los iones  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $NO_3^-$ , los cuales son los componentes básicos, empleados en el modelo:

$$D_{av} = \frac{\left( D_{H^+} D_{OH^-} D_{Cd^{+2}} D_{NO_3^-} \right)^{1/2} \left( z_{H^+} - z_{OH^-} + z_{Cd^{+2}} - z_{NO_3^-} \right)}{z_{H^+} D_{H^+} - z_{OH^-} D_{OH^-} + z_{Cd^{+2}} D_{Cd^{+2}} + z_{NO_3^-} D_{NO_3^-}} \quad (\text{A.2.7})$$

## Anexo 3

### IMPLEMENTACION NUMERICA DEL MODELO

La formulación del modelo para electroremediación incluye ecuaciones algebraicas y ecuaciones diferenciales parciales, de acuerdo a la formulación propuesta las ecuaciones algebraicas se sustituyen en las ecuaciones diferenciales parciales lo cual genera un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales altamente no-lineal. Lo anterior impide la aplicación de métodos analíticos para resolver el sistema, por lo cual es necesario utilizar métodos numéricos que permitan discretizar las ecuaciones para obtener una solución.

La metodología implementada para resolver numéricamente el sistema está descrita en el libro “Non-linear analysis for Chemical Engineering” de Finlayson (71) y consiste de 2 etapas :

- a) *Discretización de las derivadas temporales en diferencias finitas hacia adelante.* Esta aproximación permite predecir, para una misma posición espacial, el valor de la variable en un tiempo futuro a partir del valor de la misma en el tiempo actual.
- b) *Discretización de las derivadas espaciales en colocación ortogonal en elemento finito.* Este método aproxima las derivadas en forma de polinomios. La variante del método en elemento finito permite manejar el amplio rango de gradientes de concentración que se presentan en electroremediación ( $10^{-2}$  a  $10^{-12}$ ).

A continuación se describen cada una de las técnicas de discretización con base en un ejemplo simple como es la ecuación de transferencia de calor en una placa, en la que la conductividad exhibe una dependencia lineal con la temperatura, y no existen términos de generación. Las fronteras del sistema son fijas un extremo se mantiene a  $T_0$  y el otro a  $T_1$ :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (\text{A.3.1})$$

*sujeto a :*

$$C.I. \quad (x,0) \quad T = T_0 \quad (\text{A.3.2})$$

$$C.F. \quad (0,t) \quad T = T_0 \quad (\text{A.3.3.a})$$

$$(L,t) \quad T = T_1 \quad (\text{A.3.3.b})$$

$$k = k_0 + k_0' (T - T_0) \quad (\text{A.3.4})$$

sustituyendo A.3.4 en A.3.1 y transformando a una forma adimensional la temperatura y la conductividad se tiene:

$$\Theta = T - T_0 \quad \frac{k}{k_0} = 1 + a \Theta$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = (1 + a \Theta) \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} + a \left( \frac{\partial \Theta}{\partial x} \right)^2 \quad (A.3.5)$$

$$C.I. \quad (x, 0) \quad \Theta = 0 \quad (A.3.6)$$

$$C.F. \quad (0, t) \quad \Theta = 0 \quad (A.3.7.a)$$

$$(L, t) \quad \Theta = 1 \quad (A.3.7.b)$$

la ecuación A.3.5 es una ecuación diferencial parcial en dos variables independientes (t, x), y no lineal por los términos que involucran la variable ( $\Theta$ ) por su segunda derivada, así como el término de la primera derivada al cuadrado.

### A3.1 Método de diferencias finitas.

Este método está relacionado con puntos específicos en el dominio llamados puntos de retícula, el dominio es dividido en intervalos equidistantes. La obtención de las fórmulas de aproximación de las derivadas se basa en suponer la existencia de una función continua  $F(x)$ , que se determina en cada punto como  $F_i = F(x_i)$ , y la cual se puede aproximar, en cada punto, por medio de una expansión en series de Taylor, generando las siguientes expresiones:

$$F_{i+1} = F_i + F_i' \Delta x + F_i'' \frac{(\Delta x)^2}{2!} + F_i''' \frac{(\Delta x)^3}{3!} + \dots \quad (A.3.8)$$

$$F_{i-1} = F_i - F_i' \Delta x + F_i'' \frac{(\Delta x)^2}{2!} - F_i''' \frac{(\Delta x)^3}{3!} + \dots \quad (A.3.9)$$

considerando que la precisión de la aproximación se incrementa cuando el intervalo de retícula ( $\Delta x$ ) se reduce, entonces la contribución de los términos que involucran potencias  $((\Delta x)^2, (\Delta x)^3, (\Delta x)^4, \dots)$  resultan ser suficientemente pequeños para ser descartados, con lo cual se obtienen las expresiones para la primera derivada en forma de diferencias finitas hacia adelante a partir de la Ecuación A.3.8 y diferencias finitas hacia atrás a partir de la ecuación A.3.9.

$$\text{Diferencias finitas hacia adelante:} \quad \frac{F_{i+1} - F_i}{\Delta x} = F_i' \quad (A.3.10)$$

$$\text{Diferencias finitas hacia atrás:} \quad \frac{F_i - F_{i-1}}{\Delta x} = F_i' \quad (A.3.11)$$

La ecuación A.3.10 aplicada a la derivada temporal quedaría expresada en la siguiente forma:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \frac{\Theta_i^{t+\Delta t} - \Theta_i^t}{\Delta t} \quad (\text{A.3.12})$$

esta expresión permite calcular un valor de la función en el tiempo  $(t + \Delta t)$ , a partir de los datos en el tiempo  $(t)$ . Aplicando esta aproximación a la ecuación A.3.5, y despejando el valor al nuevo tiempo se obtiene:

$$\Theta_i^{t+1} = \Theta_i^t + \Delta t \left[ (1 + a\Theta^t) \frac{\partial^2 \Theta^t}{\partial x^2} + a \left( \frac{\partial \Theta^t}{\partial x} \right)^2 \right] \quad (\text{A.3.13})$$

### A3.2 Método de Colocación Ortogonal en elemento finito.

Considerando que este método se aplicará a derivadas en espacio, se asume que el sistema se encuentra en estado estacionario ( $\delta\Theta/\delta t = 0$ ). La descripción del método se hará secuencialmente considerando la definición del método de colocación, luego la variante de colocación ortogonal y por último la subdivisión en elemento finito.

**A3.2.1 Método de colocación.** Este método se basa en considerar la expansión de la solución en series de funciones conocidas con coeficientes desconocidos. Estos coeficientes deben ser determinados para satisfacer las ecuaciones diferenciales en la mejor manera. La función de aproximación de la solución es tomada como un polinomial:

$$\Theta_N = \sum_{i=0}^N c_i' x^i \quad (\text{A.3.14})$$

esta función debe satisfacer las condiciones fronteras por lo cual se requiere:

$$c_0' = 0 \quad (\text{A.3.15.a})$$

$$\sum_{i=0}^N c_i' = 1 \quad (\text{A.3.15.b})$$

así la solución aproximada por la ecuación A.3.14 se puede reescribir como:

$$\Theta_N = x + \sum_{j=1}^N c_j (x^{j+1} - x) \quad (\text{A.3.16})$$

la función descrita por la ecuación A.3.16 satisface las condiciones frontera para cualquier valor de las constantes desconocidas  $\{c_j\}$ .

La siguiente etapa es formar el residuo, lo cual requiere sustituir en la ecuación A.3.5 la solución aproximada descrita en A.3.16, bajo la restricción de estado estacionario:

$$R(x, \Theta_N) = (1 + a \Theta_N) \frac{\partial^2 \Theta_N}{\partial x^2} + \left( \frac{\partial \Theta_N}{\partial x} \right)^2 \quad (\text{A.3.17})$$

en este método se requiere que la integración del residuo entre los límites [0,1] y ponderado por una función peso ( $W_k$ ), sea igual a cero. Lo cual se expresa como:

$$\int_0^1 W_k R(x, \Theta_N) dx = 0 \quad (\text{A.3.18})$$

finalmente, el método de colocación se obtiene al seleccionar como criterio de convergencia o función peso la función delta de dirac:

$$W_k = \delta(x - x_k) \quad (\text{A.3.19})$$

$$\int_0^1 \delta(x - x_k) R(x, \Theta_N) dx = R(x_k, \Theta_N) = 0 \quad (\text{A.3.20})$$

**A3.2.2 Método de colocación ortogonal.** Respecto al método de colocación simple, este método considera las siguientes modificaciones:

1. La función de aproximación es considerada como una serie de polinomios ortogonales.
2. Los puntos de colocación corresponden a las raíces de los polinomios empleados en la aproximación.
3. Las variables dependientes son los valores solución en los puntos de colocación (en lugar de los coeficientes en la expansión).

Como funciones de prueba se seleccionan polinomios ortogonales, siendo el polinomio  $P_m(x)$  definido como:

$$P_m(x) = \sum_{j=0}^m c_j x^j \quad (A.3.21)$$

el polinomio propuesto es de grado  $m$  y orden  $m+1$ . Los coeficientes  $(c_j)$  son definidos bajo el requerimiento de que  $P_1$  sea ortogonal a  $P_0$ , y a su vez  $P_2$  sea ortogonal a  $P_1$  y a  $P_0$ , en general se requiere que  $P_m$  sea ortogonal a cada uno de los  $P_k$  polinomios donde  $k \leq (m-1)$ .

La condición de ortogonalidad puede incluir una función peso  $W(x) \geq 0$ , tal que:

$$\int_0^1 W(x) P_k(x) P_m(x) dx = 0 \quad k = 0, 1, 2, \dots, m-1 \quad (A.3.22)$$

estableciendo que la primera constante sea 1, entonces los polinomios quedan definidos como:

$$P_0 = 1 \quad P_1 = 1 + bx \quad P_2 = 1 + cx + dx^2 \quad (A.3.23)$$

el coeficiente  $b$  del polinomio  $P_1$  es calculado por medio de la integral:

$$\int_0^1 P_0 P_1 dx = \int_0^1 (1)(1 + bx) dx = 0 \quad (A.3.24)$$

integrando e igualando a 0 resulta  $b = -2$ . Para el polinomio  $P_2$  se requiere resolver las siguientes integrales:

$$\int_0^1 P_0 P_1 dx = \int_0^1 (1)(1 + cx + dx^2) = 0 \quad (A.3.25.a)$$

$$\int_0^1 P_1 P_2 dx = \int_0^1 (1 - 2x)(1 + cx + dx^2) = 0 \quad (A.3.25.b)$$

las ecuaciones simultáneas generadas en la integración permiten calcular los coeficientes  $c=-6$ ,  $d=6$ . A partir de las expresiones polinomiales se puede calcular la posición espacial en la cual el polinomio vale cero. Lo cual corresponde a:

$$P_0 = 1 \quad (A.3.26.a)$$

$$P_1 = 1 - 2x \quad P_1(x) = 0 \leftrightarrow x = \frac{1}{2} \quad (A.3.26.b)$$

$$P_2 = 1 - 6x + 6x^2 \quad P_2(x) = 0 \leftrightarrow x = \frac{1}{2} \left( 1 \pm \frac{\sqrt{3}}{3} \right) \quad (A.3.26.c)$$

así, si la expansión involucra  $P_0$  y  $P_1$ , tal que:

$$\Theta = a_1 P_0(x) + a_2 P_1(x) \quad (A.3.27)$$

se necesitan 2 puntos de colocación para evaluar los residuos que permitan la determinación de las constantes  $a_1$  y  $a_2$ , seleccionando las 2 raíces tal que  $P_2(x)=0$ . En esta forma el usuario tiene menos opciones arbitrarias para designar las funciones de prueba y los puntos de colocación, sin embargo la función peso debe ser especificada.

Para el problema de transferencia de calor seleccionado se propone una función que satisfaga las condiciones frontera y que incluya una serie con coeficientes desconocidos, con cada término satisfaciendo las condiciones frontera, esta función propuesta tiene el formato:

$$\Theta = x + x(1-x) \sum_{i=1}^N a_i P_{i-1}(x) = \sum_{i=1}^{N+2} b_i P_{i-1}(x) \quad (\text{A.3.28})$$

por comodidad la serie expresada en la ecuación A.3.28 se indica como:

$$\Theta = \sum_{i=1}^{N+2} d_i x^{i-1} \quad (\text{A.3.29})$$

a partir de la ecuación A.3.29 se obtiene la primera y segunda derivada, las cuales se evalúan en los puntos de colocación. Estos puntos corresponden a las N raíces del Polinomio  $P_N(x) = 0$ , el valor de las raíces está comprendido en el intervalo  $[0,1]$ , considerando como extremos  $x_1 = 0.0$  y  $x_{N+2} = 1$ ; asimismo, los puntos internos corresponden a  $x_2, x_3, \dots, x_{N+1}$ . Las derivadas en los N+2 puntos de colocación están dadas por:

$$\Theta(x_j) = \sum_{i=1}^{N+2} d_i x_j^{i-1} \quad (\text{A.3.30})$$

$$\frac{\partial \Theta(x_j)}{\partial x} = \sum_{i=1}^{N+2} (i-1) d_i x_j^{i-2} \quad (\text{A.3.31})$$

$$\frac{\partial^2 \Theta(x_j)}{\partial x^2} = \sum_{i=1}^{N+2} (i-2)(i-1) d_i x_j^{i-3} \quad (\text{A.3.32})$$

las ecuaciones A.3.30 a A.3.32 se pueden escribir en notación matricial, donde cada matriz indicada tiene las dimensiones de  $(N+2) \times (N+2)$ .

$$\Theta = [\mathbf{Q}]\mathbf{d} \quad \frac{\partial \Theta}{\partial \mathbf{x}} = [\mathbf{C}]\mathbf{d} \quad \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \mathbf{x}^2} = [\mathbf{D}]\mathbf{d} \quad (\text{A.3.33})$$

siendo :

$$Q_{ji} = x_j^{i-1} \quad C_{ji} = (i-1)x_j^{i-2} \quad D_{ji} = (i-1)(i-2)x_j^{i-3} \quad (\text{A.3.34})$$

despejando  $\mathbf{d}$  en la propuesta de función y sustituyendo en las derivadas se obtiene:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \mathbf{x}} = \mathbf{C}[\mathbf{Q}]^{-1} \Theta = [\mathbf{A}]\Theta \quad (\text{A.3.35})$$

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \mathbf{x}^2} = \mathbf{D}[\mathbf{Q}]^{-1} \Theta = [\mathbf{B}]\Theta \quad (\text{A.3.36})$$

siendo :

$$\mathbf{d} = [\mathbf{Q}]^{-1} \Theta$$

bajo este esquema, la derivada en cualquier punto de colocación está expresada en términos del valor de la función en los puntos de colocación.

Para evaluar las integrales en forma precisa se usa la fórmula de cuadratura:

$$\int_0^1 f(x) dx = \sum_{j=1}^{N+2} W_j f(x_j) \quad (\text{A.3.37})$$

si :

$$f_i = x^{i-1}$$

$$\int_0^1 x^{i-1} dx = \sum_{j=1}^{N+2} W_j x_j^{i-1} = \frac{1}{i} \quad (\text{A.3.38})$$

entonces :

$$\mathbf{WQ} = \mathbf{f} \quad \mathbf{W} = \mathbf{fQ}^{-1} \quad (\text{A.3.39})$$

Aplicando el método descrito en la ecuación A.3.13 se tiene :

$$\Theta^{t+\Delta t} = \Theta^t + \left\{ (1 + \Theta_i) \sum_{j=1}^{N+2} B_{ij} \Theta_j + \left( \sum_{j=1}^{N+2} A_{ij} \Theta_j \right)^2 \right\} \quad (\text{A.3.40})$$

sujeto a las condiciones frontera :

$$\Theta = 0 \quad \Theta_{N+2} = 1$$

**A3.2.3 Método de Colocación ortogonal en elemento finito.** Cuando la solución esperada presenta gradientes muy pronunciados resulta más ventajoso el usar funciones de prueba definidas en una parte del dominio, y combinar las funciones adyacentes para obtener la aproximación sobre el dominio completo. En esta forma, la aproximación se mejora si se usan regiones pequeñas en la zona del gradiente.

El método de colocación ortogonal en elemento finito presenta 2 alternativas que difieren en las funciones de prueba utilizadas. La primera utiliza funciones lagrangianas y

agrega condiciones en forma de primeras derivadas, con lo cual se establece un flujo continuo entre elementos. La segunda alternativa utiliza polinomios hermitianos, los cuales automáticamente proporcionan las primeras derivadas entre elementos.

La numeración de los puntos en el dominio total requiere establecer 2 tipos de numeración las cuales son:

- a) Numeración global. En esta se establece una continuidad en todos los puntos del dominio siendo  $i=1$  para la frontera a  $x=0$ , e  $i=N+2$  para la frontera a  $x=L$ .
- b) Numeración local. Esta numeración se refiere a los puntos de colocación  $I$ , en cada segmento  $k$ .

La relación entre la numeración global y la numeración local se puede establecer matemáticamente a partir de las siguientes definiciones:

$NE$ = número de segmentos establecidos en el dominio.

$NCOL$ = número de puntos de colocación internos.

$NP$ = número de puntos totales por segmento, puntos internos más 2 fronteras.

$NT$ = total de puntos en el dominio.

$I$  = posición dentro del  $k$ -ésimo segmento

$i$  = posición dentro del dominio global.

$k$ = número del segmento considerado

$$NP = NCOL + 2 \quad (A.3.41.a)$$

$$NT = (NCOL + 1) NE + 1 \quad (A.3.41.b)$$

$$i = (k - 1)(NCOL + 1) + I \quad (A.3.41.c)$$

La condición de continuidad entre segmentos requiere que la primera derivada evaluada en el punto último del segmento (k-1) sea igualada a la primera derivada evaluada en el punto 1 del segmento (k). Esto se expresa matemáticamente como:

$$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial x} \right|_{x_k^-} = \left. \frac{\partial \Theta}{\partial x} \right|_{x_k^+} \quad (A.3.42)$$

sustituyendo las matrices  $A_{ij}$  que corresponden a la primera derivada se tiene:

$$\left( \frac{1}{h_{k-1}} \sum_{J=1}^{NP} A_{NP,J} \Theta_J \right)_{\text{elemento } k-1} = \left( \frac{1}{h_k} \sum_{J=1}^{NP} A_{1,J} \Theta_J \right)_{\text{elemento } k} \quad (A.3.43)$$

el ancho del segmento se indica, debido a que se considera la posibilidad de establecer segmentos irregulares en el dominio global.

### **A3.3 Solución del sistema de ecuaciones algebraicas no lineales.**

Con la expansión de las derivadas en polinomios, el conjunto original de ecuaciones definidas para la electroremediación de un suelo se convierte en un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales.

El manejo del sistema de ecuaciones no-lineales se realiza con el apoyo de la paquetería IMSL la cual tiene la subrutina NEQBF que permite resolver un sistema de ecuaciones algebraicas no-lineales usando un algoritmo basado en el método de la secante.

$$F(x) = 0 \quad (\text{A.3.44})$$

donde :

$$F: R^n \rightarrow R^n \quad \text{y} \quad x \in R^n$$

desde un punto corriente, el algoritmo utiliza un método de doble recurrencia para resolver, aproximadamente, el siguiente subproblema:

$$\begin{aligned} \min_{s \in R^n} & \|F(x_s) + J(x_s) s\|_2 & (\text{A.3.45}) \\ \text{sujeto a :} & \|s\|_2 \leq \delta_c \end{aligned}$$

para obtener una dirección  $s_c$ , donde  $F(x_c)$  y  $J(x_c)$  son los valores de la función y del Jacobiano aproximado, evaluados al punto  $x_c$ . Entonces, los valores de la función en el punto  $x_n = x_c + s_c$  se evalúan y ocupan para decidir si el nuevo punto  $x_n$  debe ser aceptado o no.

Si el punto  $x_n$  es rechazado, la rutina reduce la región de confianza  $\delta_c$  y regresa a resolver el subproblema. Este procedimiento se repite hasta que se halla un mejor punto.

El algoritmo termina si el nuevo punto satisface el criterio de paro. De otra forma, es ajustado, y el Jacobiano aproximado es actualizado de acuerdo a la fórmula de Broyden.

$$J_n = J_c + \frac{(y - J_c s_c) s_c^T}{s_c^T s_c} \quad (\text{A.3.46})$$

donde  $J_n = J(x_n)$ ,  $J_c = J(x_c)$  y  $y = F(x_n) - F(x_c)$ . Entonces el algoritmo continua usando el nuevo punto como punto corriente, p.ej.  $x_c \leftarrow x_n$ .

