



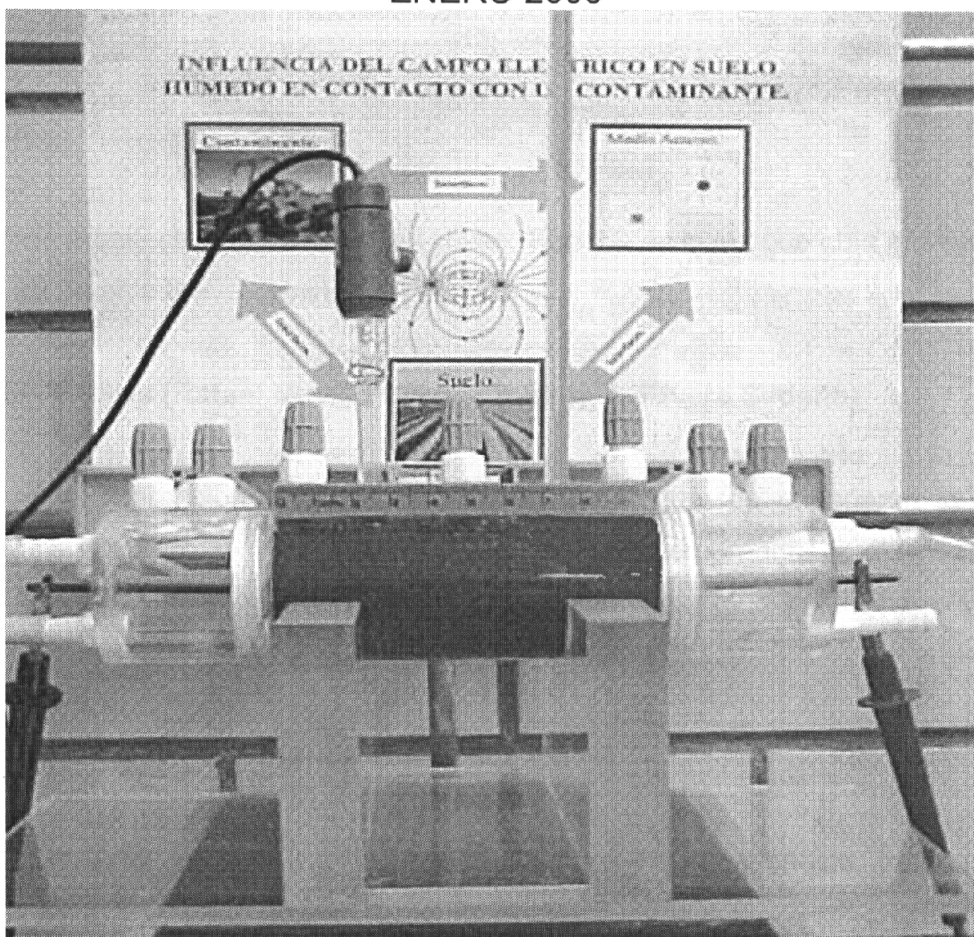
Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD Iztapalapa.

**“DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN DISPOSITIVO PARA
EVALUAR Y CARACTERIZAR LA
ELECTORREMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS
CON HIDROCARBUROS”**

TESIS QUE PRESENTA:
I. B. I BAYARDO MURILLO RIVERA
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
ENERO 2006



ASESORES:

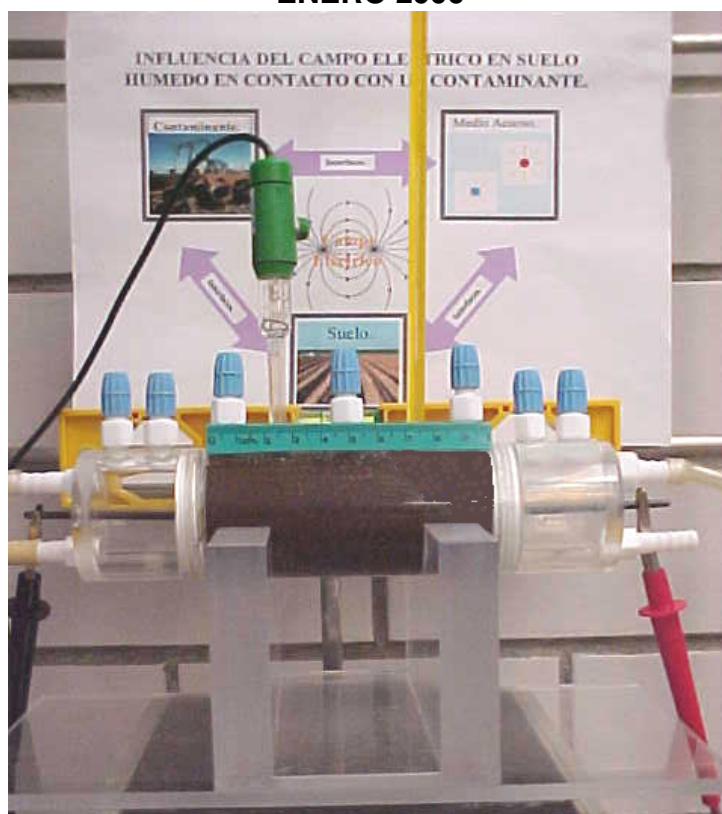
Dra. Mercedes T. Oropeza Guzmán

Dr. Nikola Batina

UNIDAD Iztapalapa.

**DISEÑO DE UN DISPOSITIVO PARA EVALUAR Y CARACTERIZAR LA
ELECTORREMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON
HIDROCARBUROS**

TESIS QUE PRESENTA:
I.B.I Bayardo Murillo Rivera
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
ENERO 2006



ASESORES:

Dra. Mercedes T. Oropeza Guzmán
Dr. Nikola Batina

Dedicatoria

*Cuando algo nace de lo más profundo de nuestro ser,
no hay montaña que lo derrumbe,
ni gota continua que lo horade.*

Esta tesis esta dedicada a todas las personas que en determinado momento de mi vida, han aportado con su conocimiento, desconocimiento, experiencia consejos y enseñanzas, a todos las personas que desinteresadamente brindan su amistad y en especial a todos aquellos que luchan día a día incansablemente por alcanzar un sueño. A todos ellos

Gracias.

A Dios.

Al gran arquitecto y creador de las cosas. Por que es la luz que guía mis pasos al final de este breve camino

A mis Padres (Rafael Murillo Carrillo y Alma A. Rivera Sedeño)

Por su comprensión y apoyo incondicional, por que me enseñaron lo más esencial de esta vida, sentando las bases para emprender y alcanzar los objetivos que me propongo. Porque todo lo que soy y todo lo que hago es de ustedes.

En memoria A.R.S. (donde quiera que estés)

Aunque nunca entendí muchas cosas, siempre me cuestionaste, tratabas de mostrarme un mundo de conocimiento, verdad y valores.

A Cristina (el amor de mi vida)

Por que su sola presencia, fortalece y me impulsa a seguir adelante, porque hace tuyas mis metas y juntos escribimos las páginas de nuestra historia.

A mis Hermanos (Chely, Abraham, Rafael, Félix)

Porque cada meta alcanzada es un logro compartido, porque mis sueños son sus sueños, por el tiempo compartido, y porque siempre los llevo en un rincón muy especial en mi corazón.

Agradecimientos:

A la Dra. Teresita Oropeza Guzmán porque este trabajo no hubiera podido ser sin su guía y colaboración, por ser un estímulo para seguir en este camino, por sus valiosas sugerencias y contribuciones durante el curso del trabajo de tesis, por creer en mí.

Al Dr. Nikola Batina, por su valiosa contribución en el desarrollo de este proyecto, por su gran valor humano y sobre todo por su apoyo y sugerencias en este proyecto.

A Nacho, por su apoyo desinteresado en el desarrollo de este proyecto, por sus comentarios, sinceramente gracias.

A mis amigos y compañeros: Mayra y Aristeo (porque esta aventura que emprendimos juntos, empieza a dar frutos).

A mis amigos y compañeros de Laboratorio: José Luís, Dora, Angélica, Gerardo (gracias por preocuparte), Alejandro (AGR), Fernando, Fernando Felipe (FF), Román, Yara, Nora, Ángel (famosísimo), Javier, Israel, Francisco (Take), Candido y Melina, gracias por su apoyo, críticas y consejos, pero sobre todo por compartir su tiempo y brindarme su amistad.

A todas aquellas personas que aunque no las nombre siempre están en mis recuerdos, a todos ellos mil gracias.

Al Dr. Manuel Quintana, al Mtro. Atilano Gutiérrez, al Mtro. Ulises Morales y a Isidoro por su apoyo y colaboración desinteresada en este proyecto.

A los miembros del jurado.

Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán.

Dra. M. Margarita Teutli León

Dr. Ignacio González Martínez

Por sus valiosos comentarios y sugerencias, en el desarrollo de esta tesis

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría



Este trabajo se realizó en los Laboratorios de Electroquímica Aplicada W-003 y en el Laboratorio de Nanotecnología e Ingeniería Molecular del Departamento de Química Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa bajo la dirección de la Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán y el Dr. Nikola Batina.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	i
RESUMEN	v
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I	
ANTECEDENTES	3
1.1 Tratamiento electroquímico de suelos contaminados con hidrocarburos	3
1.2 Fenómenos electrocinéticos	5
1.3 El medio sólido inmóvil (suelo) y sus interacciones con sustancias contaminantes y medios electrolíticos que lo percolan	8
1.4 Trabajos efectuados para remover electroquímicamente compuestos orgánicos en suelos	12
1.5 Bibliografía	25
JUSTIFICACIÓN	28
HIPÓTESIS	31
CAPITULO II	
DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	32
2.1 Criterios de diseño	34
2.2 Criterios de funcionalidad	34
2.2.1 Criterios para la selección de materiales de la celda	35
2.2.2 Criterios para la selección de materiales de electrodo	36
2.2.3 Criterios para seleccionar la geometría de la celda	36
2.3 Diseño de la celda	37

2.3.1 Materiales para construcción de la celda	37
2.3.2 Materiales de electrodo	38
2.4 Control y monitoreo de experimentos	38
2.5 Geometría	40
2.6 Integración de la celda	41
2.7 Bibliografía	47
CAPÍTULO III	
ESTRATEGIA EXPERIMENTAL	50
3.1 Experimentos preliminares con perlas de vidrio	51
3.2 Experimentos efectuados sobre un suelo contaminado con aceite comercial proveniente de la región de puerto Ceiba	52
3.2.1 Mezcla de hidrocarburos que contaminan el suelo	54
3.2.2 Caracterización química de los productos removidos debido a la influencia de los fenómenos electrocinéticos inducidos por un campo eléctrico	56
3.3 Experimentos efectuados sobre un suelo real contaminado con hidrocarburos	59
3.3.1 Extracción y determinación de hidrocarburos totales de petróleo en muestras de suelo	60
3.4 Configuración del dispositivo experimental	61
3.5 Instrumentación y equipo adicional empleado en este estudio	62
CAPÍTULO IV	
RESULTADOS	65
4.1 Experimentos preeliminarios con perlas de vidrio	65
4.2 Utilización de la celda OSMIC 1 en el estudio de las variables que afectan el flujo electroosmótico	81
4.2.1 Identificación de fracciones de hidrocarburos presentes en los pozos anódico y catódico por análisis de resonancia magnética nuclear (RMN)	87

4.2.2 Identificación de fracciones de hidrocarburos presentes en los pozos anódico y catódico por análisis de FT-IR	95
4.3 Experimentos efectuados sobre un suelo real contaminado con hidrocarburos	98
4.4 Bibliografía	116
CAPÍTULO V	
CONCLUSIONES GENERALES	117
ANEXO A	
Generalidades de la contaminación de suelos con hidrocarburos	121
ANEXO B	
Selección de los materiales para la construcción de la celda	126

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Esquema de un proceso de electroremediación y de los fenómenos electrocinéticos involucrados en la remoción de contaminantes en el suelo.	3
Figura 1.2	Esquema de la estructura de la doble capa eléctrica	11
Figura 1.3	Columna de electrólisis para la remoción de tetracloroetileno	13
Figura 1.4	Celda de electrólisis utilizada para la degradación de fenol	15
Figura 1.5	Celda de electrocinética utilizada para la remoción de contaminantes orgánicos	16
Figura 1.6	Celda de electrocinética empleada para remover contaminantes hidrofóbicos orgánicos	17
Figura 1.7	Configuración experimental empleada para remover metales e hidrocarburos	18
Figura 1.8	Celda de electrocinética para la remoción de fenantreno	19
Figura 1.9	Celda de electrocinética para remover y biodegradar ácido 2,4 diclorofenoxiacético	20
Figura 1.10	Celda de electrólisis diseñada por L. H. Sang y K. Lee	21
Figura 2.1	Esquema general de una celda de electrocinética	33
Figura 2.2	Representación esquemática y fotografía correspondiente a la integración de los elementos que constituyen la celda tipo electrólisis	42
Figura 2.3	Diagrama general del dispositivo y ensamble de la celda OSMIC I	43
Figura 2.4	Esquema general de la celda con sus dimensiones laterales	44
Figura 2.5	Esquema lateral de la celda con dimensiones para el muestreo	45

Figura 2.6	Celda OSMIC I, utilizada en este estudio	46
Figura 3.1	Interfases generadas debido al contacto de un suelo húmedo con un contaminante orgánico	50
Figura 3.2	Características generales de la muestra de aceite lubricante utilizado en este estudio	55
Figura 3.3	Diagrama de la metodología experimental aplicada a la muestra de suelo proveniente de suelo proveniente de puerto Ceiba y al experimento con perlas de vidrio	58
Figura 3.4	Arreglo experimental empleado para el estudio de electroremediación	61
Figura 3.5	Potenciostato PAR 173 empleado en este estudio	62
Figura 3.6	Electrodos empleados para la medición de pH en suelos	64
Figura 4.1	Comportamiento de aceite lubricante monogrado SAE 40 a través de una matriz de perlas de vidrio, sin influencia del campo eléctrico	65
Figura 4.2	Comportamiento de aceite lubricante monogrado SAE 40 a través de una matriz de perlas de vidrio, bajo la influencia del campo eléctrico	71
Figura 4.3	Desplazamiento de aceite monogrado SAE 40 con respecto al tiempo a través de una matriz soporte de perlas de vidrio	79
Figura 4.4	Variaciones de pH con respecto al tiempo de electrólisis	82
Figura 4.5	Perfiles de pH característicos de un procesos de electroremediación evaluados a diferentes tiempos de electrólisis	83
Figura 4.6	Variación de la temperatura y potencial son respecto al tiempo de electrólisis	85
Figura 4.7	Variaciones de volumen con respecto al tiempo en la celda de electrólisis	86
Figura 4.8	Espectro de RMN aplicado a una muestra de aceite	89

	lubricante monogrado SAE 40 (puro)	
Figura 4.9	Espectros de RMN correspondientes a: (A) fracción anódica y (B) fracción catódica	91
Figura 4.10	Espectro de RMN aplicado a una muestra extraída de la fracción anódica correspondiente a una muestra de suelo limpio	93
Figura 4.11	Espectro de RMN aplicado a una muestra extraída de la fracción catódica correspondiente a una muestra de suelo limpio	93
Figura 4.12	Espectros de RMN correspondientes a: (A) fracción anódica y (B) fracción catódica de suelo contaminado con aceite lubricante monogrado	94
Figura 4.13	Espectros FT-IR sobrepuestos	96
Figura 4.14	Variación de la temperatura y potencial, respecto al tiempo de electrólisis	99
Figura 4.15	Perfiles de pH en suelo a distintos tiempos de electrólisis	101
Figura 4.16	Volumen de flujo electroosmótico obtenido a distintos tiempos de electrólisis	102
Figura 4.17	Remoción de TPH's (ppm) en el primer tratamiento con respecto a la concentración inicial.	103
Figura 4.18	Variación de la temperatura y potencial, respecto al tiempo de electrólisis. Humedad inicial 20%	104
Figura 4.19	Perfiles de pH en suelo a distintos tiempos de electrólisis, humedad inicial 20%	105
Figura 4.20	Volumen de flujo electroosmótico obtenido a distintos tiempos de electrólisis, humedad inicial 20%	106
Figura 4.21	Celda de electrólisis en las etapas iniciales del proceso presentando un flujo bidireccional	107
Figura 4.22	Remoción de TPH's (ppm) en el segundo tratamiento	108

	con respecto a la concentración inicial	
Figura 4.23	Variación de la temperatura y potencial, del suelo contaminado con hidrocarburos, con respecto al tiempo de electrólisis.	110
Figura 4.24	Perfiles de pH a través del volumen de la celda a distintos tiempos de electrólisis en el tratamiento tres.	111
Figura 4.25	Volumen de flujo electroosmótico obtenido a distintos tiempos de electrólisis.	112
Figura 4.26	Celda de electrólisis al inicio de la prueba, con los pozos anódico y catódico limpios.	113
Figura 4.27	Remoción de TPH's (ppm) en el tercer tratamiento con respecto a la concentración inicial	114
Tabla 2.1	Dimensiones correspondientes a la figura 2.4	44
Tabla 2.2	Dimensiones correspondientes a la figura 2.5	45
Tabla 3.1	Experimentos realizados en la celda empacada con perlas de vidrio.	52
Tabla 3.2	Ubicación del muestreo	53
Tabla 3.3	Características fisicoquímicas de la muestra de suelo	53
Tabla 3.4	Composición de aceite monogrado SAE 40	55
Tabla 3.5	Características fisicoquímicas de la muestra de suelo real contaminado	59
Tabla 4.1	Experimentos realizados por RMN ¹ H	88
Tabla 4.2	Picos característicos correspondientes a la figura 4.13	97

RESUMEN

En el presente trabajo, se efectuó el desarrollo de una novedosa celda tipo electrólisis que permitió estudiar, caracterizar y evaluar la electrorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos.; así como estudiar la influencia del campo eléctrico sobre el desplazamiento de las especies contaminantes a través del suelo.

Inicialmente se establecieron los criterios y parámetros de diseño para la construcción de la celda, características que fueron tomadas de estudios previos efectuados en este campo. Así mismo, se seleccionaron los mejores materiales en base a sus propiedades y a las condiciones químicas y de operación a las cuales fueron expuestos.

Debido a la complejidad que representa el trabajar con una muestra real de suelo durante el proceso de electrorremediación, se planteó un arreglo experimental novedoso que permitiera abordar de una manera simple el estudio de la interacción fisicoquímica entre el contaminante y la matriz sólida; así como, estudiar la influencia del campo eléctrico sobre este sistema. El arreglo consistió en empaquetar el dispositivo con perlas de vidrio transparentes, de esta manera se logró establecer que el campo eléctrico y los fenómenos relacionados con el paso de corriente, a través del sistema perlas-contaminante-electrolito, proporcionan la energía necesaria que permite modificar las propiedades interfaciales del contaminante favoreciendo su desorción de la matriz de perlas, al medio fluido facilitando su remoción por electroósmosis.

Experimentos posteriores efectuados en esta celda, abordaron la problemática de las variables que influyen en el proceso de electrorremediación de un suelo intemperizado y contaminado con hidrocarburos, trabajando con una muestra de suelo contaminado proveniente de la industria de la extracción y refinación del

petróleo, con la finalidad de evaluar la eficiencia de la celda y los alcances de la técnica de electrorremediación en una problemática real de contaminación.

Por otro lado, se propuso una metodología para la identificación y análisis de las fracciones colectadas en el pozo anódico y catódico respectivamente. Empleando métodos sofisticados de análisis como RMN y FT-IR fue posible distinguir de una manera general que una fracción importante de hidrocarburos (la fracción aromática) se quedan adsorbidos en la matriz del suelo mientras que la fracción alifática es posible removerla hacia la parte catódica mediante flujo electroosmótico.

El trabajo presentado y la celda desarrollada en esta tesis representan un estudio pionero en este campo, que facilitara el análisis y estudio de la electrorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos.

INTRODUCCIÓN.

La contaminación de suelos constituye uno de los problemas más importantes en la actualidad debido a que es provocada por diversas actividades antropogénicas, entre las que se encuentra la explotación del petróleo (1).

En México, el intenso desarrollo y crecimiento de la industria petroquímica, así como la obtención y utilización de los derivados del petróleo en diversas regiones de nuestro país, han contribuido a una severa contaminación por hidrocarburos y otro tipo de sustancias potencialmente tóxicas, originadas principalmente por fugas, derrames, mala disposición y acumulación de residuos generados por esta industria.

La creciente atención hacia las consecuencias de la contaminación por hidrocarburos en términos de medio ambiente y salud, están encaminadas hacia el estudio de vías alternativas y efectivas, que permitan prevenir la contaminación y remediar los sitios ya contaminados (2).

En años recientes, el interés en los fenómenos electrocinéticos en suelos ha generado nuevas expectativas, debido a las ventajas que ofrece sobre otras técnicas alternativas. Dichas técnicas ven limitada su aplicación; sobre todo en suelos que presentan baja conductividad hidráulica o baja permeabilidad. La utilización de métodos convencionales de limpieza *in situ* como la biodegradación, el lavado o el bombeo y otras técnicas son imprácticas cuando la permeabilidad es baja, debido a la baja efectividad y/o alteraciones graves provocadas en la estructura del suelo, factores que hacen inviable su utilización (3).

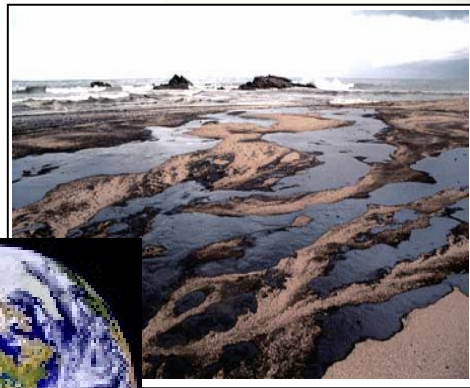
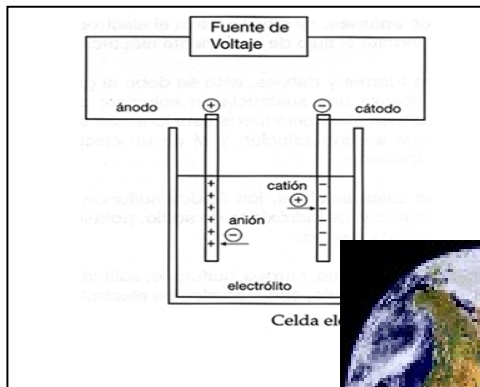
Como antecedentes a la remediación electroquímica de suelos contaminados con hidrocarburos, se ha demostrado que el proceso de remediación electrocinética tiene un gran potencial para remover compuestos orgánicos. Ante esta posibilidad, se han realizado estudios en suelos contaminado con fenol (C_6H_5OH) y pentaclorofenol (Cl_5C_6OH), (4), con hidrocarburos aromáticos policíclicos, (BTEX) Benceno, Tolueno, Etilbenceno, Xileno (5), otros contaminantes hidrofóbicos orgánicos como el fenantreno (6, 7). Donde se menciona que el proceso más importante de desorción y transporte durante la remediación electrocinética de suelos es el flujo electroosmótico (6,8,9).

Con el propósito de contribuir al entendimiento de los fenómenos electrocinéticos en el proceso de electrorremediación, la investigación aquí desarrollada se orientó en dos direcciones principales. La primera parte de este trabajo, consiste en el diseño y desarrollo de un dispositivo tipo celda electroquímica estandarizado, que permitiera controlar el mayor número de variables involucradas; así como, la óptima elección de materiales y accesorios necesarios para el control estricto antes mencionado.

La segunda parte, se avoca al estudio de la influencia del campo eléctrico sobre cada una de las partes involucradas en el tratamiento electroquímico (suelo, contaminante, medio acuoso). Lo que permite mostrar la potencialidad de un tratamiento electrocinético de suelos de manera sistemática y evaluar su efectividad.

Capítulo I

Antecedentes



I. ANTECEDENTES.

I.1. Tratamiento electroquímico de suelos contaminados con hidrocarburos

El tratamiento electroquímico de suelos al igual que una celda electroquímica (electrolítica), involucra el paso de una corriente entre un par de electrodos insertados en la masa de suelo, generalmente saturada con agua o cualquier otro líquido que actúe como medio conductor. En esta celda electroquímica, la conducción o transporte de corriente eléctrica dentro de la solución del suelo, la realizan las especies iónicas disueltas. Para poder cerrar el circuito en esta celda, es necesario que se lleve a cabo la transferencia de carga, en la interfase entre un conductor electrónico (electrodos) y un conductor iónico (electrolito). Para tal efecto, se requiere que las especies iónicas se oxiden y/o reduzcan en la superficie de los electrodos, a este conjunto de reacciones se les conoce como electrólisis (ver figura 1.1).

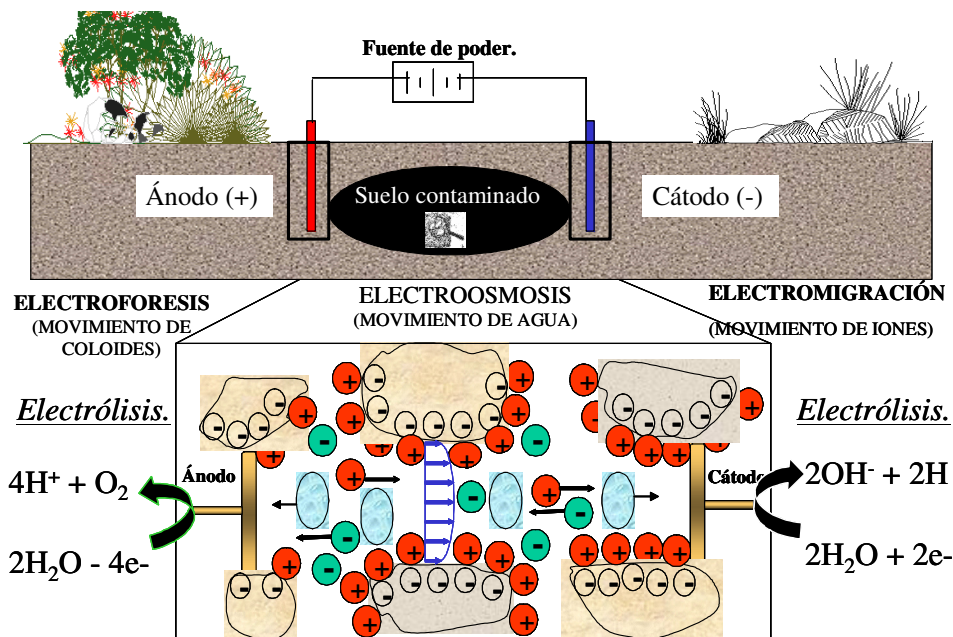
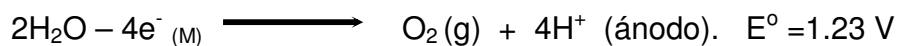


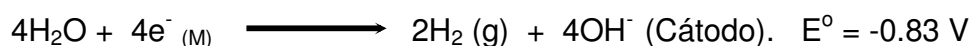
Figura 1.1 Esquema de un proceso de electrorremediación y de los fenómenos electrocinéticos involucrados en la remoción de contaminantes en el suelo.

Cuando la electrólisis tiene lugar en la celda electrolítica, en el ánodo se efectúa la oxidación del agua, que genera protones y se desprende oxígeno, dando lugar

a una disminución del pH, existiendo por lo tanto, condiciones ácidas en la zona anódica.



Por su parte, en el cátodo se efectúa la reducción del agua que producen iones hidroxilo y desprendimiento de hidrógeno, dando lugar a un aumento en el pH y existencia de condiciones básicas.



Tanto los protones como los iones hidroxilo migran hacia el electrodo de carga opuesta, de forma que los protones migran desde el ánodo creando un frente ácido, que se mueve hacia el cátodo. Por su parte, los hidroxilos, migran en sentido opuesto, generando un frente básico, que se mueve hacia el ánodo.

Ambos frentes llegan a encontrarse en una determinada zona del suelo, generalmente próxima al compartimiento catódico, dando como resultado, la generación de agua y un fuerte cambio de pH en dicha zona.

Por otra parte, es importante recordar que la estructura de un suelo arcilloso (arreglo laminar de grupos aluminato y silicato) tiene un comportamiento particular dependiendo del pH interfacial. Inclusive, un drástico cambio de pH puede llegar a romper una estructura y cambiar completamente las propiedades fisicoquímicas de la arcilla. De esta manera, mantener el pH del suelo en un nivel intermedio (4-8) puede ayudar a que el suelo conserve sus propiedades y características de fertilidad.

La corriente aplicada, genera gradientes de tipo eléctrico, hidráulico y químico, que al desplazarse a través del suelo, dan origen a diferentes fenómenos electrocinéticos que provocan la desorción de las especies contaminantes, su

incorporación en el fluido saturante y por lo tanto su transporte hacia los electrodos.

I.2 Fenómenos electrocinéticos

El término “fenómeno electrocinético” se refiere a todos los fenómenos, en los cuales, la doble capa eléctrica (EDL) es distorsionada de su posición de equilibrio debido a una fuerza externa, de tipo eléctrico o de otro tipo; como resultado de esta distorsión, la EDL reacciona y consecuentemente induce el movimiento relativo entre las partículas suspendidas y el fluido. El fenómeno electrocinético en suelos, involucra tres principales mecanismos de transporte: electroforesis, electromigración y electroósmosis

Electroforesis Es el transporte de partículas cargadas (coloides, partículas de arcilla, bacterias, etc.) debido a la aplicación de una baja corriente o baja influencia de un gradiente eléctrico.

Electromigración: La migración iónica o electromigración es el movimiento de especies iónicas disueltas, que están presentes en el fluido del poro, debido a la influencia de un campo eléctrico. Los aniones (iones con carga negativa) se mueven hacia el ánodo, y los cationes (iones con carga positiva) se mueven hacia el cátodo.

Para contaminantes inorgánicos como los metales pesados, la electromigración es considerada el mecanismo de transporte más importante.

La ecuación básica que describe la electromigración de iones a través de un capilar es:

$$U_m = vE$$

Donde: U_m = la velocidad de un ión y v es la movilidad iónica.

La velocidad de los iones bajo la influencia de una unidad de campo eléctrico (E) en soluciones acuosas diluidas, se encuentra en el intervalo de 1×10^{-8} a 1×10^{-7} $m^2/V \cdot s$. Sin embargo, la efectividad de la movilidad iónica en suelos es considerablemente menor que el límite inferior de este intervalo, debido a que la trayectoria en el suelo es mucho más larga y tortuosa que las observadas en soluciones acuosas (1). Esta ecuación es modificada para suelos, de acuerdo a Shapiro y Probstein, que incorporan el término de tortuosidad $1/\tau$.

La naturaleza no iónica de muchos compuestos orgánicos propicia que su movimiento por electromigración sea no significativo.

Electroósmosis La electroósmosis o Flujo electroosmótico (EOF) por sus siglas en inglés (electro osmotic flow), describe el movimiento del fluido que es inducido por la aplicación de un gradiente de potencial eléctrico. En pocas palabras es un flujo hidráulico inducido por un campo eléctrico, que implica el movimiento de agua a través de la matriz de suelo.

Este fenómeno se origina debido a que la superficie de muchas partículas de suelos, como las arcillas, poseen una carga superficial negativa, como resultado de sustituciones isomórficas y rompimiento de enlaces; de esta manera, los cationes en la fase fluida del suelo son atraídos hacia la superficie para mantener la electro-neutralidad del sistema, cuando el agua es adicionada a las partículas de suelo, éstas adsorben cationes disueltos en el agua y tienden a difundir de la superficie de las partículas de suelo, para homogenizar la concentración de cationes en el fluido del poro. Sin embargo, la tendencia a la difusión es contrarrestada por fuerzas electrostáticas, ejercidas por las cargas negativas en la superficie de las partículas de suelo, formando una doble capa difusa. La doble capa difusa provee una capa móvil de cationes en la vecindad de de la partícula del suelo. Cuando una corriente eléctrica DC campo eléctrico

es aplicado en el suelo, provoca que los cationes móviles hidratados en la doble capa difusa se mueven hacia el cátodo, el movimiento de arrastre de agua con estos cationes, da como resultado la generación del flujo electroosmótico (EOF).

La velocidad de flujo electroosmótico a través del suelo puede ser descrita en términos de la ecuación de Helmholtz y Smoluchowski. Esta teoría básicamente establece que la velocidad de flujo electroosmótico (v_{eo}) es directamente proporcional al gradiente de voltaje aplicado (E_z), potencial zeta (ζ) y a la constante dieléctrica (D) del fluido y ésta es inversamente proporcional a la viscosidad del fluido (η);

$$v_{eo} = D\zeta E_z / \eta$$

Cabe mencionar que el potencial zeta (ζ) es el potencial electrostático en el límite que divide a la capa compacta y la capa difusa (teoría de la doble capa eléctrica) (2).

El potencial zeta depende de la química interfacial entre el líquido y la fase sólida del suelo y es función de muchos parámetros entre los que se encuentran el tipo de arcilla, especies iónicas presentes, pH, fuerza iónica y temperatura.

De esta manera, la velocidad electroosmótica es el resultado de una serie de fuerzas impulsoras desarrolladas en las interfases entre un medio fluido (electrolito), un medio sólido inmóvil (suelo) y el contaminante. Su variación con respecto al tiempo puede tener un sinnúmero de contribuciones por lo cual es necesario controlar algunas variables para establecer su verdadero valor.

I.3 El medio sólido inmóvil (suelo) y sus interacciones con sustancias contaminantes y medios electrolíticos que lo percolan.

El material sólido que constituye la superficie de la tierra es el resultado final de un proceso de formación, los efectos de la exposición de la roca madre a diferentes agentes naturales, químicos, físicos y biológicos durante largo periodos de tiempo.

En una celda electrocinética, el medio sólido inmóvil es por lo tanto un medio poroso compuesto por formaciones geológicas consolidadas (rocas) y no consolidadas (sedimentos).

De esta manera, uno de los parámetros más importantes en la fase de planeación de la remediación de un suelo es su naturaleza y tipo de material que se debe restaurar (suelo o suelos en el cual se localiza la contaminación). Los suelos contaminados por productos derivados del petróleo incluyen una amplia gama, tal como: arenas, gravas, sedimentos, arcillas entre otros.

La estructura del suelo domina todas sus propiedades y por lo tanto su comportamiento. Entre las más importantes está el contenido de arcillas, debido a que ésta determina la permeabilidad y sensibilidad a cambios químicos y físicos a nivel de las interfases en que participe (intercambio iónico, pH y conductividad).

Por otra parte un suelo real es una mezcla de diferentes materiales orgánicos e inorgánicos, aire, agua y microorganismos. Un suelo típico contiene una cantidad apreciable de materia orgánica formada, básicamente, a partir de la descomposición de restos vegetales o humus (mezcla de moléculas orgánicas denominadas ácidos húmicos). En consecuencia, el contenido orgánico presente decrece con la profundidad, variando más en la dirección vertical que horizontal. La fracción orgánica presenta naturaleza coloidal, pero ha sido descrita también como polímero.

La materia orgánica en el suelo actúa como un estabilizador, manteniendo partículas inorgánicas unidas en forma de agregados. De tal manera que, el manto del suelo está formado por agregados, cada uno conteniendo arena, limo, arcilla y materia orgánica. La fracción inorgánica consiste, principalmente, en granos minerales subdivididos de acuerdo en su tamaño en (arcilla, limo, arena, entre otras). Los elementos predominantes en los suelos son: silicio, aluminio, y hierro, con trazas de otros elementos. El porcentaje en peso, de los diferentes tamaños, es la base para la clasificación de la textura de los suelos (3).

Sabiendo que las arcillas son minerales formados por capas de silicatos y aluminatos, es importante mencionar que las arcillas exhiben un comportamiento coloidal debido a su tamaño ($< 1 \times 10^{-5}$ m), área superficial y a la carga superficial. Esto último, es punto clave en los fenómenos que se observan en suelos saturados con un medio acuoso, sometido a un campo eléctrico (4).

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

Carga permanente. Se origina por sustitución isomórfica, donde un metal de menor valencia reemplaza al átomo central de los silicatos o aluminatos. Estas sustituciones generan una deficiencia de carga en la estructura, la cual atrae moléculas de agua y cationes que se ubican entre láminas estructurales.

Carga temporal. Se genera en las superficies externas. Siendo de tres tipos: una superficie basal que consiste de los iones oxidrilo en el lado expuesto de la capa octaédrica, la capa superficial opuesta consiste de oxígenos expuestos en la superficie de la capa tetraédrica, y la frontera lateral de la estructura bicapa, en esta estructura existen enlaces rotos.

Estos grupos superficiales exhiben una deficiencia de carga, la cual debe de 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.

Las partículas de arcilla y las moléculas orgánicas presentan una carga residual negativa sobre su superficie, por lo que son intercambiadores cationicos, mientras que los hidróxidos de hierro y aluminio están cargados positivamente y son intercambiadores aniónicos.

De esta manera, los suelos arcillosos húmedos, son complejos sistemas eléctricos dado que las partículas tienen una carga generalmente negativa, que forma una línea interna de una doble capa eléctrica y una línea externa con iones de carga opuesta en el líquido. A este arreglo se le denomina la doble capa eléctrica (**EDL por sus siglas en inglés**) (ver figura 1.2).

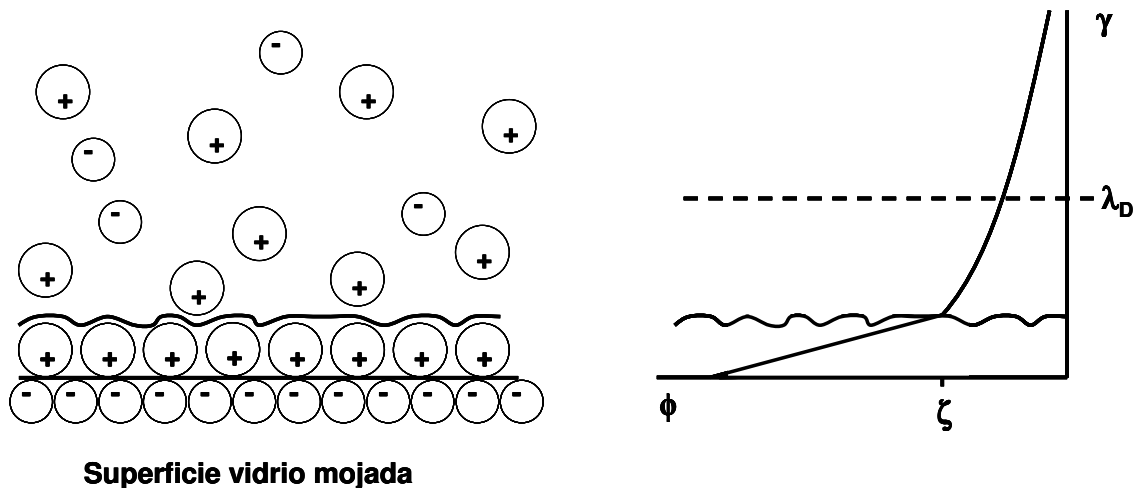


Figura 1.2. Esquema de la estructura de la doble capa eléctrica: el vidrio adquiere una carga negativa en la superficie una vez que entra en contacto con la solución acuosa. Tomado de Chen H-C y Santiago G. J. (2002).

Si un campo eléctrico es aplicado, los iones positivos de la capa difusa pueden moverse a lo largo del campo. Consecuentemente el resto del fluido será arrastrado por la capa difusa, originando el movimiento del fluido. Este fenómeno es conocido como flujo electroosmótico (5).

Un adecuado entendimiento de los efectos electrocinéticos atribuidos a la EDL de la interfase sólido-líquido, permitirá controlar el flujo característico de agua a través de microcanales como en el caso del suelo. Por lo que, la dirección del flujo electroosmótico dependerá en parte de la dirección del campo aplicado y del signo de la superficie cargada, lo que sugiere que las propiedades de la interfase estarán fuertemente influenciadas por la presencia de las cargas iónicas de la solución (6).

En base a las consideraciones presentadas sobre la naturaleza del suelo y su importancia en los fenómenos electrocinéticos, a continuación se presenta una revisión sobre los avances logrados en el campo de la electrorremediación de suelos contaminados.

I.4 Trabajos efectuados para remover electroquímicamente compuestos orgánicos en suelos.

Los avances efectuados en el campo de la electrorremediación de suelos contaminados, son el resultado del esfuerzo individual de investigadores que se han enfocado principalmente al estudio de suelos contaminados con metales.

Este esfuerzo, ha llevado al desarrollo y diseño de dispositivos que se han adaptado a las necesidades de la investigación y a los intereses de cada investigador. Sin embargo, a pesar del sinnúmero de aplicaciones que ofrece la electrocinética, su aplicación para la remoción de contaminantes orgánicos y en especial de hidrocarburos a sido limitada.

Los primeros trabajos para remover hidrocarburos se remontan a 1992, donde se evaluó la efectividad de un tratamiento electrocinético para remover tetracloroetileno e hidrocarburos de un suelo contaminado con gasolina (7). Para tal efecto, se utilizó una columna cilíndrica de vidrio con dimensiones de 55.9cm de longitud y 7.62cm de diámetro interno, dispuesta de forma vertical como se observa en la figura 1.3. Los materiales seleccionados, trataron de eliminar y minimizar la adsorción de los contaminantes por contacto con la superficie del material, empleando tubos y piezas de teflón, los electrodos fueron separados de la masa de suelo mediante filtros de fibra de vidrio (Wathman GF/C) y se aplicó un gradiente de potencial de 0.4 Vcm^{-1} , empleando electrodos de acero negro.

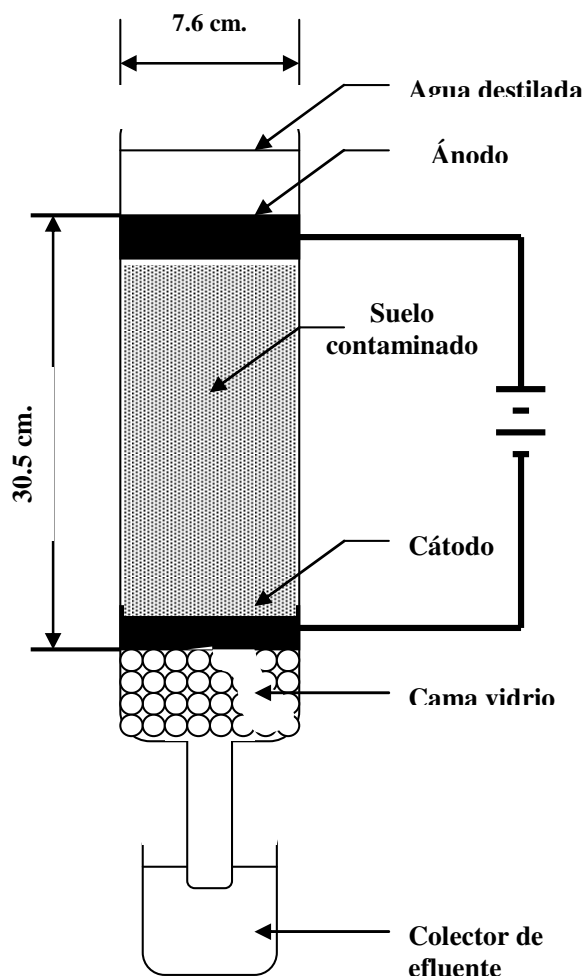


Fig. 1.3 Columna de electrolisis para la remoción de tetracloroetileno empleada por C. J. Bruell y col (7).

En 1993 se aplicó el tratamiento electrocinético para remover acetato y fenol en suelos con alto contenido de arcilla, efectuando experimentos a dos diferentes escalas. Los experimentos a gran escala, emplearon un tubo cilíndrico de acrílico de 10cm de diámetro y 50cm de longitud, aplicando un voltaje constante sobre electrodos de fibra de carbón. Los electrodos fueron separados de la masa de suelo por un papel filtro y un plato perforado de acrílico que, además de separar, confería soporte mecánico durante la compactación del suelo. Los experimentos a pequeña escala emplearon una celda cilíndrica de acrílico de 3-

4cm de longitud y 3cm de diámetro bajo las mismas condiciones de operación. Se emplearon electrodos de acero inoxidable 316 y se dispuso de una ventana para el escape de gases generados por electrólisis (8).

Dentro de los puntos más relevantes, se observó que a pequeña escala los experimentos se completaban en pocos días y se identificaban mecanismos que a gran escala no era posible observar, tal era el caso del mecanismo responsable del cese del flujo electroosmótico relacionado con la composición y la purga en los pozos. En este punto cabe mencionar que los experimentos fueron realizados a corriente constante, demostrando que el pH tiene el rol más importante en la remoción de especies orgánicas.

Para 1999 se incorporó el proceso Fenton al tratamiento electrocinético de suelos contaminados con fenol, demostrando que la electrocinética por si sola, es capaz de remover el contaminante del suelo y que la incorporación del proceso Fenton mediante el empleo de pedazos de hierro en polvo, es benéfico para la degradación química del fenol (9).

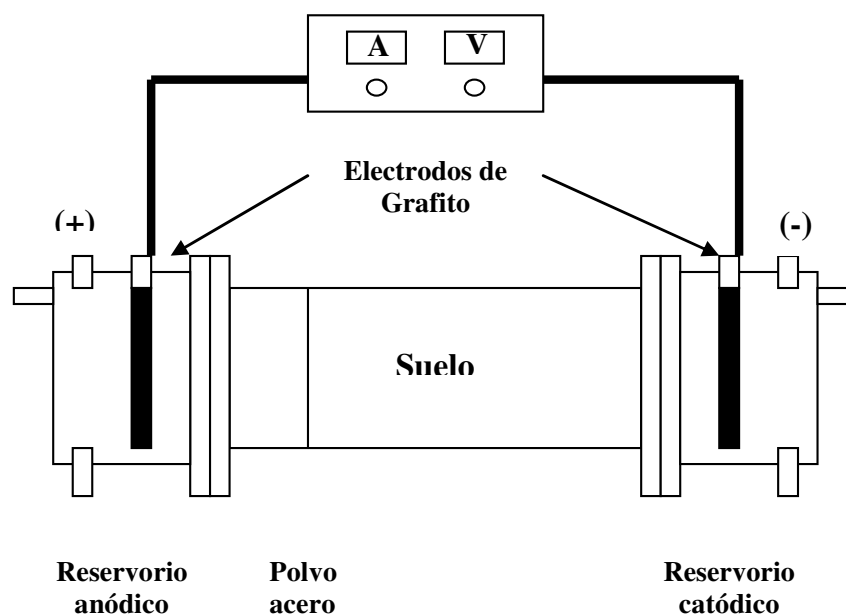


Fig. 1.4 Celda de electrolisis utilizada para la degradación de fenol empleando el proceso Fenton (9).

Tales experimentos se realizaron en una celda cilíndrica de tres componentes como se muestra en la figura 1.4. Fabricados de vidrio pyrex con dimensiones de 20cm de largo por 5.5cm de diámetro para la celda de suelo y de 5cm de longitud por 7.5cm de diámetro, para los reservorios anódico y catódico respectivamente

Al final de la celda se colocaron filtros Whatman (GF/F) y dos piezas de nylon para separar la muestra de suelo de los reservorios de líquido y se emplearon electrodos de grafito.

Para el año 2000 se realizaron estudios en suelos contaminados con fenol y pentaclorofenol. Donde se utilizó una celda de acrílico rectangular con dimensiones de $9 \times 9 \times 5 \text{cm}^3$ utilizando alambre de platino como ánodo y un plato de titanio como cátodo como se muestra en la figura 1.5 (10).

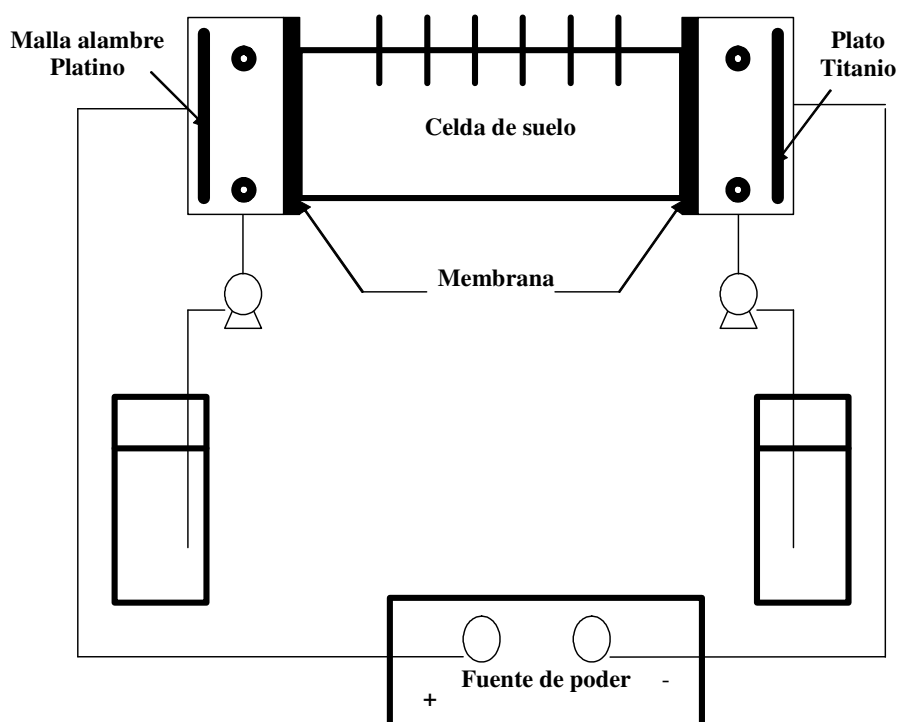


Fig. 1.5. Celda de electrocinética utilizada para la remoción de contaminantes orgánicos diseñada por S-O Kim, S-H Moon y K-W Kim (10)

Se demostró que la remoción eficiente de contaminantes orgánicos es dependiente del flujo electroosmótico que a su vez depende del pH del suelo.

En el mismo año, se evaluó la factibilidad del proceso electrocinético para remover contaminantes hidrofóbicos orgánicos mediante la asistencia de cosolventes. Para tal efecto, se utilizó la celda desarrollada por Reddy y Shirani en 1997 misma que se muestra en la figura 1.6. Dicho dispositivo consta de un tubo cilíndrico de plexiglas de 19.1cm de longitud y 6.2cm de diámetro, que emplea electrodos de grafito. Además se empleó papel filtro y una piedra porosa para evitar el contacto directo de la solución con la muestra de suelo (11).

Se utilizaron válvulas de nylon para controlar el flujo de la solución y se colocaron ventanas para la salida de gases. Los experimentos se efectuaron a

potencial constante de 19V (1V/cm) demostrando que los fenómenos inducidos por el paso de carga en el suelo juegan el papel más importante en la remoción de fenantreno y que los cosolventes solo ayudan a desorber los contaminantes de la matriz del suelo.

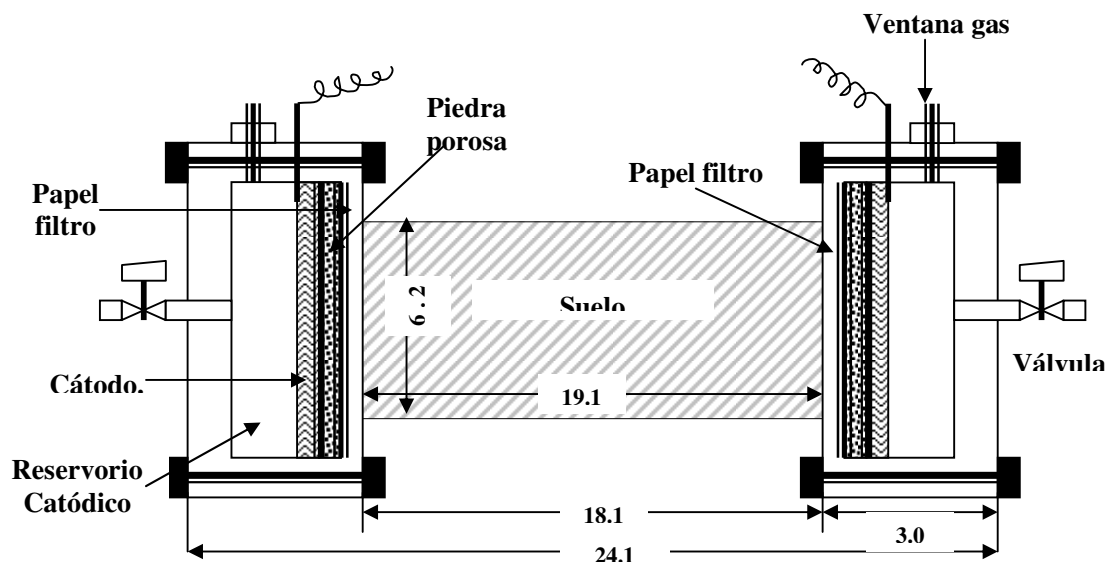


Fig. 1.6 Celda de electrocinética empleada por A. Li., K. A. Cheung y K. R. Reddy para remover contaminantes hidrofobitos orgánicos (11)

Así mismo, se han efectuado experimentos a pequeña y gran escala para electroremediar suelos contaminados con metales e hidrocarburos (PAHs y BTX), empleando dos celdas rectangulares de $6 \times 3 \times 4 \text{ cm}^3$ y $50 \times 50 \times 30 \text{ cm}^3$ respectivamente, esquema que se muestra en la figura 1.7. En dicha celda se utilizó fibra de carbón como ánodo y acero inoxidable como cátodo, los electrodos fueron separados de la masa del suelo mediante el empleo de una membrana semipermeable y se aplicó una corriente constante de 100mA y densidades de corriente de 2.72 A/m^2 (12).

Los experimentos a gran escala modificaron la configuración de electrodos, empleando un arreglo con seis ánodos distribuidos en forma hexagonal y un cátodo central. Los resultados en ambos casos mostraron eficiencias del 90% en

remoción hacia el cátodo con una clara influencia de los fenómenos electrocinéticos.

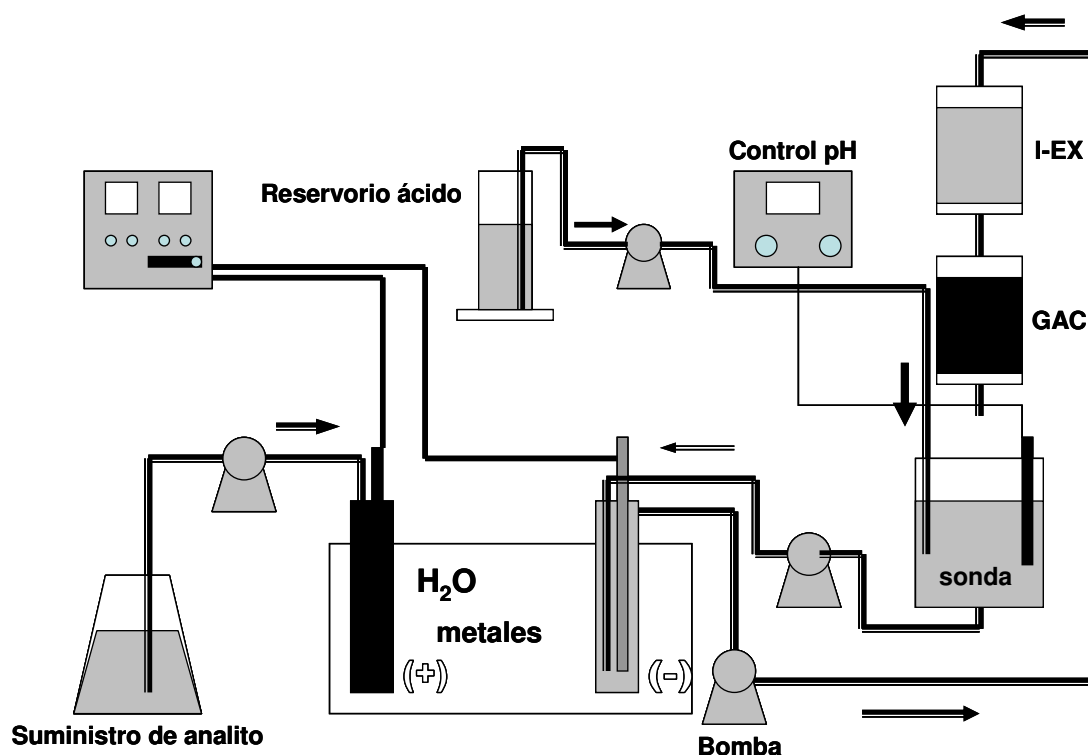


Fig. 1.7 Configuración experimental empleada por G. Maini y Col. para la remoción de metales e hidrocarburos **(12)**.

De igual forma se han removido contaminantes hidrofóbicos orgánicos (HOCs) de suelos saturados con baja permeabilidad. En tal caso, se empleó una columna cilíndrica de vidrio de 10cm de longitud por 2.5cm de diámetro, tratando de minimizar la absorción del fenantreno en las paredes de la celda **(13)**.

Además, la columna fue equipada para medir el potencial eléctrico a través de la muestra de suelo como se muestra en la figura 1.8.

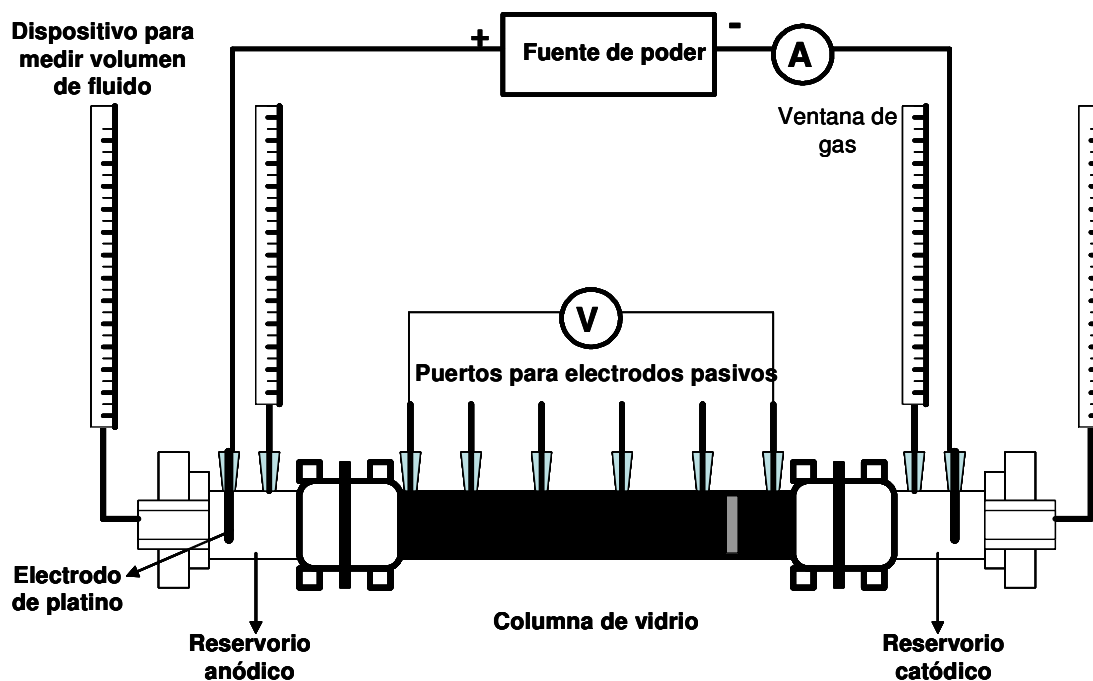


Fig. 1.8 Celda de electrocinética diseñada por S. O. Ko y Col para la remoción de fenantreno (13)

Por otra parte, la gran versatilidad que ofrece esta técnica, ha servido para acoplar otras tecnologías. En este sentido, se ha incorporado la biodegradación para remover y degradar ácido 2,4 diclorofenoxiacético, empleando una celda cuadrada de seis compartimentos de $6 \times 3 \times 4 \text{ cm}^3$ como se muestra en la figura 1.9. En dicho caso se aplicó una densidad de corriente de 3.72 A/m^2 durante 4 días, observando que bajo la acción del campo eléctrico la actividad metabólica de las bacterias se activa (14).

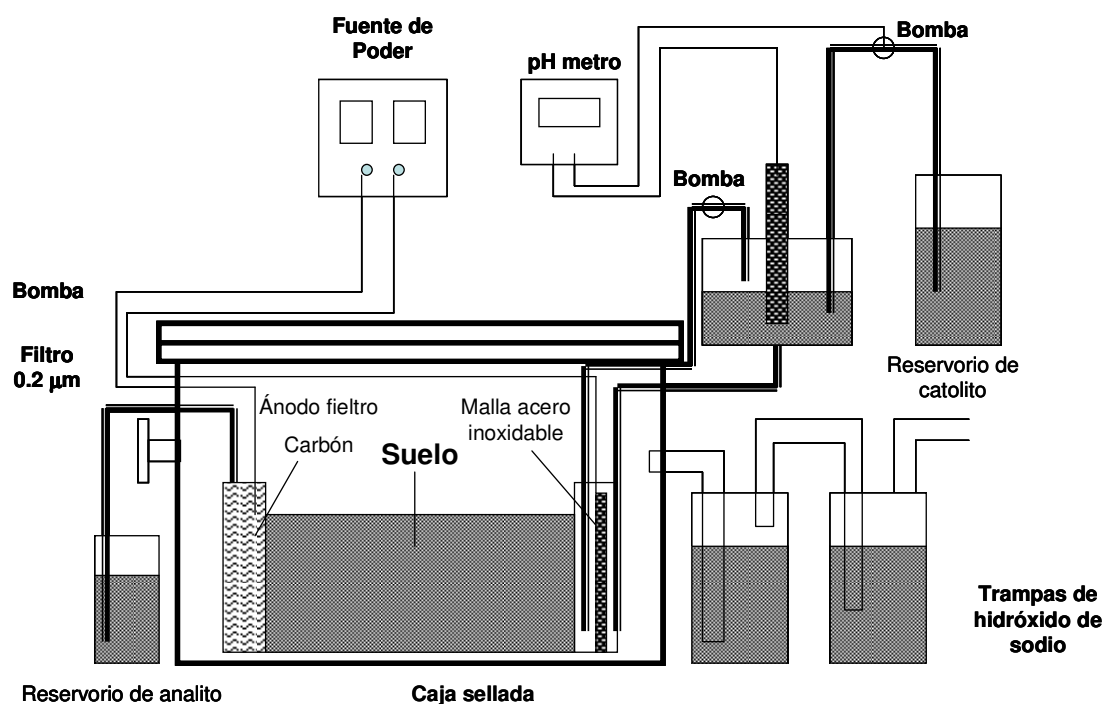


Fig. 1.9 Celda de electrocinética diseñada por S.A.Jackman y Col empleada para la remoción y biodegradación de ácido 2,4 diclorofenoxiacético (14)

También, se ha empleado la electrocinética para proveer bacterias (*Pseudomonas*) con la finalidad de degradar diesel en suelo (15), en tal caso se empleó una celda rectangular de plexiglás de 20x8x6cm³ dividida en tres compartimentos cámara anódica y catódica de 2.5cm de longitud y una cámara de suelo de 15cm de longitud como se muestra en la figura 1.10.

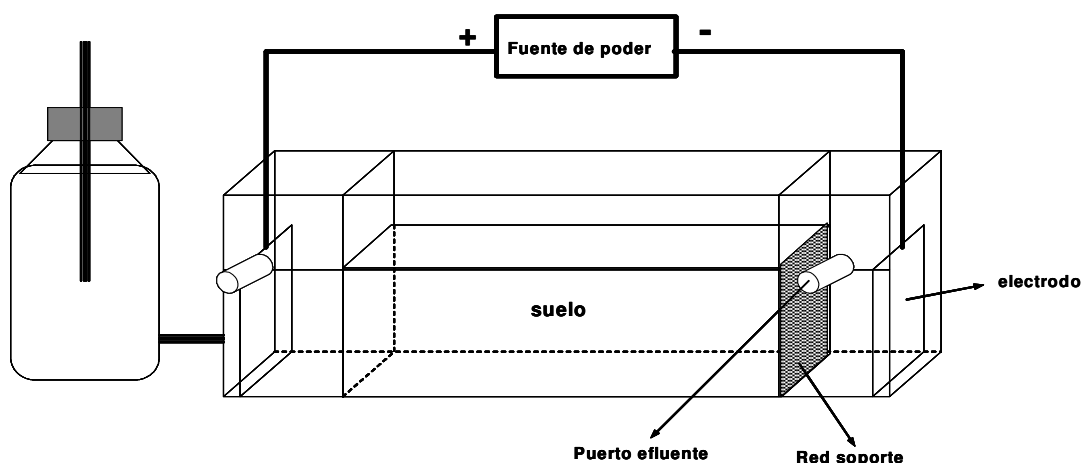


Fig. 1.10 Celda de electrólisis diseñada por L. H. Sang y K. Lee (15)

Uno de los dispositivos que está siendo ampliamente utilizado para el estudio de suelos contaminados con hidrocarburos, es el diseñado por Reddy y Shirani mostrado en la figura 1.6. Este dispositivo ha servido para evaluar la remoción de contaminantes orgánicos como el fenantreno, y para estudiar la influencia de otras variables como el tipo de suelo. Además se ha auxiliado de cosolventes y surfactantes para eficientar el proceso de remoción de dicho contaminante y ha incurrido en la aplicación de periodos discontinuos de potencial eléctrico (11,16, 17).

Sin embargo, aunque existen dispositivos para evaluar la electrorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos, no todos presentan las características y los aditamentos necesarios, ni existen aparatos estandarizados que ayuden a evaluar y eficientar el proceso de extracción electrocinética (18).

Lo anterior, ha originado un incompleto entendimiento y desarrollo de los parámetros óptimos asociados con los fenómenos electrocinéticos y específicamente con la aplicación de un campo eléctrico en un suelo contaminado, razón por la cual no se ha desarrollado, ni eficientado en su totalidad esta tecnología.

Dentro de las principales razones que han limitado el desarrollo de esta tecnología destacan: la no disponibilidad de materiales de electrodo resistentes a la corrosión y sobretodo, el pobre entendimiento de los fenómenos electrocinéticos asociados con el transporte de contaminantes en el suelo. Siendo estos dos elementos, factores clave para un apropiado diseño y que tienen un considerable efecto en el movimiento de iones y por lo tanto en la eficiencia de remoción de contaminantes en el suelo (19).

Los aspectos antes mencionados, sugieren la inexistencia de criterios y parámetros confiables que permitan diseñar dispositivos y protocolos de limpieza adecuados para evaluar la electrorremediación de sitios contaminados con hidrocarburos (19). Tomando en consideración esto, a continuación se presentan los criterios y parámetros relacionados con el diseño del dispositivo desarrollado para este estudio.

Históricamente el desarrollo de celdas y la aplicación de la electrocinética en suelos, se ha enfocado sobre todo a la remediación de suelos contaminados con metales. Sin embargo, las investigaciones con esta tecnología han demostrado que el proceso de remediación electrocinética tiene un gran potencial para remover compuestos orgánicos.

La habilidad para remover compuestos orgánicos del suelo, por efecto del campo eléctrico, ha sido demostrada en diferentes laboratorios. Se han efectuado estudios relacionados con el mejoramiento al proceso electrocinético para remediar suelos contaminado con fenol (C_6H_5OH) y pentaclorofenol (Cl_5C_6OH), obteniendo remociones del 85% en cuatro días, con una fuerte influencia del flujo electrosmótico, siendo el pH del suelo, el parámetro más importante para remover estos contaminantes orgánicos (9,10). De igual forma, se han efectuado estudios en suelos contaminados que contienen mezclas complejas de metales e hidrocarburos como (PAHs) Hidrocarburos aromáticos

policíclicos y (BTEX) Benceno, Tolueno, Etilbenceno, Xileno, obteniendo remociones por electro-ósmosis hacia el cátodo del 94% después de 23 días **(11)**.

Por otra parte, la electrorremediación, fue utilizada para remover contaminantes orgánicos no iónicos, como el fenantreno, mediante la asistencia de co-solventes como la (n-Butilamina, tetrahidrofurano y acetona); mostrando que la presencia de la n-butilamina, aumenta significativamente la desorción y el transporte electrocinético, logrando remover el 43% después de 127 días **(16,17)**. Estudios de laboratorio mencionan que la remoción de fases libres no polares orgánicas es posible, si existen como pequeñas burbujas que puedan ser transportadas por electroósmosis. Por lo que es razonable asumir que para contaminantes orgánicos no iónicos, el proceso más importante de desorción y transporte durante la remediación electrocinética de suelos es el flujo electroosmótico **(11,20)**.

Sin embargo, debido a la complejidad de los fenómenos de transporte y de los procesos fisicoquímicos asociados con la electrorremediación, no se conocen ni los mecanismos, ni las propiedades del suelo y del medio fluido, que determinan cómo se lleva a cabo la remediación electrocinética del suelo contaminado con hidrocarburos.

Las celdas electrocinéticas desarrolladas para la remediación de suelos contaminados con metales, han sido retomadas y encaminadas, con el objetivo de implementar un proceso análogo para remediar suelos contaminados con hidrocarburos. Las celdas incluyen diferentes geometrías, tamaños, materiales y variables de monitoreo.

Los materiales utilizados como electrodos incluyen: grafito, acero inoxidable y platino, este último, permite que el proceso de electrolisis de agua sea más eficiente.

Al igual que para el caso de los metales, se ha trabajado imponiendo una corriente o un potencial constante; se han informado densidades de corriente en el orden de 0.025-10 A/m² (20, 21, 22). Sin embargo, para el caso de experimentos efectuados a corriente constante, se ha demostrado que existe un incremento de la resistencia del suelo; lo que podría deberse, a la remoción de especies conductores y/o a una disminución del grado de saturación, lo que ocasiona que el consumo de energía se incremente y que los experimentos tengan que ser concluidos prematuramente, debido a que la demanda de energía, excede la capacidad de la fuente de poder empleada. Otro factor observado es el calor excesivo generado, que puede causar efectos adversos como son la desecación o rompimiento del suelo, originando una difícil interpretación de los resultados obtenidos.

Con el propósito de hacer una efectiva remoción del contaminante, es indispensable el entendimiento de los procesos asociados con la remoción del contaminante por efecto de un campo eléctrico, es decir, las principales variables involucradas en el proceso de electrorremediación y los factores que afectan directamente el transporte de contaminantes orgánicos en un medio poroso.

1.5 Bibliografía

(1) <http://www.bfath.de/inst4/43/pdf/6electro.pdf>

- (2) Erickson D., Sze A., Ren L y Li D. "Zeta potencial measurement used in the smoluchowski equation and slope of current-time relation ship in electroosmotic flow" Journal Colloids and interface Science, (2003)261, 402-410.
- (3) Medina R. J. A., Vallejo A. S. A y Rocha J. M "Bases políticas para la prevención de la contaminación del suelo y su remediación" (2001) SEMARNAT.
- (4) Teutli L. M "Modelación matemática de la remediación electroquímica de suelos ." Tesis Doctoral (2003) UAM-I
- (5) Hau W. W. Trau W. D. Sucher J. N. Wong M. y Zohar Y. "Surface- Chemistry technology for microfluidics" Journal Micromechanic Microengineri. 2003, 13, 272-278.
- (6) Marinava K. G. Alargova R. G. Denkov N. D. Velev O. D. Petsev D. N. Ivanov I. B y Borwankar R. P "Charging of oil-water interfaces due to spontaneous adsorption of hydroxyl ions"Langmuir.1996, 12,2045-2051.
- (7) Bruell, C. J., Segall, B. A., y Walsh, M. T. "Electroosmotic removal of gasoline hydrocarbons and TCE from clay" Journal of Environmental Engineering. 1991, 118 (1) 68-83.
- (8) Saphiro, A. P., y Probstein, R. F. "Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis" Environmental Science and Technology. 1993, 27 (2) 283-291.
- (9) Yang, G. C., y Long, Y. W. "Removal and degradation of phenol in a saturated flow by in-situ electrokinetic remediation and fenton-like process" Journal of hazardous materials. 1999, 69 (3) 259-271.

- (10) Kim, S-O., Moon, S-H., y Kim, K-W., "Enhanced electrokinetic soil remediation for removal organic contaminants" *Environmental Technology*. 2000, 21, 417-426.
- (11) Li, A., Cheung, K. T., y Reddy, K. R., "Cosolvent - enhanced electrokinetic remediation of soils contaminated with phenanthrene" *Journal of Environmental Engineering*. 2000, 126 (6) 527-533.
- (12).Maini, G., Sharman, A. K., Knowles, C. J., Sunderland, G. y Jackman, S. A. "Electrokinetic remediation of metals and organics from historically contaminated soil" *Journal of chemical Technology and biotechnology*. 2000, 75, 657-664.
- (13) Ko, S. O., Schlauman, M. A., y Carraway, E. R. "Cyclodextrin enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from a model clay soil. *Environmental Science and Technology*" 2000. 34 (8) 1535-1541.
- (14) Jackman, S. A., Maini, G., Sharman, A. K., Sunderland, G. y Knowles, C. J. "Electrokinetic movement and biodegradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid in silt soil" *Biotechnology and Bioengineering*. 2000, 71 (1) 40-48.
- (15) Sang, L. H., y Lee, K. "Bioremediation of diesel-contaminated soil by bacterial cells transported by electrokinetics" *Journal microbiology and biotechnology*. 2001, 11 (6) 1038-1045.
- (16) Reddy, K. R., y Saichek, R. E. "Effect of soil type on electrokinetic removal of phenanthrene using surfactants and cosolvents" *Journal Environmental Engineering*. 2003, 129 (4) 336-346.
- (17) Reddy, K. R., y Saichek, R. E. "Enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from clay soil by periodic electric potential application" *Journal Environmental Science & Health*. 2004, A39 (5) 1189-1212.

- (18) Yeung, A.T., Scott, T. B., Gopinath, S., Menon, R. M., y Hsu, C. "Desing, Fabrication, and Assembly of an Apparatus for Electrokinetic Remediation Studies" *Geotechnical Testing Journal*. 1997a, 20 (2) 199-210.
- (19) Oyanader, R. M. "Physicochemical and hydrodynamics aspects of electrokinetics in soil remediation" Doctor of Philosophy, 2004. Florida State University.
- (20) Page, M. M., y Page, C. L. "Electroremediation of contaminated soils" *Journal of Environmental Engineering*. 2002, 128 (3) 208-218.
- (21) Probstein, R. F. y Hicks, R. E. "Removal of contaminants from soils by electric fields ".(1993), *Science* 260, 498-503.
- (22) Alshawabkeh, A. N., Yeung, A. T., y Bricka, M. R. "Practical aspects of *In-Situ* electrokinetic extraction" *Journal Environmental Engineering*. (1999), 27- 35.

JUSTIFICACIÓN.

La importancia que representa el estudio e impacto de la contaminación de suelos con hidrocarburos de petróleo, es en gran medida, debido al gran porcentaje de Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) presentes, mismos que representan un problema potencial debido a su persistencia y peligrosidad al permanecer en suelos, sedimentos y lodos contaminados.

La identificación de un suelo contaminado con hidrocarburos, constituye la antesala de un proceso complejo de investigación, cuyo principal y último objetivo es la restauración de las propiedades del suelo. Los riesgos que una alteración grave de la calidad del suelo pueden suponer para la salud, los ecosistemas y la productividad, alcanza en ocasiones una magnitud tal, que constituye razón suficiente para restringir el uso actual y futuro del suelo.

El panorama que representa la aplicación de la electrocinética en la remediación de sitios contaminados con compuestos orgánicos, genera grandes expectativas para el desarrollo de dispositivos y la generación de metodologías, que nos permitan evaluar y caracterizar de una manera rápida y efectiva, los procesos involucrados con dicho fenómeno.

Sin embargo, aunque se ha demostrado la importancia y factibilidad de esta tecnología, se carece de un total entendimiento de los fenómenos físicos, químicos, electroquímicos y de transporte involucrados. Por lo tanto, los parámetros de operación no se han optimizado, ni utilizado completamente. Además, existe la necesidad de evaluar experimentalmente la validez de muchas formulaciones teóricas desarrolladas para este proceso **(13, 14)**.

Con estos antecedentes, el presente trabajo pretende desarrollar un dispositivo tipo celda de electrólisis que permita evaluar y caracterizar la

electrorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos, basándose en los fenómenos eléctricos, fisicoquímicos y mecánicos que participan en dicho proceso. De esta manera, se pretende iniciar el desarrollo de una nueva tecnología que sea capaz de ayudar a la remediación de sitios afectados por la contaminación con sustancias derivadas del petróleo.

HIPÓTESIS.

Tomando en cuenta el principio de funcionamiento de un tratamiento de electrorremediación, se propone la siguiente hipótesis:

Un gradiente de potencial eléctrico en el suelo impulsará un flujo electroosmótico de agua que a su paso por el medio poroso ayudará a desplazar a los hidrocarburos ahí contenidos. La efectividad del tratamiento dependerá entonces de los parámetros de transporte de carga y masa que tengan el suelo, los contaminantes y el medio acuoso.

El comportamiento de los contaminantes en el suelo bajo la influencia de un campo eléctrico, dependerá de la complejidad de la muestra contaminante, de las propiedades físicas, químicas y electroquímicas del suelo, del contaminante y del medio acuoso.

OBJETIVOS.

Diseñar, construir y utilizar un dispositivo tipo celda electroquímica para evaluar y caracterizar la electrorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos.

Establecer una estrategia experimental adecuada, para simplificar el estudio de los fenómenos electrocinéticos en la remediación electroquímica de suelos contaminados con hidrocarburos.

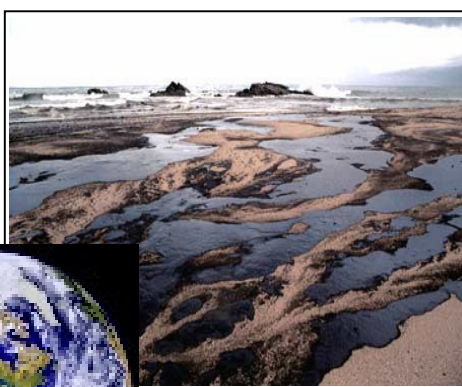
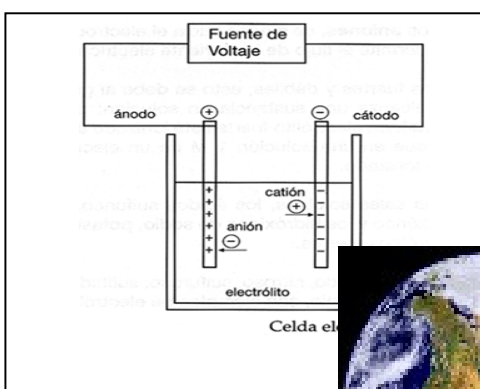
Formular experimentos que ayuden a entender los fenómenos asociados a la influencia del campo eléctrico sobre cada uno de los factores involucrados en la electrorremediación.

Medir los diferentes parámetros de control como son: pH, Temperatura, Potencial de celda, flujo electroosmótico; durante el tratamiento electroquímico, con la finalidad de establecer correlaciones con la eficiencia de remoción de los contaminantes.

Evaluar e implementar el desarrollo de una nueva metodología que permita determinar de una manera rápida y confiable la presencia de contaminantes en muestras de suelo contaminado con hidrocarburos.

Capítulo II

Diseño y Construcción del Dispositivo Experimental



CONTENIDO

2.1 Criterios de diseño.

2.2 Criterios de funcionalidad

2.3 Diseño de la celda.

2.4 Control y monitoreo de experimentos.

2.5 Geometría

2.6 Integración de la celda.

2.7 Bibliografía

En este capítulo se examinan brevemente las propiedades de diversos materiales utilizados para la construcción de una celda de electrocinética basada en el principio de electrólisis, así como los criterios y consideraciones tomadas para el diseño y construcción de la misma. El objetivo es el de utilizar las mejores propiedades físicas y químicas de un material, para la construcción de los componentes de la celda de estudio. Finalmente, se analizan las repercusiones y/o beneficios del dispositivo sobre el estudio de los fenómenos involucrados en la electrorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos presentando la celda como una unidad integral de estudio.

En la actualidad el desarrollo de celdas de extracción electrocinética, representa una aplicación más de las celdas de electrólisis que en años recientes han despertado un particular interés, debido a su aplicación para remover contaminantes orgánicos e inorgánicos del suelo. Esta tecnología ha probado ser factible en aplicaciones a nivel laboratorio y pruebas a nivel piloto; sin embargo, no existen celdas estandarizadas que permitan investigar los efectos de una gran variedad de parámetros que contribuyen a eficientar y mejorar el proceso de extracción electrocinética en suelos **(1)**.

El término “celda electrocinética” es utilizado para definir un dispositivo que consiste de dos electrodos (conductores electrónicos) cada uno en contacto con una solución electrolítica (conductor iónico). Los electrodos están separados por una interfase permeable. Donde cabe mencionar que para producir una reacción en las soluciones electrolíticas hay que forzar la circulación de una corriente eléctrica externa (proceso no espontáneo). Como consecuencia se genera una diferencia de potencial eléctrico que induce los fenómenos electrocinéticos **(2)**.

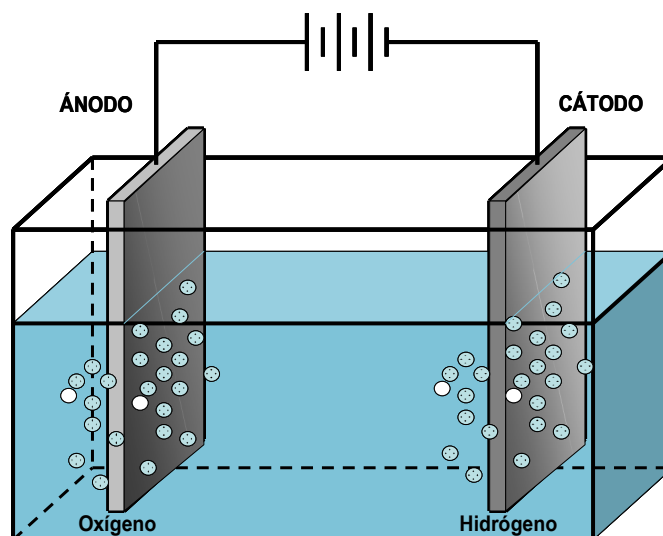


Figura 2.1 Esquema general de una celda de electrocinética.

Las celdas de electrocinética se han utilizado en diferentes ámbitos a nivel laboratorio e industrial, la gran variedad de aplicaciones y diseños, ha contribuido al empleo de geometrías inusuales, tamaños, materiales, así como la consideración de factores físicos, químicos, hidráulicos, mecánicos entre otros.

En este sentido, el presente estudio contempla el desarrollo de un novedoso dispositivo tipo celda de electrólisis, que permitirá caracterizar, identificar y separar las contribuciones de los fenómenos observados durante el tratamiento electrocinético de suelos contaminados con hidrocarburos, ofreciendo una plataforma ideal y estandarizada para las investigaciones relacionadas en este campo.

Dentro de las principales razones que han limitado el desarrollo de esta tecnología destacan: la no disponibilidad de materiales de electrodo resistentes a la corrosión y sobretodo, el pobre entendimiento de los fenómenos electrocinéticos asociados con el transporte de contaminantes en el suelo.

Siendo estos dos elementos, factores clave para un apropiado diseño y que tienen un considerable efecto en el movimiento de iones y por lo tanto en la eficiencia de remoción de contaminantes en el suelo (3).

De acuerdo a la revisión presentada en el capítulo 1, no existen criterios y parámetros establecidos que permitan diseñar dispositivos y protocolos de limpieza adecuados para evaluar la electrorremediación de sitios contaminados con hidrocarburos (3). Tomando en consideración esto, a continuación se presentan los criterios y parámetros relacionados con el diseño del dispositivo desarrollado para este estudio.

2.1 Criterios de diseño

Los criterios de diseño involucran todas aquellas características y consideraciones que han de seguirse en todo momento para que el dispositivo cumpla con el fin para el cual fue diseñado. En este sentido, los criterios de diseño fueron tomados en base a la revisión de los dispositivos utilizados en electrorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos, tomando las principales características y proponiendo otras. Siendo el objetivo principal el facilitar y adaptar el proceso de rutina al fenómeno de estudio, así como el de obtener y controlar, la mayor cantidad de variables presentes durante el tratamiento electroquímico de suelos.

De esta forma la celda de electrólisis fue diseñada para cumplir con los criterios que se presentan a continuación.

2.2 Criterios de funcionalidad.

a).- La simplicidad, que determina que un diseño debe ser simple y cumplir con los requerimientos mínimos necesarios que demanda el proceso en estudio. Entre los cuales se puede mencionar el volumen (aproximado de 3cm^3) y la longitud suficiente para el seguimiento de las variables del proceso.

- b).- Diseño de celda que facilite el proceso de operación de rutina, incluyendo ensamble y manejo del dispositivo, inserción de muestras, extracción de productos (sólidos, líquidos y gases), mantenimiento del dispositivo, inspección, limpieza y reemplazo de electrodos.

- c).- El diseño en su conjunto debe contemplar elementos que permitan controlar el mayor número de variables del sistema en estudio mediante su monitoreo.

- d).- Control visual de los cambios que puedan presentarse durante el proceso de electroremediación.

- e).- Diseño de celda que permita mantener completamente saturada la muestra con electrolito, de tal manera que se evite una tercera interfase suelo-aire.

- f).- Versatilidad, factor que permite la adaptación del dispositivo a los cambios e innovaciones requeridas por el investigador.

2.2.1 Criterio para la selección de materiales de la celda.

Existen diversos factores que han de considerarse para la selección de los materiales de construcción de la celda, dentro de los más importantes destacan:

- a).- Durabilidad.

- b).- Resistencia mecánica.

- c).- Resistencia química.

- d).- Resistencia térmica.

e).- no interferencia y/o reacción química con los componentes en estudio y los fenómenos relacionados con el proceso electrocinético.

2.2.2 Criterio para la selección de materiales de electrodo.

Uno de los criterios más importantes y que tienen gran trascendencia en el estudio de los fenómenos electrocinéticos es sin lugar a dudas, la selección de los materiales de electrodo. Dentro de los factores que han de tomarse en consideración destacan:

a).- Propiedades de conducción eléctrica del material (Electrocatalizador de las reacciones de electrólisis).

b).- Disponibilidad del material

c).- Facilidad de fabricación de la forma requerida para el proceso.

d).- Resistencia mecánica.

b).- Resistencia química (corrosión).

c).- Resistencia térmica.

2.2.3 Criterios para seleccionar la geometría de la celda.

Uno de los criterios a considerar en este estudio es el relacionado con la geometría empleada para el diseño de la celda, en este sentido la geometría debe de cumplir con los siguientes criterios:

a).- Geometría de celda que se ajuste a la geometría de los capilares formados en los poros del suelo.

b).-Geometría que permita mantener completamente saturada la muestra evitando la generación de una tercera interfase suelo-aire.

c) Geometría que estimule aspectos hidrodinámicos y eviten efectos de borde así como la acumulación de contaminantes.

2.3 Diseño de la celda.

En tanto se logre contar con un dispositivo estandarizado en sus parámetros será posible evaluar los avances relacionados con la electrorremediación y sobre todo se podrá desarrollar y mejorar los dispositivos existentes. De esta manera, será más provechoso el avance realizado por otros investigadores tomando las mejor características y proponiendo otras.

Las investigaciones hasta ahora realizadas, indican que los aparatos utilizados en electrorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos, varían en forma, tamaño, materiales, variables de monitoreo, materiales de electrodo, accesorios y adaptaciones efectuadas en la celda. Para el caso presentado en esta tesis se consideraron los siguientes parámetros.

2.3.1. Materiales para construcción de la celda.

En general, los materiales empleados para la construcción de celdas de electrorremediación han preferido el vidrio (4, 5, 6), el acrílico (7, 8, 9) el plexiglás (10, 11, 12) y policarbonato.

2.3.2 Materiales de electrodo.

Dentro de los materiales más adecuados y comúnmente utilizados por los investigadores se han propuesto el grafito, acero inoxidable, platino, oro y plata (5, 13); mientras que en aplicaciones de campo o estudios a nivel planta piloto, es más apropiado el uso de materiales más baratos, pero confiables como el

acero inoxidable, el titanio y el titanio con recubrimientos electrocatalíticos de mezcla de óxidos.

La importancia en la elección de los materiales de electrodo, radica principalmente en que afecta directamente la velocidad de la reacción de electrodo, pero la limitación en la práctica es por consideraciones de costos, su facilidad de manufactura y tamaño **(14,15)**.

2.4 Control y monitoreo de experimentos.

Los experimentos efectuados en este campo han evaluado diferentes parámetros, entre los más importantes se encuentran.

1.- Densidad de corriente aplicada. Una densidad de corriente dentro del intervalo de $0.025 - 10 \text{ Am}^{-2}$ ha demostrado ser el más eficiente para este proceso **(14, 16, 17)**. Además, se ha observado que para evitar efectos adversos debido al incremento en la temperatura se sugiere pasar como máximo 50 Am^{-2} **(15)**.

2.-Potencial aplicado. Se han informado intervalos que van de 40-200 V **(14, 16)**.

3.- Campo eléctrico aplicado. Una adecuada selección del campo eléctrico aplicado, dependerá en general, de las propiedades electroquímicas del suelo a tratar y en particular, de la conductividad eléctrica. Se han informado campos eléctricos en un intervalo de 20-200 Vm^{-1} **(16)**. Sin embargo, un campo eléctrico en el orden de 50 Vm^{-1} puede ser utilizado como una estimación inicial para el proceso **(17)**.

4.- Flujo electroosmótico. Considerado uno de los parámetros más importantes y la principal fuerza involucrada en el transporte de contaminantes no iónicos **(8, 10, 15)**. Se han reportado velocidades electroosmóticas del orden de $10^{-7} - 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ **(16)**.

5.- Composición química del efluente.

6.- Cambios en la composición química y propiedades fisicoquímicas del suelo. Se ha informado que la presencia de componentes naturales como bicarbonatos e hidróxidos o la capacidad de intercambio catiónico del suelo, puede disminuir el transporte de los protones afectando el transporte de contaminantes en el suelo. Por su parte, la presencia de sustancias que conforman sistemas redox como Fe(II)/Fe(III), sulfuro/sulfato o materia orgánica, pueden dar lugar a variaciones en el potencial de oxido reducción del suelo afectando los procesos que tiene lugar durante la electroremediación **(18)**

7.- Temperatura. El suelo puede estar sujeto a fluctuaciones de temperatura durante el proceso de electroremediación, Esto corresponde a una parcial conversión de la energía eléctrica en calor, que finalmente resulta en la pérdida de energía para el transporte de iones. Se han reportado aumentos de temperatura del orden de (10 – 20) °C a nivel laboratorio y de (40 - 50) °C en pruebas a nivel piloto y en campo **(19)**.

8.- pH. Cuando un campo eléctrico es aplicado a un suelo mojado, el gradiente de pH generado y las variaciones espaciales debido a la descomposición del agua por electrólisis, afectan directamente propiedades superficiales del suelo como: la capacidad de intercambio catiónico, la capacidad de adsorción de iones (cationes y aniones), así como la magnitud y signo del potencial zeta. Por otra parte, Sahapiro y Probststein informaron que empleando una solución de purga alcalina que limite la generación de protones en el ánodo, se promueve el flujo electroosmótico hacia el cátodo **(20)**

9.- Tiempo. Los experimentos reportan tratamientos electroquímicos con una gran variedad de tiempos, mismos que van desde unas pocas horas hasta varios meses **(14)**.

10.- Distancia entre electrodos. Se informan experimentos con espacio entre electrodos que van desde unos pocos centímetros hasta 10 m. Cabe mencionar que la distancia entre electrodos es, función del tiempo de proceso. Es decir el gradiente de potencial eléctrico será mayor conforme la distancia entre electrodos aumente.

2.5 Geometría

Uno de los parámetros a considerar y al cual poca, sino es que nula importancia se le ha dado es la geometría de la celda.

Como se sabe durante el tratamiento electrocinético se generan gradientes de presión y concentración debido a la continua introducción de fluido tanto para controlar el pH como para desorber especies contaminantes. Así mismo, se desarrollan cambios de temperatura; y como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico se generan fenómenos como la electromigración y la electroósmosis. La presencia de estas fuerzas promueve la generación de diferentes regímenes de flujo que a su vez afectan la hidrodinámica del sistema electrocinético (3). Es por esto que es importante contemplar la función que tiene la porosidad del suelo y a su vez las implicaciones que genera en el diseño de la celda.

En este sentido, la selección de la geometría es sin lugar a dudas un parámetro que impactará fuertemente el desempeño de la misma (3). A este respecto, la mayoría de los trabajos han empleado celdas con geometrías cilíndricas (4, 5, 6, 7, 10, 21, 22) y paralelepípedos (cajas) (8, 11, 12, 23) sin hacer mención de los criterios empleados para la selección de dicha geometría, ni la influencia de esta sobre el proceso electrocinético y la remoción del contaminante.

2.6 Integración de la celda.

Dentro de las características que hacen de esta herramienta un diseño novedoso, se encuentran la simplicidad y facilidad de ensamble, una sencilla manipulación del dispositivo, estricto control sobre las variables del sistema, control visual sobre los cambios que se presentan durante el tratamiento y la resistencia de los materiales empleados a las condiciones de operación. En la figura 2.2 se muestra la integración de cada una de las partes diseñadas como una unidad de proceso, dando lugar a la celda denominada OSMIC I. dispositivo que permitirá evaluar la electroremediación de suelos contaminados con hidrocarburos.

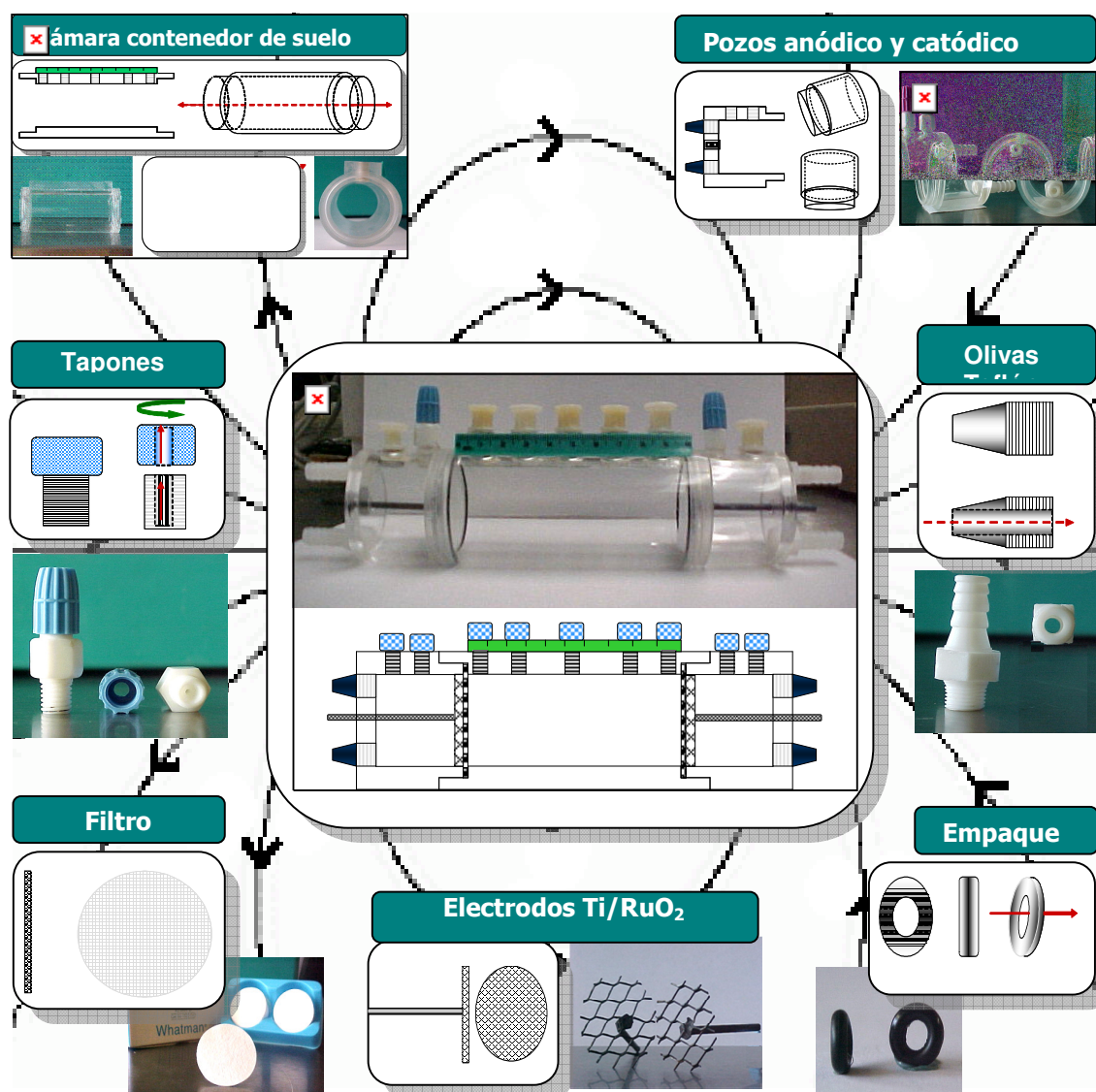


Figura 2.2. Representación esquemática y fotografía correspondiente a la integración de los elementos que constituyen la celda tipo electrolisis (Diseño B.Murillo y Col).

Como se ha mencionado, una de las características que hacen de este diseño de celda un dispositivo novedoso, es la facilidad del ensamble y manejo del dispositivo, características que facilitan el proceso de operación de rutina, mismo que se muestra en la figura 2.3.

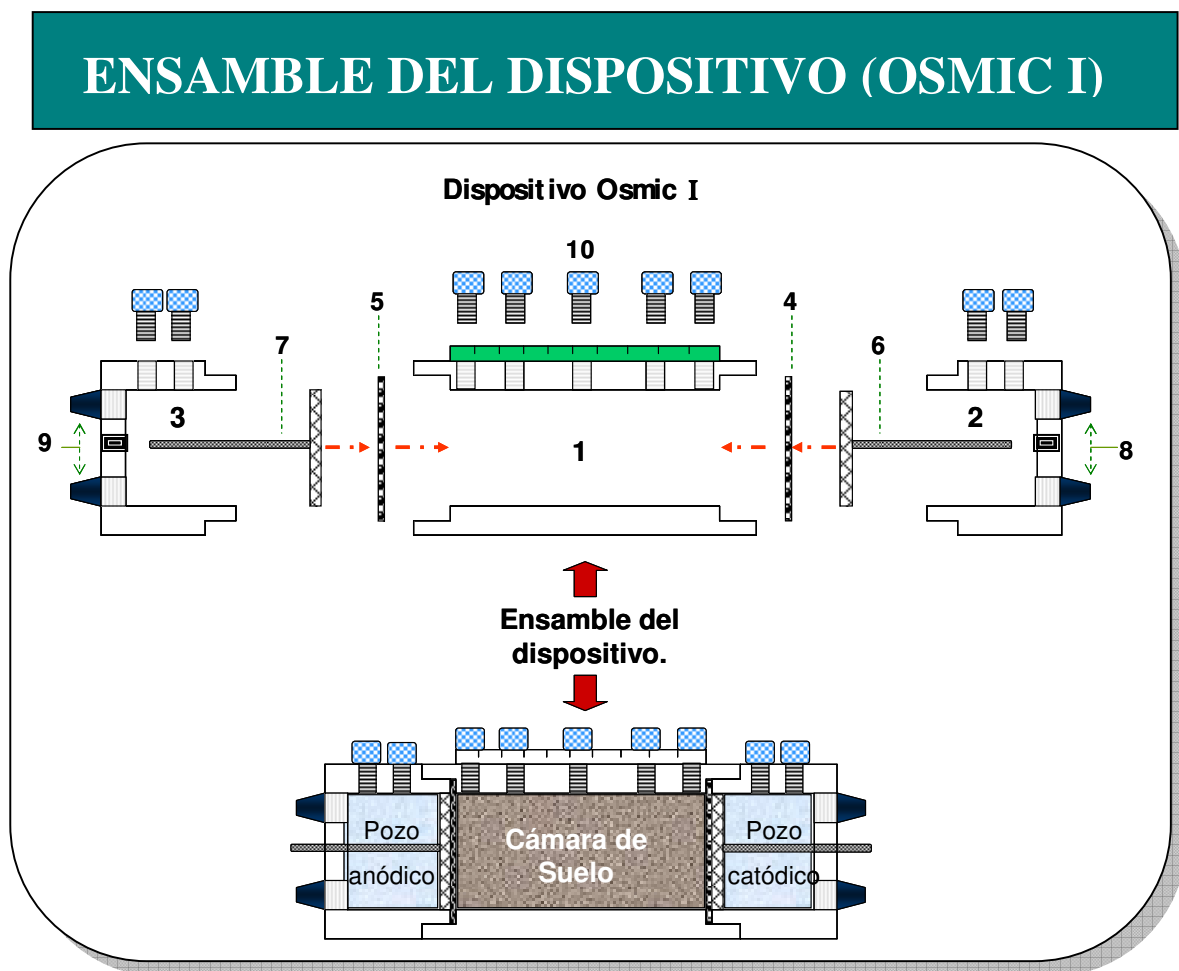


Figura 2.3. Diagrama general del dispositivo y ensamble de la celda OSMIC I utilizada para la electroremediación de suelos contaminados con hidrocarburo Donde 1) corresponde a cámara contenedor de suelo 2 y 3) Pozos anódico y

catódico 4 y 5) Elemento filtrante, 6 y 7) Electrodo, 8 y 9) olivas de teflón y finalmente 10) Puertos de muestreo (Diseño B. Murillo y Col).

Como se puede observar el ensamble del dispositivo se efectúa en tres etapas, donde el agente filtrante, los electrodos y los pozos, son dispuestos en dirección de la cámara contenedor de suelo, posteriormente son ensamblados mediante un dispositivo tipo rosca, que facilita y hace más amigable la manipulación del dispositivo.

De igual forma, en las figuras 2.4 y 2.5 se presentan dos esquemas detallados de las dimensiones de la celda y de las características de empaque de la misma.

Osmic I

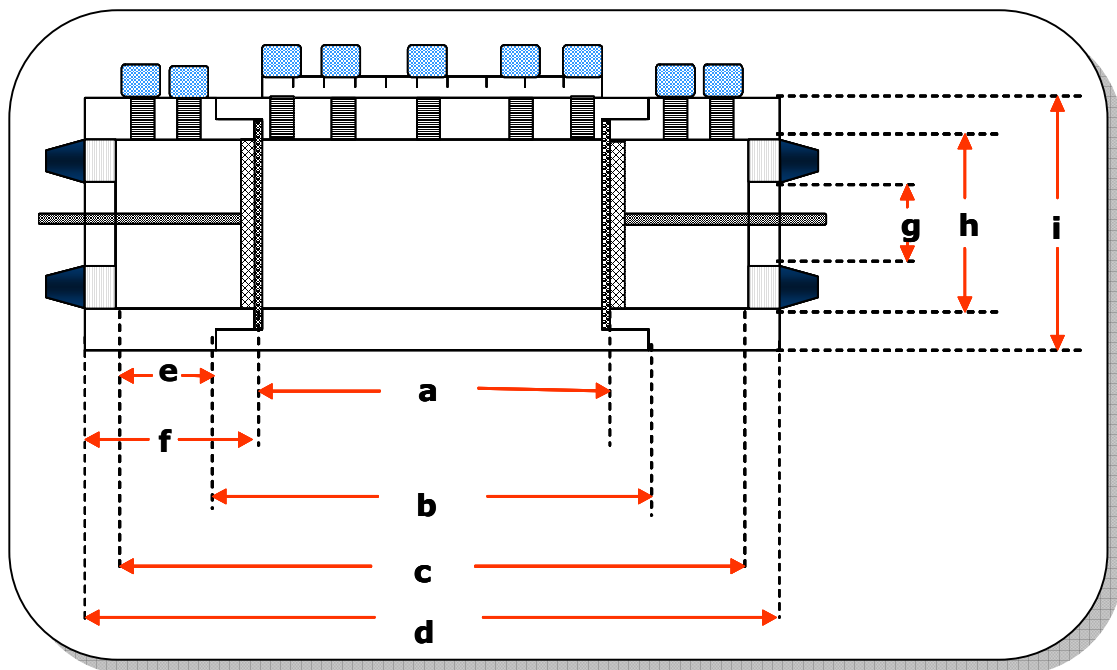


Figura 2.4 Esquema general de la celda con sus dimensiones laterales

Tabla 2.1 Dimensiones correspondientes a la figura 2.4

Letra	A	b	c	d	e	f	g	h	i
-------	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Distancia	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm
	10.00	12.00	18.00	19.20	4.00	4.60	2.10	3.93	5.16

Osmic I

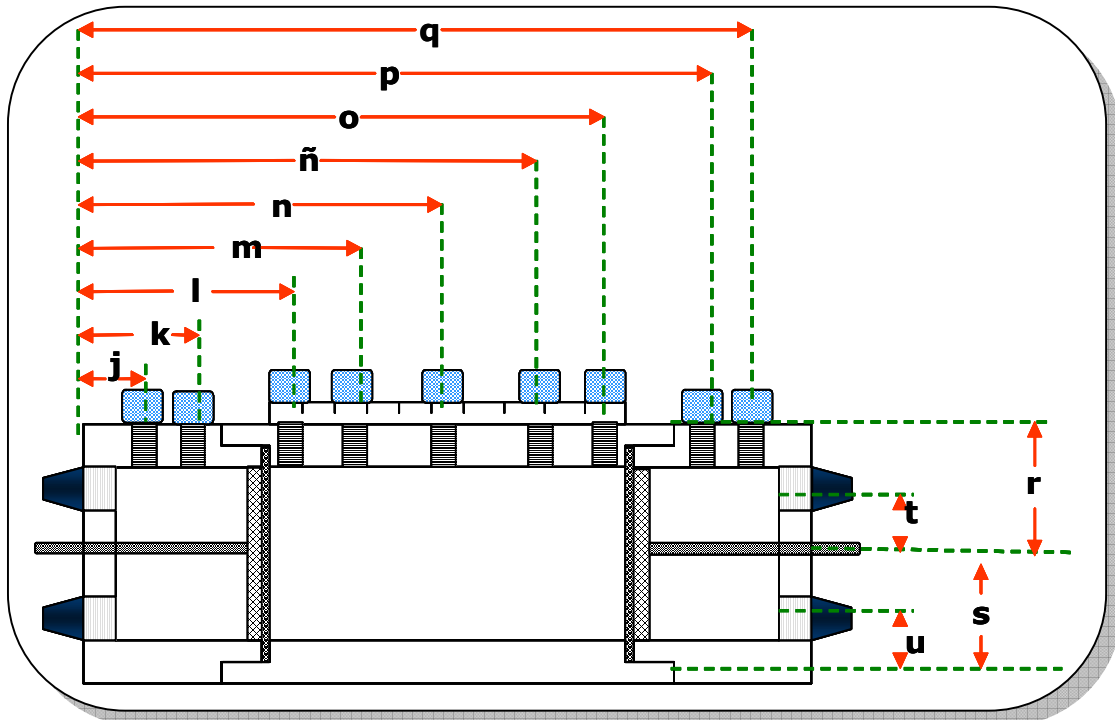


Figura 2.5 Esquema lateral de la celda con dimensiones para el muestreo.

Tabla 2.2 Dimensiones correspondientes a la figura 2.5

Letra	J	k	l	M	n	ñ	o
Distancia	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm
	1.27	2.83	5.39	7.2	9.66	12.07	13.93

Letra	p	q	R	s	t	u
Distancia	cm	cm	cm	cm	cm	cm
	16.17	17.65	2.55	1.9	1.34	0.99

Finalmente, una representación fotográfica de la celda se presenta en la figura 2.6 donde se puede observar el dispositivo empacado con una muestra de suelo y los instrumentos utilizados para la medición de los parámetros de interés.

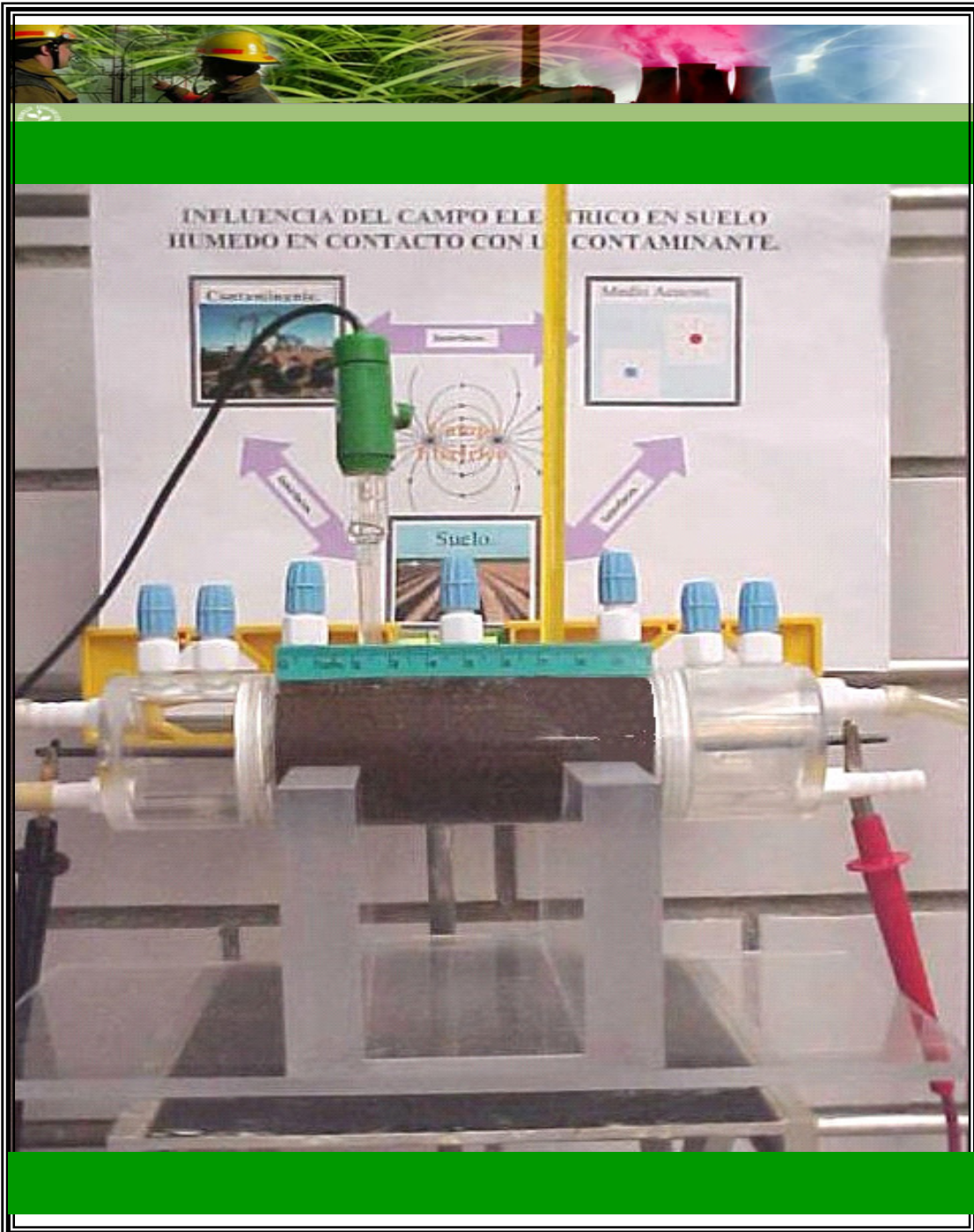


Figura 2.6. Celda de electrocinética (OSMIC I), diseñada y utilizada en este estudio.

2.7 Bibliografía

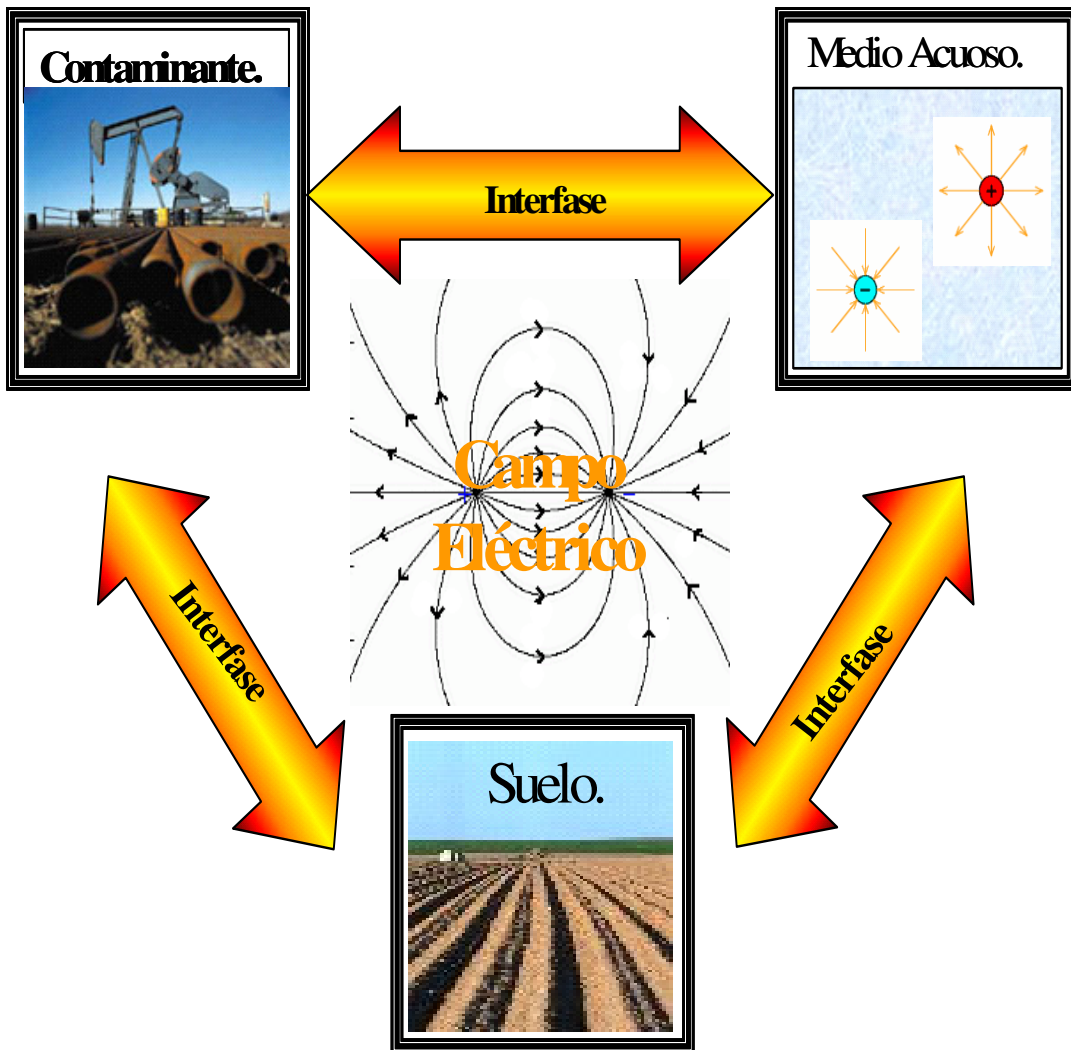
- (1) Yeung, A.T., Scott, T. B., Gopinath, S., Menon, R. M., y Hsu, C. "Desing, fabrication, and assembly of an apparatus for electrokinetic remediation studies" *Geotechnical Testing Journal*. 1997a, 20 (2) 199-210.
- (2) Brown, T.L., LeMay, H. E., y Bursten, B. E. "Química La Ciencia Central", 1991, 5ª Ed. Prentice Hall.
- (3) Oyanader, R. M. "Physicochemical and hydrodynamics aspects of electrokinetics in soil remediation" Doctor of Philosophy, 2004. Florida State University.
- (4) Bruell, C. J., Segall, B. A., y Walsh, M. T. "Electroosmotic removal of gasoline hydrocarbons and TCE from clay" *Journal of Environmental Engineering*. 1991, 118 (1) 68-83.
- (5) Yang, G. C., y Long, Y. W. "Removal and degradation of phenol in a saturated flow by in-situ electrokinetic remediation and fenton-like process" *Journal of Hazardous Materials*. 1999, 69 (3) 259-271.
- (6) Ko, S. O., Schlauman, M. A., y Carraway, E. R. "Cyclodextrin enhanced electrokinetic removal of phenantrene from a model clay soil. *Environmental Science and Technology*" 2000. 34 (8) 1535-1541.
- (7) Saphiro, A. P., y Probststein, R. F. "Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis" *Environmental Science and Technology*. 1993, 27 (2) 283-291.

- (8) Kim, S-O., Moon, S-H., y Kim, K-W., “Enhanced electrokinetic soil remediation for removal organic contaminants” *Environmental Technology*. 2000, 21, 417-426.
- (9) Maini, G., Sharman, A. K., Knowles, C. J., Sunderland, G. y Jackman, S. A. “Electrokinetic remediation of metals and organics from historically contaminated soil” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2000, 75, 657-664.
- (10) Li, A., Cheung, K. T., y Reddy, K. R., “Cosolvent - enhanced electrokinetic remediation of soils contaminated with phenanthrene” *Journal of Environmental Engineering*. 2000, 126 (6) 527-533.
- (11) Jackman, S. A., Maini, G., Sharman, A. K., Sunderland, G. y Knowles, C. J. “Electrokinetic movement and biodegradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid in silt soil” *Biotechnology and Bioengineering*. 2000, 71 (1) 40-48.
- (12) Sang, L. H., y Lee, K. “Bioremediation of diesel-contaminated soil by bacterial cells transported by electrokinetics” *Journal Microbiology and Biotechnology*. 2001, 11 (6) 1038-1045.
- (13) Virkutyte, J., Sillanpaa, M., y Latostenmaa, P. “Electrokinetic soil remediation- critical overview” *The Science of the Total Environment*. 2002, 289, 97-121.
- (14) Page, M. M., y Page, C. L. “ Electroremediation of contaminated soils” *Journal of Environmental Engineering*. 2002, 128 (3) 208-218.
- (15) Musso, G. “Electrokinetic phenomena in soils” *Dottorato in Ingegneria Geotecnica. XIII Ciclo, Politecnico di Torino*.

- (16) Probstein, R. F. y Hicks, R. E. "Removal of contaminants from soils by electric fields" 1993 Science., 260, 498-503.
- (17) Alshawabkeh, A. N., Yeung, A. T., y Bricka, M. R. "Practical aspects of *In-Situ* electrokinetic extraction" Journal Environmental Engineering. 1999, 27- 35.
- (18) www.energuia.com
- (19). Braud, F., Tellier, S. y Astruc, M. "Temperature effect on ionic transport during soil electrokinetic treatment at constant pH". Journal Hazardous Materials. 1999, B:64, 263-281.
- (20) Dzenitis, J. M., "Soil chemistry effects and flow prediction in electroremediation of soils". Environmental Science and Technology. 1997, 31, 1191-1197.
- (21) Reddy, K. R., y Saichek, R. E. "Effect of soil type on electrokinetic removal of phenanthrene using surfactants and cosolvents" Journal Environmental Engineering. 2003, 129 (4) 336-346.
- (22) Reddy, K. R., y Saichek, R. E. "Enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from clay soil by periodic electric potential application" Journal Environmental Science & Health. 2004, A39 (5) 1189-1212.
- (23). Maini, G., Sharman, A. K., Knowles, C. J., Sunderland, G. y Jackman, S. A. "Electrokinetic remediation of metals and organics from historically contaminated soil" Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2000, 75, 657-664.

Capítulo III.

Estrategia Experimental y Simplificación del Estudio.



Un suelo húmedo y una solución que lo moja es susceptible de ser tratado por electrocinética.

La dificultad que representa el estudio del fenómeno electrocinético en suelos, está dada por la complejidad de las partes involucradas y su interacción. La influencia del campo eléctrico en un suelo húmedo en contacto con un contaminante, requiere de un control estricto sobre las variables del sistema y de una forma simple de abordar el estudio, factores que permitirán entender y controlar el fenómeno electrocinético en suelos

La figura 3.1, muestra un esquema del problema asociado con la electroremediación de suelos contaminados con hidrocarburos.

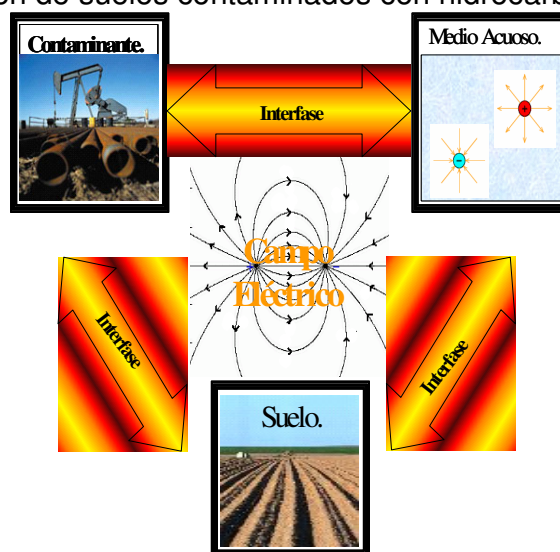


Figura 3.1. Interfases generadas debido al contacto de un suelo húmedo con un contaminante orgánico

Considerando que el suelo húmedo en contacto con una especie contaminante representa la generación de tres interfases (suelo-contaminante, suelo-medio acuoso, medio acuoso-contaminante), se analizará la influencia que tiene la aplicación de un campo eléctrico en estas interfases.

La estrategia experimental fue resumida en tres bloques principales: **1)** experimentos preliminares efectuados en la celda empacada con perlas de vidrio. Dichos experimentos permitieron corroborar la influencia del campo eléctrico sobre la unidireccionalidad del flujo electroosmótico, parámetro de vital

importancia para la remoción de contaminantes no cargados como los hidrocarburos, 2) Experimentos efectuados sobre un suelo contaminado con aceite comercial proveniente de la región de Puerto Ceiba. Estos experimentos permitieron efectuar mediciones sobre las principales variables del dispositivo (Osmic I) con muestra de suelo real; estas variables son: pH_{suelo} , temperatura, potencial de celda, pH_{pozos} y flujo electroosmótico. Todos ellos factores de gran influencia sobre la direccionalidad del flujo electroosmótico y que permitieron abordar de una manera sistemática una problemática real de contaminación 3) Experimentos efectuados sobre una muestra de suelo contaminado con hidrocarburos e intemperizado, dichos experimentos mostraron que el control de las variables antes mencionadas y en particular del gradiente de pH, impactan directamente sobre el control de la direccionalidad del flujo electroosmótico. Este factor es preponderante para obtener eficiencias de remoción considerables de hidrocarburo dado que los contaminantes no cargados se elimina por arrastre de flujo de agua.

3.1 Experimentos preliminares con perlas de vidrio.

Con el propósito de observar de una manera simplificada la influencia del campo eléctrico sobre el desplazamiento de la especie contaminante (aceite lubricante) en una matriz sólida, se plantearon una serie de experimentos que consistieron en introducir 3.0ml de aceite lubricante monogrado SAE40 (2% del volumen total del contenedor) en la celda de electrolisis, previamente empacada con perlas de vidrio de 0.5cm de diámetro, saturadas con una solución 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Como ya se mencionó, el propósito de utilizar perlas de vidrio en estos experimentos es que, además de proporcionar una interfase cargada negativamente parecida a la que se forma en el sistema arcilla-solución, proporciona un medio obstructor que impide el libre desplazamiento del contaminante a través de la celda.

El estudio se dividió en cuatro partes, en los dos primeros experimentos, la muestra contaminante fue introducida en la parte baja central del dispositivo mediante el auxilio de una jeringa; y en los dos últimos experimentos, el contaminante fue distribuido de forma homogénea en la superficie de las perlas de vidrio mediante agitación mecánica. Cada prueba se realizó sin y con la influencia del campo eléctrico. Para tal efecto, se aplicó una corriente constante de 100 mA durante 24 hrs, la corriente fue seleccionada, en base a estudios previos donde se menciona que densidades de corriente en este intervalo, son las más adecuadas para el tratamiento electroquímico de suelos (4,10,11). En la siguiente tabla, se resumen los experimentos efectuados en este capítulo.

Tabla 3.1. Experimentos realizados a corriente constante de 100 mA, en una celda empacada con perlas de vidrio, saturada con solución 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ durante 24hrs.

Experimento	A	B	C	D
Condición	Sin campo eléctrico	Con campo eléctrico	Sin campo eléctrico	Con campo eléctrico
Contaminación	Baja central	Baja central	Homogénea	Homogénea

Para los experimentos antes mencionados, se evitó recircular solución de electrolito en los pozos anódico y catódico, con el objetivo de asegurar que el movimiento de los hidrocarburos en la celda, sólo estuviera asociado a los fenómenos electrocinéticos generados por el campo eléctrico y eliminar una posible contribución por efecto tipo hidráulico.

3.2 Experimentos efectuados sobre un suelo contaminado con aceite comercial proveniente de la región de puerto Ceiba

Se efectuaron una serie de pruebas con la finalidad de controlar y monitorear las principales variables involucradas en la electroremediación de suelos contaminados con hidrocarburos. Para tal efecto, se empacaron muestras de suelo limpio y suelo contaminado con aceite lubricante monogrado SAE 40, previa humectación al 30% con solución 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, la densidad de empaque fue de 1.03 gr/cm^3 , empleando el arreglo experimental mostrado en la figura 3.4 que se muestra más adelante.

La muestra de suelo utilizada en este estudio, se obtuvo de la zona aledaña a la región petrolera de Puerto Ceiba en el estado de Tabasco, dentro de las principales características del las muestras se encuentran:

Tabla # 2. Ubicación del muestreo de suelo.

Estado	Tabasco	Localidad	El limón	Distancia	1 Km
Municipio	Paraíso	Pozo	Puerto Ceiba	Profundidad	0-20 cm

Tabla #3. Características físico - químicas de la muestra de suelo.

Densidad aparente	Densidad real	Límite líquido	Límite plástico	Capacidad intercambio catiónico	Materia Orgánica	Cond. Eléctrica
g/cm^3 .	g/cm^3 .	%	%	$\text{Cmol}(+)\text{kg}^{-1}$.	%	dSm^{-1} .
1.47	2.53	22.23	*	10.41	2.02	0.75

* no determinado.

Nota: Los datos mostrados en la tabla 3 fueron realizados por el Laboratorio central universitario de la Universidad Autónoma de Chapingo.

De esta forma el estudio se dividió en dos secciones experimentales, cada prueba se realizó sin y con la influencia del campo eléctrico. Para tal efecto, se aplicó una corriente constante de 100 mA durante 24 hrs. Se utilizaron 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 0.1M Na_2SO_4 como electrolitos para los pozos anódico y catódico respectivamente y se hizo recircular la solución 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en el pozo anódico mediante el empleo de una bomba peristáltica a una velocidad de 0.5 cm^3/min .

Los electrolitos utilizados en este trabajo fueron seleccionados, en base a estudios previos realizados en el laboratorio de electroquímica ambiental de la UAM-I, donde se menciona que dichas soluciones proporcionarían una fuente de nitrógeno y azufre necesarios para el desarrollo de microorganismos, que permitirán reestablecer las condiciones naturales del suelo y degradar los hidrocarburos residuales que por efecto del campo eléctrico pudieran ser removidos.

Se tomaron como parámetros de monitoreo pH_{pozos} , pH_{suelo} , temperatura, potencial de celda, Flujo electroosmótico y la velocidad de flujo de recirculación.

Para los experimentos sin influencia del campo eléctrico, se hizo recircular solución de electrolito en el pozo anódico sin aplicar corriente al dispositivo, con el objetivo de asegurar que el movimiento de los hidrocarburos en la celda, sólo esté asociado a los fenómenos electrocinéticos generados por el campo eléctrico y eliminar una posible contribución por efecto tipo hidráulico.

Así mismo, de los experimentos efectuados en la sección 1 y 2, se procedió a caracterizar químicamente los productos removidos debido a la influencia del campo eléctrico, metodología que a continuación se describe.

3.2.1 Mezcla de hidrocarburos que contaminan el suelo.

La material contaminante empleado en la parte dos descrita con anterioridad, es un aceite lubricante comercial adquirido en una estación de servicios (gasolinera) de la ciudad de México cuyas características y propiedades se muestran en la figura 3.2.

LUBRICANTES

MEXLUB

PEMEX

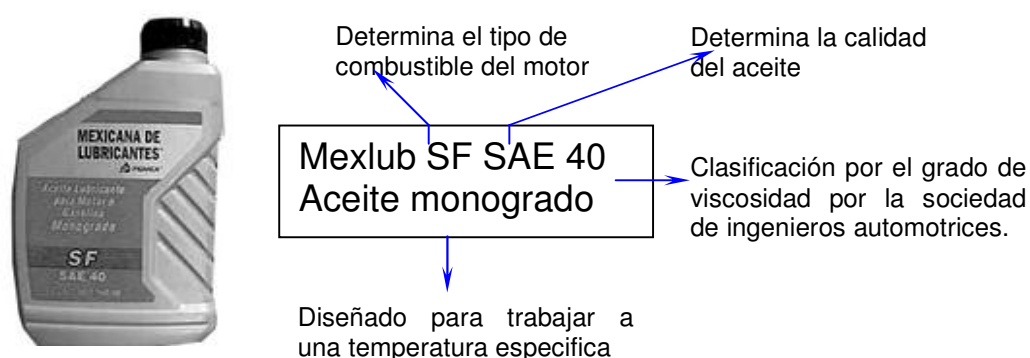


Figura 3.2. Características generales de la muestra de aceite lubricante utilizado para este estudio.

Descripción: Lubricante formulado con aceites básicos minerales vírgenes parafínicos y un paquete balanceado de aditivos, dispersantes, detergentes inhibidores de oxidación, corrosión, antidesgaste y antiespumante.

TABLA 5. COMPOSICIÓN DE ACEITE MONOGRADO SJ SAE 40

<i>Aceites parafínicos básicos</i>	
Composición	Porcentaje
Parafínicos	75 %
Naftánico - aromático	25%

Este aceite además de ser una mezcla de varios hidrocarburos (ver tabla 5) contiene además agentes emulsificantes que le dan una apariencia homogénea al producto comercial. Sin embargo, se tomó como modelo de estudio debido a la facilidad de conseguirlo y al hecho de que contiene hidrocarburos poco polares. De esta manera, el contar con un material en principio inerte a la acción de un campo eléctrico permitirá evaluar si un tratamiento electrocinético bajo condiciones controladas puede remover hidrocarburos por arrastre de un flujo electroosmótico.

3.2.2 Caracterización química de los productos removidos debido a la influencia de los fenómenos electrocinéticos inducidos por un campo eléctrico.

Para el caso de los experimentos realizados sobre muestras de suelo contaminado con aceite lubricante y con perlas de vidrio (experimentos preeliminarios) solo se realizó el análisis del material colectado sobre el papel filtro debido al interés de efectuar un análisis rápido y sencillo de las muestras tratadas, evitando procedimientos largos de extracción sobre las fracciones de suelo (extracción por soxhlet). La finalidad de diferenciar el material colectado en los extremos de la celda, nos permitió corroborar si el desplazamiento de los hidrocarburos presentes en la muestra de suelo y en la celda empacada con perlas de vidrio se debe exclusivamente a los efectos electrocinéticos (electroósmosis) o a la modificación de las propiedades interfaciales del contaminante, como la inducción de carga que le permita desplazarse hacia uno u otro sentido de la celda por electromigración.

La metodología implementada fue la siguiente:

- 1) Se impone una corriente constante de 100 mA sobre la muestra de suelo contaminado contenido en el dispositivo durante 24 horas.

2) Una vez realizado el paso I, se procede a retirar los agentes filtrantes dispuestos delante de cada electrodo, y se coloca en una caja de petri dentro de un desecador para eliminar la humedad.

3) Inmediatamente después del paso II, el papel filtro se divide en dos partes para efectuar los análisis de RMN y FT-IR.

4) para el caso del análisis mediante RMN, se efectúa una extracción del material adherido con cloroformo deuterado, el líquido recuperado es sometido a RMN.

5) Para el caso del análisis por FT-IR, la muestra del material adherido al papel filtro, es raspado e incorporado a una mezcla de muestra - sílice en proporción 9:1 y sometida a compresión de 1 atm para formar pastillas que posteriormente serán sometidas a análisis de FT-IR.

Una representación esquemática de la metodología utilizada se presenta en la siguiente figura 3.3.

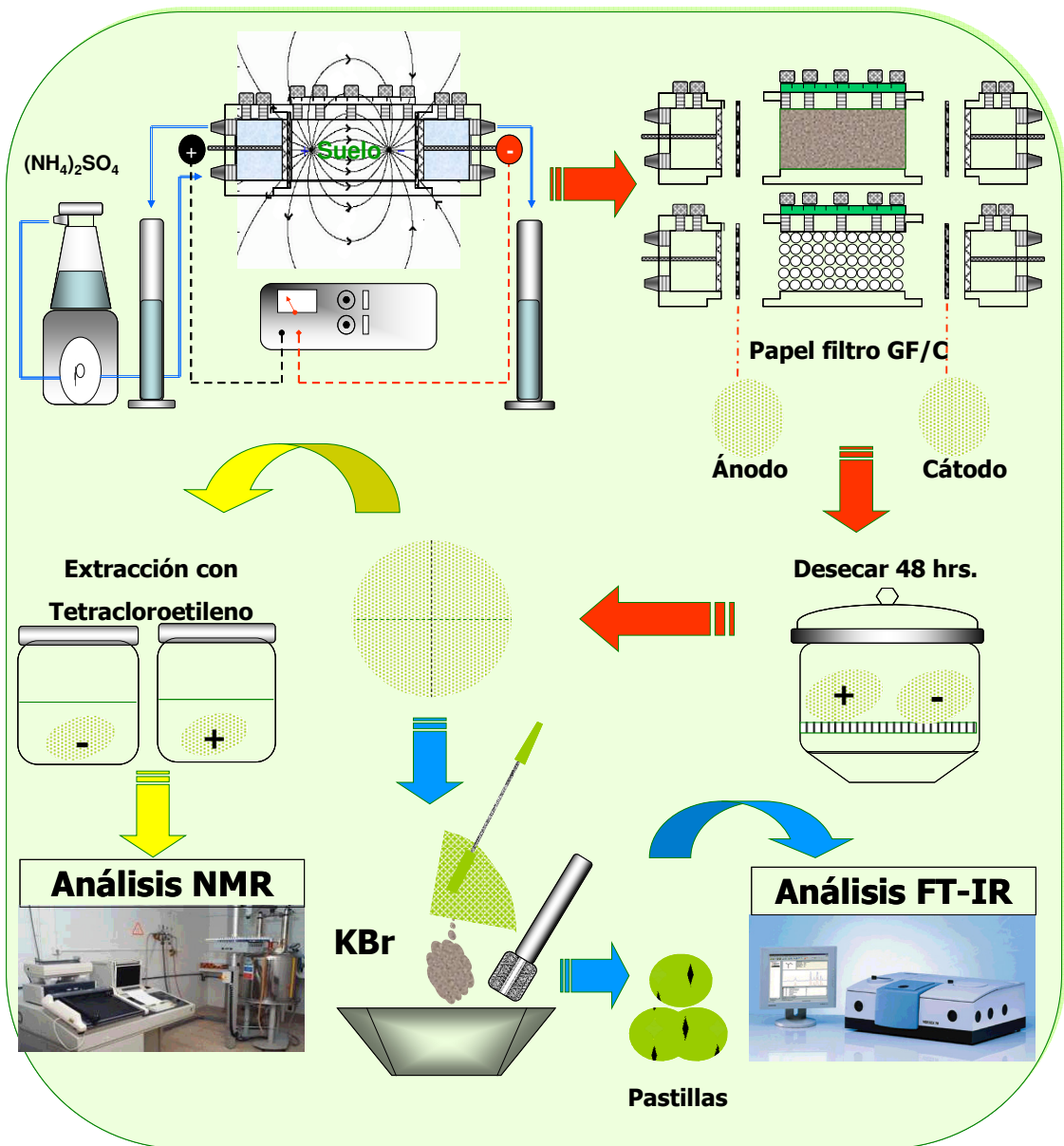


Figura 3.3. Diagrama de la metodología experimental empleada para este estudio aplicada a la muestra de suelo proveniente de puerto Ceiba y al experimento con perlas de vidrio.

3.3 Experimentos efectuados sobre un suelo real contaminado con hidrocarburos

Finalmente y retomando la experiencia de los experimentos previos, se abordó de manera sistemática una problemática real de contaminación. En dicho caso se utilizó una muestra de suelo proporcionada por la empresa soluciones ecológicas industriales S.A de C.V (S.E.I.S.A) dedicada a la disposición final de residuos peligrosos. Dicho suelo esta contaminado con hidrocarburos y proviene del complejo petroquímico independencia ubicado en el kilómetro 76.5 de la carretera federal México- Puebla en el Municipio de San Martín Texmelucan; Puebla.

La caracterización edafológica de la muestra se muestra en la tabla 4. Con una concentración inicial de hidrocarburos totales de petróleo (TPH's) de 23000 ppm y un tamaño de partícula de 2mm.

Tabla 3.5 Características Fisicoquímicas de la muestra de suelo contaminado

Porosidad	Densidad real	Mgo	Fe	Capacidad intercambio catiónico	Materia Orgánica
%.	g/cm ³ .	mgKg ⁻¹	mgKg ⁻¹	Cmol(+) ⁻¹ kg ⁻¹ .	%
32	1.28	22.23	52.92	2.42	6.19

Nota: Los datos mostrados en la tabla fueron realizados por el Departamento de suelos de la Universidad Autónoma de Chapingo.

La finalidad de dichos experimentos fue el evaluar la eficiencia de la celda y los alcances de la técnica de electrorremediación en una problemática real de contaminación.

Además de los parámetros antes mencionados, en cada experimento se midieron las partes por millón (ppm) de hidrocarburos totales de petróleo (TPH's) o dicho de otra manera, se cuantificaron los miligramos de hidrocarburos totales

de petróleo que se encuentran en cada kilogramo de suelo (mg TPHs / Kg suelo). Este parámetro es una medida estandarizada por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-E.P.A) y aceptada por la normatividad Mexicana en la NOM-138-SEMARNAT-2003, que establece los límites máximos permisibles de hidrocarburos presentes en el suelo. Si bien no es posible saber el tipo de hidrocarburos presentes en la muestra de una forma específica. Este parámetro es un indicador de la eficiencia en remoción de los hidrocarburos removidos por efecto de esta técnica.

En este caso, el suelo contaminado fue sometido a diferentes condiciones iniciales de tratamiento variando sistemáticamente la humectación (10,20 y 30%), la concentración y el tipo de electrolito (Na_2SO_4 y NaOH), evaluando la temperatura, potencial de celda, pH y flujo electroosmótico, así como su efecto en la eficiencia de remoción de hidrocarburos totales de petróleo en el suelo.

Se utilizó una cantidad de suelo que osciló entre 185 y 200 g, dependiendo del grado de humectación de la muestra, Todos los experimentos fueron llevados a cabo imponiendo una corriente constante empleando un potencióstato-galvanostato EG&G, PARC 173.

3.3.1 Extracción y determinación de hidrocarburos totales de petróleo en muestras de suelo.

Se utilizó la técnica extracción ultrasónica, descrita en el método 3550B de la Agencia de Protección al Ambiente (EPA), y recomendada en la Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT-2003. Para el análisis de los hidrocarburos en la muestra inicial y en las muestras sometidas a tratamiento electroquímico, se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo marca Perkin Elmer FT-IR 2000 y la metodología descrita en EPA 418., empleando Tetracloroetileno como solvente y una celda de bromuro de potasio. El volumen empleado para los estudios fue de 10 ml.

3.4 Configuración del dispositivo experimental

Un esquema de la configuración experimental empleada para este estudio se muestra en la figura 3.4 donde se puede observar cada uno de los elementos empleados, como parte central de este arreglo experimental. Se empleó la celda diseñada en esta tesis denominada OSMIC 1, la cual se describe más ampliamente en el capítulo 1; asimismo se empleó un potenciostato / galvanostato PAR 173 para imponer una corriente o una diferencia de potencial a través de la celda; se dispuso de una bomba peristáltica marca Cole Parmer Masterflex LS, que mantenía un flujo constante de electrolito hacia el pozo anódico proveyendo de solución fresca así mismo se emplearon probetas de vidrio de 100 ml para medir la cantidad de flujo generando en ambos lados de la celda.

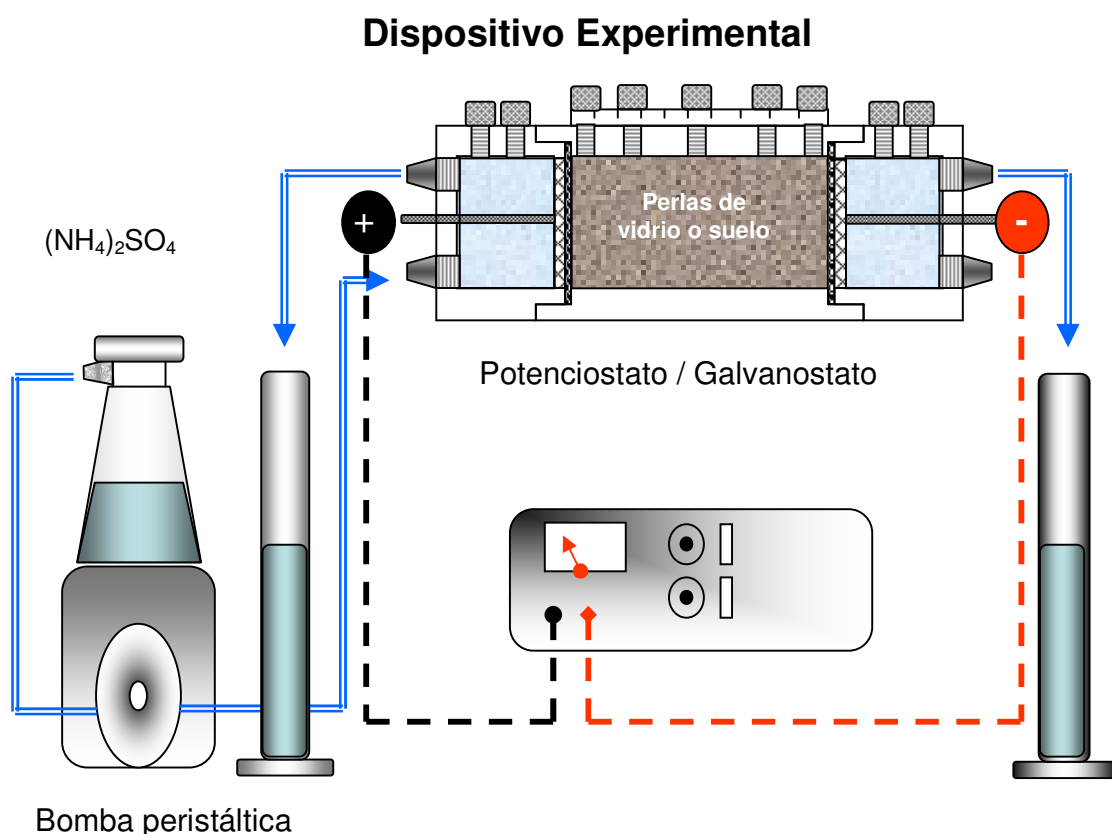


Figura 3.4. Arreglo experimental empleado para el estudio de electroremediación.

3.5 Instrumentación y Equipo Adicional empleado en este estudio.

Como ya se mencionó, la alimentación del sistema fue realizado mediante el empleo de un potencióstato / galvanostato Par 173 que permite imponer tanto corriente o potencial. La máxima corriente que puede aplicarse con este dispositivo es de 1A mientras que el voltaje máximo es de 100 Volts. Una imagen y las principales características del potencióstato / gavanostato se presentan el la figura 6 y en la tabla 6 respectivamente.



Figura 3.5. Potenciostato PAR 173 empleado en este estudio.

Tabla 3.6. Principales características del Potenciostato/Galvanostato PAR 173 según especificaciones del fabricante

Modelo	Corriente max.	Voltaje máximo	Impedancia de entrada
PAR	A	V	Ohms
173	1	100	10^3

Es importante considerar que para los experimentos efectuados sobre muestras de suelo (medio muy resistivo), se debe tomar en cuenta la impedancia de entrada del potenciostato, de tal forma que sea lo más alta posible, característica que asegurará que la corriente aplicada pase a través del suelo, asegurando que lo que se está midiendo, está relacionado con el sistema de estudio y no con el sistema electrónico del instrumento, lo anterior debido a que la corriente se irá por donde menos trabajo le cueste y si la impedancia del suelo es mayor a la del instrumento, la corriente pasará a través del sistema electrónico y no a través del suelo.

Medidor de pH.

La medición del pH en la masa de suelo antes, durante y después del tratamiento fueron realizadas empleando un electrodo de pH Hanna HI 2031B como el que se presenta en la figura 3.6.

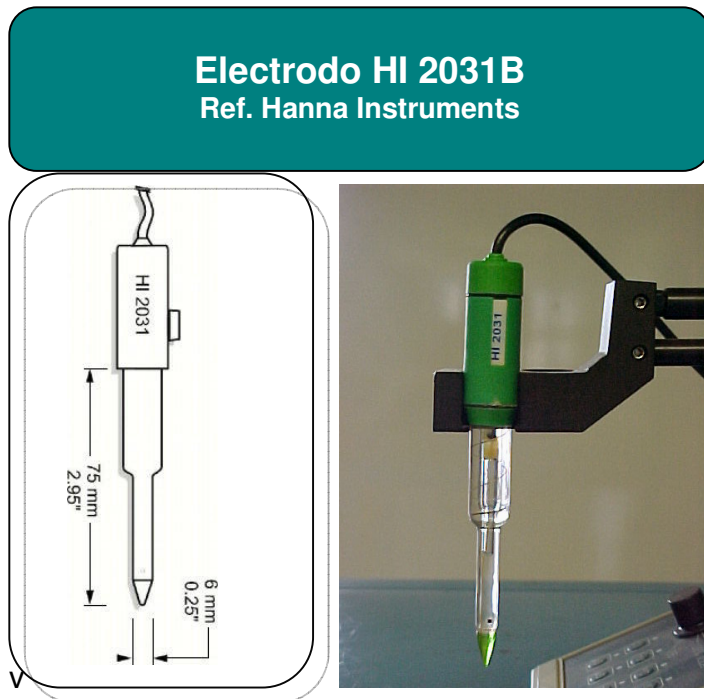
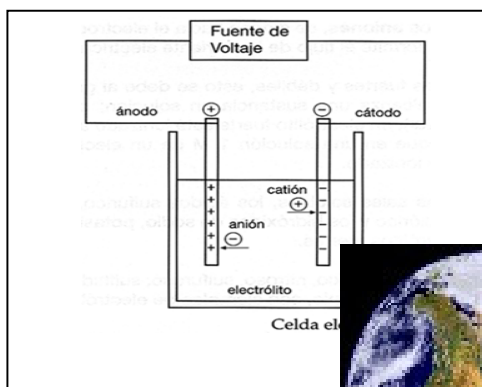
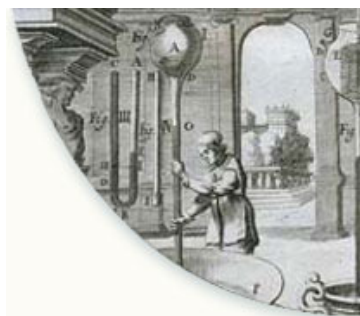


Figura 3.6 Electrodo empleado para la medición de pH en suelos

Dichos electrodos son ampliamente utilizados para efectuar mediciones en muestras semisólidas y en suelos, razón por la cual se garantiza una lectura ***in situ*** durante el tiempo que dure el tratamiento electroquímico.

Capítulo IV

Resultados



4. Resultados

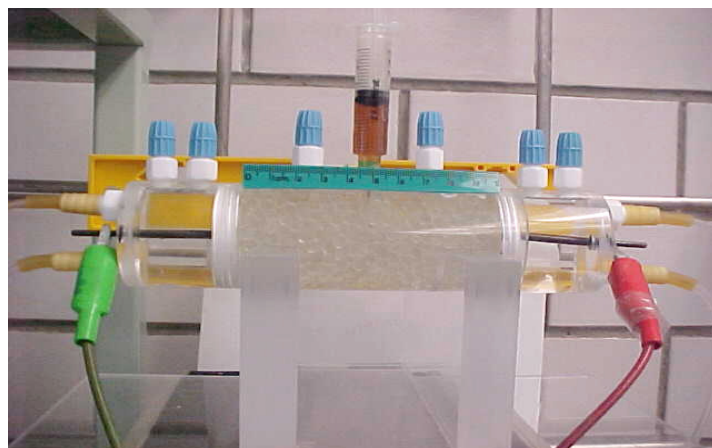
En este capítulo se presentarán los resultados experimentales en la misma secuencia que se presentó la estrategia experimental.

4.1 Experimentos preliminares con perlas de vidrio.

En las figuras 4.1 y 4.2 se muestran dos secuencias fotográficas correspondientes a los experimentos descritos en el capítulo 3, tabla 3.1. Ambos realizados bajo las mismas condiciones, excepto que el primero corresponde al experimento efectuado sin influencia del campo eléctrico, mientras que la figura 4.2 corresponde al experimento sometido a la influencia del campo eléctrico aplicando una corriente constante de 100mA durante 24 horas. En los dos casos, el contaminante se introdujo en la parte baja central de la celda y se determinó el desplazamiento en dirección horizontal en ambos sentidos, tomando como punto de partida del desplazamiento. El centro de la celda y asignando a la dirección centro - ánodo (C-A) dirección contraria al flujo electroosmótico y centro - cátodo (C-C) dirección del flujo electroosmótico, se utilizó la regla dispuesta en la parte superior del dispositivo para efectuar mediciones de los desplazamientos antes descritos.

Figura 4.1. Comportamiento de aceite lubricante monogrado SAE 40 a través de una matriz de perlas de vidrio en solución 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, sin influencia del campo eléctrico a diferentes tiempos de exposición (a) inicial, (b) 1 min, (c) 2 min, (d) 4 min, (e) 6 min, (f) 8 min, (g) 10 min, (h) 15 min, (i) 20 min, (j) 25 min, (k) 30 min, (l) 40 min, (m) 50 min, (n) 60 min, (ñ) 1440 min, cantidad de muestra inyectada 3.0 ml.

t = 0 (Inyección de la muestra)



a

t = 1 min.



b

t = 2 min.



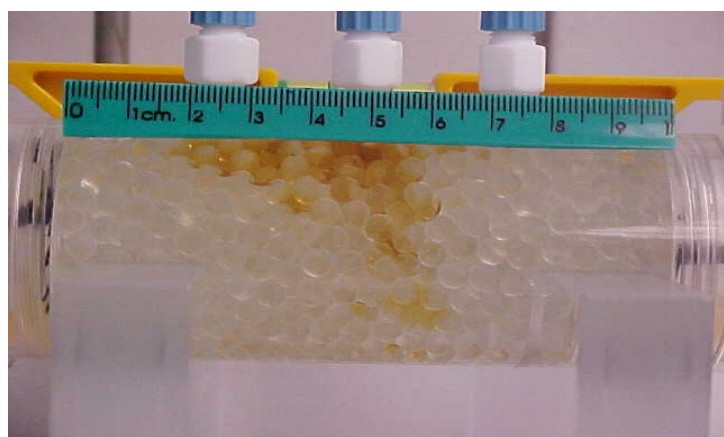
c

t = 4 min.



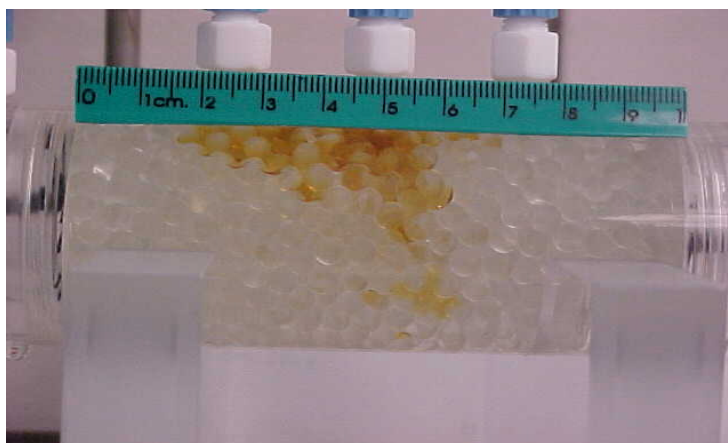
d

t = 6 min.



e

t = 8 min.

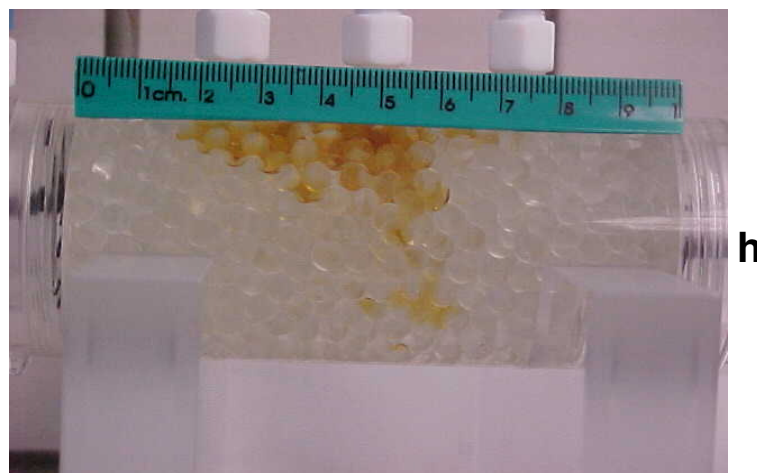


f

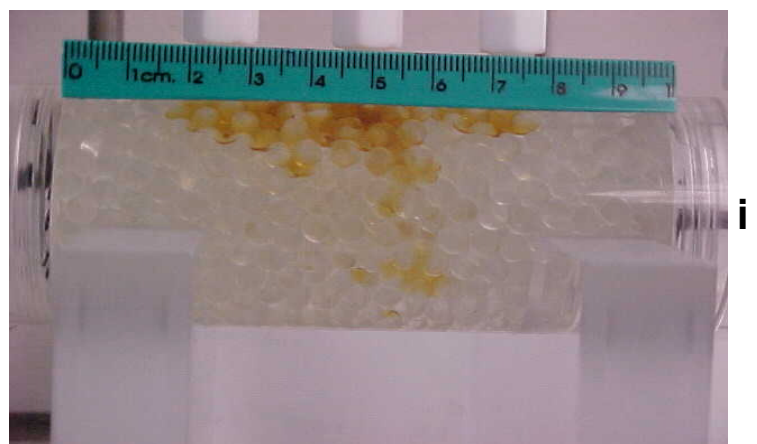
t = 10 min.



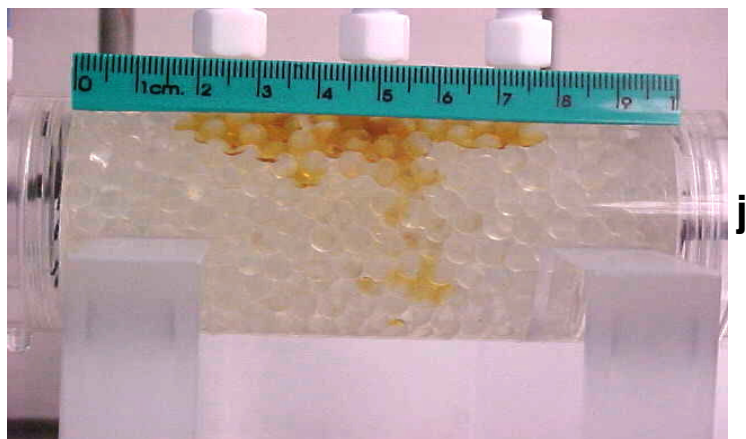
t = 15 min.



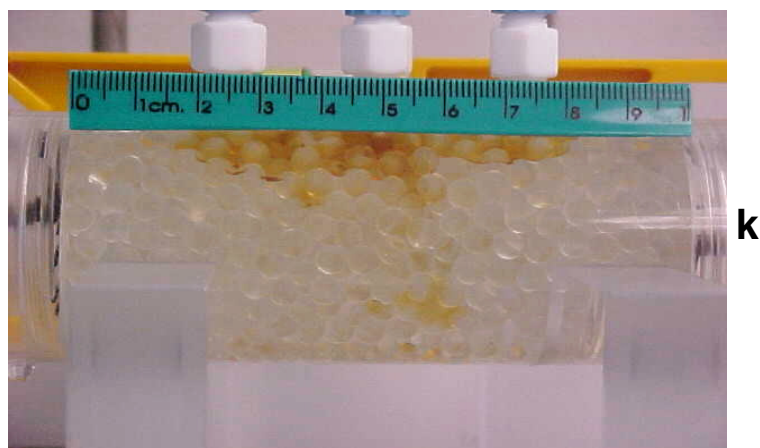
t = 20 min.



t = 25 min.



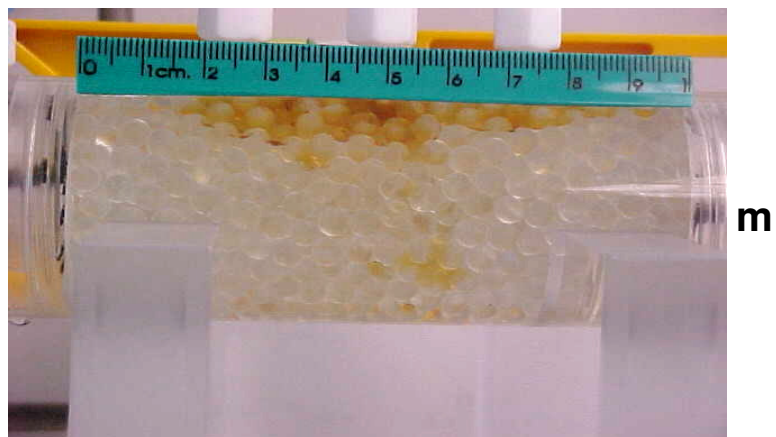
t = 30 min.



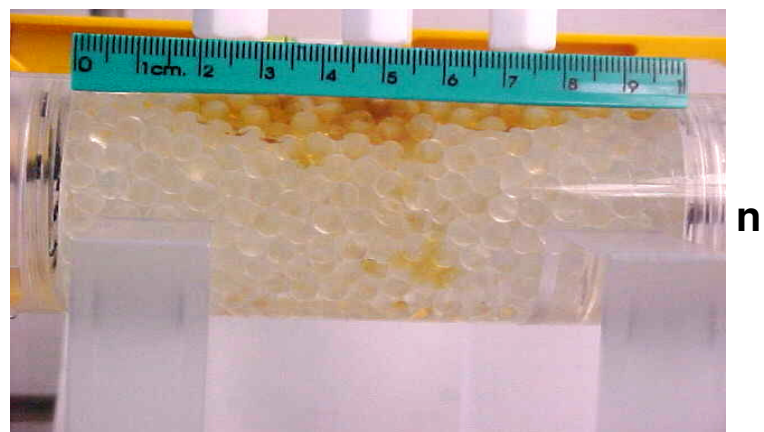
t = 40 min.



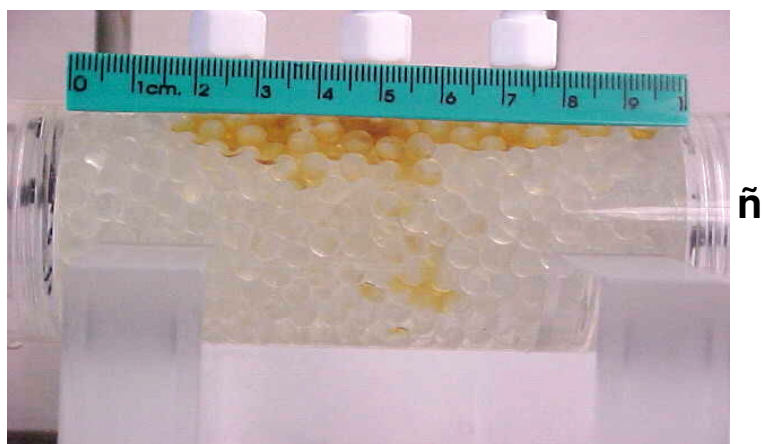
t = 50 min.



t = 60 min.



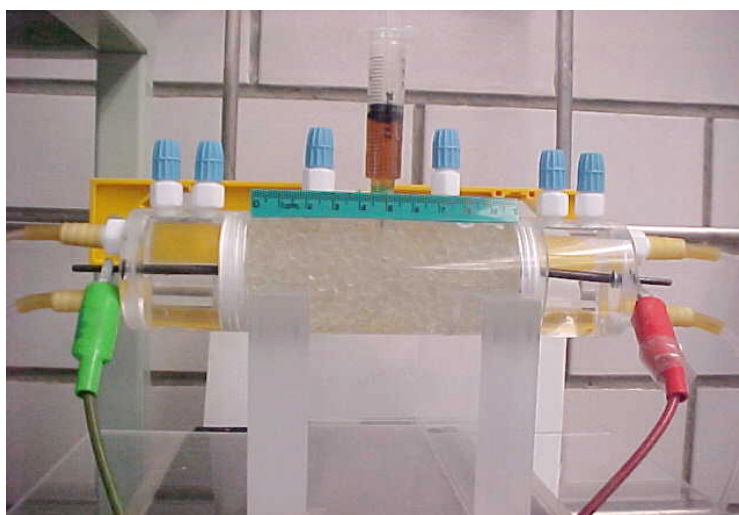
t = 1440 min.



La figura 4.1 secuencias (b- ñ) muestran de manera general que el contaminante presenta una trayectoria preferencial de salida en dirección vertical, situándose en la parte central superior de la celda, desplazamiento limitado por las paredes del dispositivo. Así mismo, se puede observa un desplazamiento horizontal en ambas direcciones de la celda, hasta una zona bien definida, aproximadamente 3.5cm del lado del cátodo y 4.0cm del lado del ánodo, sin llegar a introducir el contenido aceitoso en los pozos anódico y catódico.

Figura 4.2. Comportamiento de aceite lubricante monogrado SAE 40 a través de una matriz de perlas de vidrio en solución 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, bajo la influencia del campo eléctrico a diferentes tiempos de electrólisis (a) inyección de muestra, (b) inicial, (c) 4 min, (d) 8 min, (e) 10 min, (f) 15 min, (g) 20 min, (h) 25 min, (i) 30 min, (j) 45 min, (k) 60 min, (l) 90 min, (m) 180 min, (n) 210 min, (ñ) 480 min, (o)600 min, (p) 960 min, (q) 1440 min cantidad de muestra inyectada 3.0 ml, $I_{\text{apl}}=100\text{mA}$ tiempo de electrólisis 24 horas.

t = 0 Inyección de la muestra.



a

t = Inicial.



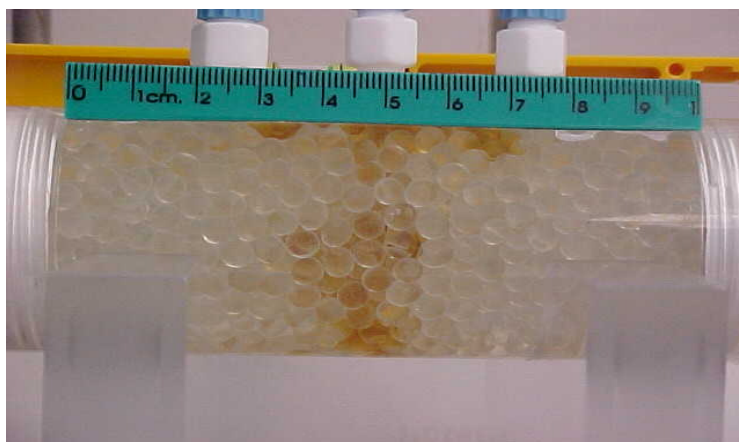
b

t = 4 min.



c

t = 8 min.



d

t = 10 min.



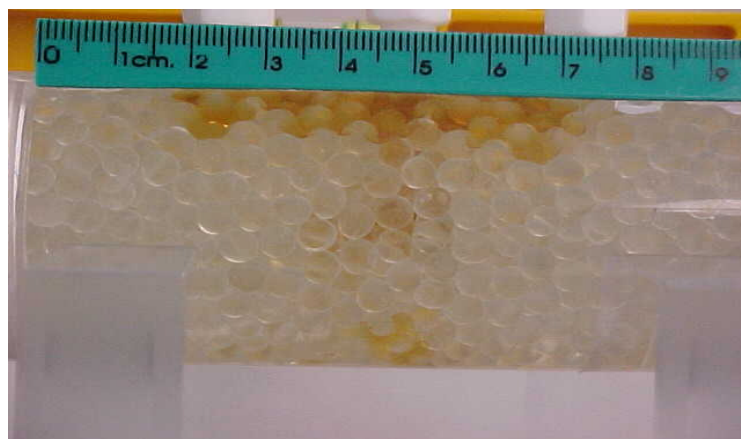
e

t = 15 min.



f

t = 20 min.



g

t = 25 min.



h

t = 30 min.



i

t = 45 min.



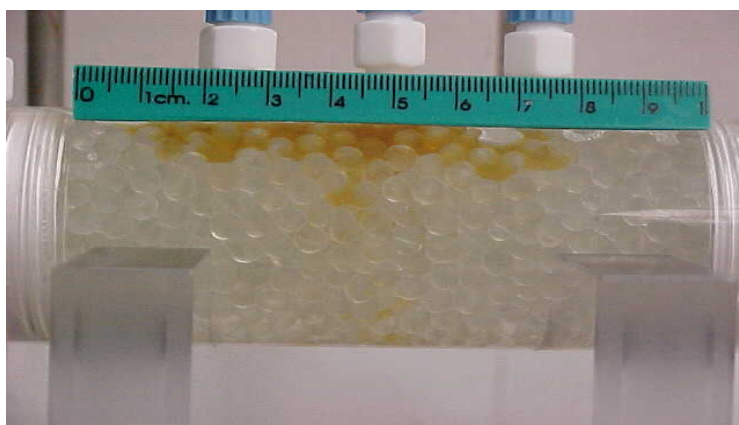
j

t = 60 min.



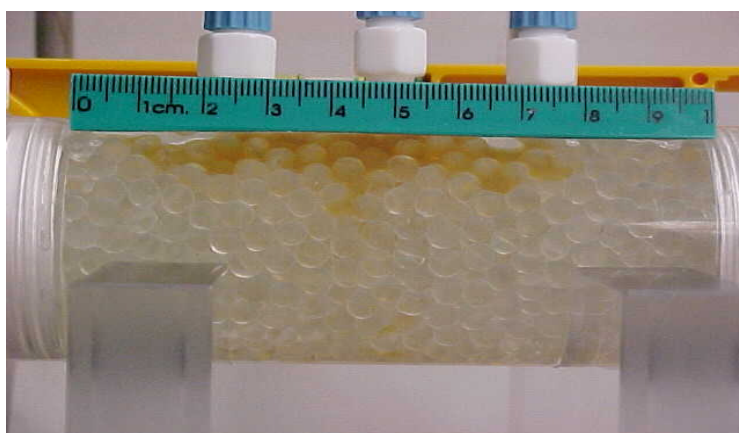
k

t = 90 min.



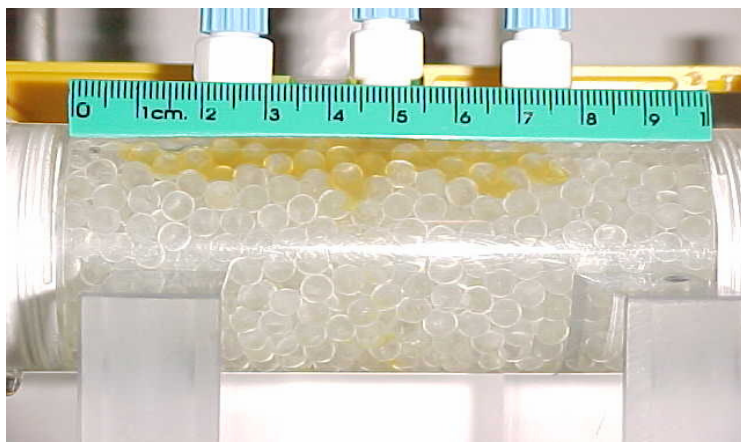
l

t = 180 min.

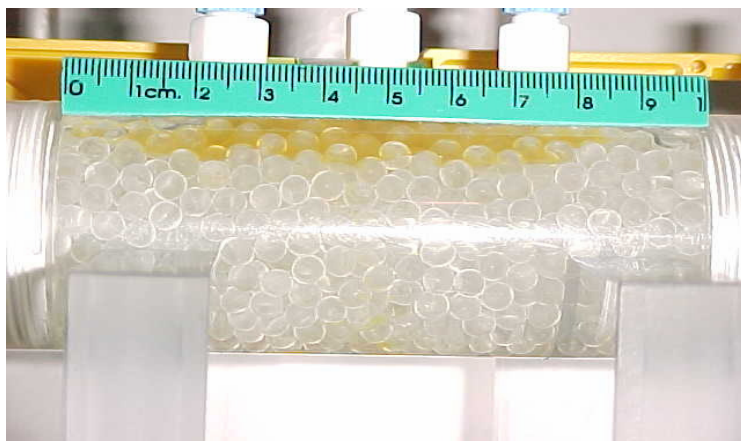


m

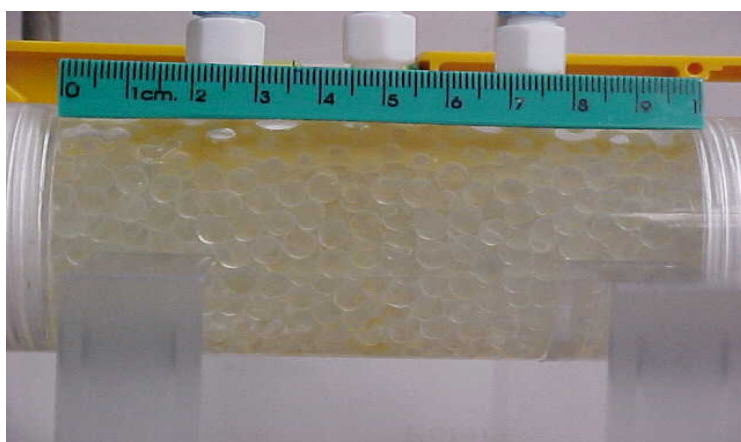
t = 210 min.



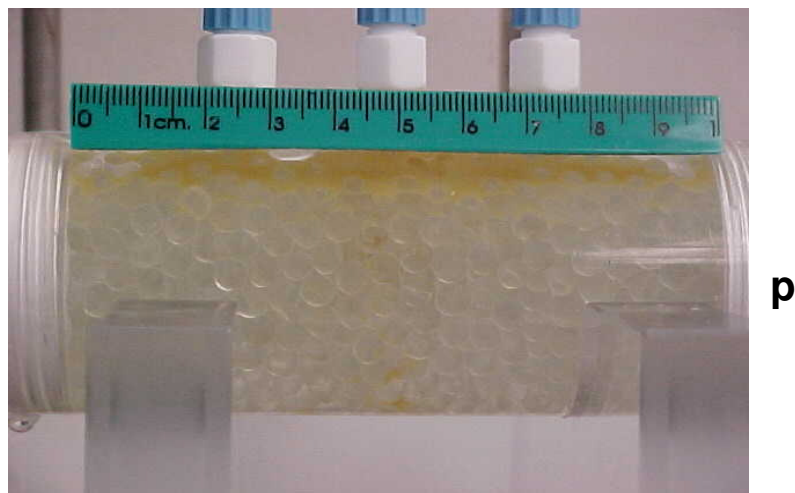
t = 480 min.



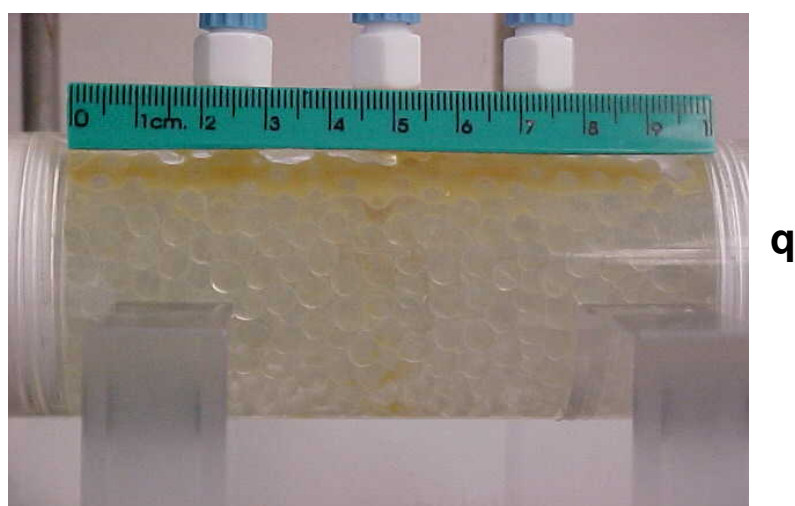
t = 600 min.



t = 960 min.



t = 1440 min.



La figura 4.2 secuencias (b-q) muestran de manera general el comportamiento del contaminante bajo la influencia del campo eléctrico. Se puede observar que el contaminante presenta la misma trayectoria de salida observada en la figura 4.1, situándose en la parte central superior de la celda, desplazamiento limitado por las paredes del dispositivo. Sin embargo es posible observa una disminución en el desplazamiento horizontal del contaminante hacia ambas direcciones de la

celda figura 4.2 secuencias (b-l) hasta una zona bien definida, (4.5.cm del lado del cátodo y 3cm del lado del ánodo). Después de este punto, se observan modificaciones en las propiedades del contaminante especialmente en el color figura 4.2 secuencias (m-q) seguidas de un incremento en el desplazamiento hasta llegar a introducir el contenido aceitoso en los pozos anódico y catódico respectivamente. A este respecto, también se debe considerar que el aceite monogrado es una mezcla que contiene agentes surfactantes (aditivos) que muy probablemente sufren cambios por efecto del campo eléctrico. Estos cambios provocan su desincorporación de la emulsión, la disminución de su densidad el aspecto lechoso observado.

Con el objetivo de efectuar un análisis más claro del comportamiento del contaminante y del efecto del campo eléctrico, en la figura 4.3 se muestran los datos de desplazamiento del contaminante tomados de las figuras 4.1 y 4.2 respectivamente.

La figura 4.3 curvas $d(C-A)$ y $d(C-C)$ muestra el comportamiento del contaminante en dirección centro ánodo y centro cátodo, respectivamente y sin influencia del campo eléctrico. Ambas curvas tienen una tendencia similar, pudiéndose distinguir dos regiones. Una de máximo desplazamiento del contaminante aproximadamente a 400 s y 200 s que corresponden a las curvas $d(C-A)$ y $d(C-C)$ respectivamente y en la que se presentan las etapas iniciales del proceso. Este mismo comportamiento fue observado en la figura 4.1 y la trayectoria de salida puede estar asociada con una fuerza dependiente de la diferencia de densidades entre el aceite y la solución, la fuerza de gravedad, y la viscosidad del medio

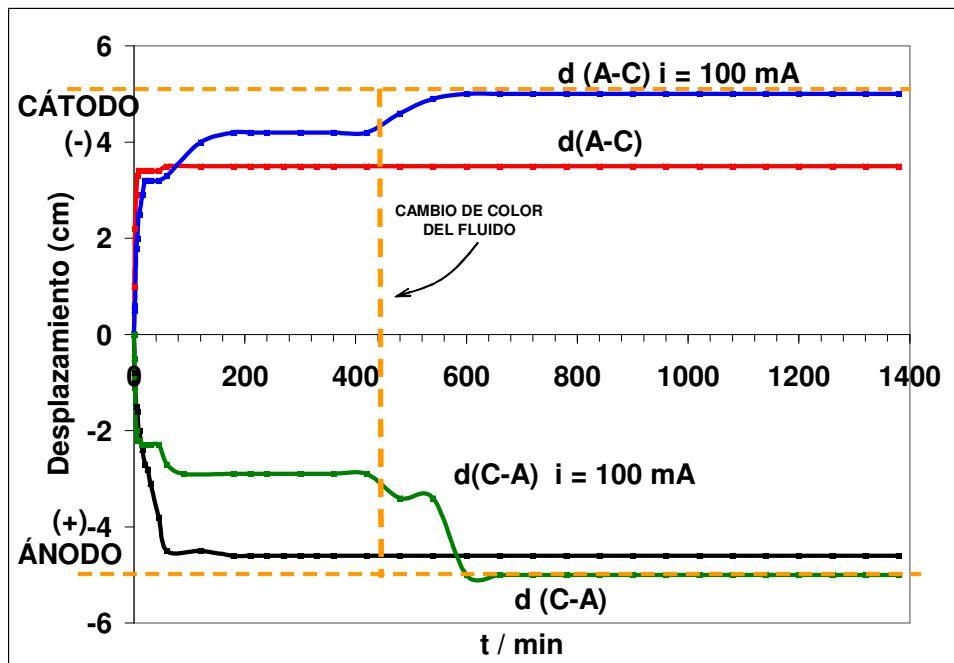


Figura 4.3 Desplazamiento de aceite monogrado SAE 40 con respecto al tiempo a través de una matriz soporte de perlas de vidrio en contacto con solución 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (a) Dirección centro - Cátodo sin influencia del campo eléctrico d(A-C) (b) Dirección Centro - Ánodo sin influencia del campo eléctrico d(C-A) (c) Dirección Centro – Ánodo con influencia de campo eléctrico d(C-A) $i=100\text{mA}$ (d) Dirección centro- Cátodo con influencia del campo eléctrico d(A-C) $i=100\text{mA}$.

La segunda región es constante para ambas curvas, donde la matriz de perlas y las paredes del dispositivo ofrece una resistencia mecánica adicional, que delimita dicho desplazamiento a una zona bien definida aproximadamente 3.5cm del lado del cátodo y 4.0cm del lado del ánodo (fenómenos observado en la figura 4.1, ñ)

La diferencia en el desplazamiento observado hacia el cátodo y el ánodo puede estar asociada con una inexacta nivelación del dispositivo experimental, lo que se ve reflejado en una mayor acumulación del contaminante de un lado que de otro. De esta manera, sin la presencia de una diferencia de potencial y sin recirculación de electrolito en los pozos, no existe ninguna perturbación en el

desplazamiento del contaminante por efecto de los fenómenos electrocinéticos asociados con el paso de corriente a través de la celda, ni con perturbaciones debido a la presencia de un flujo hidráulico que modifiquen el desplazamiento del contaminante. Por lo tanto, el desplazamiento del contaminante en dirección vertical y horizontal, deberá estar asociado con la difusión y con la diferencia de densidades entre el aceite y el electrolito (flotabilidad).

Las figura 4.3 curvas d(C-A) $i=100\text{mA}$ y d(C-C) $i=100\text{mA}$ muestran el comportamiento del contaminante en dirección centro ánodo y centro cátodo bajo la influencia del campo eléctrico. En este caso, las curvas varían a razones diferentes.

Es interesante notar que los cambios más considerables ocurren en las etapas iniciales del proceso primeros 100 segundos, donde se puede ver la influencia del campo eléctrico sobre la velocidad y el desplazamiento del contaminante.

Se puede ver que el desplazamiento observado en dirección centro - ánodo presenta un disminución de su desplazamiento aproximadamente 1.5 cm menor al observado en esa dirección pero sin efecto del campo eléctrico, efecto contrario observado en dirección centro - cátodo En esta sección existe un desplazamiento mayor (1 cm) comparado con el experimento sin campo eléctrico en la misma dirección. Este fenómeno debe estar estimulado por la presencia de una fuerza adicional originada por la aplicación del campo eléctrico

El segundo cambio considerable ocurre después de un periodo estacionario de aproximadamente 2100 s donde se observan cambios en la consistencia y color del contaminante para ambas curvas, seguido de un incremento en el desplazamiento hasta saturar ambos lados de la celda, lo que sugiere modificaciones en las propiedades del contaminante. Cabe recordar, que en presencia de campo eléctrico la mezcla de aceite monogrado puede llegar a descomponerse. Además las modificaciones en el pH del medio debido a la

generación de protones (H^+) y iones hidroxilos (OH^-) por la electrolisis del agua, proporcionan las condiciones favorables para hacer flotar más rápido al aceite. Aunado a lo anterior, las propiedades interfaciales en el sistema perlas electrolito pueden modificar su carga eléctrica y favorecer la repulsión entre las perlas y el contaminante. De esta manera se facilita su incorporación a la fase fluida y por lo tanto su remoción.

Por otra parte, estos experimentos muestran que el campo eléctrico disminuye el desplazamiento del aceite en la dirección d(C-A) y aumentan el desplazamiento en la dirección d(C-C) lo cual indica la presencia de una fuerza propulsora generada por el campo eléctrico conocida como flujo electroosmótico. Esto es posible, ya que como se sabe el contaminante utilizado es no polar, razón por la cual lo único que puede afectar su desplazamiento será el flujo hidráulico originado por la presencia de un campo eléctrico (flujo electroosmótico)

Hasta ahora, se ha observado, que existe una fuerza propulsora que se manifiesta como un flujo electroosmótico, capaz de desplazar contaminantes no cargados y que se presenta en un sentido, siendo este la dirección ánodo – cátodo.

4.2 Utilización de la celda OSMIC 1 en el estudio de las variables que afectan el flujo electroosmótico.

A fin de comprender el efecto de las variables que influyen el desarrollo del proceso electrocinético en un suelo contaminado y en especial sobre el flujo electroosmótico responsable del desplazamiento de los contaminantes no cargados. Se procedió a evaluar en una muestra real de suelo parámetros de monitoreo como: pH_{pozos} , pH_{suelo} , temperatura, potencial de celda, flujo electroosmótico y la velocidad de flujo de recirculación. Estos experimentos se realizaron utilizando suelo natural proveniente de Puerto Ceiba modificado con el mismo aceite monogrado empleado en la sección anterior y bajo las mismas condiciones de corriente.

De esta forma, en la figura 4.4 se muestran dos curvas que corresponden a la variación del pH en los pozos anódico y catódico respectivamente.

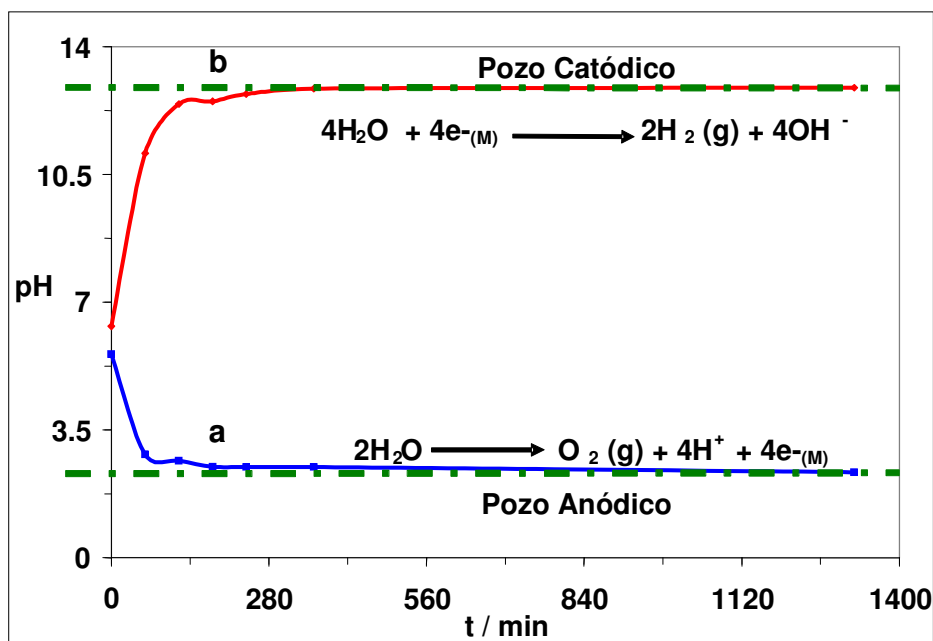


Figura 4.4. Variaciones de pH con respecto al tiempo de electrólisis , a) Pozos anódico $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pH inicial 5.58, b) Pozo Catódico Na_2SO_4 pH inicial 6.34. Humedad inicial 20% 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. I_{apl} 100 mA durante 24 horas.

Las variaciones de pH observadas en la figura 4.4 presentan valores característicos del proceso de electrólisis. Dichas variaciones se deben principalmente a las reacciones de oxidación y reducción del agua que se efectúan en los pozos anódico y catódico respectivamente, propiciando valores de $\text{pH}=3$ en el ánodo, como consecuencia al incremento en la cantidad de protones en el medio. Efecto contrario observado en el pozo catódico, donde se observa un aumento en el pH hasta valores cercanos a 13, consecuencia del aumento en la generación de iones hidroxilo (OH^-).

Es importante mencionar que dichas variaciones impactarán fuertemente el proceso de remoción de los contaminantes orgánicos, debido a que los perfiles de pH generados en el suelo son una consecuencia de los pHs generados en los pozos; así mismo y como se ha informado el flujo electroosmótico se ve estimulado, disminuido o invierte su dirección dependiendo de los valores de pH que se generen en el suelo **(1, 2) (ver capítulo de antecedentes)**.

En la figura 4.5 se muestran los perfiles de pH generados a través de la masa de suelo durante en las 24 horas de tratamiento, dichos perfiles son característicos de un proceso de electroremediación sin control de pH,

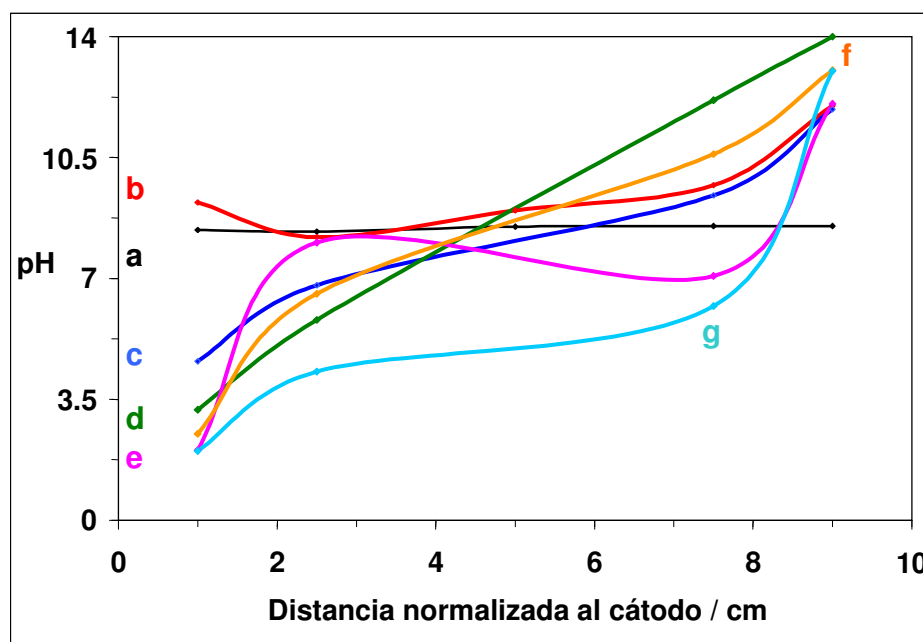


Figura 4.5. Perfiles de pH característicos de un proceso de electroremediación evaluados a diferentes tiempos de electrólisis) inicial, b) 1h, c)2h, d) 3h, e) 4h f)5h y g)24h Los pozos anódico y catódico contienen solución electrolito 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 0.1M Na_2SO_4 , respectivamente, humedad inicial 20% 0.1M $\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.se aplico una corriente constante $I_{\text{apl}}=100$ mA durante 24 horas.

Como se puede apreciar en la figura 4.5, el pH inicial es de 8.5 que corresponde a un valor mayor que el pH del electrolito. Esta medición indica que el suelo

contiene sustancias alcalinas que modifican drásticamente su valor inicial. En las etapas iniciales del proceso figura 4.5 (c) se observa que en el primer tercio de la celda (zona cercana al ánodo) se genera un frente ácido propiciado por la generación de protones, que se introducen hacia la masa del suelo por efecto electromigratorio. De igual manera, en el segundo tercio (zona central) el frente ácido se hace presente pero en menor intensidad probablemente debido al efecto amortiguador del suelo, ya que el intercambio catiónico del suelo es de $10.41 \text{Cmol kg}^{-1}$ que favorecen este comportamiento; así mismo, en el tercer tercio de celda (zona cercana al cátodo) se observa un perfil alcalino debido a la generación de iones hidroxilo en el cátodo, con valores que van de 8 a 12. En tiempos largos de tratamiento el frente ácido se distribuye hasta $\frac{3}{4}$ partes de la celda debido a que la velocidad de los iones H_3O^+ , es 1.8 veces mayor que la de los iones OH^- (3), predominando en el último tercio de la celda un perfil alcalino.

Por otro lado, en la figura 4.6 se muestra el comportamiento de la temperatura y el potencial en las condiciones antes citadas, donde se puede observar que existe una relación directamente proporcional con respecto al tiempo de electrólisis; también puede observarse que la temperatura se incrementa conforme transcurre el tiempo hasta un máximo de 55°C en 24 horas, tiempo en el cual el potencial también alcanza su valor más alto, alrededor de 100V.

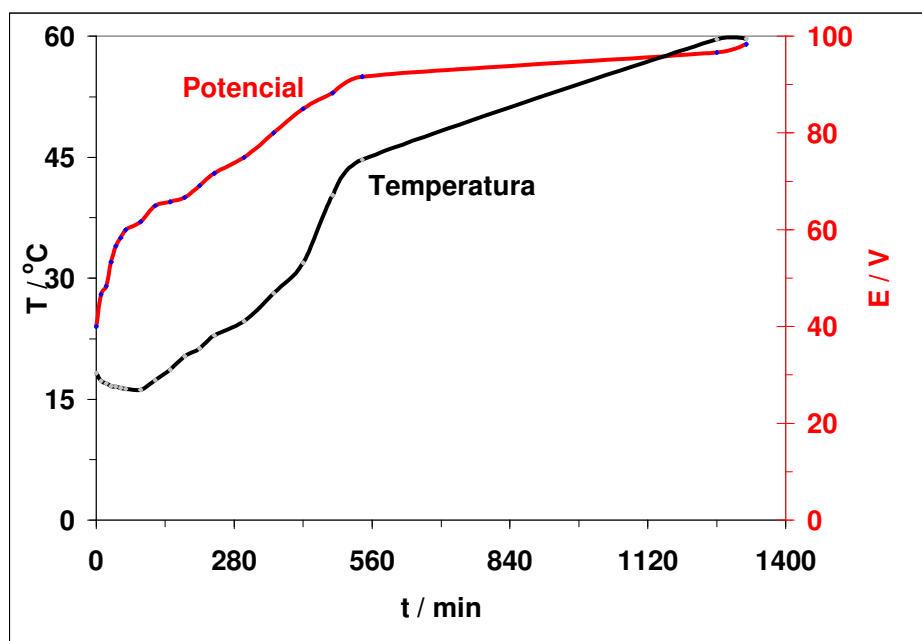


Figura 4.6. Variación de la temperatura y potencial con respecto al tiempo de electrólisis. Los pozos anódico y catódico contienen solución electrolito 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 0.1M Na_2SO_4 . Humedad inicial 20% 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. I_{apl} 100 mA durante 24 horas.

En este caso, el seguir imponiendo la misma corriente a tiempos más largos de electrólisis, implicaría que el experimento se tuviera que suspender debido a que el potencióstato, se encuentra en el límite del potencial que puede imponer (100V) razón por la cual se tuvo que interrumpir el experimento. El elevado potencial alcanzado fue asociado a una ineficiente humectación de la muestra inicial de suelo, efecto que había sido informado en experimentos previos efectuados en el laboratorio de electroquímica ambiental de la UAM-I (4), lo cual originó la desecación de la muestra y a su vez un incremento en la resistividad del suelo.

En la figura 4.7, se muestran cuatro líneas correspondientes a los flujos obtenidos en la celda de electrólisis. Las curvas (a) y (b) corresponden a la medición del volumen de electrolito en el cátodo y al flujo de recirculación acumulado colectado en el ánodo sin la aplicación del campo eléctrico, mientras

que las curvas (c) y (d) correspondientes a la acumulación de flujo electroosmótico y a la variación del flujo volumétrico en el ánodo bajo la acción del campo eléctrico sobre el mismo arreglo.

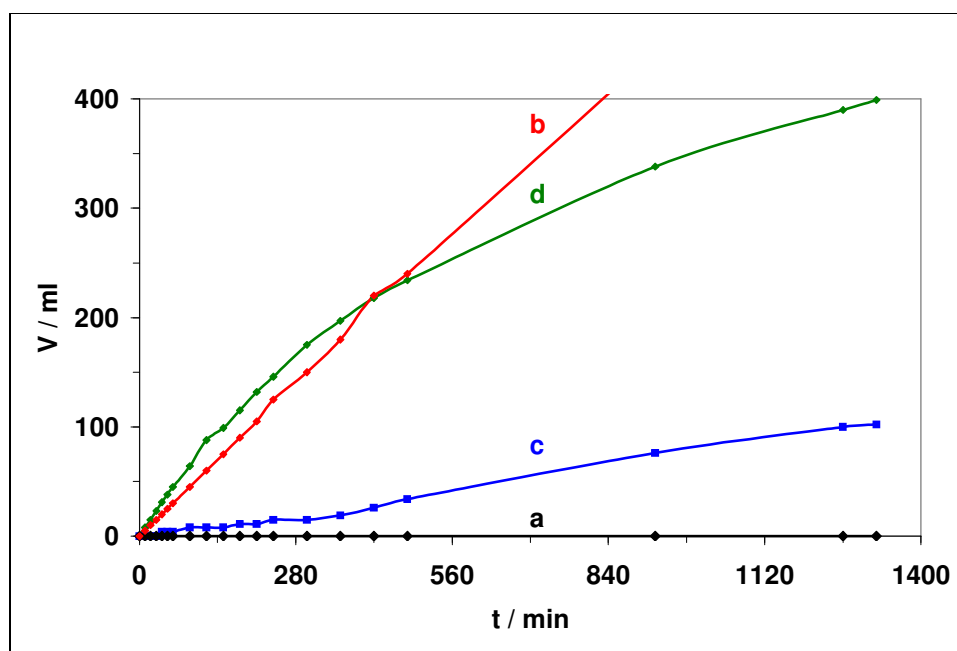


Figura 4.7. Variaciones de volumen con respecto al tiempo en la celda de electrolisis sin campo eléctrico a) volumen pozo catódico y b) volumen acumulativo por la purga de electrolito en el pozo anódico, c) Flujo electroosmótico y d) Variación de volumen del pozo anódico por efecto del campo eléctrico. Los pozos anódico y catódico contienen solución electrolito 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 0.1 M Na_2SO_4 respectivamente. Humedad inicial 20% 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. I_{apl} 100 mA durante 24 horas.

Se puede observar que después de 24 horas el flujo de recirculación anódico (ml/min) y el volumen del pozo catódico (mL) en el arreglo sin aplicación del campo eléctrico figura 23(a) y (b) permanece sin variación en el tiempo y sólo se registra el volumen acumulado por efecto de la purga en el pozo anódico. Por lo que, bajo estas condiciones no se tienen efectos de tipo hidráulico debido a la presencia del flujo de recirculación en el pozo anódico, lo que sugiere que todas las variaciones que se presenten en el arreglo cuando se haga pasar una

corriente, se deberán única y exclusivamente a los fenómenos involucrados por la aplicación del campo eléctrico, es decir a los fenómenos electrocinéticos generados.

De igual manera pero bajo la aplicación de un campo eléctrico, se muestra el flujo electroosmótico acumulado figura 4.7(c), así como la disminución en el volumen del flujo de recirculación anódico figura 23(d), efecto asociado con el arrastre de agua en dirección ánodo – cátodo es decir por la presencia del flujo electroosmótico que genera gradientes hidráulicos y de presión en sentido contrario a la recirculación.

Lo anterior sugiere que el flujo electroosmótico generado en la celda bajo estas condiciones, se presenta en dirección ánodo- cátodo, razón por la cual si se pretende efectuar una remoción eficiente de los hidrocarburos en la muestra de suelo será conveniente mantener la unidireccionalidad y estimular mediante el control de otras variables dicho flujo

Es importante un análisis detallado de este punto, puesto que para lograr una eficiente remoción de contaminantes es necesario encontrar las condiciones adecuadas de humectación de la muestra, efectuar un control eficiente del perfil de pH en el suelo y una intensidad de corriente tal, que permitan eficientar el proceso de remoción del contaminante. Además, el potencial de celda es un factor clave que impactará directamente en la estimación de costos del proceso.

4.2.1 Identificación de fracciones de hidrocarburos presentes en los pozos anódico y catódico por análisis de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las herramientas más poderosas de que se dispone para la determinación de la estructura de compuestos orgánicos. La resonancia magnética al igual que la espectroscopia infrarroja emplea un tamaño de muestra muy pequeño, lo que es

una ventaja en el análisis de suelo debido a que otro tipo de pruebas requieren de cantidades considerables de la muestra limitando las posibilidades de estudio.

El análisis de Resonancia Magnética Nuclear fue efectuado en el laboratorio de análisis instrumental bajo la asesoría del M. en C Atilano Gutiérrez (responsable del equipo de RMN en la UAM-I). Los antecedentes de cada una de las muestras se presentan en la tabla 4.1

Tabla 4.1. Experimentos analizados por RMN ^1H

Descripción	Corriente aplicada (mA)	Tiempo de duración (h)	Fracción
Aceite monogrado	0	0	Pura
Muestra suelo limpio-electrolito	100	24	Anódica Catódica
Muestra aceite monogrado/electrolito/perlas	100	24	Anódica Catódica
Muestra Suelo/aceite monogrado/electrolito	100	24	Anódica Catódica

*Nota: la muestra de aceite monogrado/electrolito/perlas sin influencia del campo eléctrico, no fue considerada debido a que el aceite contaminante no se desplazo hasta el final de la celda.

Los espectros de resonancia obtenidos de cada fracción, fueron divididos en tres grandes zona. La primer zona (zona A) se tomó de 0 a 3 ppm considerando que en esta zona se observan los hidrógenos correspondientes a carbonos de hidrocarburos alifáticos; una zona intermedia (zona B) que va de 3 a 5 ppm y

finalmente la zona C considerada de 6 a 7 ppm donde es posible observar los hidrógenos correspondientes a carbonos de grupos aromáticos.

En la figura 4.8, se presenta un espectro de RMN correspondiente a una muestra de aceite lubricante monogrado SAE 40 puro.

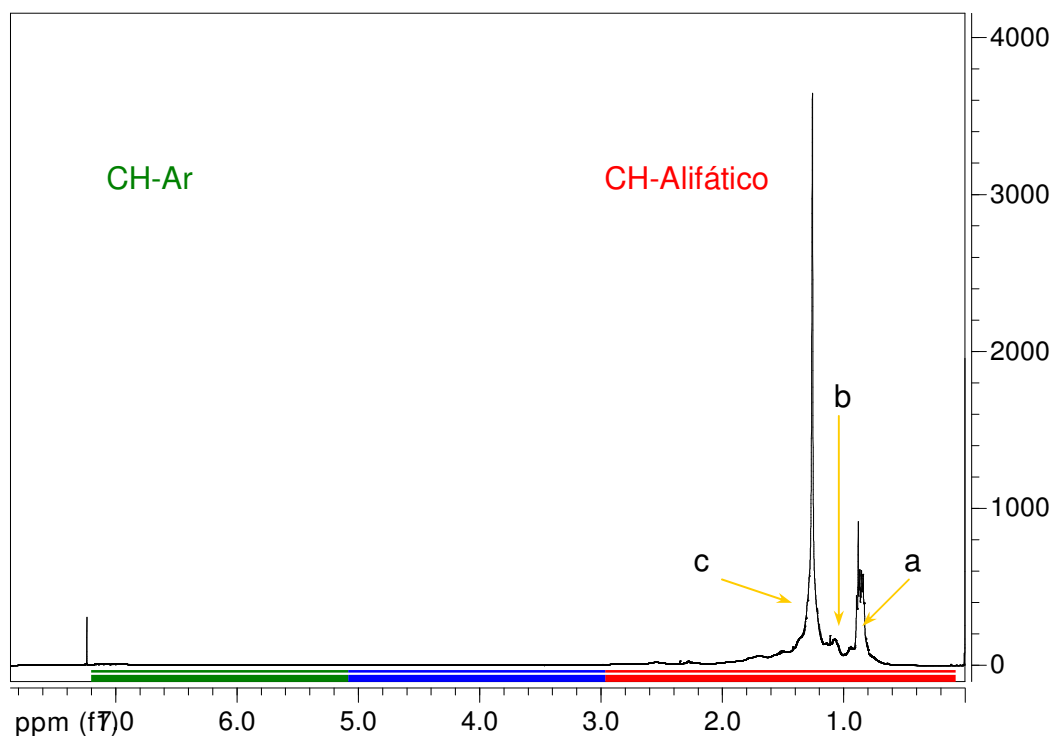


Figura 4.8. Espectro de RMN aplicado a una muestra de aceite lubricante monogrado SAE 40 (puro).

En la figura (a-c), se observan tres picos característicos situados principalmente en la zona A cuyo desplazamiento químico corresponde a 0.8, 1.1 y 1.3 ppm respectivamente. En este sentido, es importante considerar que se trata de una mezcla compleja de hidrocarburos donde el espectro de resonancia obtenido para la muestra de aceite lubricante puro constituye una referencia de los hidrocarburos presentes en dicha muestra, Tomando como referencia estos desplazamientos de los picos a, b y c, cualquier variación respecto a este espectro, constituirá alguna modificación o alteración debido a los compuestos

presentes en la matriz del suelo o bien a efectos debido al tratamiento electroquímico.

De los experimentos con perlas de vidrio, se procedió a evaluar el material aceitoso recuperado en el papel filtro dispuesto delante de cada electrodo empleando la metodología descrita en el capítulo 3, sección 3.2.2, con la finalidad de encontrar alguna diferencia en el material recuperado del lado anódico y catódico respectivamente. Cabe aclarar que el experimento con perlas de vidrio sin campo eléctrico no fue considerado en este estudio debido a que el material aceitoso no se desplazó hasta la zona donde se encontraba el papel filtro.

En este sentido la figura 4.9, muestran dos espectros de resonancia magnética nuclear correspondientes a la fracción anódica y catódica obtenida durante el tratamiento electroquímico en el arreglo aceite monogrado-electrolito-perlas de vidrio después de 24 horas.

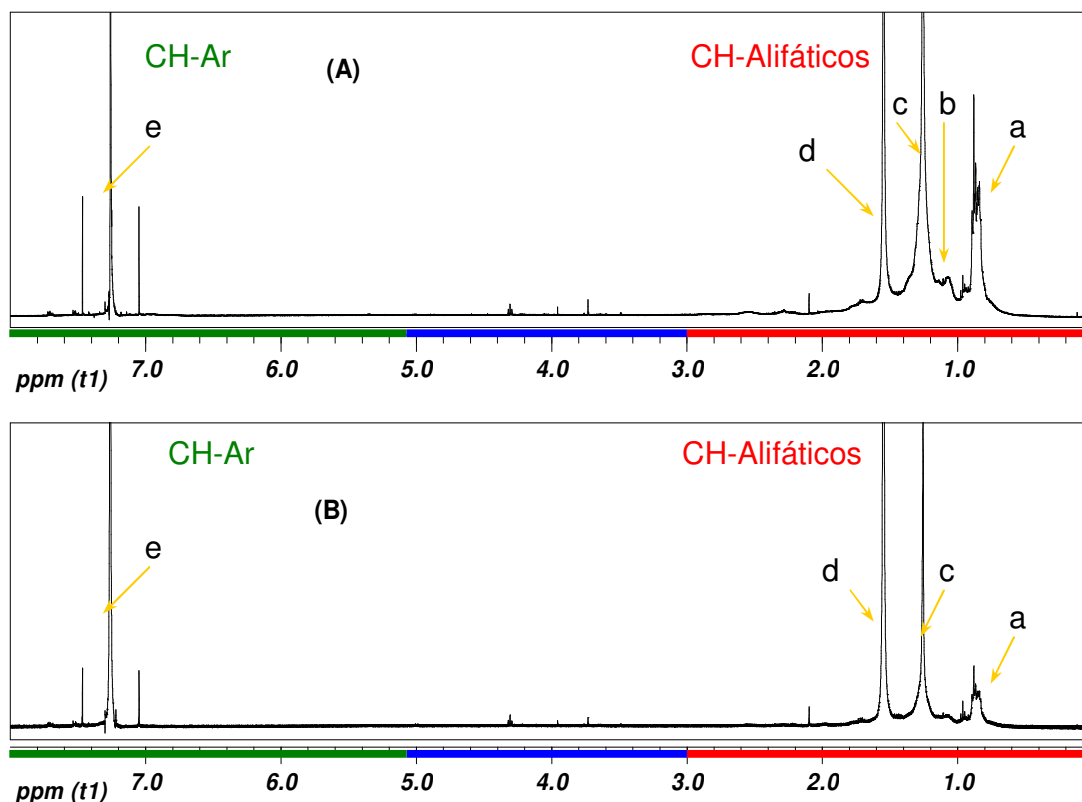


Figura 4.9. Espectros de RMN correspondientes a: (A) fracción anódica y (B) fracción catódica en el arreglo aceite-electrolito- perlas de vidrio, después de aplicar un tratamiento por 24h, a 100 mA. .

Analizando la zona A y la zona C de la figura 4.9, se pueden ver cinco picos definidos correspondientes al desplazamiento químico de CH de alifáticos y aromáticos respectivamente. También se observa que los espectros difieren en el pico (b) situado a 1.1 ppm presente en la fracción catódica únicamente, mientras que los picos a, c, d y e situados a 0.9, 1.3, 1.7 y 7.3 ppm se presentan en ambas fracciones, pero con mayor presencia hacia la parte anódica. En este punto, se debe recordar que de los experimentos con aceite monogrado - perlas de vidrio bajo la acción del campo eléctrico, se consideró que el aceite monogrado al ser una mezcla que contiene agentes surfactantes (aditivos) muy probablemente sufren cambios por efecto del campo eléctrico. Estos cambios provocan su desincorporación de la emulsión, lo que sugiere que el pico observado podría estar asociado a estos aditivos.

Para los experimentos con suelo contaminado con aceite monogrado proveniente de la región de puerto Ceiba, se procedió a efectuar el mismo análisis descrito con anterioridad, incorporando al estudio, las fracciones de una muestra de suelo limpio electrolizado por una hora. El objetivo de incorporar esta nueva muestra fue ele de proporcionar una referencia adicional a la del aceite monogrado puro y poder discernir adecuadamente sobre las posibles modificaciones que sufre el espectro en una muestra del mismo suelo pero contaminado con aceite lubricante y electrolizado durante 24 horas.

En las figuras 4.10 y 4.11, se presentan dos espectros de resonancia magnética nuclear correspondientes a la fracción anódica y catódica obtenida de la muestra de suelo limpio proveniente de la región de Puerto Ceiba sometido a tratamiento electroquímico durante 24 horas.

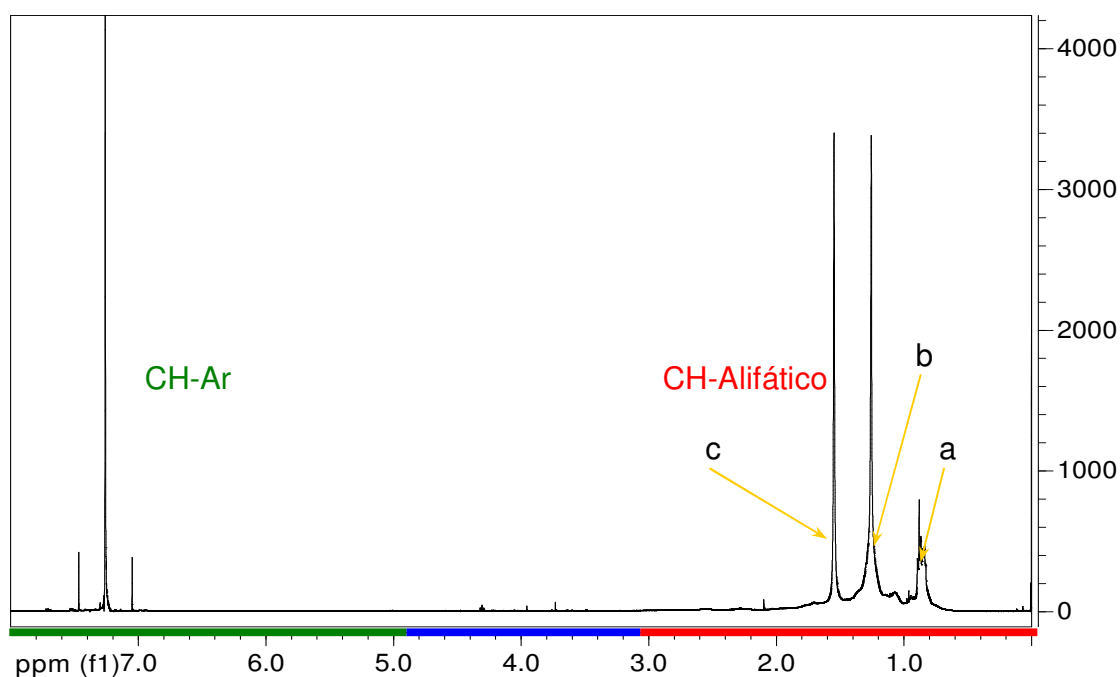


Figura 4.10. Espectro de RMN de la fracción anódica correspondiente a una muestra de suelo limpio sometido a electrorremediación durante 24hrs, $I_{apl}=100mA$ empleando una solución electrolito 0.1 M $(NH_4)_2SO_4$, en el pozo anódico y 0.1 M Na_2SO_4 en el pozo catódico, Humedad inicial 20%.

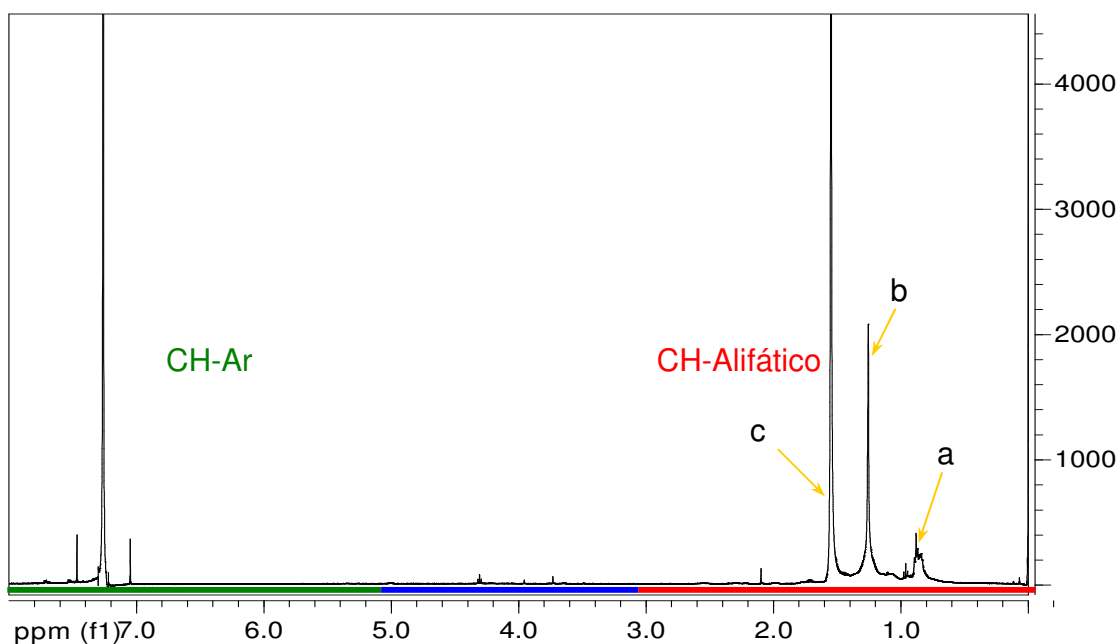


Figura 4.11 Espectro de RMN de la fracción catódica correspondiente a una muestra de suelo limpio sometido a electroremediación durante 24hrs, $I_{apl}=100\text{mA}$ empleando una solución electrolito 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, en el pozo anódico y 0.1 M Na_2SO_4 en el pozo catódico, Humedad inicial 20%.

En ambas figuras 4.10 (a-c) y 4.11(a-c), se ubican tres picos en desplazamientos químicos ubicados en 0.9, 1.3 y 1.7, lo que sugiere que no existe ninguna diferencia en el material extraído de cada fracción. Sin embargo es interesante notar que los picos (a-c) de la figura 4.10 y 4.11 también se presentan en la muestra de aceite lubricante monogrado puro, lo que sugiere que el suelo que se considero como blanco podría estar contaminado debido a que la zona donde se colecto dicha muestra es una zona cerca a los pozos petroleros de la región.

En la figura 4.12 se muestran dos espectros comparativos de la fracción anódica y catódica correspondiente a una muestra de suelo contaminado con aceite lubricante monogrado sometido a electrotratamiento durante 24 horas.

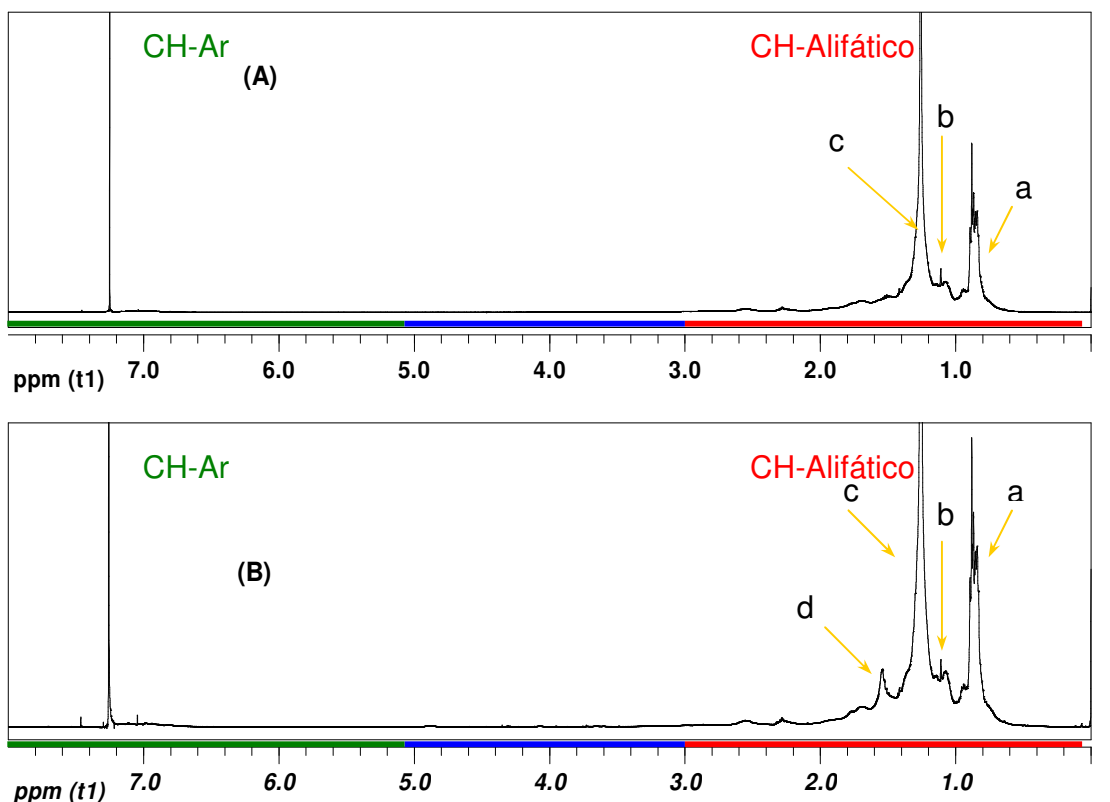


Figura 4.12. Espectros de RMN correspondientes a: (A) fracción anódica y (B) fracción catódica de una muestra de suelo contaminado con aceite lubricante monogrado SAE 40 sometido a electrotratamiento por 24h, $i_{apl}=100\text{mA}$ solución electrolito 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, en el pozo anódico y 0.1 M Na_2SO_4 en el pozo catódico, Humedad inicial 20%.

Los espectros de la figura 4.12, muestran que en la zona a correspondiente a la fracción anódica solo se presentan tres picos correspondientes al desplazamiento químico en 0.9, 1.1 y 1.3 ppm respectivamente, mientras que la zona correspondiente a la fracción catódica además de presentar un incremento en los picos ubicados en los mismos desplazamientos a 0.9, 1.1 y 1.3, figura 4.12 (b) se observa el pico d ubicado en 1.7. La diferencia encontrada en dichos espectros, sugiere que existe un desplazamiento de especies de hidrocarburos hacia la fracción catódica, que puede estar asociada a un flujo electrosmótico que arrastre a dichos contaminantes no cargados en dirección ánodo- cátodo

Además el pico d que se suprime en la figura 4.12 (a) y aparece en la figura 4.12 (b) sugieren que cuando un suelo contaminado con hidrocarburo es sometido a la influencia del campo eléctrico, este no presentara una separación selectiva de sus componentes pero cabe recalcar que el suelo jugará un papel importante en la retención de los contaminantes, dificultando su desplazamiento.

4.2,2 Identificación de las fracciones de hidrocarburo presentes en los pozos anódico y catódico por análisis de FT-IR.

Como se sabe, la región del Infrarrojo abarca una parte del espectro electromagnético que se encuentra entre los $13000 - 10 \text{ cm}^{-1}$ en unidades de número de onda ó $0.78 - 1000 \text{ mm}$ en unidades de longitud de onda.

Normalmente la región utilizada para el análisis de compuestos orgánicos se encuentra entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. El espectro IR contiene información básica sobre la composición y estructura de los compuestos presentes en una muestra.

.Los compuestos orgánicos, por ejemplo, pueden tener grupos como $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CO}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{COOH}$, $-\text{CS}$, etc. Estos grupos poseen unas frecuencias de absorción en la región del IR características, las cuales no suelen estar muy influenciadas por el resto de la molécula. Cuando se realiza un espectro de un compuesto desconocido lo primero que se puede deducir mediante el IR son los diferentes grupos funcionales que posee

En este sentido, en la figura 4.13 se muestra un análisis general de los espectros FT-IR obtenidos de diferentes muestras de suelo limpio y suelo contaminado electrolizado proveniente de la región de puerto Ceiba.

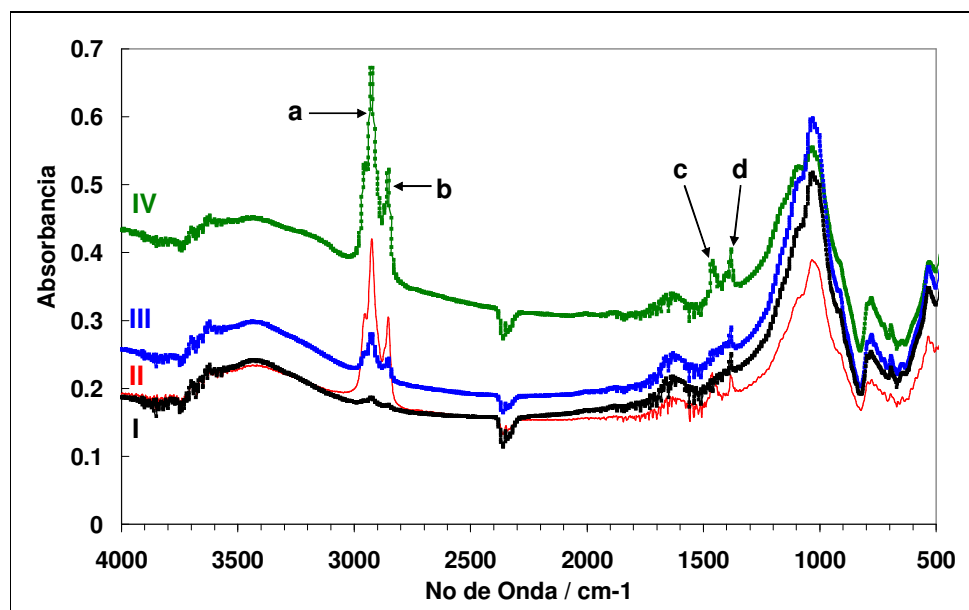


Figura 4.13. Espectros FT-IR sobrepuestos correspondientes a (I) muestra de suelo limpio, (II) Muestra de suelo contaminado con 100000 ppm de aceite monogrado SAE 40, (III) Fracción catódica de suelo contaminado con aceite monogrado SAE 40.sometido a electroremediación (IV) Fracción anódica de suelo contaminado con aceite lubricante monogrado SAE 40 sometido a electroremediación.

Los espectros de la figura 4.13 presentan cuatro picos correspondientes a vibraciones características de diferentes compuestos presentes en el suelo. De esta variedad de picos existen cuatro picos en los cuales centramos nuestra atención, debido a son indicativo de la presencia de hidrocarburos correspondientes a aceites minerales de petróleo, estos picos y sus características se presentan en la siguiente tabla 4.2:

TABLA 4.2. Picos característicos relevantes presentes en diferentes muestras de suelos contaminado por Aceite MG SAE 40 y sin contaminar, así como muestras tratadas electroquímicamente.

Concentración (ppm)	Pico A		Pico B		Pico C		Pico D	
	#onda	Abs.	#onda	Abs.	#onda	Abs.	#onda	Abs.
100 000	2920	0.42	2850	0.30	1450	0.223	1380	0.22
Fracción Anódica	2920	0.675	2850	0.570	1450	0.387	1380	0.412
Fracción Catódica	2920	0.28	2850	0.237	-----	-----	1380	0.287
Suelo Limpio	2920	0.188	2850	0.177	-----	-----	1380	0.249

Como podemos observar en la figura 4.13 y en la tabla 4.2, existen diferencias marcadas entre los espectros FT-IR correspondientes al suelo limpio y al suelo contaminado con 100000 ppm de aceite lubricante, muestras que servirán como espectros patrón. Las fracciones anódica y catódica colectadas sobre muestras de suelo contaminado sometido a tratamiento electroquímico demuestran la existencia de diferencias y en especial la presencia del pico C presente en la muestra de suelo contaminado y en la fracción anódica, (pico a 1450 cm^{-1} correspondiente a vibración C-H de hidrocarburos alifáticos) pico que está suprimido en la fracción catódica y en la muestra de suelo limpio.

Por otro lado, ambas fracciones presentan un incremento considerable de los picos A y B (correspondientes a vibraciones C-H stretching de metilo en hidrocarburos) respecto a la muestra de suelo limpio, en la cual casi no se aprecian los picos.

Es importante resaltar que la fracción catódica tiende a restablecer las condiciones observadas en el espectro correspondiente a la muestra de suelo limpio, mientras que la fracción anódica persiste más el contaminante presentando una ligera disminución en el tamaño de los picos. Este

comportamiento puede estar asociado a que en las etapas iniciales del proceso de electroremediación, se presenta una fuerza impulsora capaz de transportar los contaminantes no cargados en dirección ánodo- cátodo lo que permite eliminar los hidrocarburos de la parte cercana al cátodo. Sin embargo, a tiempos largos las condiciones extremas de pH en la celda pueden provocar un cese del dicho flujo propiciando una acumulación del material hacia la parte cercana al ánodo, mismo que se ve reflejada en los espectros.

4.3 Experimentos efectuados sobre un suelo real contaminado con hidrocarburos

Retomando la experiencia adquirida hasta este momento se procedió a trabajar con una muestra real de suelo contaminado con hidrocarburos e intemperizado la finalidad de este estudio fue el de evaluar la eficiencia de la celda y los alcances de la técnica de electroremediación en una problemática real de contaminación. Además de los parámetros monitoreados en cada experimento, se midieron las partes por millón (ppm) de hidrocarburos totales de petróleo (TPH's) o dicho de otra manera se cuantificaron los miligramos de hidrocarburos totales de petróleo que se encuentran en cada kilogramo de suelo (mg TPHs / Kg suelo). Como un indicador de la eficiencia en remoción de los hidrocarburos removidos por efecto de esta técnica.

En este caso, el suelo contaminado fue sometido a diferentes condiciones iniciales de tratamiento, variando sistemáticamente la humectación (10,20 y 30%), la concentración y el tipo de electrolito (Na_2SO_4 y NaOH), evaluando la temperatura, potencial de celda, pH y flujo electroosmótico, así como su efecto en la eficiencia de remoción de hidrocarburos totales de petróleo en el suelo.

El primer tratamiento consistió en humectar la muestra de suelo al 10%, con 0.1M Na_2SO_4 . El tratamiento electrocinético se llevó a cabo, suministrando el mismo electrolito en los pozos anódico y catódico, imponiendo una corriente 25 mA, durante 45 horas. Cabe mencionar que para este experimento se optó por

cambiar el electrolito soporte debido a que el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ durante la electrolisis produce NH_3 , sustancia capaz de atacar el acrílico del cual esta hecho el cuerpo de la celda.

Bajo estas condiciones en la figura 4.14 se muestra el comportamiento de la temperatura y el potencial con respecto al tiempo de electrólisis

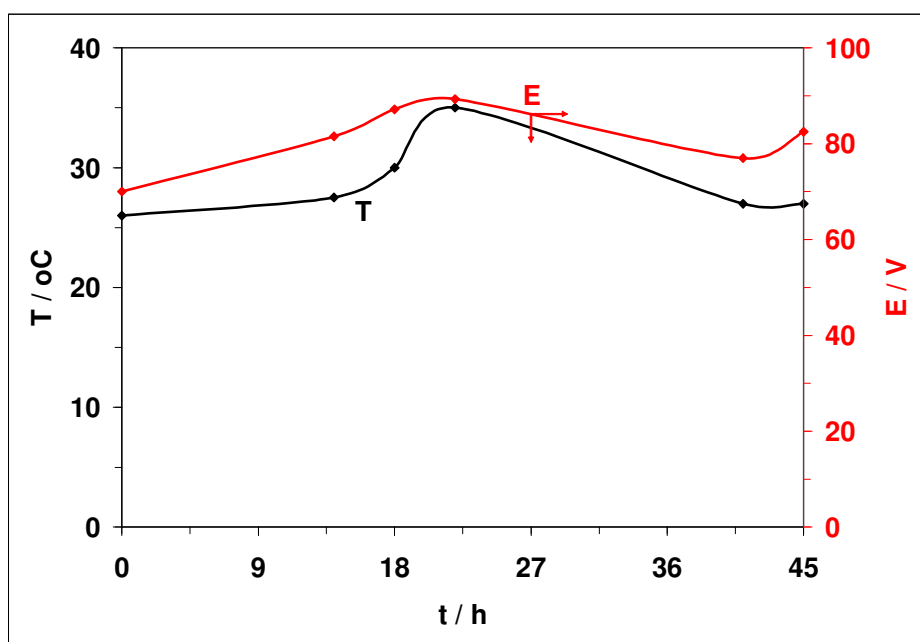


Figura 4.14. Variación de la temperatura y potencial, respecto al tiempo de electrólisis en el tratamiento uno; los pozos anódico y catódico contienen solución electrolito 0.1 M Na_2SO_4 . Humedad inicial 10% 0.1M Na_2SO_4 . $|a_{pl}| = 25-4$ mA durante 45 horas

En la figura 4.14 se puede observar un incremento de la temperatura, hasta un valor máximo de 35°C en 22 horas, tiempo en el cual el potencial también alcanza su valor más alto de 89.3V.

Esta relación sobrepasó la capacidad del galvanostato para imponer la corriente establecida, por lo que fue necesario disminuir paulatinamente dicha corriente hasta estabilizar nuevamente el sistema, condición que no fue posible mantener,

por lo que debió interrumpirse la prueba a las 45 horas, con una corriente final de 4 mA.

Lo anterior sugiere que el sobrepotencial alcanzado, debe estar asociado a una ineficiente humectación de la muestra (efecto observado en el experimento anterior) lo que originó un aumento en la resistividad del suelo y un incremento considerable en la temperatura, propiciado la desecación paulatina de la muestra de suelo.

Por otro lado en la figura 4.15(a-f) se muestran los perfiles de pH a diferentes tiempos de electrólisis.

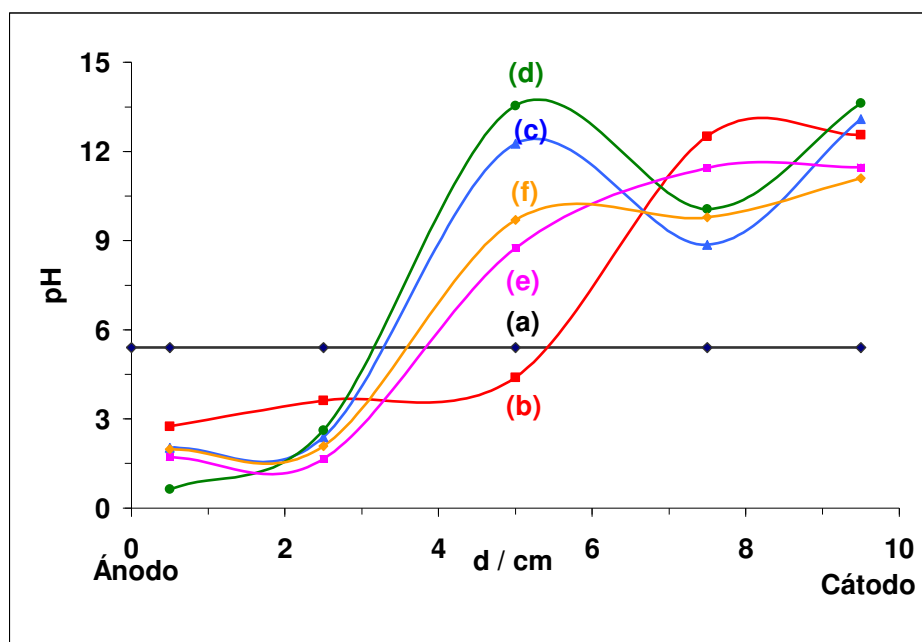


Figura 4.15. Perfiles de pH en suelo a distintos tiempos de electrólisis durante el tratamiento uno:(a) inicial (b) 14 h; (c) 18 h; (d) 22 h; (e) 41 h; (f) 45 h de tratamiento. La celda contiene una muestra de suelo contaminado con hidrocarburos en contacto con una solución electrolito 0.1 M Na_2SO_4 , en pozos anódico y catódico. Humedad inicial 10% 0.1M Na_2SO_4 . Corriente aplicada 25-4 mA durante 45 horas.

En la figura 4.15 se muestra que los perfiles de pH obtenidos en las primeras 14 horas de tratamiento son característicos de un proceso de electroremediación mientras que a tiempos largos de electrólisis figura 4.15(c-f), predomina un frente alcalino de 6cm en dirección cátodo-ánodo mientras que en dirección contraria ánodo-cátodo se genera un frente ácido de 4cm, lo anterior sugiere que el Na_2SO_4 sólo neutraliza una parte de los protones generados en el cátodo, propiciado que aquéllos que logran introducirse a la masa de suelo sean suficientes para generar dicho frente. Es importante resaltar que en el punto correspondiente a 22 horas, punto donde se registran los valores máximos de potencial y temperatura figura 4.14, se presentan los valores extremos de pH figura 4.15 (d). Si se considera que bajo estas condiciones el punto donde se encuentran los dos frentes presenta un cambio abrupto de pH, dicha condición puede desencadenar modificaciones en la conductividad del medio debido a la precipitación de especies iónicas metálicas o bien durante la neutralización desaparecen los protones e hidroxilos lo que propicia una disminución de la conductividad del suelo.

Por otra parte, en la figura 4.16 se muestra el volumen de flujo electroosmótico obtenido durante el tiempo de electrólisis, siendo de 28ml el acumulado al final del tratamiento.

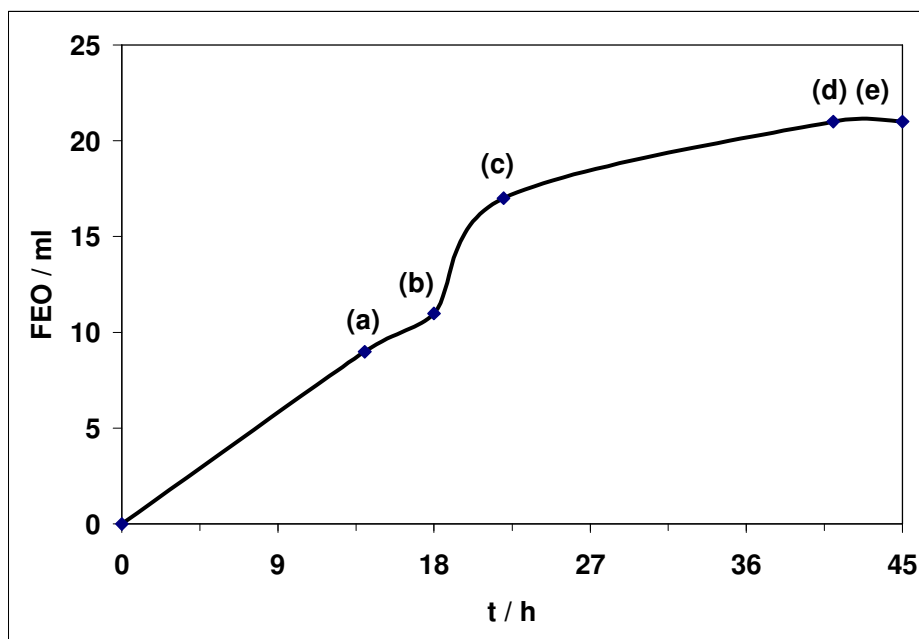


Figura 4.16. Volumen de flujo electrosmótico obtenido a distintos tiempos de electrólisis en el suelo con tratamiento uno. Solución electrolito 0.1 M Na_2SO_4 , en pozos anódico y catódico. Humedad inicial 10% 0.1M Na_2SO_4 . $I_{apl} = 25$ mA durante 22 hora; después la corriente se fue variando hasta alcanzar un valor de 4 mA a las 48 horas.

En esta figura es posible observar que el flujo electrosmótico aumenta linealmente en las primeras 18 horas de tratamiento. Posteriormente, y justo en el tiempo comprendido entre las 18 y 22 horas, se presenta un incremento exponencial en el volumen de flujo electrosmótico (11 ml en 4 horas).

A tiempos mayores de 22 horas el flujo electrosmótico disminuye como consecuencia a la disminución de la corriente impuesta o bien por la poca cantidad de agua en las parte intermedias del suelo tratado.

El volumen de flujo electrosmótico repercute directamente en la eficiencia de remoción del contaminante. De esta forma en la figura 4.17 se muestran la eficiencia obtenida para el primer tratamiento.

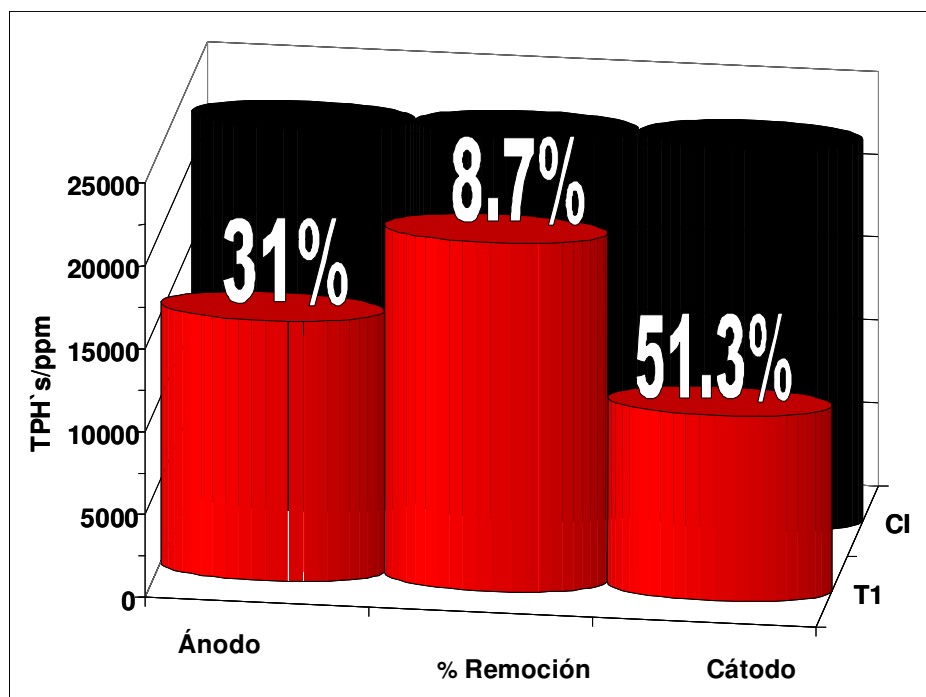


Figura 4.17. Porcentaje de remoción de TPH's (ppm) en el primer tratamiento con respecto a la concentración inicial; los pozos anódico y catódico contienen solución electrolito 0.1 M Na_2SO_4 . Humedad inicial 10% 0.1M Na_2SO_4 . $I_{apl}=25\text{mA}$ durante 45 horas.

En la figura 4.17, es posible observar una disminución en la concentración inicial de TPHs (23000ppm), con respecto a las tres secciones en las que fue dividida la celda. Se observa un estancamiento o acumulación del material contaminante en la mitad de la celda consecuencia del movimiento de los hidrocarburos en dirección ánodo-cátodo dirección del flujo electroosmótico, así mismo en la sección próxima al cátodo se observa una mayor remoción de hidrocarburos debido al paso de los hidrocarburos de la masa de suelo hacia el pozo catódico.

No obstante y de acuerdo a los porcentajes de remoción de hidrocarburos, se requiere una mayor estimulación del flujo electroosmótico, como un mejoramiento en la estabilidad del sistema, de tal forma que se logre una mayor eficiencia en la remoción del contaminante, asociada a una disminución del

potencial de celda. Lo anterior debe ser una condición necesaria para que el sistema opere en el tiempo convenido

Puesto que se consideró que el aumento en la resistividad del suelo es una consecuencia de la deficiente humectación de la muestra inicial, se optó por modificar dicho porcentaje, incrementando en un 20%. Así mismo, se sustituyó el Na_2SO_4 por una base fuerte (NaOH) que permita neutralizar la generación de protones en el ánodo y generar un perfil básico en la masa del suelo, relación que se ha informado como estimulante del flujo electrosmótico (1,2).

Bajo estas nuevas condiciones, en la figura 4.18 se muestra la variación de temperatura y potencial con respecto al tiempo de electrólisis.

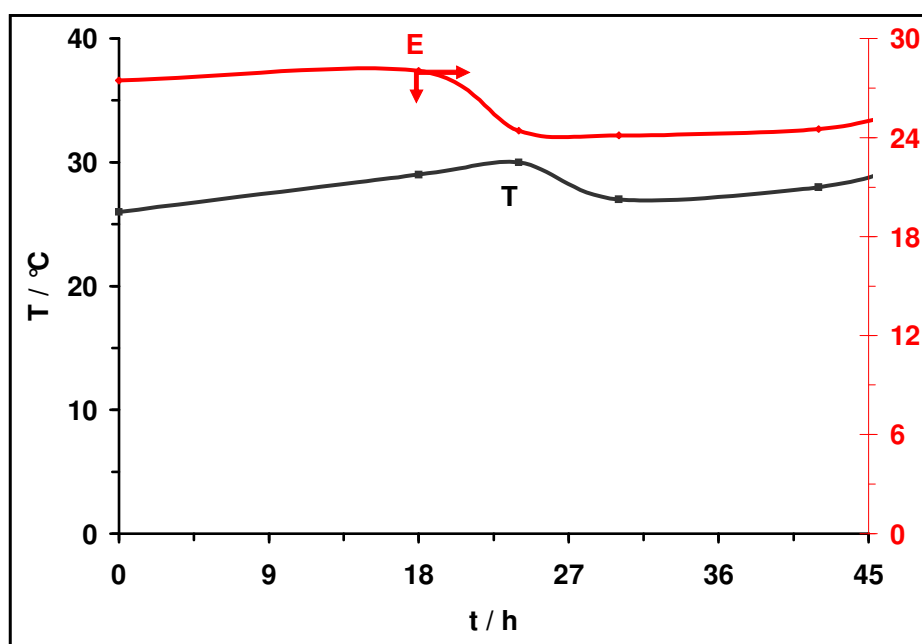


Figura 4.18 Variación de la temperatura y potencial, con respecto al tiempo de electrólisis para el tratamiento dos; los pozos anódico y catódico contienen solución electrolito 0.1 M Na_2SO_4 . Humedad inicial 20% 0.1 M NaOH . I_{apl} = 25 mA durante 48 horas

En la figura 4.18 se puede observar que tanto el potencial de celda como la temperatura, prácticamente permanecen invariables durante las 48 horas de tratamiento, manteniendo valores de temperatura del orden de 30 °C y potencial de celda por debajo de 30V, de esta forma se logró disminuir el potencial de celda en 60V, controlando la temperatura y culminando el experimento en el tiempo preestablecido.

Los perfiles de pH obtenidos bajo estas condiciones muestran un gradiente de pH más uniforme y estable durante el tiempo de tratamiento electroquímico, perfil que se muestra en la figura 4.19.

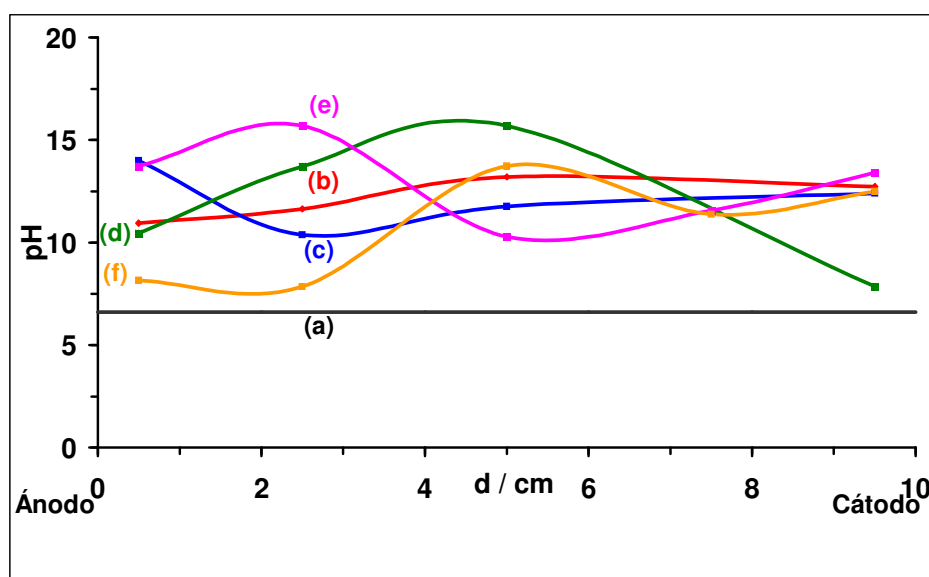


Figura 4.19 Perfiles de pH en suelo a distintos tiempos de electrólisis durante el tratamiento dos:(a) inicial (b) 14 h; (c) 18 h; (d) 22 h; (e) 41 h; (f) 45 h de tratamiento. La celda contiene una muestra de suelo contaminado con hidrocarburos en contacto con una solución electrolito 0.1 M NaOH, en pozos anódico y catódico. Humedad inicial 20% 0.1M NaOH. $|I_{apl}| = 25$ mA durante 48 horas.

Como se puede ver, los valores de pH varían entre 12 y 15 generando condiciones extremas de alcalinidad. A este respecto es importante resaltar la influencia de los iones OH⁻ de la base fuerte, en la neutralización de los protones generados en el ánodo, efecto que mantiene un perfil alcalino a lo largo de la muestra de suelo.

Como consecuencia del control de pH y del perfil generado en la masa de suelo el flujo electroosmótico se vió favorecido, aumentando el flujo electroosmótico a un volumen total acumulado de 54 ml y que es 27 ml mayor que el generado en el experimento anterior, comportamiento que se muestra en la figura 4.20.

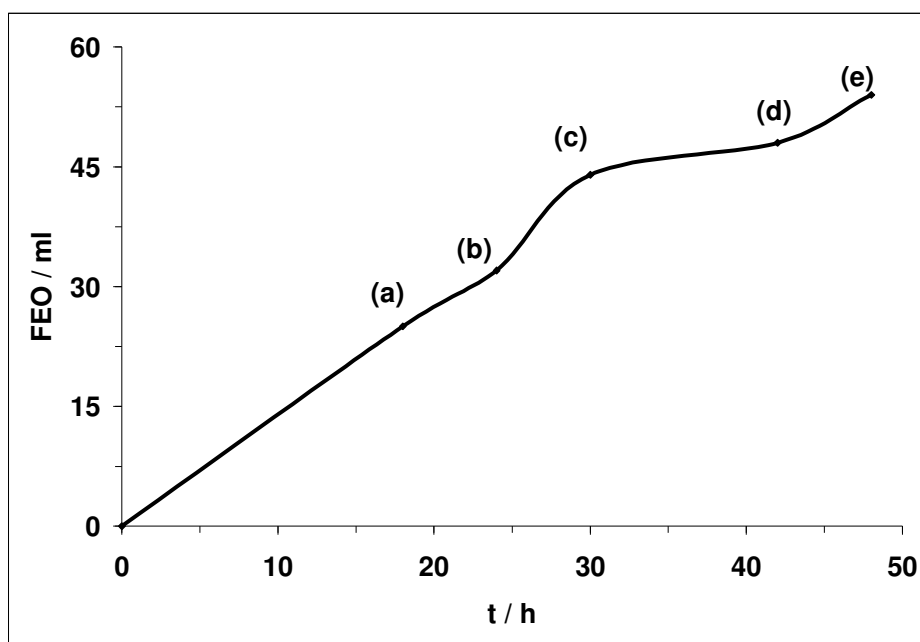


Figura 4.20. Volumen de flujo electroosmótico obtenido a distintos tiempos de electrólisis durante el tratamiento dos: (a) 14 h; (b) 18 h; (c) 22 h; (d) 41 h; (e) 45 h de tratamiento solución electrolito 0.1 M NaOH, en pozos anódico y catódico. Humedad inicial 20% 0.1M NaOH. I_{apl} 25 mA durante 48 horas.

En la figura 4.20, se observa un comportamiento prácticamente lineal del flujo electroosmótico con el tiempo de electrólisis, razón por la que se esperaría que

los porcentajes de remoción de los hidrocarburos aumentaran en sentido ánodo-cátodo con una disminución marcada en la zona cercana al ánodo.

Sin embargo aunque en general el porcentaje de remoción de hidrocarburos se ve favorecido en ese sentido, como se muestra en la figura 4.20, se puede ver que existe una acumulación en el tercio central de la celda. Este fenómeno puede estar relacionado con la inversión del flujo electroosmótico, que a pH extremos y por arriba de $\text{pH}=12$ puede presentarse (1,2) lo que da origen a un flujo bidireccional de la especie contaminante con una marcada acumulación en la zona central de la celda.

La figura 4.21 muestra dos fotografías de la celda de electrolisis durante el tratamiento electroquímico.

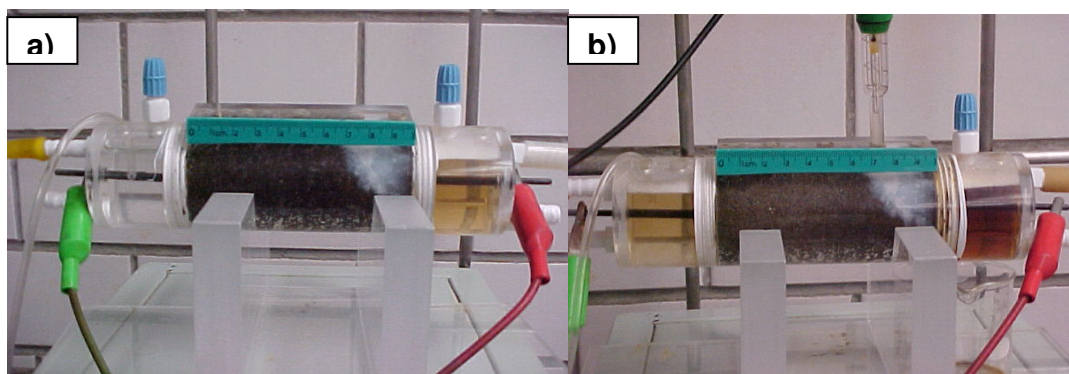


Figura 4.21. Visualización del comportamiento del flujo en el experimento dos(a) Celda de electrólisis en las etapas iniciales del proceso presentando un flujo unidireccional y (b) Celda de electrólisis al final del tratamiento, mostrando el flujo bidireccional sustentado por la tonalidad oscura en ambos pozos de la celda. La celda contiene una muestra de suelo contaminado con hidrocarburos en contacto con una solución electrolito 0.1 M NaOH en pozo anódico y catódico. Humedad inicial 20% 0.1M NaOH. I_{apl} 25 mA durante 48 horas.

Se puede ver que en las etapas iniciales del proceso existe un comportamiento unidireccional del flujo electroosmótico figura 4.21(a) sustentado por la

coloración ámbar presente en el pozo catódico únicamente. Así mismo en tiempos largos del proceso se puede distinguir que la coloración ámbar aparece también el pozo anódico y mucho más intensa en el pozo catódico figura 4.21 (b), lo que sugiere que se presenta una bidireccionalidad del flujo electroosmótico debido a la inversión de flujo a tiempos largos del proceso.

En las figuras 4.22 se muestran los porcentajes de remoción de hidrocarburos totales de petróleo correspondientes a tres fracciones en las que fue dividida la masa de suelo, después del tratamiento electroquímico bajo las condiciones de operación antes descritas

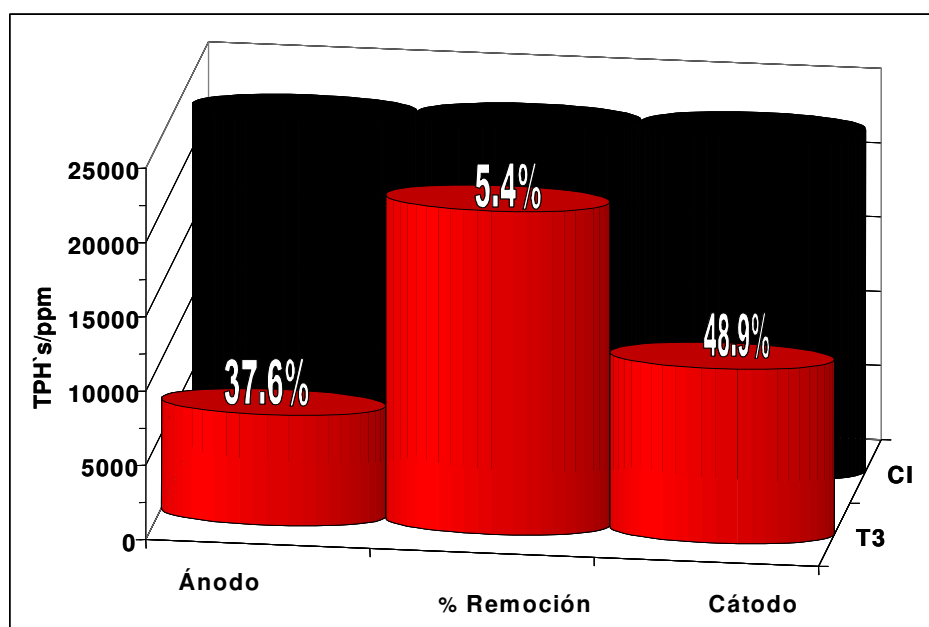


Figura 4.22. Porcentaje de remoción de TPH's (ppm) en el tratamiento dos con respecto a la concentración inicial; los pozos anódico y catódico contienen solución electrolito 0.1 M NaOH. Humedad inicial 20% 0.1 M NaOH. I_{apl} 25mA durante 48 horas.

En la figura 4.22 se puede observar una acumulación de hidrocarburos hacia la parte central de la celda donde solo fue posible remover el 5.4% de los

hidrocarburos ahí contenidos, mientras que en los extremos de la celda (zona cercana al ánodo y al cátodo) se logra remover el 37.6% y el 48.9% de hidrocarburos respectivamente.

Finalmente y tratando de controlar la dirección del flujo electroosmótico, la concentración de electrolito en el pozo anódico se disminuyó a 0.04M NaOH, en y se optó por cambiar el electrolito que humecta la muestra por 0.1M Na₂SO₄, manteniendo el porcentaje de humectación, mientras que en el pozo catódico mantuvo con 0.1M Na₂SO₄, y corriente impuesta de 25mA.

Bajo estas condiciones, el comportamiento del potencial muestra un comportamiento atípico mismo que se muestra en la figura 4.23, donde se puede ver que en las primeras 20 horas de tratamiento el potencial de celda tiende a incrementarse gradualmente de 19V a 30V.

A partir de este punto se incrementa considerablemente hasta alcanzar un máximo de 60V a las 30 horas de tratamiento, para posteriormente comenzar a disminuir hasta un valor de 35V.

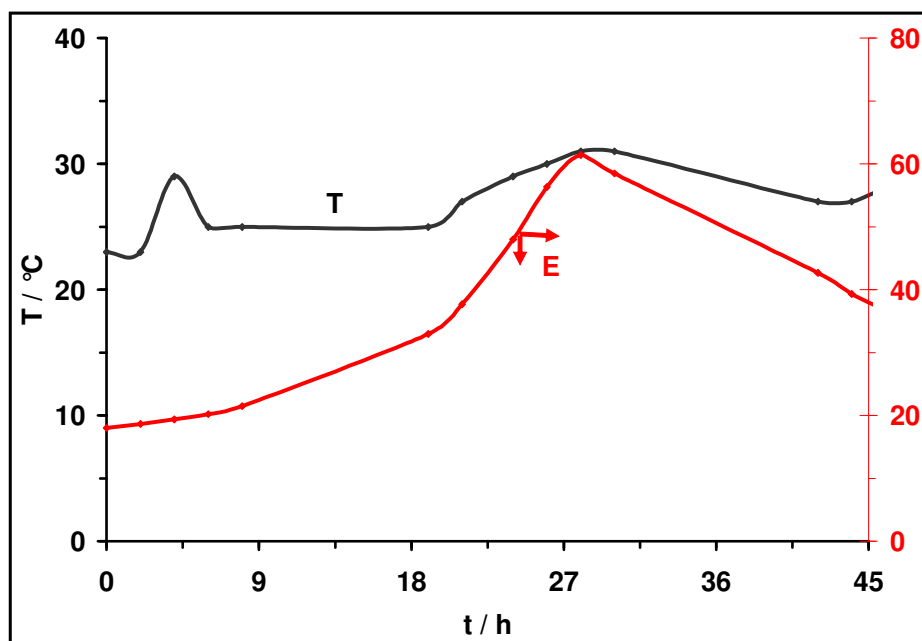


Figura 4.23. Variación de la temperatura y potencial, del suelo contaminado con Hidrocarburos, con respecto al tiempo de electrólisis en el tratamiento tres; el pozo anódico contiene solución electrolito 0.05M NaOH, el pozo catódico contiene solución electrolito 0.1 M Na₂SO₄. Humedad inicial 20% 0.1 M Na₂SO₄. Corriente aplicada 25 mA durante 48 horas

Lo anterior sugiere que el efecto en la disminución de la concentración del electrolito influye directamente en la resistividad del suelo misma que disminuye considerablemente hasta que el sistema se estabiliza, consecuencia del incremento de los iones en la solución del suelo debido al efecto electromigratorio y electroosmótico que estabilizan el sistema disminuyendo considerablemente el potencial final.

Por otro lado, el desarrollo de la temperatura en el mismo arreglo, presenta un comportamiento más estable con una variación de tan sólo 7°C como se puede ver en la figura 4.23.

El gradiente de pH obtenido durante el tratamiento electroquímico se muestra en la figura 4.24. Es importante observar que, conforme transcurre el tiempo de

electrólisis el pH se incrementa hasta obtener valores de pH del orden de 12 a 15, que se presentan sobre todo en los extremos de la celda. Sin embargo, a tiempos largos, esta condición se modifica presentando valores más estables y cercanos a 12 en todo el perfil del suelo.

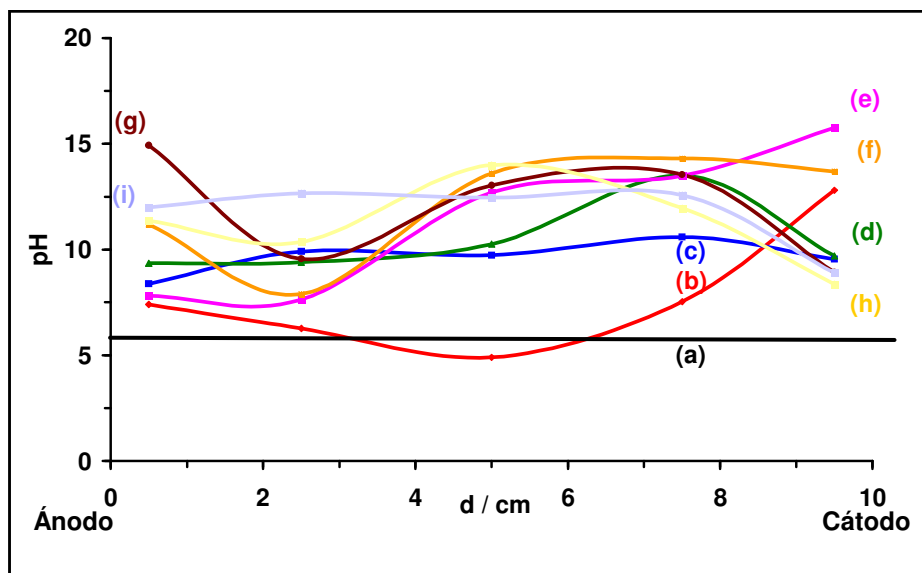


Figura 4.24. Perfiles de pH a través del volumen de la celda a distintos tiempos de electrólisis en el tratamiento tres : (a) inicial (b) 26 h; (c) 28 h; (d) 30 h; (e) 42 h; (f) 44 h; (g) 46 h; (h) 48 h de tratamiento. La celda contiene una muestra de suelo contaminado con hidrocarburos en contacto con una solución electrolito 0.05 M NaOH, en pozo anódico y 0.1M Na₂SO₄ en pozo catódico. Humedad inicial 20% 0.1M Na₂SO₄. Corriente aplicada 25 mA durante 48 horas.

El perfil de pH mostrado en la figura 4.24, tuvo un efecto relevante en la cantidad de flujo electrosmótico generado, ya que bajo estas condiciones el volumen obtenido al final del tratamiento fue de 85 ml como se muestra en la figura 4.25, lo que representó un incremento de 31 ml y 58 ml con respecto al observado en la figura 4.20 y 4.16 respectivamente.

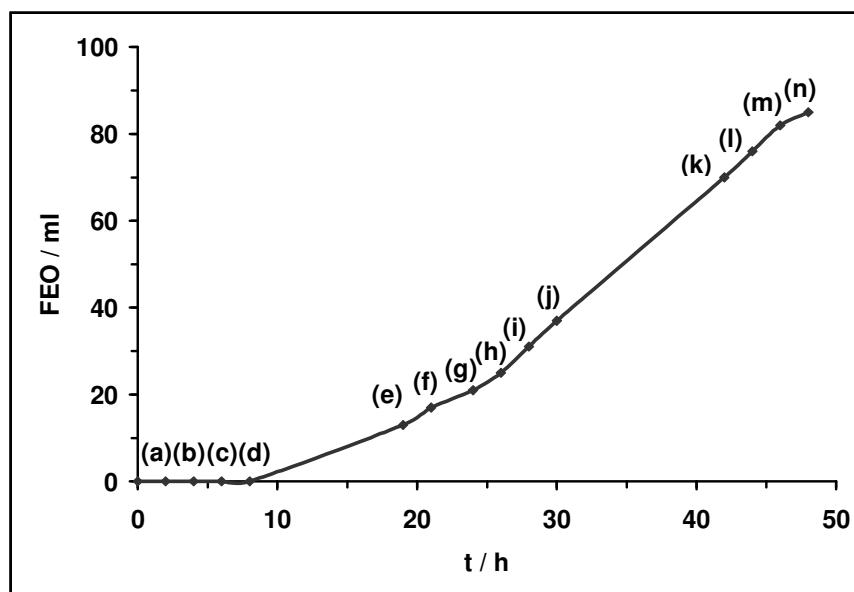


Figura 4.25 Volumen de flujo electrosmótico obtenido a distintos tiempos de electrólisis en el tratamiento tres: (a) 2 h; (b) 4 h; (c) 6 h; (d) 8 h; (e) 19 h; (f) 21 h; (g) 24 h; (h) 26 h; (i) 28 h; (j) 30 h; (k) 42 h; (l) 44 h; (m) 46 h; (n) 48 h de tratamiento. La celda contiene una muestra de suelo contaminado con hidrocarburos en contacto con una solución electrolito 0.05 M NaOH en pozo anódico y 0.1M Na₂SO₄, en pozo catódico. Humedad inicial 20% 0.1M Na₂SO₄. I_{apl} 25 mA durante 48 horas.

Aunado a lo anterior, la totalidad del flujo electrosmótico generado se presentó en una sola dirección, evitando de esta forma la inversión del flujo electrosmótico y la subsiguiente acumulación en la zona central de la celda.

La condición anterior fue corroborada por la presencia de los hidrocarburos en el pozo catódico únicamente mientras que en el pozo anódico se presenta un líquido claro y transparente como se puede ver en la figura 4.26

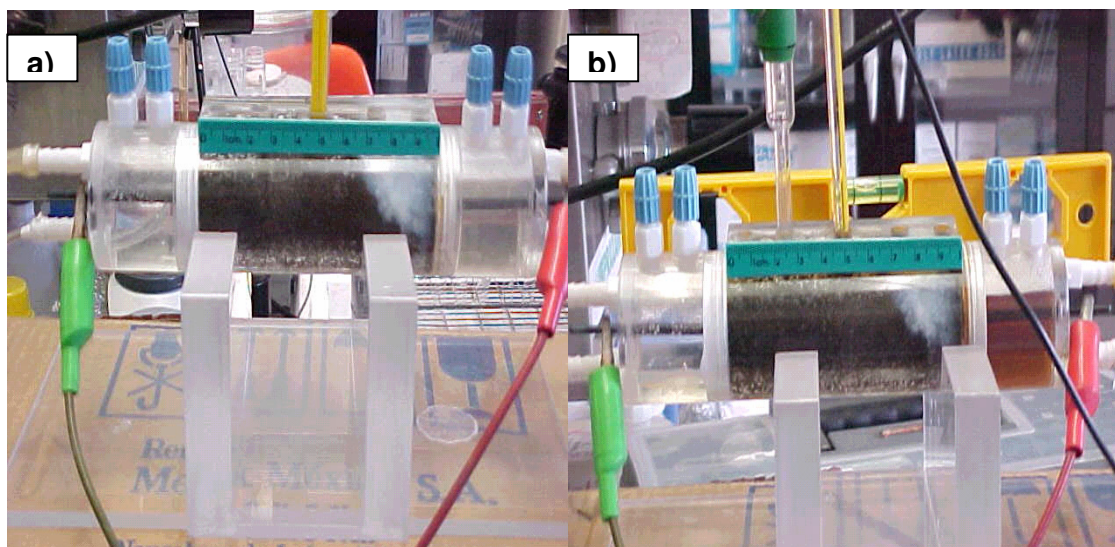


Figura 4.26. Visualización de la dirección del flujo durante el tratamiento tres (a) inicio de la prueba, con los pozos anódico y catódico limpios. (b) final del tratamiento solución electrolito 0.04 M NaOH en pozo anódico y 0.1M Na₂SO₄, en pozo catódico. Humedad inicial 20% 0.1M Na₂SO₄. I apl 25 mA durante 48 horas.

Las observaciones efectuadas en la figura 4.26 indican que el flujo electroosmótico se mantuvo en una sola dirección (unidireccional).

Como consecuencia al aumento y control en la dirección del flujo electroosmótico, se presentó una mayor eficiencia en la remoción de los hidrocarburos, como se puede ver en la figura 4.27.

La figura 4.27, muestra las eficiencias en la remoción de hidrocarburos totales de petróleo en la muestra de suelo bajo las condiciones antes descritas,

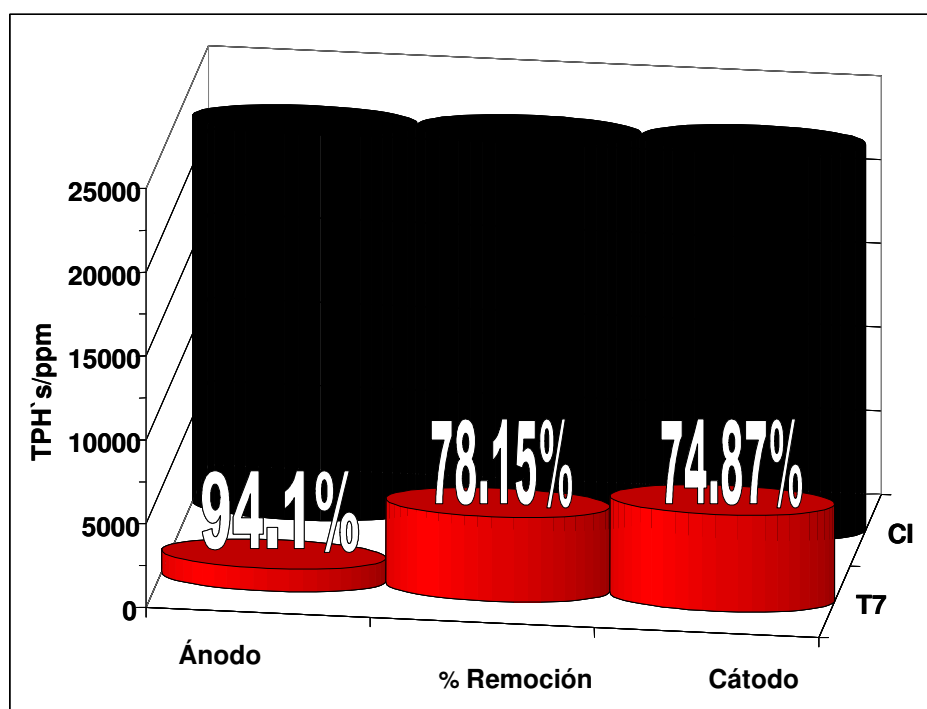


Figura 4.27 Remoción de TPH's (ppm) durante el tratamiento con respecto a la Concentración inicial; el pozo anódico contiene solución electrolito 0.05M NaOH, el pozo catódico contiene solución electrolito 0.1 M Na_2SO_4 . Humedad inicial 20% 0.1 M Na_2SO_4 . I_{apl} 25mA durante 48 horas.

Se puede observar un marcado desplazamiento de los TPHs en dirección ánodo-cátodo (dirección del FEO) alcanzando eficiencias que van desde 94% en la tercio cercano al ánodo, 78% en el tercio medio de la celda y 74.67% en el tercio final cercano al cátodo.

Lo anterior, sugiere que la eficiencia en la remoción de los hidrocarburos se verá fuertemente influenciada por el estricto control en el gradiente de pH generado a través de la masa de suelo, mismo que se logró gracias a la neutralización eficiente de la reacción de oxidación mediante el empleo de una base fuerte como el NaOH, logrando conseguir eficiencias de hasta el 94% de HTP en el primer tercio de la celda (zona cercana al ánodo).

Además del flujo electroosmótico, existen otros factores que influyen en la remoción de hidrocarburos del suelo, tal es el caso de la humectación inicial de la muestra contaminada, por lo que es necesario controlar estrictamente esta variable que dependerá de la naturaleza del suelo a tratar.

Es necesario mantener un equilibrio entre la cantidad de flujo electroosmótico generado, la estabilidad del sistema y el potencial de celda, de tal forma que se logre una mayor eficiencia en la remoción del contaminante asociada a una disminución del potencial de celda, condiciones necesarias para operar el sistema en el tiempo convenido, mantener las propiedades del suelo inalterables y disminuir costos del proceso.

La mayor estimulación del flujo electroosmótico unidireccional y en consecuencia la mayor remoción de hidrocarburos, se obtuvo con las siguientes condiciones:

	Humectación del suelo	Pozo Anódico	Pozo Catódico
Electrolito	0.1M Na ₂ SO ₄	0.04M NaOH	0.1M Na ₂ SO ₄

Finalmente se ha demostrado que el diseño de celda es apropiado para el estudio de los fenómenos electrocinéticos en suelos contaminados con hidrocarburos, esto comprueba que la celda OSMIC I muestra un desempeño favorable y eficiente ya que permite el control del pH, temperatura, potencial de celda y reacciones de electrolisis.

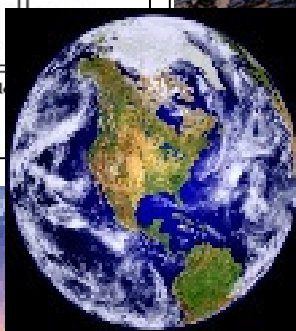
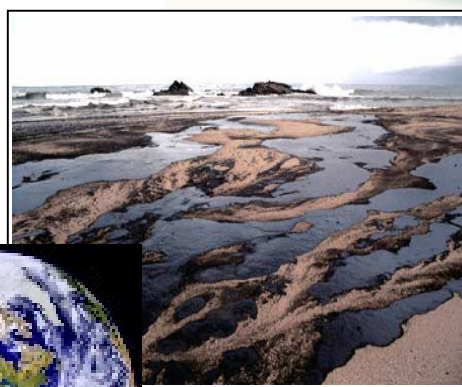
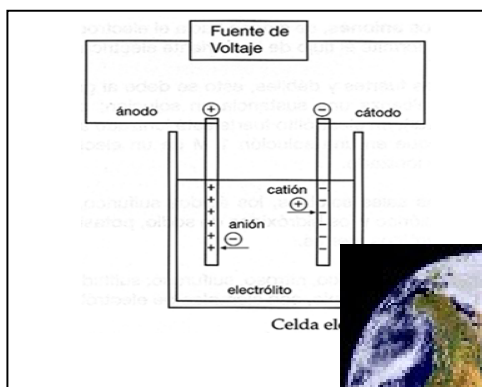
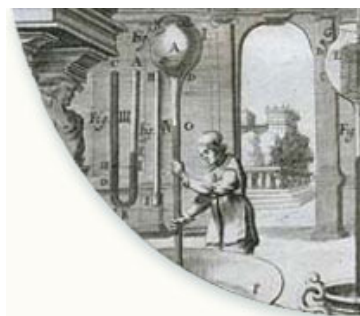
El diseño de celda presentado en esta tesis representa una alternativa novedosa que ofrece una plataforma estandarizada para posteriores investigaciones en este campo.

4.4 Bibliografía.

- (1) Saphiro, A. P., y Probstein, R. F. "Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis" *Environmental Science and Technology*. 1993, 27 (2) 283-291.
- (2) Kim, S-O., Moon, S-H., y Kim, K-W., "Enhanced electrokinetic soil remediation for removal organic contaminants" *Environmental Technology*. 2000, 21, 417-426.
- (3) Acar, Y. B., y Alshawabkeh, A. N. "Principies of electrokinetic remediation" *Environmental Science Technology*. 27 (133) 1993.
- (4) Molina, G. D., Palestina, V. C., y Piedras, A. P. "Recuperación electrocinética de hidrocarburos sorbidos en suelos" Tesis Ingeniería Química, UAM-I (2004).

Capítulo V

Conclusiones Generales



Conclusiones Generales

En base a las hipótesis y objetivos planteados en esta tesis se concluye lo siguiente:

- El dispositivo Osmic I es una novedosa herramienta que permite estudiar la electrorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos y a su vez puede ser utilizada para determinar la influencia de variables como pH, temperatura, E y tipo de electrolito. Estos factores son clave en el desarrollo de modelos que permitan predecir el comportamiento del contaminante bajo la influencia de un campo eléctrico.
- La celda diseñada puede ser usada como dispositivo de prueba para cualquier tipo de suelo empleando una gran variedad de electrolitos soporte y permitiendo el seguimiento adecuado de las variables del proceso

A partir de la serie de experimentos con perlas de vidrio empacadas en la celda OSMIC 1 se determino que:

- Los experimentos planteados con perlas de vidrio, son una idea simple y novedosa que es por primera vez introducida en este tipo de estudios y que representan un gran progreso para entender el comportamiento de los hidrocarburos en un sistema idealizado.
- El arreglo experimental con perlas de vidrio transparentes, permitió visualizar el efecto del campo eléctrico sobre el comportamiento del contaminante, factor que sirvió como una primera aproximación para evaluar la presencia del flujo electroosmótico.
-

- Existe una fuerza propulsora que se manifiesta como un flujo electroosmótico, capaz de desplazar contaminantes no cargados y que se presenta en un sentido, siendo este la dirección ánodo – cátodo.
- La corriente aplicada ($i=100\text{mA}$) y los cambios en el pH del medio, generan las condiciones (termodinámicas y químicas) necesarias, para desincorpora la fracción de aditivos de la mezcla que compone al aceite monogrado, modificando las propiedades interfaciales del contaminante, y promoviendo su máximo desplazamiento.
- Los experimentos aquí planteados son de tipo preeliminar, sin embargo este arreglo permitirá abrir una gama de posibilidades experimentales, que permitirá modificar la superficie del sustrato y poder ampliara los estudios fundamentales en este campo.

A partir de la serie de experimentos para evaluar las variables que afectan el flujo electroosmótico se determinó que:

- Para lograr una eficiente remoción de contaminantes del tipo hidrocarburos, es necesario encontrar las condiciones de humectación del suelo, efectuar un buen control del gradiente de pH en el suelo y aplicar una intensidad de corriente tal, que permitan asegurar el proceso de remoción del contaminante.
- Tomando en consideración que, el flujo electroosmótico es la principal fuerza impulsora del movimiento de contaminantes no cargados, será conveniente mantener la unidireccionalidad de dicho flujo y la estimulación del flujo electroosmótico queda sujeta a la magnitud del potencial aplicado por lo que es muy importante determinar el valor más adecuado. Esta condición impactará directamente la estimación de costos del proceso.

A partir del análisis de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).y FTIR sobre las fracciones de hidrocarburos presentes en los pozos anódico y catódico se determinó que:

- La influencia del campo eléctrico solo se restringe al desplazamiento del contaminante por efecto electroosmótico sin modificar la estructura del hidrocarburo.
- Existe una parte importante de contaminantes que permanecen en la matriz del suelo después del tratamiento, pero el desplazamiento se debe al flujo electroosmótico unidireccional estimulado por la presencia del campo eléctrico.

A partir de los experimentos efectuados sobre un suelo real contaminado con hidrocarburos se determinó que:

- La eficiente remoción de los hidrocarburos en suelo se verá fuertemente influenciada por el estricto control en el gradiente de pH, gradiente que se logró controlar gracias a la neutralización eficiente de la reacción de oxidación mediante el empleo de una base fuerte como el NaOH.
- Además del flujo electroosmótico, existen otros factores que influyen en la remoción de hidrocarburos del suelo, tal es el caso de la humectación inicial de la muestra contaminada, por lo que es necesario controlar estrictamente esta variable que dependerá de la naturaleza del suelo a tratar.
- Es necesario mantener un equilibrio entre la cantidad de flujo electroosmótico generado, la estabilidad del sistema y el potencial de celda, de tal forma que se logre una mayor eficiencia en la remoción del

contaminante asociada a una disminución del potencial de celda, condiciones necesarias para operar el sistema en el tiempo convenido, mantener las propiedades del suelo inalterables y disminuir costos del proceso.

La mayor estimulación del flujo electrosmótico unidireccional y en consecuencia la mayor remoción de hidrocarburos, se obtuvo con las siguientes condiciones:

	Humectación del suelo	Pozo Anódico	Pozo Catódico
Electrolito	0.1M Na ₂ SO ₄	0.04M NaOH	0.1M Na ₂ SO ₄

- Finalmente se ha demostrado que el diseño de celda es apropiado para el estudio de los fenómenos electrocinéticos en suelos contaminados con hidrocarburos, esto comprueba que la celda OSMIC I muestra un desempeño favorable y eficiente ya que permite el control del pH, temperatura, potencial de celda y reacciones de electrolisis.
- El diseño de celda presentado en esta tesis representa una alternativa novedosa que ofrece una plataforma estandarizada para posteriores investigaciones en este campo.

ANEXO A

A.1 Generalidades de la contaminación de suelos con hidrocarburos

La contaminación de suelos en términos generales constituye uno de los problemas más importantes en la actualidad. La contaminación de suelos es provocada por diversas actividades antropogénicas, entre las que se encuentra la explotación del petróleo.

En México, el intenso desarrollo y crecimiento de la industria petroquímica, así como la obtención y utilización de los derivados del petróleo en diversas regiones de nuestro país, han contribuido a una severa contaminación por hidrocarburos y otro tipo de sustancias potencialmente tóxicas, originadas principalmente por fugas, derrames, mala disposición y acumulación de residuos generados por esta industria **(1)**.

Desde los inicios de esta industria (más de 50 años) se desarrollan trabajos de extracción y procesamiento del petróleo sin tomar en cuenta los diferentes receptores naturales del ambiente, siendo el suelo uno de los receptores más afectados. A este respecto, se informó que 8,031 toneladas de hidrocarburos (crudo, diesel y gasolina) fueron derramados en su mayoría en tierra, donde los oleoductos presentan el mayor número de derrames.

Se calcula que en promedio, la ruptura de una tubería sencilla resulta en la contaminación de 0.11 hectáreas. Si se considera que México posee aproximadamente 60 000 Km de ductos, estas últimas cifras nos dan una estimación de la magnitud de la contaminación en los sitios cercanos a los derrames. Se calcula que el número de sitios contaminados, asciende a varios miles de lugares cuyo riesgo potencial es desconocido.

Cuando los hidrocarburos contaminantes se alojan en el suelo, una parte se volatiliza, otra se lixivia y una muy importante se acumula; si la acumulación es

por tiempos prolongados, el suelo se intemperiza y los daños al ecosistema pueden ser irreversibles. La amplia gama de productos derivados del petróleo, que se llegan a incorporar al suelo, hace muy compleja la evaluación de los daños provocados por la contaminación.

La pérdida de las propiedades del suelo ha provocado que diversos grupos hayan dirigido su investigación hacia la identificación de parámetros que permitan evaluar el grado de contaminación y los efectos sobre las propiedades del suelo, así como la búsqueda de nuevas tecnologías que permitan remediar, a niveles aceptables los suelos contaminados.

A.2 ¿Qué es la degradación?

Se considera como degradación del suelo, a toda modificación que conduzca al deterioro del suelo. Según la FAO – UNESCO, la degradación del suelo es el proceso que modifica la capacidad y potencial del suelo de forma cuantitativa y cualitativa, disminuyendo su capacidad actual y/o futura para sostener ecosistemas naturales.

A.3 Propiedades del suelo que se ven afectadas cuando hay contaminación por hidrocarburos (degradación del suelo).

Las investigaciones realizadas para conocer las alteraciones, en las propiedades del suelo, han encontrado que cada tipo de suelos tienen diferentes capacidades de respuesta a la acumulación del contaminante. En términos generales las propiedades del suelo que se ven afectadas por la contaminación con hidrocarburos son: La estructura del suelo, el aumento en la retención de agua, aumento en el carbono orgánico, disminución en el pH, aumento del manganeso y hierro intercambiable y aumento en el fósforo disponible.

A.4 Tecnologías empleadas para la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos.

La creciente atención hacia las consecuencias de la contaminación por hidrocarburos en términos de medio ambiente y salud, están encaminadas hacia el estudio de vías alternativas y efectivas, que permitan prevenir la contaminación y remediar los sitios contaminados.

Existen una gran variedad de tecnologías para el tratamiento de suelos contaminados con compuestos orgánicos y residuos peligrosos semejantes a los hidrocarburos del petróleo, dentro de las cuales se incluyen: Extracción con vapor, estabilización, solidificación, lavado de suelos, desorción térmica, vitrificación, incineración, biodegradación y electroremediación entre otros **(2)**.

Para evaluar y seleccionar la opción más apropiada para remediar y manejar un sitio contaminado se deben considerar los siguientes aspectos.

- ❖ Qué tratamiento tecnológico o proceso puede ser aplicable.
- ❖ Qué opción es potencialmente aplicable para ser implementada en el sitio.
- ❖ Es necesario aplicar múltiples pasos para el tratamiento, o sólo es aplicable uno de ellos, así como la apropiada selección de cada paso.
- ❖ Cuanto tiempo toma el tratamiento y cual es el costo del mismo **(3)**.

En años recientes, el interés en los fenómenos electrocinéticos en suelos ha generado nuevas expectativas de uso, debido a que ofrece algunas ventajas frente a otras técnicas alternativas que, por diversas circunstancias, ven limitada su aplicación. Sobre todo en suelos que presentan baja conductividad hidráulica o baja permeabilidad. En este sentido esta tecnología ha mostrado ser eficiente para tratar contaminantes orgánicos e inorgánicos con eficiencias de remoción considerables lo que augura un futuro promisorio.

A.5 Hidrocarburos de petróleo.

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos con diferentes contenidos de otras sustancias según su procedencia como se muestra en la tabla A.1.


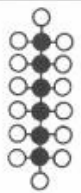
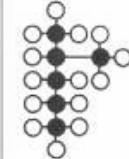

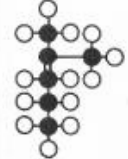


Tabla A.1. Composición elemental media del petróleo es:

Carbono (C)	83 – 87%
Hidrógeno (H)	10 – 14%
Azufre (S)	0.05 – 6%
Oxígeno (O)	0.05 – 1.5%
Nitrógeno (N)	0.1 – 2%
Metales	<1000 ppm.

Por otro lado, los aceites del crudo (aceites minerales) y más de sus productos destilados son mezclas extremadamente complejas las cuales contienen miles de compuestos, la mayoría mezclas de hidrocarburos

La composición de los hidrocarburos presentes en aceites se muestra en la tabla A.2.

Tabla A.2. Composición de hidrocarburos en muestra de aceite lubricante.

Grupo	n-parafinas normales	Iso-(i)-parafinas	n-olefinas normales	Iso-(i)-olefinas	Naftenos	Aromáticos
Estructura	cadena lineal	cadena ramificada	cadena lineal	cadena ramificada	cíclica	cíclica
Carácter químico	saturado	saturado	no saturado	no saturado	saturado	no saturado
Ejemplo	n-hexano	i-hexano	n-hexeno	i-hexeno	ciclohexano	benceno
						
Proceso de obtención	destilación craqueo catalítico		craqueo catalítico		destilación	craqueo catalítico
Reactividad	poco reactivo		muy reactivo		poco reactivo	muy reactivo
Contenido de energía	alto		medio		bajo	
Densidad	0,66	0,63	0,67		0,78	0,88
Inflamabilidad	buena	poca	poca		media	maia
Comportamiento en frío	malo	bueno	bueno		bueno	medio

Dado que, en la mayoría de los casos, se trata de compuestos de hidrocarburos en forma de cadena o de anillo, saturados y no saturados, la clasificación del aceite mineral es simple, presentando:

- las parafinas una proporción principal de base parafínica superior al 75%
- los naftenos una proporción principal de base nafténica superior al 75 %
- los aromáticos una proporción principal de aromáticos superior al 50 %.

De no ser posible una clasificación, se habla de aceites minerales de base mixta.

Es importante mencionar que el comportamiento de los contaminantes orgánicos en el suelo, estará en función de sus características físicas y químicas (densidad, solubilidad, polaridad, entre otras).

La importancia que representa el estudio e impacto de la contaminación de suelos por aceites lubricantes de motor nuevos y usados, es en gran medida

debido al gran porcentaje de Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) presentes en ambos aceites, mismos que representan un problema potencial debido a su persistencia y peligrosidad al permanecer en suelos. Sedimentos y lodos contaminados.

ANEXO B

B.1 Selección de los materiales de la celda

B.1.2. Electroodos

Como se ha mencionado, las reacciones que ocurren en los electrodos son las que controlan el proceso de electrorremediación. En el ánodo ocurre la oxidación del agua (generación de H^+) originando condiciones altamente ácidas, mientras que en el cátodo se lleva a cabo la reducción del agua (generación de OH^-) originando condiciones altamente alcalinas. En consecuencia, la elección de materiales para el ánodo y el cátodo debe considerar materiales que permitan que las reacciones sean lo suficientemente rápidas, y que a su vez sean resistentes a la corrosión debido a las condiciones generadas.

En este sentido se optó por electrodos DSA (ánodos dimensionalmente estables) elaborados de Ti/RuO_2 ya que sus propiedades electrocatalíticas, su resistencia y estabilidad aseguran la utilidad como ánodo y cátodo respectivamente; aunado a lo anterior, el soporte de titanio ofrece una gran versatilidad debido a que tiene la ventaja de poder deformarse adquiriendo formas complejas como redes, malla, entre otros (21). Un esquema y una fotografía de los electrodos se pueden observar en la figura 1.9.

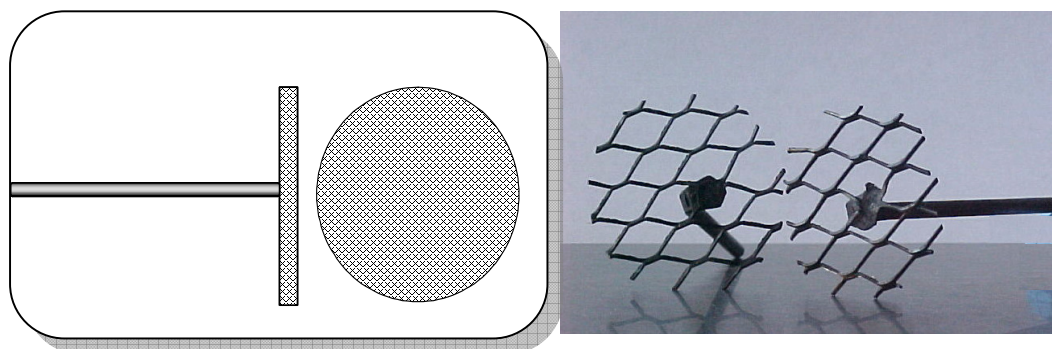


Figura B.1. Esquema y fotografía de los electrodos empleados en la celda electrolítica.

La tabla B.1. Muestra las principales características de los materiales de electrodo empleados para este estudio.

Tabla B.1 Características de los electrodos.

Electrodo	Material	longitud	Peso	Área
	Soporte/Recubrimiento	cm	gr	cm ²
Ánodo	Ti/ RuO ₂	6.95	2.75	2.18
Cátodo	Ti/ RuO ₂	6.80	2.79	2.18

Nota: Los electrodos empleados en este estudio fueron elaborados en el Área de Electroquímica de la UAM-I por el M en C Ulises Morales.

B.1.3 Cuerpo de la celda

Se selecciono al acrílico como material base para el cuerpo de la celda, debido a que el acrílico es el más noble de los plásticos, más transparente que el vidrio y más resistente al tiempo que cualquier otro (22). Sus propiedades aislantes y resistencia al paso de corriente aseguran que el estudio electrocinético se enfoque solamente a los fenómenos que suceden en el suelo, es aproximadamente 10 veces más resistentes al impacto que el vidrio y 50% más ligero. Además presenta buena resistencia a los ácidos y bases (22,23).

Aunado a lo anterior, su costo es el más bajo comparado con el del policarbonato, pues en todas las aplicaciones el acrílico es el que presenta la mejor relación entre costo y beneficio (22).

En la figura B.2, se muestra una esquematización del diseño de la cámara contenedor de suelo y dos fotografías de dicho contenedor.

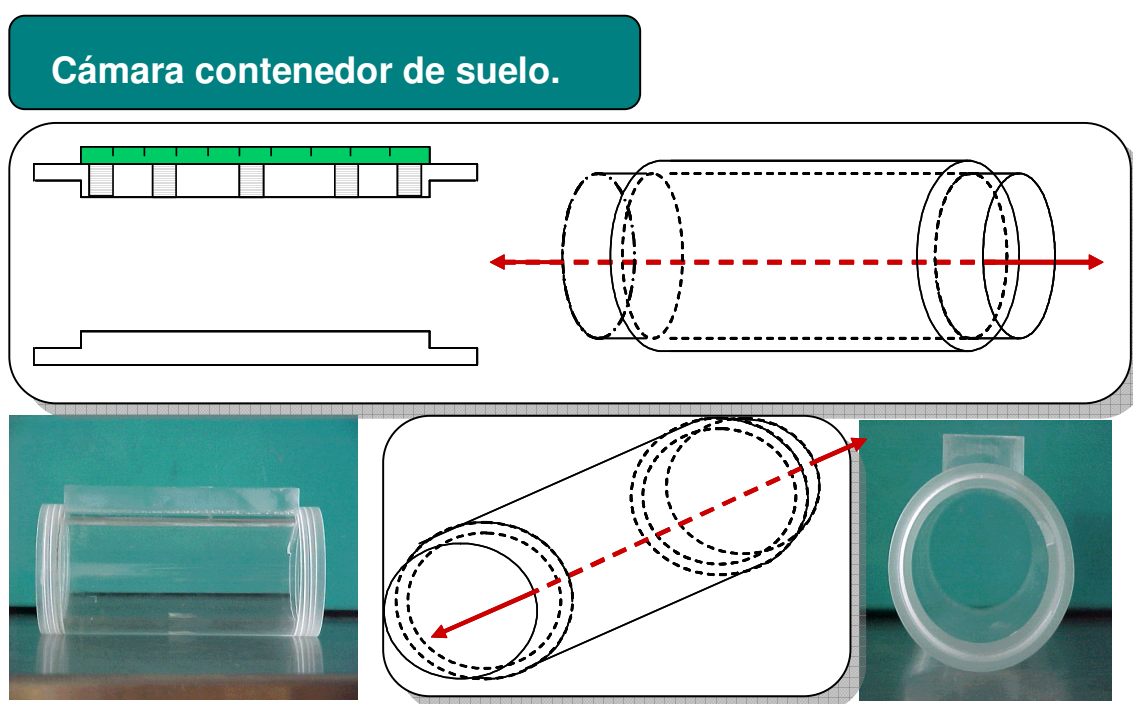


Figura B.2. Representación esquemática y fotografías del cuerpo de la celda tipo electrólisis.

Como se puede ver en la figura B.2 la cámara contenedor de suelo consta de un cilindro de acrílico de 10cm de longitud y 3.90cm de diámetro que contempla dos cuerdas en los extremos, mismas que sirven como mecanismo de ensamble que unirán los pozos anódico y catódico respectivamente.

En la tabla B.2. Se muestran las principales características de la celda contenedor de suelo.

Tabla B.2. Características de la celda contenedor de suelo.

Material	Volumen	Diámetro interno	Diámetro externo	Peso sin aditamentos	Peso total
	cm ³	cm	cm	gr	gr
Acrílico	2.79	3,90	5.10	139.08	152.12

De igual forma en la figura B.3 se muestra una representación esquemática y fotográfica de los pozos anódico y catódico, mismos que contendrán el electrolito responsable de saturar la muestra de suelo y los electrodos donde se efectuaran las reacciones de electrólisis.

Pozos anódico y catódico

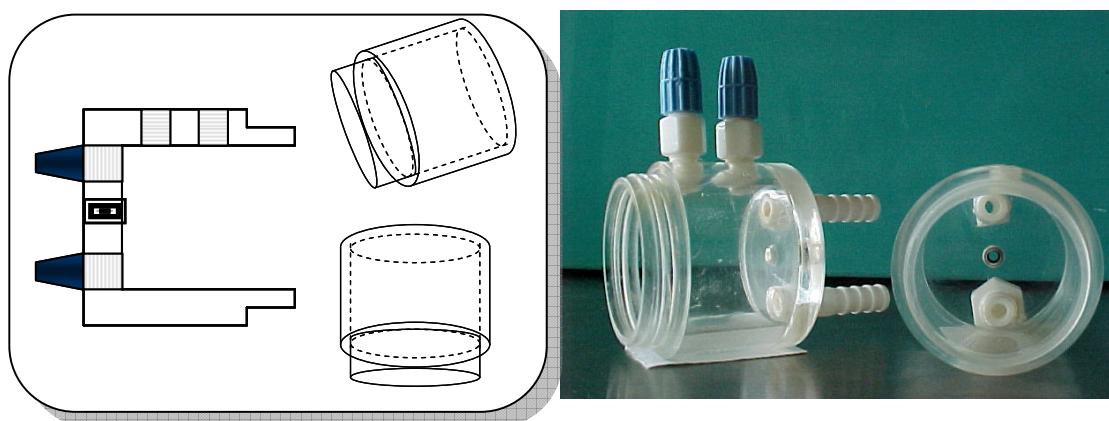


Figura B.3. Representación esquemática y fotografía correspondiente al pozo anódico y catódico de la celda tipo electrólisis.

El pozo anódico y catódico consta básicamente de un cilindro de acrílico con diámetro de (3.9 x 3) cm de longitud, provisto de una cuerda en uno de los extremos del cilindro y una pared rígida del mismo material. Además, cuenta con dos olivas de teflón que sirven como elementos para la entrada y salida del líquido.

La tabla B.3 muestra las principales características de la celda contenedor de suelo.

Tabla B.3. Características de los pozos anódico y catódico.

	Volumen	Peso sin aditamentos	Peso con aditamentos	Diámetro interno	Diámetro externo
	cm ³	gr	gr	cm	cm
Pozo anódico	47.78	48.28	61.15	3.90	5.10
Pozo catódico	47.78	46.17	63.21	3.90	5.10

I.5.2.3 Aditamentos y accesorios para celda

Así como el acrílico constituyen la base estructural del cuerpo de la celda, los accesorios son los responsables del correcto funcionamiento de la misma.

Dentro de los accesorios se encuentran los tapones y las olivas, elementos que en su conjunto permiten el libre acceso de las soluciones en los pozos anódico y catódico, además de permitir el acceso para la toma de muestras y el monitoreo de las variables de interés.

En la siguiente tabla B.4, se muestran los diferentes accesorios empleados en la celda así como los materiales empleados para su fabricación.

Tabla B.4. Características de los accesorios.

Sección de la celda.	Material.
Tapones	Teflón
olivas	Teflón
Empaques	Neopreno

Una representación esquemática y fotográfica correspondiente a los tapones y a las olivas de teflón se presenta en las figuras B.4 y B.5 respectivamente.

Se utilizó Teflón para la elaboración de los accesorios, porque es sin duda el material que ofrece el mayor número de posibilidades de aplicación. Además, su estado puro e inerte le ofrece una incomparable resistencia al agua, a los gases, a los solventes, a los ácidos, a los álcalis, y a otros reactivos. Su resistencia a la ruptura. Además es resistente a la mayoría de los solventes orgánicos (24).

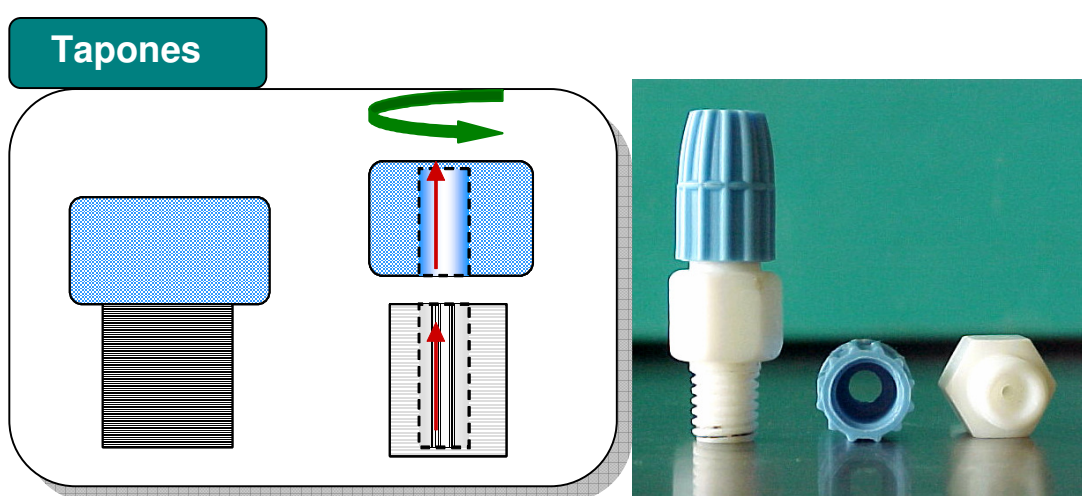


Figura B.4. Representación esquemática y fotografía correspondiente a los tapones de la celda tipo electrólisis.

Las características de los tapones utilizados en el dispositivo tipo celda de electrólisis se presentan en la tabla B.5.

Tabla B.5. Principales características de los tapones de teflón.

Material	Altura	Diámetro externo	Diámetro interno	Peso total
Tapón	cm	cm	cm	gr
Teflón	2.79	0.77	0.43	4.22

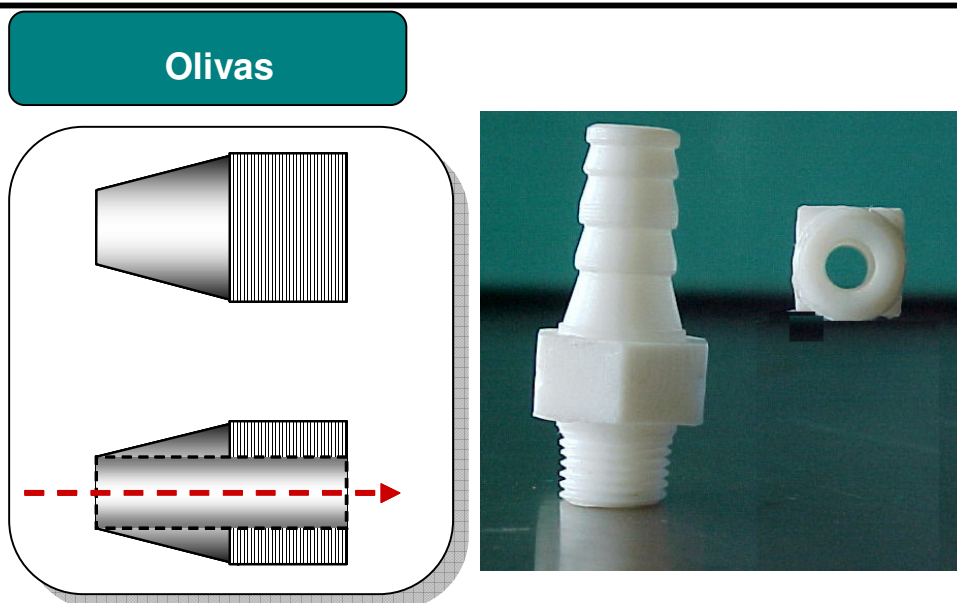


Figura B.5. Representación esquemática y fotografía correspondiente a las olivas de teflón de la celda tipo electrólisis

La tabla B.6, muestra algunas características de las olivas utilizadas en el dispositivo tipo celda de electrólisis.

Tabla B.6. Características de las olivas de teflón.

Material	Altura	Diámetro externo	Diámetro interno	Peso total
Oliva	cm	cm	cm	gr
Teflón	2.79	0.77	0.43	4.22

Otro de los accesorios importantes es sin lugar a dudas los empaques, debido a que son los responsables de mantener la hermeticidad del dispositivo evitando fugas y por consecuencia pérdida de material de interés.

Los empaques fueron contemplados en tres puntos de la celda de electrólisis, el primero se sitúa en la unión de ensamble entre los pozos y la cámara contenedor de suelo, el segundo ubicado en los puertos de muestreo y

finalmente el ubicado en la entrada de los electrodos, garantizando así la funcionalidad y completa hermeticidad de la celda.

En la figura B.6, se muestra un esquema de los empaques diseñados y su respectiva visualización fotográfica.

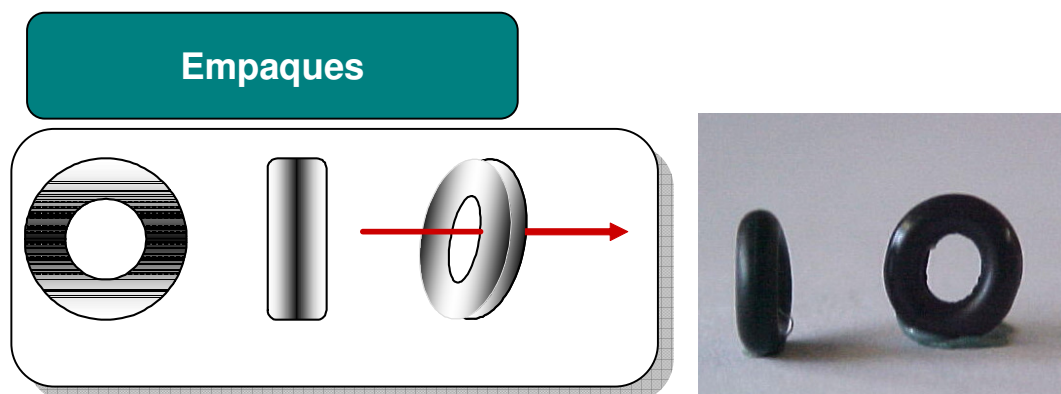


Figura B.6. Representación esquemática y fotografía correspondiente a los empaques empleados en la celda tipo electrólisis.

Se utilizaron empaques de neopreno (policloropropeno) debido a que es un plástico de alvéolos cerrados con una base de caucho de cloropropeno cuyas propiedades y características se muestran en la siguiente tabla B.7.

Tabla B.7. Principales características de los empaques de neopreno.

Material	Diámetro externo	Diámetro interno	Ancho	Peso total
Empaque	cm	cm	cm	gr
Neopreno	0.66	0.27	0.18	0.069

Excelente capacidad de aislamiento, resistencia a agentes atmosféricos y al ozono, buena resistencia al envejecimiento, resistencia al agua marina y a muchos productos químicos resistencia a hongos y bacterias, entre otros.

I.5.2.4 Agente filtrante

Como se ha mencionado, el papel filtro cumple con diferentes funciones en el dispositivo, dentro de las más relevantes se encuentran:

- a) Evitar el colapso de la masa de suelo hacia los pozos proporcionando una barrera física entre el suelo y la solución.

- b) Permitir el libre paso del fluido y de las especies iónicas disueltas hacia el suelo.

- c) Retención de los contaminantes orgánicos de interés para su posterior extracción y análisis.

En este sentido, se optó por seleccionar un papel filtro elaborado de microfibras de vidrio de borosilicatos, sin aglutinantes. Debido a que dentro de sus principales características se encuentran que soporta temperaturas de hasta 550°C, tiene una gran capacidad de carga, presenta una buena retención de partículas y sobre todo, mantiene su integridad operacional en presencia de ácidos, álcalis y la mayoría de los solventes orgánicos.

En la siguiente figura B.8 se muestra una representación gráfica y fotográfica del elemento filtrante antes mencionado.

Papel Filtro



Imagen tomada de Whatman INC.

Figura B.8. Representación esquemática y fotografía correspondiente al elemento filtrante empleados en la celda tipo electrólisis.

La tabla 8 muestra las principales características de los filtros utilizados en el dispositivo tipo celda de electrólisis.

Tabla B.8. Principales características del agente filtrante según especificaciones del fabricante.

Material	Marca	Díámetro externo	Ancho	Peso total	Tamaño de poro
Papel filtro	Whatman	cm	cm	gr	μm
Fibra de vidrio	GF / A	4.25	0.04	0.072	1.6