



UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA

FACULTAD DE CIENCIAS. DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA.

TESIS DOCTORAL:

**TRATAMIENTO DE SUELOS CONTAMINADOS CON  
PLOMO MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROKINÉTICAS  
SELECTIVAS**

**Directores:**

JOSÉ MIGUEL RODRÍGUEZ MAROTO

CÉSAR GÓMEZ LAHOZ

QUÍMICA AVANZADA. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.

MARÍA DOLORES VILLÉN GUZMÁN

Málaga, Mayo 2016

UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA





UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA

AUTOR: María Dolores Villén Guzmán

 <http://orcid.org/0000-0002-4256-5523>

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): [riuma.uma.es](http://riuma.uma.es)





## **TRATAMIENTO DE SUELOS CONTAMINADOS CON PLOMO MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROCINÉTICAS SELECTIVAS**

D. José Miguel Rodríguez Maroto, Catedrático de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga y D. César Gómez Lahoz, Profesor Titular de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga.

### **CERTIFICAN:**

Que la presente Memoria, titulada “TRATAMIENTO DE SUELOS CONTAMINADOS CON PLOMO MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROCINÉTICAS SELECTIVAS”, ha sido realizada bajo nuestra dirección por D<sup>a</sup>. María D. Villén Guzmán, reuniendo, a nuestro juicio, los requisitos necesarios para que su autora pueda optar al grado de Doctor.

Lo que certificamos a los efectos oportunos, en Málaga, a 31 de Mayo del 2016.

### **DIRECTORES**

**DR. D. JOSÉ MIGUEL RODRÍGUEZ MAROTO**

Catedrático de Universidad

Universidad de Málaga

**DR. D. CÉSAR GÓMEZ LAHOZ**

Profesor Titular de Universidad

Universidad de Málaga

## Agradecimientos

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que, de un modo u otro, han hecho posible la elaboración de esta Tesis.

En primer lugar, a mis directores, José M. Rodríguez-Maroto y César Gómez-Lahoz, por su dedicación, apoyo y confianza durante estos años.

Al resto de miembros del equipo de investigación en el que he desarrollado esta Tesis, G.I.G.A. En especial a Carlos Vereda-Alonso por brindarme su ayuda siempre que la he necesitado, a Francisco García-Herruzo por sus valiosos consejos y a Juan M. Paz-García por su ayuda con los modelos matemáticos.

A todas las personas que, a lo largo de estos años, han pasado por el laboratorio. Gracias porque de todos he aprendido algo. En especial a aquellos con los que he compartido tantas horas: Ana, Belén, Gema, Ibrahim e Irene. Muchas gracias porque sin vosotros no hubiese sido lo mismo.

A la profesora Alexandra-Ribeiro por la oportunidad brindada al acogerme en su grupo de investigación para realizar mi estancia en la Universidade Nova de Lisboa y a su equipo por hacerme sentir como en casa.

Al Ministerio de Educación por la financiación de esta Tesis mediante el programa de Formación de Profesorado Universitario (FPU). Al Ministerio de Ciencia e Innovación por el proyecto ERHMES, CTM 2010-16824. También agradecer a la profesora Carmen Hidalgo Estévez del Departamento de Geología de la Universidad de Jaén por la ayuda prestada en la localización y muestreo de suelo.

Por último, a mi familia y amigos por permitirme estar rodeada de personas extraordinarias y ayudarme a conseguir cada uno de los objetivos que me he planteado a lo largo de esta etapa. Muchas gracias porque este trabajo también es vuestro.



UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA

*A mis padres*

Esta Tesis se presenta bajo la modalidad de compendio de publicaciones. En primer lugar, se introduce el tema de estudio de la Tesis en el Capítulo 1, presentando los fundamentos básicos y el estado actual de la tecnología en estudio. Asimismo, se ofrece una visión global sobre los objetivos y la relevancia de las publicaciones que conforman la parte principal de este trabajo. En el Capítulo 2 se presentan los sistemas experimentales empleados y la metodología seguida para el desarrollo de los ensayos realizados. A continuación, en el Capítulo 3, se recogen los resultados más relevantes obtenidos así como su discusión. En el Capítulo 4 se presentan las conclusiones de esta Tesis y, por último, en el Capítulo 5 se adjuntan las publicaciones que forman parte de la Tesis Doctoral y cuyas referencias son:

- I. Effects of the buffering capacity of the soil on the mobilization of heavy metals. Equilibrium and kinetics. *Chemosphere* 131 (2015) 78-84. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.02.034.
- II. Acid enhanced electrokinetic remediation of a contaminated soil using constant current density: Strong vs. weak acid. *Separation Science and technology*, 49:10, 1461-1468. doi: 10.1080/01496395.2014.898306.
- III. The use of ethylenediaminetetraacetic acid as enhancing agent for the remediation of a lead polluted soil. *Electrochimica Acta* 181 (2015), 82-89. doi:10.1016/j.electacta.2015.03.061.
- IV. Scaling-up the acid-enhanced electrokinetic remediation of a real contaminated soil. *Electrochimica Acta* 181 (2015), 139-145. doi: 10.1016/j.electacta.2015.02.067
- V. Feasibility study of the electrokinetic remediation of a mercury-polluted soil. Book: *Electrokinetics across disciplines and continents. New strategies for sustainable development*. ISBN 978-3-319-20178-8.
- VI. A coupled reactive-transport model for electrokinetic remediation. Book: *Electrokinetics across disciplines and continents. New strategies for sustainable development*. ISBN 978-3-319-20178-8.



## Contenido

Summary .....	i
1. Introducción .....	1
1.1. Normativa sobre suelos contaminados.....	1
1.2. Metales pesados .....	2
1.3. El caso en estudio: Linares.....	3
1.4. Electrodescontaminación: Fundamentos.....	4
1.4.1. Mecanismos de Transporte .....	4
1.4.2. Electrólisis del agua .....	6
1.4.3. Métodos de mejora de la técnica de electrodescontaminación.....	8
1.4.4. Tipos de suelos. Envejecimiento.....	16
1.4.5. Acoplamiento de la electrodescontaminación con otras técnicas.....	19
1.5. Métodos de extracción secuencial.....	20
1.6. Escalado de la tecnología de electrodescontaminación .....	22
1.6.1. Aplicaciones de la técnica en campo. Casos Reales .....	25
1.6.2. Factores limitantes de la aplicación de la técnica de electrodescontaminación de suelos reales en campo.....	27
1.7. Modelización del proceso de electrodescontaminación.....	27
2. Metodología .....	29
2.1. Contaminación del suelo en el laboratorio .....	29
2.2. Caracterización del Suelo.....	31
2.3. Caracterización de la contaminación.....	32
2.3.1. Determinación de la concentración total de los metales en el suelo .....	32
2.3.2. Extracción secuencial de los metales en el suelo.....	32
2.4. Ensayos de extracciones sucesivas.....	34
2.5. Ensayos en tanque agitado .....	35
2.6. Ensayos en celda electrodiálítica .....	37
2.7. Ensayo destrucción del Na <sub>2</sub> EDTA .....	38
2.8. Ensayos en columna. Escala laboratorio y semi-piloto.....	39
2.9. Modelo Matemático.....	45
2.9.1. Equilibrios químicos.....	45
2.9.2. Transporte .....	48
3. Resumen Global de los Resultados. Discusión .....	51
3.1. Caracterización del suelo y su contaminación.....	51
3.2. Capacidad tamponadora del suelo y movilización de metales pesados. Estudios de cinética y equilibrios.....	56
3.2.1. Ensayos en tanque agitado y aplicación de modelos de equilibrio para la interpretación de resultados .....	57
3.2.2. Extracción secuencial por el método BCR.....	65
3.3. Electrodescontaminación mejorada con ácidos. Comparación entre ácidos fuertes y débiles .....	68
3.3.1. Consumo de ácido en el control de pH.....	68
3.3.2. Recuperación de Pb en el cátodo.....	69

3.3.3. Aplicación del método BCR tras la electrodescontaminación.....	71
3.3.4. Influencia del valor de pH en el compartimento catódico.....	73
3.4. Electrodescontaminación mejorada con agentes complejantes. El caso del EDTA.....	75
3.4.1. Ensayos preliminares. Selección del agente complejante .....	75
3.4.2. Estudio de los resultados experimentales a partir de un modelo de equilibrio.....	77
3.4.3. Experimentos en tanque agitado .....	78
3.4.4. Ensayos previos en columna.....	80
3.4.5. Experimentos en columna a escala laboratorio_10 .....	85
3.4.6. Estudio de la influencia de la corriente eléctrica .....	89
3.4.7. Experimentos en columna a escala laboratorio_10 (II) .....	91
3.4.8. Otros ensayos en columna.....	93
3.5. Escalado de la técnica de electrodescontaminación mejorada con ácidos. Estudio de los aspectos energéticos.....	96
3.5.1. Experimentos en columna. Aplicación del método secuencial BCR.....	97
3.5.2. Predicción del consumo energético .....	101
3.5.3. Aplicación del concepto energético a ensayos en los que se emplean diferentes condiciones experimentales .....	103
3.5.4. Aplicación del concepto energético a una escala diferente.....	107
3.5.5. Aplicación del concepto de energía específica a un suelo con diferentes características. El suelo de Almadén.....	112
3.6. Estudio del proceso de envejecimiento del suelo. Aplicación de la técnica de electrodescontaminación a diferentes tipos de suelos.....	113
3.6.1. Caracterización del suelo. Estudio de la evolución de la contaminación con el tiempo.....	113
3.6.2. Experimentos de electrodescontaminación en columna. Comparativa energética entre suelo contaminado real y suelo contaminado artificialmente .....	119
3.7. Modelización del proceso de la técnica de electrodescontaminación. Comparación de los resultados teóricos y experimentales .....	122
4. Conclusions .....	125
Referencias.....	127
5. Publicaciones.....	139
5.1. Effects of the buffering capacity of the soil on the mobilization of heavy metals. Equilibrium and kinetics. ....	140
5.2. Acid enhanced electrokinetic remediation of a contaminated soil using constant current density: strong vs weak acid.....	141
5.3. The use of ethylenediaminetetraacetic acid as enhancing agent for the remediation of a lead polluted soil. ....	142
5.4. Scaling-Up the acid-enhanced electrokinetic remediation of a real contaminated soil. ....	143
5.5. Feasibility study of the electrokinetic remediation of a mercury-polluted soil.....	144
5.6. A coupled reactive-transport model for electrokinetic remediation. ....	145



## Índice de Figuras

Figure S 1. BCR results.....	iv
Figure S 2. Electrochemical transport processes.....	v
Figure S 3. Outline of the experimental system.....	vii
Figure S 4. Recovery of Pb in two types of acid enhancements of EKR.....	viii
Figure S 5. BCR results for the nitric acid (a) and acetic acid (b) enhancement of EKR.....	viii
Figure S 6. Results for the BCR fractionation before and after EDTA-enhanced EKR remediation.....	x
Figure S 7. Recovery of Pb in modified EKR enhanced with EDTA.....	xi
Figure S 8. Results for recovery at the cathode with respect to the maximum recoverable. a) laboratory scale, b) semi pilot scale.....	xii
Figure S 9. Linear fit of experimental results to the expression: $E_{Me}=K \cdot (R_0+(\rho_E L))$ .....	xv
Figure S 10. Recovery of Pb in the catholyte and anolyte for EKR applied to a spiked soil. ....	xvi
Figure S 11. Results for the BCR fractionation before and after treatment for a spiked real soil. ....	xvi
Figure S 12. Sections of soil container for BCR application.....	xvii
Figure S 13. Superficial precipitate observed in the superficial section of the soil stored without cover (SLC ST1).....	xviii
Figure S 14. Simulation results for the pH profile along the column at different times together with experimental results for final time.....	xxii
Figure S 15. Simulation results for the total amount of Ca along the column at different times together with experimental results for final time.....	xxii
Figure S 16. Simulation results for the total amount of Ca along the column at different times together with experimental results for final time.....	xxiii
Figura 1. Principales contaminantes en suelos europeos (2011) [3].....	2
Figura 2. Zona de muestreo: a) suelo contaminado, b) suelo limpio. Imágenes de Google Maps	3
Figura 3. Esquema de la implementación de sistemas de electrodescontaminación in situ. ....	4
Figura 4. Mecanismos de transporte en la técnica de electrodescontaminación de suelos.....	5
Figura 5. Esquema celda de tres compartimentos empleada en electrodiálisis [74].....	15
Figura 6. Esquema celda de dos compartimentos empleada en electrodiálisis [102]. ....	16
Figura 7. Proceso Lasagna. Configuración horizontal (a) y vertical (b). ....	26
Figura 8. Secciones del suelo contenido en los recipientes almacenados sin tapar (SLC ST) ....	30
Figura 9. Determinación de la conductividad hidráulica.....	31
Figura 10. Esquema método BCR [135]. ....	34
Figura 11. Sistema experimental donde se realizan los ensayos en tanque agitado.....	35
Figura 12. Esquema general del sistema experimental. Ensayos en tanque agitado. ....	36
Figura 13. Representación esquemática de la celda electrodiálítica de dos compartimentos.....	37



Figura 14. Sistema experimental ensayo influencia de la corriente eléctrica en una disolución de Na <sub>2</sub> EDTA.....	39
Figura 15. Esquema sistema experimental ensayo columnas. ....	40
Figura 16. Columnas ensayos experimentales diferentes escalas. A) escala laboratorio_1; B) escala laboratorio_10; C) escala semi-piloto_2; D) escala semi-piloto_5; E) escala semi-piloto_8 .....	41
Figura 17. Detalle gotero.....	42
Figura 18. Sistema experimental Escala_Semi-piloto_5.....	43
Figura 19. Resultados método de extracción secuencial BCR aplicado al suelo contaminado. .	53
Figura 20. Resultados método de extracción secuencial BCR aplicado al Suelo Limpio, SL. ...	55
Figura 21. Resultados experimentales para las tres velocidades de adición de ácido expresadas en términos de AFR. Valor de pH y porcentaje de Pb en la fase acuosa frente a moles de ácido añadidos. a) ácido nítrico, b) ácido acético.....	57
Figura 22. Resultados experimentales para las tres velocidades de adición de ácido expresadas en términos de AFR. Porcentaje de Pb disuelto en la fase acuosa frente al valor de pH. a) ácido nítrico, b) ácido acético.....	58
Figura 23. Resultados experimentales (AFR=10) y teóricos obtenidos para diferentes presiones parciales de CO <sub>2</sub> , incluyendo o no modelos de complejación superficial y para valores experimentales y teóricos de pH. a) pH y porcentaje de Pb en la disolución acuosa frente al ácido añadido. b) Porcentaje de Pb en la fase acuosa frente a pH. (—○—) Resultados experimentales de porcentaje de Pb; ( ___ ) pH experimental; ( - . - . - ) valores de pH teóricos para un suelo inerte; (•••▲••• ) simulación sin SCM, pCO <sub>2</sub> = 1 atm; (==■==) simulación con SCM, pCO <sub>2</sub> = 1 atm, pH = valor experimental; (- - ○ - -) simulación con SCM, pCO <sub>2</sub> = 1 atm; (- ● -) simulación con SCM, pCO <sub>2</sub> = 4 · 10 <sup>-4</sup> atm. ....	60
Figura 24. Resultados experimentales (AFR=1 y AFR=10) y teóricos con y sin modelos de complejación superficial (SCM), presión parcial de CO <sub>2</sub> de 1 atm y para valores experimentales y teóricos de pH. a) pH frente a porcentaje de Ca disuelto. b) pH frente a porcentaje de Mg disuelto en fase acuosa. (- - ⊕ - -) Resultados experimentales (AFR=10); (- - × - -) resultados experimentales AFR=1; (•••▲•••) simulación sin SCM, (==■==) simulación con SCM, pH = valor experimental; (- - ○ - -) simulación con SCM.....	64
Figura 25. Resultados experimentales y teóricos para el Pb mediante BCR convencional (BCRx1) y modificado (BCRx2) del suelo inicial y tras los ensayos en tanque agitado con acético. ....	66
Figura 26. Porcentaje de Pb obtenido mediante BCR modificado y valor de pH líquido sobrenadante etapa WAS.....	67
Figura 27. Recuperación de Pb frente a carga circulada en los ensayos EKR mejorados con dos tipos de ácido.....	69
Figura 28. Resultados BCR tras aplicación de técnica EKR mejorada con a) ácido nítrico, b) ácido acético.....	72
Figura 29. Recuperación de Pb frente a carga circulada en el ensayo EKR Acético 2.....	74
Figura 30. Resultados BCR suelo inicial y tras finalizar ensayos Acético 2.....	75
Figura 31. Porcentaje de metal disuelto en ensayo de extracciones sucesivas empleando: a) ácido cítrico, b) Na <sub>2</sub> EDTA.....	76

Figura 32. Porcentaje de metal disuelto teórico para el ensayo de sucesivas extracciones con una disolución de Na <sub>2</sub> EDTA 0.1M.....	77
Figura 33. Evolución de pH y recuperación de Pb frente a cantidad de ácido añadida por masa de suelo seco.....	79
Figura 34. Resultados BCR suelo inicial y tras ensayos en tanque agitado con Na <sub>2</sub> EDTA.....	80
Figura 35. Resultados BCR del suelo inicial y tras ensayo EDTA 1.....	81
Figura 36. Volumen acumulado debido al flujo electroosmótico y caída de potencial eléctrico en el ensayo EDTA 1.....	82
Figura 37. Volumen acumulado debido al flujo electroosmótico y potencial eléctrico en el ensayo EDTA 2.....	83
Figura 38. Recuperación de Pb frente a carga circulada durante ensayo EDTA 2.....	84
Figura 39. Resultados BCR suelo inicial y tras ensayo EDTA 2.....	84
Figura 40. Resultados pH y BCR del suelo inicial y en las secciones de suelo tras el ensayo EDTA 3 mejorado con Na <sub>2</sub> EDTA.....	86
Figura 41. Volumen acumulado debido al flujo electroosmóticos y potencial eléctrico para ensayo EDTA 3.....	87
Figura 42. Perfil de pH y contenido en agua a lo largo de la columna del suelo tras ensayo EDTA 3.....	89
Figura 43. Perfil de pH y cantidad de metal disuelto en el compartimento anódico. ....	90
Figura 44. Volumen acumulado debido al flujo electroosmótico y caída de potencial eléctrico en el ensayo EDTA 4.....	91
Figura 45. Resultados pH y BCR del suelo inicial y después del ensayo EDTA 4 mejorado con Na <sub>2</sub> EDTA.....	92
Figura 46. Volumen acumulado debido al flujo electroosmótico y potencial eléctrico. a) EDTA 5 y b) EDTA 6.....	94
Figura 47. Recuperación de Pb frente a carga circulada en los ensayos EKR mejorados. a) EDTA 5 y b) EDTA 6.....	94
Figura 48. Consumo reactivos ensayo EDTA 5.....	95
Figura 49. Resultados BCR del suelo inicial y tras finalizar ensayos a) EDTA 5 y b) EDTA 6. ....	96
Figura 50. Recuperación de metales en el catolito respecto al total movilizable frente a carga circulada. a) escala laboratorio_1 (Acético 1), b) escala semi-piloto_5 (Acético 3)...	98
Figura 51. Resultados de pH y fraccionamiento BCR. a) ensayos en escala laboratorio_1, (Acético 1) y b) ensayos en escala semi-piloto_5, (Acético 3), antes y después de aplicar EKR. ....	99
Figura 52. Recuperación de metales en el catolito respecto al total movilizable frente a carga circulada. a) escala semi-piloto_5, pH consigna=4 (Nítrico 3) ; b) escala semi-piloto_5, pH consigna=5 (Nítrico 4).....	104
Figura 53. Resultados de pH y fraccionamiento BCR ensayos escala semi-piloto_5. a) ensayos pH consigna=4 (Nítrico 3) y b) ensayos pH consigna =5 (Nítrico 4), antes y después de aplicar EKR.....	105
Figura 54. Recuperación de metales en el catolito respecto al máximo recuperable frente a carga circulada. a) escala semi-piloto_2 (Acético 4); b) escala semi-piloto_8 (Acético 5). ....	107



Figura 55. Resultados de pH y fraccionamiento BCR. a) ensayos en escala semi-piloto_2, (Acético 4) y b) ensayos en escala semi-piloto_8, (Acético 5), antes y después de aplicar EKR.....	109
Figura 56. Ajuste lineal de valores experimentales a la expresión: $E_{Me}=K \cdot (R_0+(\rho_E L))$ .....	111
Figura 57. Resultados BCR del Suelo Limpio (SL) a diferentes tiempos. ....	114
Figura 58. Resultados BCR del suelo contaminado artificialmente y almacenado en un recipiente tapado (SLC T) a diferentes tiempos. ....	115
Figura 59. Resultados BCR a diferentes tiempos del suelo contaminado artificialmente y almacenado en un recipiente abierto (SLC ST <sub>1</sub> ). Suelo correspondiente a la zona superficial del recipiente.....	116
Figura 60. Formación precipitado en la zona superior del suelo (SLC ST <sub>1</sub> ) .....	117
Figura 61. Resultados BCR a diferentes tiempos del suelo contaminado artificialmente y almacenado en un recipiente abierto (SLC ST <sub>2</sub> ). Suelo correspondiente a la zona media del recipiente. ....	117
Figura 62. Resultados BCR a diferentes tiempos del suelo contaminado artificialmente y almacenado en un recipiente abierto (SLC ST <sub>3</sub> ). Suelo correspondiente a la zona más profunda del recipiente.....	118
Figura 63. Recuperación de Pb en el catolito frente a carga circulada en los ensayos EKR Acético 6.....	119
Figura 64. Resultados pH y BCR del suelo inicial y después del ensayo Acético 6. ....	120
Figura 65. Perfil de pH teórico en el suelo a lo largo de la columna en 1, 5 y 15 días y perfil de pH experimental en el suelo a lo largo de la columna a los 15 días. ....	122
Figura 66. Perfil de concentración de Ca teórico en el suelo a lo largo de la columna en 1, 5 y 15 días y perfil de concentración de Ca experimental en el suelo a lo largo de la columna a los 15 días.....	123
Figura 67. Perfil de concentración de Pb teórico en el suelo a lo largo de la columna en 1, 5 y 15 días y perfil de concentración de Pb experimental en el suelo a lo largo de la columna a los 15 días.....	124

## Índice de Tablas

Table S 1. Soil properties. ....	iii
Table S 2. Specific energy consumption for EKR essays at different scales.....	xiii
Table S 3. Specific energy consumption for EKR essays carried out with different enhancing agents and different pH conditions in the catholyte.....	xiv
Table S 4. Results for $K \cdot R_0$ and $K \cdot \rho_E L$ for Pb, Ca and Mg when EKR experiments are carried out at different scales.....	xv
Tabla 1. Condiciones experimentales de extracciones secuenciales. ....	35
Tabla 2. Condiciones experimentales de los ensayos en tanque agitado y apartado en el que se presentan los estudios en los que se han llevado a cabo. ....	36
Tabla 3. Condiciones experimentales ensayos en columna.* <sup>1</sup> 1) Disolución electrolito, 2) Disolución mojado suelo.* <sup>2</sup> Nomenclatura: “escala X n”, donde X es laboratorio o semi-piloto según si diámetro y longitud de la anilla es $D_L$ y $L_L$ o $D_{SP}$ y $L_{SP}$ respectivamente, n es el número de anillas que forman columna. ....	44
Tabla 4. Concentración inicial de la disolución en el poro y cantidad de suelo empleado en el modelo de equilibrio químico. * Las unidades son mM para las especies acuosas y moles para sólidos. Para el agua, el valor de la concentración es el volumen de agua por volumen de poro disponible.....	46
Tabla 5. Propiedades del suelo contaminado. ....	51
Tabla 6. Contenido de metales en el suelo contaminado.....	52
Tabla 7. Resultados difracción de Rayos X aplicada al suelo contaminado. Análisis cuantitativo realizado por el método de Rietveld. (* en el límite de detección de la técnica).....	52
Tabla 8. Propiedades del “Suelo Limpio, SL”. ....	54
Tabla 9. Contenido de metales en el “Suelo Limpio, SL. ....	54
Tabla 10. Resultados difracción de Rayos X aplicada al “Suelo Limpio, SL”. Análisis cuantitativo realizado por el método de Rietveld. (* en el límite de detección de la técnica).....	55
Tabla 11. Constantes de formación de los complejos [153]. ....	76
Tabla 12. Condiciones experimentales de los ensayos preliminares en columna empleando como agente de mejora $Na_2EDTA$ . ....	80
Tabla 13. Condiciones experimentales ensayos en columna empleando como agente de mejora $Na_2EDTA$ y empleando como ánodo acero.....	93
Tabla 14. Consumo específico de energía para ensayos en escala laboratorio_1 (Acético 1) y escala semipiloto_5 (Acético 3).....	102
Tabla 15. Consumo específico de energía para ensayos Nítrico 3 y 4, y Acético 3. *Los resultados de este ensayo se muestran en el apartado 3.5.1. ....	106
Tabla 16. Consumo específico de energía. Ensayos escala semi-piloto_2 (Acético 4) y escala semi-piloto_8 (Acético 5) ....	110
Tabla 17. Valores de $K \cdot R_0$ y $K \cdot \rho_E L$ para Pb, Ca y Mg en los ensayos Acético 4 y 5.....	111
Tabla 18. Comparación resultados para ensayos EKR llevados a cabo con suelo real contaminado y suelo contaminado artificialmente en el laboratorio. ....	121



# Summary

Currently, contaminated soils represent a subject of public concern due to the large number of potentially contaminated sites. According to the European Environment Agency, EEA, an estimation points to 2.5 million potentially contaminated sites in Europe in 2011.

Despite the importance of the contaminated soils cases, the authorities did not take part of the subject until 1980 with the Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act (CERCLA). This United States Federal law was designed to compel the cleanup of sites contaminated by hazardous substances and pollutants. The development of regulations started in response to widespread public concern about the health and environmental threats posed by some incidents, such as, Love Canal, one of the most important environmental disasters in American history.

In 1972, a European Community Committee of government ministers, recognized the increasing biological deterioration of the soil in many parts of Europe in the European Soil Charter. This text recognizes for the first time that soil is a precious asset, a limited resource easily destroyable. Also, it was declaring the necessity of developing the protection of soils, meaning the starting point of the development of a regulation about soil contamination. Currently, the applicable law, Directive 2008/98/EC, establishes a legal framework for the treatment of waste in the EU. It sets the basic concepts and definitions related to waste management, introducing important concepts such as: “polluter pays principle” and the “extended producer responsibility”. In Spain, the law 22/2011 incorporates the aforementioned European Directive. This current law presents the National Inventory of Contaminated Soils. The Real Decreto 9/2005 establishes the potentially soil polluting activities and the statutory criteria to designate a soil as contaminated.

In Europe, the most predominant contaminants found in soil are the heavy metals, representing about 35 % of the contaminated soils. It has been widely demonstrated that the presence of heavy metals in soils causes risks to human health, animals, plants and also to other media, such as air. Also, it should be highlighted that heavy metals are usually retained in the soil matrix by different mechanisms such as precipitation, adsorption and ion exchange which make them more difficult to remove from the soils.

According to environmental legislation from some European countries, the heavy-metal contamination is only based on the total content of these metals. However, it has been widely demonstrated that the differences in mobility of the metals should be considered for



the risk assessment and the feasibility studies of the recovery techniques. The most promising tool for studying the metals mobility is the use of the sequential extraction procedures (SEPs). The first influential sequential extraction procedure (SEPs) was presented by Tessier et al. This SEP was designed to be applied to freshwater sediments and to be used as a tool for the assessment of potential bioavailability, risk, and remobilization. Currently, the use of the procedure developed by the Community Bureau of Reference of the Commission of the European Communities, known as BCR, is the most used. It consists basically on a sequential extraction procedure (SEP) that splits the total metal content into four fractions: exchangeable, reducible, oxidizable and residual. However, it is accepted that the SEPs present some limitations; for example for soils rich in carbonates. In these cases, the incomplete dissolution of carbonates during the first step of the BCR entails the overestimation of the next steps, since carbonate-bound metals are not completely recovered, and the increased pH value of the extract interferes with the partitioning of elements in subsequent steps. Some studies have proposed, as a way of avoiding these interferences, the repetition of an extraction step before progressing to the next one, together with a careful monitoring of the pH to enhance the dissolution efficiency.

In this Thesis the selected SEP has been the BCR (Bureau Community Reference) procedure. In brief, the BCR procedure uses three sequential steps to obtain different fractions of each metal present in the soil. The soil sample is first treated with acetic acid to release the exchangeable and the acid-extractable metals known as the weak acid soluble (WAS) fraction. Then, the remaining solid phase is separated by centrifugation and a solution of hydroxylamine hydrochloride is used to solubilize the metals associated with the reducible fraction (RED). In the third sequential step, the residue of the second step is treated with hydrogen peroxide to obtain oxidizable fraction. Finally, a fourth step is performed as a digestion with aqua regia to obtain the residual content of each metal in the soil. The overall mass balance can then be checked against the total content obtained from a similar digestion from an original sample.

The sequential extraction procedures (SEPs) also represent the most promising tool for allowing reliable feasibility studies to generalized use of the decontamination techniques. The most used approach is the “before and after” BCR, which provides information about the total concentration decrease and the changes in the contaminants mobility due to the applied treatment. These changes are relevant for the assessment of the risk abatement achieved by the applied technique associated with the contaminant in the soil.

Currently, as a consequence of the contamination of soils, technologies for in situ remediation are developed. When the soil permeability is low, among the available in situ techniques, the only feasible alternative is probably the electrokinetic remediation (EKR) since this technique does not require the movement of the bulk liquid through the porous matrix.

Regarding the soil sample used in this Thesis, it was collected from the mining district of Linares (Spain) characterized by the exploitation of galena. It was the first world's producer of lead during some period. The important mining industry developed over various centuries produced a large quantity of waste material. Therefore, the high levels of trace elements, such as Pb, represent a serious environmental risk and put forward the need for the soil remediation. The main soil properties are shown in Table S 1.

Particle size distribution (%)	Sand	22 ± 2
	Silt	43.96 ± 0.05
	Clay	34 ± 2
Specific gravity of dry soil (g cm <sup>-3</sup> )		2.23
Porosity (%)		51.0 ± 1.9
Hydraulic Conductivity (m·s <sup>-1</sup> )		10 <sup>-11</sup> a 10 <sup>-12</sup>
Organic matter (dry basis) (%)		1.86 ± 0.18
pH (distilled water) (1/1 w/w)		9.28 ± 0.01
CEC (cmol·kg <sup>-1</sup> )		16.4 ± 1.0
Humidity (%)		< 2
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mg·kg <sup>-1</sup> )		85 000 ± 1 900

Table S 1. Soil properties.

According to the International Soil Science Classification, the particle size distribution corresponds to a clay-loam soil. Other main characteristics of this soil are a low organic matter content, a medium cation exchange capacity (CEC), a large carbonate content, and a very low hydraulic conductivity. As it was aforementioned, when the permeability is low, the only in situ feasible alternative is EKR.

Figure S 1 shows the BCR results for the most important metals contained in the soil.

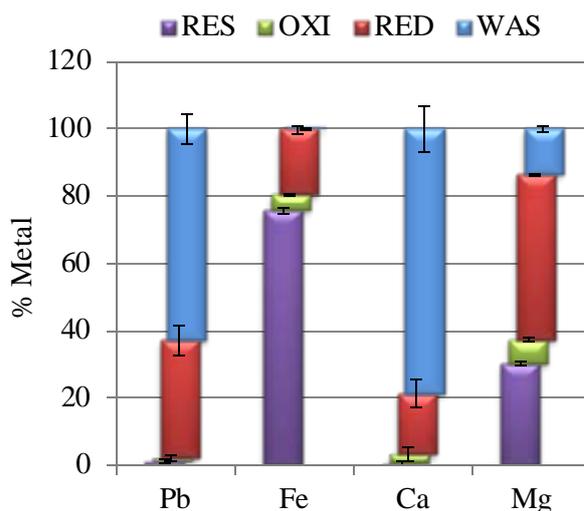


Figure S 1. BCR results.

The metal associated with the WAS fraction is the most mobile; it could be easily mobilized by natural phenomena such as rain. As can be observed in Figure S 1, a very high relative amount of Pb ( $62.8 \pm 4.3$  %) is mainly present in the WAS fraction, representing a potential environmental risk. The relative amount of Fe and Mg present in WAS is not important. On the contrary, the amount of Ca in this fraction is ( $78.7 \pm 6.9$  %). The Reducible fraction (RED) is related to the metal attached to the Fe/Mn oxides. The highest relative amount present in this fraction are found for Mg ( $49.1 \pm 0.3$  %) and Pb ( $35.1 \pm 4.7$  %). The oxidizable fraction (OXI) is associated with metal bound to organic matter and sulphides. The relative amount of metals present as OXI fraction are very small except for the Mg ( $7.1 \pm 0.4$  %). The last fraction, known as residual (RES), allows the comparison of the results obtained in each step with the total content of each metal and it is related to the least mobile fraction not representing a potential risk for environment. It should be highlighted the high amount of Fe ( $75.7 \pm 1.0$  %) present in this fraction.

As it was aforementioned, according to the properties of the soil in study, the most feasible technique of decontamination is EKR. It is based on the use of an electric direct current to extract some contaminants such as heavy metals and organic compounds from soils. The technique is based on the application of an electrical potential difference between two electrodes inserted in the soil. The ions in the pore water of the soil carry the electrical direct current originated between the electrodes. The application of an electric field induces the transport of contaminant and water through the porous media towards the electrodes as a result of the following processes: electromigration, electroosmosis, electrophoresis and diffusion. Several aspects, such as the soil porosity and tortuosity of the porous medium,

and the pore fluid composition, affect the contribution of each process to the total mass flux. The main mechanisms of transport are shown in Figure S 2.

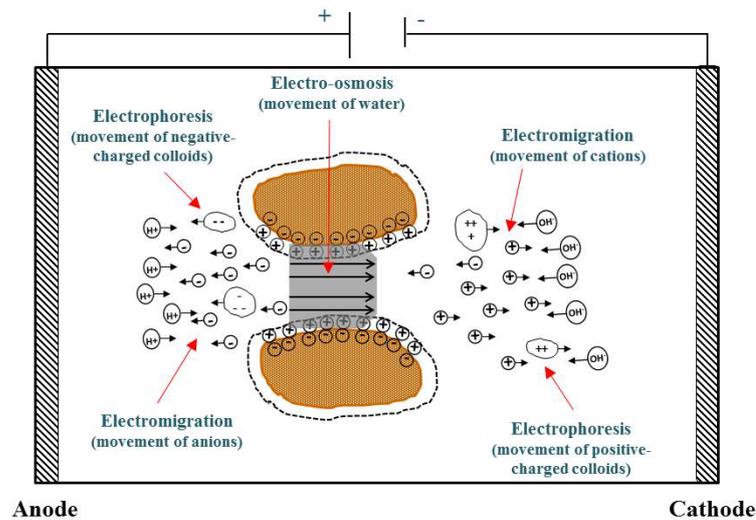


Figure S 2. Electrochemical transport processes.

The predominant transport mechanism in soils under an electric potential gradient is electromigration. It is the movement of the dissolved ionic species present in the pore fluid towards the opposite electrode. This mechanism depends on the conductivity of the soil, soil porosity, pH gradient, applied electric potential, initial concentration of the specific ion, and the presence of competitive ions. Another important phenomenon that takes place during electrokinetic soil remediation is electroosmosis. It is the movement of the pore fluid, which contains dissolved ionic and nonionic species towards the electrodes. Under normal conditions the soil pore surfaces are negatively charged and therefore, there is a net positive charge of the aqueous phase close to this surface. This positively charged aqueous phase flows towards the cathode. However, under certain circumstances, such as when the electrolyte concentration is high and the pH value of the pore fluid is low, it is possible to reverse the polarity of the surface charge and induce the electroosmotic flow from cathode to anode. Electrophoresis is the transport of charged particles of colloidal size and bound contaminants due to the application of an electric potential. Finally, diffusion refers to the ionic and molecular constituent forms of the contaminants moving from areas of higher chemical concentration to areas of lower concentration because of the concentration gradient of chemical kinetic activity. Under normal EKR operation conditions, chemical gradients are typically not so high and diffusion can be neglected.

In addition to these transport processes, upon electric field application, electrolysis reactions typically occur at the electrodes. The decomposition of water at the electrodes generates an acidic medium at the anode and an alkaline medium at the cathode. The

influence of these reactions is enormous on transport, transformation and degradation processes that control the contaminant migration, removal and degradation during electrochemical treatment. The hydroxides generated at the cathode would migrate towards the anode entering the soil. Among other problems, this movement of hydroxides will hinder the movement of most contaminant of environmental concern, such as heavy metals, either by precipitation or by complexation. Furthermore, taking into account that the  $H^+$  generated in the anode would migrate towards the cathode, a low electrical-conductivity zone will hinder the clean-up arises in the region where the acid and alkaline fronts meet. So, it is widely accepted that EKR requires the use of some kind of enhancement.

The most typical enhancements used tries to avoid the entrance of the basic front in the soil, either by the use of chemical reagent or by the use of semipermeable membranes. In the first case, an acid is used to substitute the hydroxides for the corresponding anion of the specific acid, whereas in the second case the membrane allows the entrance of the cations from the soil into the cathode compartment, but avoids the exit of the anions towards the anode.

Understanding the possible pH-buffering processes is of maximum importance for the selection of the best enhanced method, risk assessment and remediation feasibility studies of contaminants. In this Thesis it has been studied the buffer capacity of the polluted soil rich in carbonates (Table S 1) on the leaching evolution of its main contaminant, lead, when a weak acid (acetic acid) or a strong one (nitric acid) are slowly added. For this purpose, batch extraction experiments were carried out. In both cases it has been demonstrated that the behavior of lead dissolution could be predicted from the experimental pH value using available models assuming equilibrium between the soil and the acid concentration of the aqueous phase. From the comparison between acetic and nitric acid results, it was observed, as expected, that, for the same amount of acid added, the lead percentage in the aqueous phase is higher in the experiments carried out with nitric acid. These results are associated with the differences between a strong and a weak acid when the value of  $pK_{acid}$  of the weak acid was similar to the pH values. In this point an important fraction of the acetic acid remains without dissociation. Also concerning the differences between the acid used, it was observed that the acetic acid was able to dissolve a large percentage of Pb at pH between 4 and 5. It is related to the formation of lead-acetate complexes.

In this study it was also studied the solubility curves of calcium and magnesium. In opposition to the case of Pb, the equilibrium model does not reproduce the experimental

results of these metals. These results indicate that the dissolution processes of Ca and Mg are kinetically controlled. It is important to highlight that these kinetic limitations affect the overall behavior, and it should be considered to understand the response of the metals under local equilibrium.

Concerning the addition of acid as an enhanced method for EKR, it has been explored the behavior of the contaminated soil of Linares submitted to an acid enhanced EKR using a weak and strong acid as neutralizing reagent. The essays were carried out enhanced with nitric or acetic acid in order to compare the influence of strong and weak acid on the process. Figure S 3 schematically shows the entire experimental system. The two columns, electrically connected in series, are operated at a constant current intensity,  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , in order to avoid the divergences that are usually observed in those experimental results obtained when using constant voltage drop. The column soil was separated from both electrode compartment by means of filter paper and filled with glass spheres. The electrodes were platinized for the anode and stainless steel for the cathode. The catholyte and anolyte solutions were continuously pumped from independent vessels into the corresponding electrode compartment.

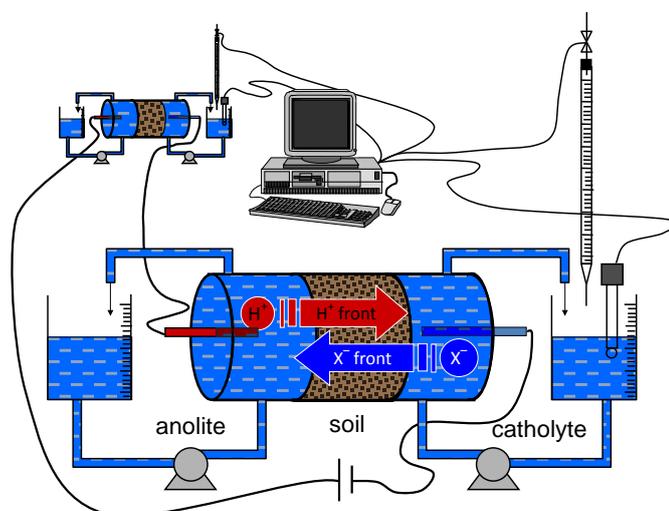


Figure S 3. Outline of the experimental system.

Figure S 4 shows the lead recovery at the catholyte versus the charge circulated. The last point represented in the figure for each experiment includes the total amount of lead recovered in the catholyte, dissolved or precipitated.

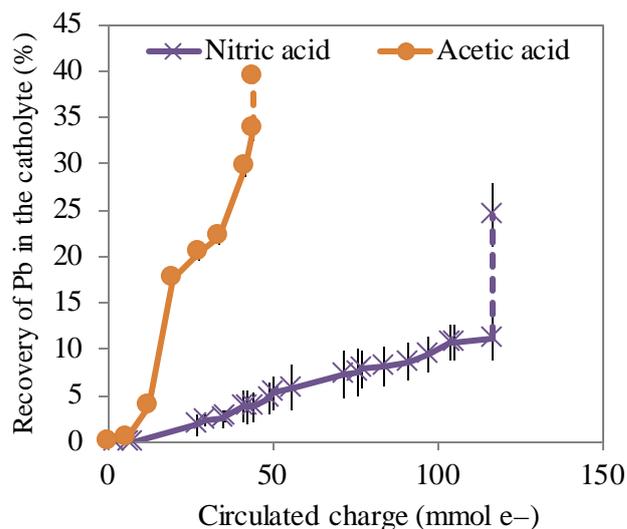


Figure S 4. Recovery of Pb in two types of acid enhancements of EKR.

The experiment performed with nitric acid as enhancing agent was run for approximately 18 days and the lead recovered at the cathode compartment was  $(24.4 \pm 3.5) \%$ . On the other hand, the experiment enhanced with acetic acid was run for only 6 days and resulted in a lead recovery at the cathode of  $(39.4 \pm 2.0) \%$ .

Once finished the essays, the soil of each column was divided into two transverse slices. The BCR results for each slice and the original soil can be found in Figure S 5.

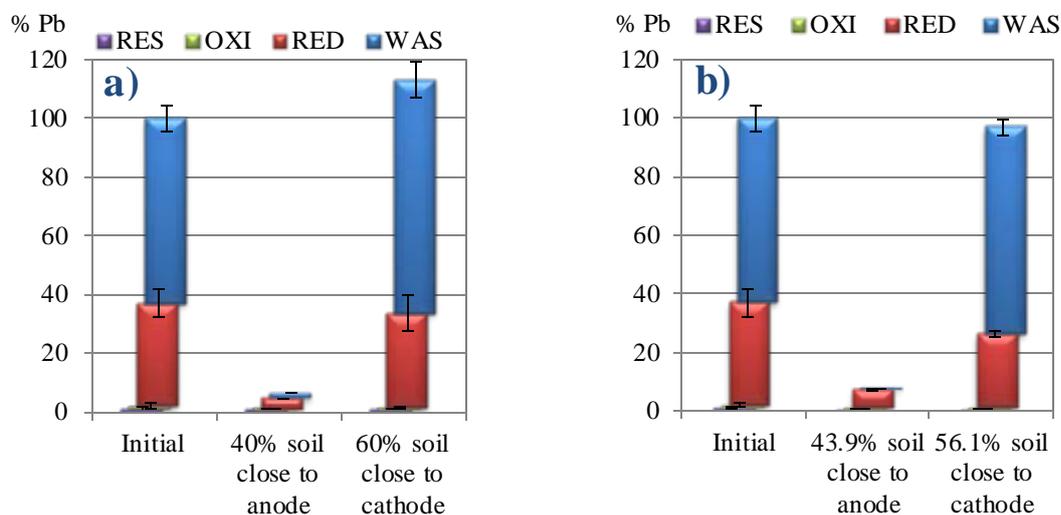


Figure S 5. BCR results for the nitric acid (a) and acetic acid (b) enhancement of EKR.

As can be seen, the changes in the BCR fractions in the two soil slices after the experimental time with respect to the initial fractionation are quite similar for the two acid enhancements. Nevertheless, important differences are found in the rate of removal.

In order to understand these results it should be taken into account that for the metallic ion to reach the electrode compartment, two steps are required: 1) dissolution into



the aqueous phase and 2) the ion should be transported to the electrode. In this case, the acid studied presents a different dissolving capacity and the electrokinetic transport will also depend on the acid used for the enhancement. Regarding dissolution of species, a study using Visual Minteq as a simulating tool was performed. It was concluded that the nitric acid is a more efficient reagent for the dissolution of lead, even when the capability to form complexes is much more important for the acetic acid. Also, it was corroborated that the presence of other species such as  $\text{CaCO}_3$ , has no influence on the differences observed between the results obtained for the different acids. Therefore, the main reason for the much better performance of the acetic acid as enhancing reagent should be found in the transport step. While for the nitric acid enhanced experiment a large fraction of the total charge circulated is transported by hydroniums, for the acetic acid enhanced one, an important fraction of hydroniums are associated to form the acetic acid, leaving a larger fraction of the current available for the transport of the remaining ions, including the contaminants.

Currently, the use of a chelating reagent as an enhancing agent for the remediation of the soils is widely studied. In this work, after performing batch extraction experiments using citric acid and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) as candidates for EKR, EDTA was chosen because almost 100% removal was obtained. In previous works it was shown that the maximum amount of metal recovered using extraction techniques with a specific extractant agent were a good tool for the prediction of the maximum recovery that could be achieved using EKR, when the same enhancing agent was used. The results present in this work are in disagreement with this observation. After performing previous EKR essays and based on the experimental and theoretical results, experiments were designed at columns of 20 cm of length and 2.2 cm of diameter. The saturation of the soil was obtained with a  $10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  solution. The pH-control system maintained the pH value of 9 at the cathode and anode compartments adding the necessary amount of 0.2 M  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  solution at the cathode and 0.4 M NaOH solution at the anode. This pH value was selected because the original pH value of the soil is 9.3 and changes in the pH value of the solutions are likely to waste a fraction of the transported electric current in the possible dissolution of the minerals present in the soil. During electrokinetic experiments, no significant quantity of lead was recovered in the anode as was expected according to previous studies. These studies consist of batch reactor experiments and the mathematical model simulation whose results put forward that, for these experimental conditions, it should be expected that  $\text{PbEDTA}^{2-}$  was presented in aqueous phase of the soil. Therefore, the main objective of the EDTA-enhanced EKR remediation was the recovery of lead by electromigration. Regarding the electroosmotic flow, studied in previous essays, it has been registered an important flow



towards the cathode during the EDTA-enhanced EKR experiments. From the BCR fractionation results, shown in Figure S 6, it is observed that no net movement of lead has taken place.

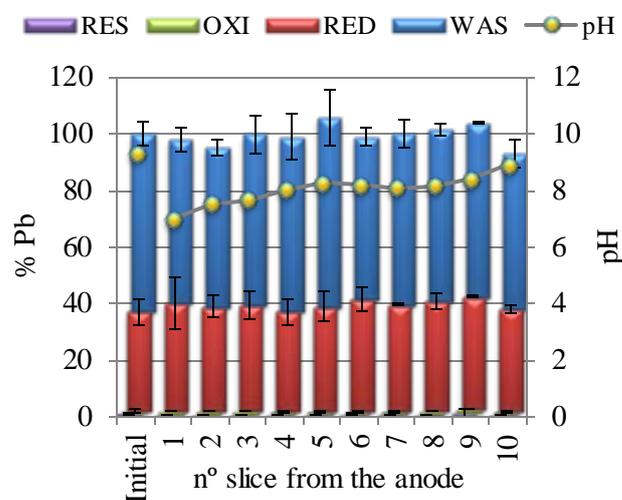


Figure S 6. Results for the BCR fractionation before and after EDTA-enhanced EKR remediation.

The most likely cause for the results obtained is the counteracting effect of the electroosmotic movement and the electromigration. In this Thesis it has been checked if some other explanation could be possible. Thus, it is possible that different Pb-EDTA species are formed along the soil column with different migration properties, which impair the recovery of lead at the anode. It could be also possible that the competition for EDTA between the metals present is responsible for the results. In addition, it was studied if some unexpected reactions took place due to the electrical current. This alternative was studied trying a 2-cell electroalytic design. After rejecting the reasons aforementioned, it was quantified the electroosmotic permeability and compared with the expected electromigration. It was concluded that the electrokinetic movement of the anions for the remediation process is taking place against the electroosmotic movement of the aqueous almost cancelling the overall transport processes of these species, or making it negligible.

After taking these conclusions, the experimental condition for EKR essays were changed to eliminate the electroosmotic flow. The concentration of the EDTA solution present in the electrolyte and the one used for saturation of the soil was 0.1 M, 100 times higher than in previous experiments. Although the reduction of the electroosmotic flow was achieved, the contribution of this phenomena and electromigration flow were similar. Consequently, no Pb recovery was found at the electrolytes. After analysis the soil using BCR method, it was concluded that there was no net movement of lead taking place.

In view of these results, it was decided to modify the experimental conditions, exchanging the material of the anode from platinum, used in previous described essays, to stainless steel. Thus, it was achieving an addition of metal, Fe that goes through the soil causing the reduction of pH in the soil. Consequently, it takes place the dissolution of Pb species and the transport of the contaminant towards the cathode by electroosmosis, as can be seen in Figure S 7.

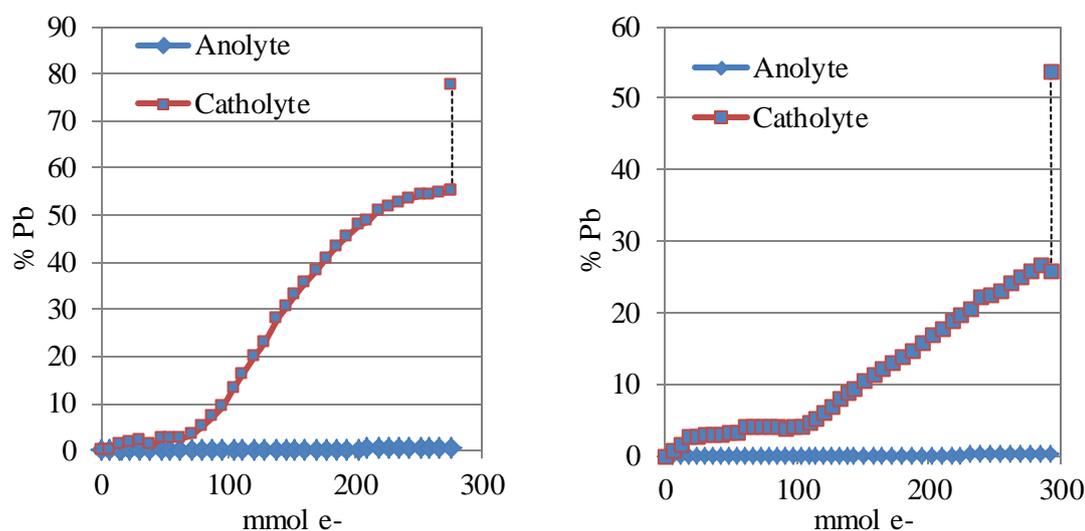


Figure S 7. Recovery of Pb in modified EKR enhanced with EDTA.

The results put forward that the change of conditions entails the mobilization of Pb towards the cathode. It suggests that the formation of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  takes place producing  $\text{H}^+$  and consequently the drop of soil pH and mobilization of Pb.

After studying the reagents candidates for enhanced EKR, the process of scaling-up was studied, since very few published works reports results for different scales. It is widely accepted that Scaling-up is a difficult task since the behavior of each metal is different and site-specific. In this Thesis it has been presented a convenient parameter for the comparison of a specific-energy for each metal, based on the amount mobilized and the maximum removal expected as determined from the BCR fractionation analysis. This model is based on laboratory studies at different scales. The lab columns used for EKR experiments hold about 16 g while the semi-pilot columns contained about 2000 g of soil. The pH at the cathode compartment was kept at a constant value of 5 using acetic acid as enhancing agent. In this work, results for Pb, Mg and Ca were analyzed because they are the most representative for the soil studied from Linares. In Figure S 8 is presented the percentage of recovery metal at the cathode against the total charge circulated for the lab and semi-pilot scale essays. These results are given with respect to the maximum that can be recovered as

predicted from the BCR results, assuming that this maximum corresponds to the metal present in the WAS and RED fractions.

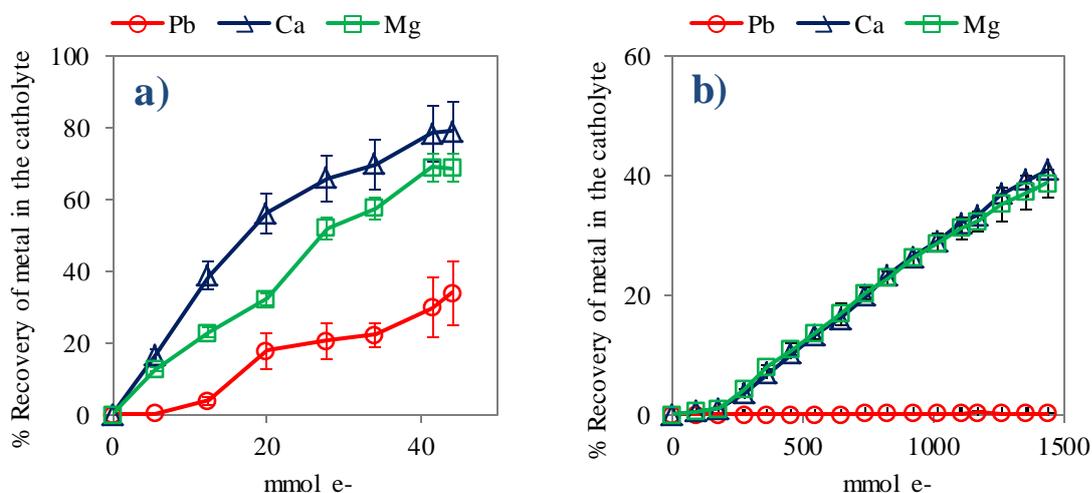


Figure S 8. Results for recovery at the cathode with respect to the maximum recoverable. a) laboratory scale, b) semi pilot scale

The behavior of metals is consistent with what could be predicted from the BCR fractionation results and the use of local equilibrium models. However, the differences observed between the different metals make it difficult to develop a procedure that will be applicable for all of them. For instance, a comparison between the energy required for the recovery of a certain amount of metal at the cathode will yield very different results at the two scales. One of the main targets of this work was to compare the energy requirements at two working scales. For this purpose, a simple model was developed and the specific energy concept was defined. The definition of this parameter is made relative the maximum amount of metal that can be mobilized, as determined from a BCR fractionation procedure. The value of specific energy requirement is different for each metal and it is given by:

$$E_{Me} = \frac{\int_0^t IVdt}{\mu_{Me}}$$

where  $I$  is the current intensity, constant throughout experimental time,  $V$  is the voltage drop between the electrodes of one column at time  $t$  and  $\mu_{Me}$  is the amount of soil for which the metal  $Me$  has been mobilized, it is defined as:

$$\mu_{Me} = \sigma_{Me}M$$

where  $M$  is the total mass of soil in the column and  $\sigma_{Me}$  the total mobilization for each metal and can be obtained as:

$$\sigma_{Me} = \frac{\sum_{i=1}^N \zeta_{i,Me}}{N}$$

where  $N$  is the number of sections and  $\zeta_{i,Me}$  is the fraction of the metal  $Me$  already mobilized with respect to the maximum that could be mobilized for the  $i^{\text{th}}$  compartment of the column.

Concerning the model, against which the experimental results will be compared, it assumes:

- i. The soil electrical resistivity,  $\rho_e$ , depends basically on the concentration and transport number of each ionic species. The changes in the resistivity are not scale dependent.
- ii. The voltage drop between the electrodes is approximately equal to the voltage drop that takes place through the soil, for both scales.

These assumptions allow relatively simple predictions of the specific energy consumption for each metal. It has been concluded that even when the first assumption is not accurate, it holds approximately true. As a consequence, the model yields good predictions. In this work it has been checked that if the resistivity of the soil is equal for the two scales, the specific energy requirements for the remediation will be proportional to the distance between electrodes for all the metals. Under these assumptions, it is clear that the specific energy should be directly proportional to the length of the column soil times the soil resistivity. Taking into account the experimental conditions of the EKR essays, the ratio between energies should be:

$$\frac{(E_{Me})_{\text{semi-pilot}}}{(E_{Me})_{\text{laboratory}}} = \frac{(\rho_e L)_{\text{semi-pilot}}}{(\rho_e L)_{\text{laboratory}}} = 1$$

Table S 2 shows the experimental results obtained for the two studied scales:

(kJ/kg)	Lab scale	Semi-pilot scale
$E_{Pb}$	24 200 ± 1 900	21 200 ± 1 700
$E_{Ca}$	12 340 ± 90	12 630 ± 90
$E_{Mg}$	14 300 ± 1 500	13 200 ± 1 300

Table S 2. Specific energy consumption for EKR essays at different scales.

As can be seen, the specific energy for each metal, as defined, is scale-independent. The prediction of the model presented agrees with these results. Nevertheless, further studies were required to prove the validity of this scaling-up tool. With this objective, the concept of specific-energy was applied to previous essays of enhanced EKR, with different



acid, different pH conditions, at different scales and using soil samples with different properties.

Firstly, the mathematical model was applied to EKR experiments carried out at semi-pilot scale using nitric acid to control the pH in the catholyte to a target value of 4 or 5. In this case, the ratio between lengths of the soil columns is 1, therefore, as it was aforementioned:

$$\frac{(E_{Me})_{\text{Nitric\_acid\_pH=4}}}{(E_{Me})_{\text{Nitric\_acid\_pH=5}}} = \frac{(\rho_E L)_{\text{Nitric\_acid\_pH=4}}}{(\rho_E L)_{\text{Nitric\_acid\_pH=5}}} = 1$$

(kJ·kg <sup>-1</sup> )	Nitric acid (pH=4)	Nitric acid (pH=5)	Acetic Acid (pH=5)
E <sub>Pb</sub>	30 000 ± 1 000	27 068 ± 2 000	21 200 ± 1 700
E <sub>Ca</sub>	11 050 ± 2500	11 300 ± 2 500	12 630 ± 90
E <sub>Mg</sub>	9 550 ± 2 200	10 450 ± 1 500	13 200 ± 1 300

Table S 3. Specific energy consumption for EKR essays carried out with different enhancing agents and different pH conditions in the catholyte.

As can be seen, the specific energy for each metal does not depend on the pH condition or the acid used for controlling the pH in the catholyte.

In order to validate the model results for different scales, it was applied to acid enhanced EKR experiments holding about 650 g and 2500 g of soil. The relation between lengths of the soil column is 4. In this case is not possible to use the relation  $(E_{Me})_{\text{scale}_1} \propto (\rho_E L)_{\text{scale}_1}$  because it is not negligible the resistivity related to the electrokinetic process in the electrodes:  $R_0$ . So, the generalized relation between specific energies is given by:

$$\frac{(E_{Me})_{\text{semi-pilot}_g}}{(E_{Me})_{\text{semi-pilot}_2}} = \frac{R_0 + (\rho_E L)_{\text{semi-pilot}_g}}{R_0 + (\rho_E L)_{\text{semi-pilot}_2}}$$

The  $R_0$  value was obtained adjusting the experimental results to the linear equation:  $E_{Me} = K \cdot (R_0 + (\rho_E L))$ , where K depends on the current density and on the contaminant.

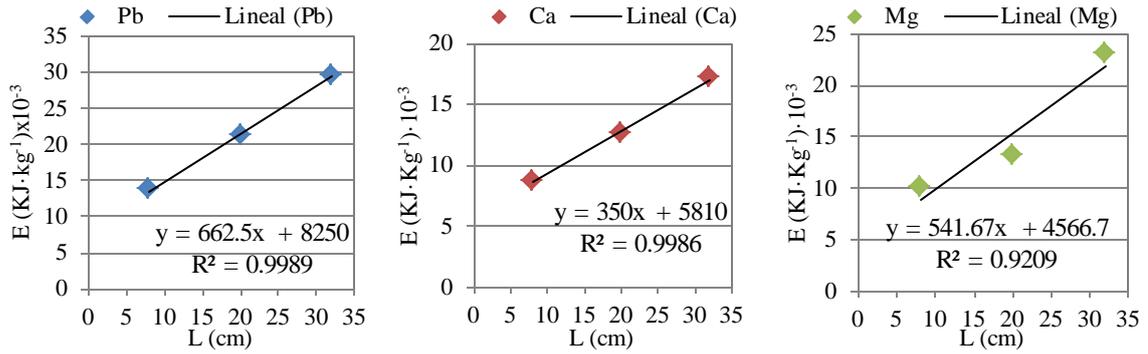


Figure S 9. Linear fit of experimental results to the expression:  $E_{Me} = K \cdot (R_0 + (\rho_E L))$

Once  $K \cdot R_0$  is obtained,  $\rho_E L$  can be obtained as  $E_{Me} - K \cdot R_0$ , results are shown in Table S 4.

$K \cdot R_0$ ( $KJ \cdot kg^{-1}$ )	( $kJ \cdot kg^{-1}$ )	Scale Semi-pilot_2	Scale Semi-pilot_8
8 250	$K \cdot (\rho_E L)_{Pb}$	5 450	21 350
5 810	$K \cdot (\rho_E L)_{Ca}$	2 890	11 290
4 567	$K \cdot (\rho_E L)_{Mg}$	5 433	18 433

Table S 4. Results for  $K \cdot R_0$  and  $K \cdot \rho_E L$  for Pb, Ca and Mg when EKR experiments are carried out at different scales.

As can be observed, the following condition is, approximately, met for the results shown in Table S 4.

$$\frac{(\rho_E L)_{semi-pilot_8}}{(\rho_E L)_{semi-pilot_2}} = 4$$

Results suggest that the combination of the theoretical model and the specific-energy concept are a useful tool for scaling-up predictions.

Once the scaling-up was studied, the importance of the kind of soil used for electrokinetic essays has been evaluated. The first studies that were performed related to the EKR were designed to understand the fundamentals of the technique. Therefore, these works carried out electrokinetic remediation of spiked kaolinite, as a simple model, to develop the methods for remediation of real soils. However, most frequently, the spiking of model or real soils in laboratory does not reproduce the behavior of contaminants in real soils.

As part of this Thesis, it has been studied the differences between EKR application to different kind of soils. In this study it has been applied acid enhanced electrokinetic remediation at semi-pilot scale to a spiked real soil under the same conditions as the real contaminated soil. In particular, the spiked soil has been submitted to acid enhanced remediation using acetic acid.

Figure S 10 shows the lead recovery at the catholyte versus the charge circulated.

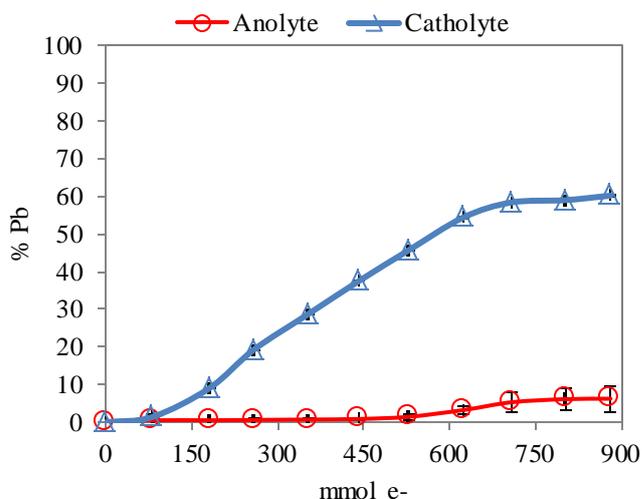


Figure S 10. Recovery of Pb in the catholyte and anolyte for EKR applied to a spiked soil.

As can be observed, in contrast to the results obtained for the experiments carried out with the real soil (Figure S 8,b), an important percentage of Pb, about 60 %, was recovered at the cathode. Once finished the experiments, the soil in the column was divided into six transverse slices that were analyzed using the BCR method. Results for the BCR fractionation after the soil treatment together with those for the initial soil are reported in Figure S 11.

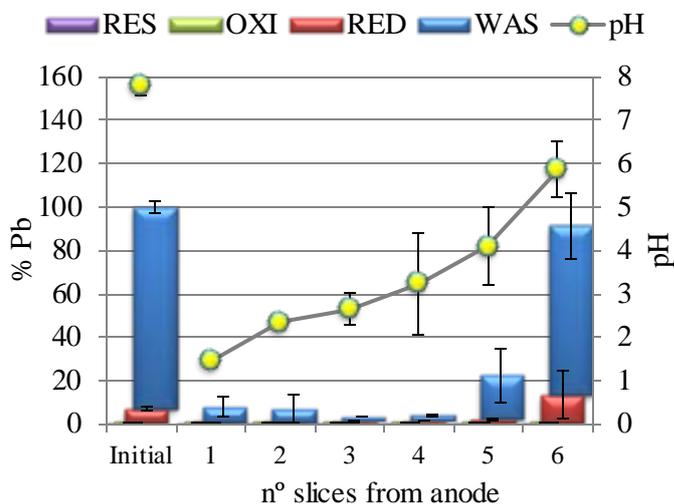


Figure S 11. Results for the BCR fractionation before and after treatment for a spiked real soil.

As can be seen, at the end of experiments, a small amount of lead was detected in the slices 1 to 5, where the pH value was clearly below 5. The most important lead concentration was found in the slice closer to the cathode. These results indicate that in those slices where the pH is low enough WAS and RED fractions of Pb are dissolved to the



aqueous phase. Once the Pb is dissolved, electromigration and electroosmosis carried the  $\text{Pb}^{2+}$  cations towards the cathode.

Among other parameters, the energy requirements for each soil, following the aforementioned mathematical model, were studied. The value of specific energy obtained was  $(3\,700 \pm 200) \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  for the spiked soil. Comparing this value with the one obtained when EKR was applied to the real soil  $(21\,200 \pm 1\,700) \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ , it is clear that the results obtained are much smaller for the spiked soil. These results put forward the necessity of studying real soils in order to reproduce the behavior of contaminants in real cases at the field scale, since the characteristics of soils and contaminants have an important influence on the effectiveness of the treatment.

This Thesis also studies the aging effects on the fractionation of lead in a spiked real soil during almost five years. First, a real soil relatively clean (acronym: SL) was spiked with  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in order to get a total Pb concentration similar to the one found for the contaminated soil from Linares. In this kind of research, the sequential extraction procedures are the most promising tool for the study of the influence of aging effects on the mobility of the contaminants and the BCR procedure has been used. It has been also evaluated the relationship between the storage conditions of spiked soils and the fractionation of heavy metal. For this purposes the soil was stored in stoppered containers (acronym: SLC T) and in open containers (acronym: SLC ST). In order to simulate the natural process, the soil stored in open containers (SLC ST) was watered simulating various episodes of flooding/drying. The SLC ST was divided into three sections, as represented in Figure S 12, in order to study the influence of the  $\text{CO}_2$  contact on the soil.

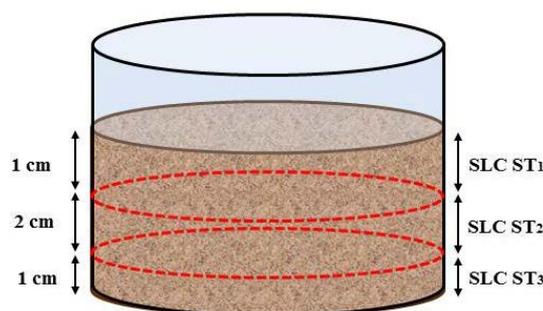


Figure S 12. Sections of soil container for BCR application.

This study is based on the characterization of the soil at selected times. The characterization was carried out applying BCR method and acid digestion of soil samples. In general, the fractionation results obtained put forward that there is no difference in the relative distribution of Pb at different times. However, it was observed that the total

concentration of Pb in superficial section of the soil stored without cover (SLC ST) had increased. These results indicate that the drying process of the soil drives by advection Pb salt towards the SLC ST1 section, as can be observed in Figure S 13. This precipitate was identify by X-Ray-Diffraction as  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , the salt used for the soil spiking.



Figure S 13. Superficial precipitate observed in the superficial section of the soil stored without cover (SLC ST1)

From these results, carried out for almost 5 years, it may be concluded that the aging processes have no importance after spiking this kind of real soil in the laboratory. Therefore, when the essays are carried out with artificial soils it should be taken into account that the behavior and fractionation of the metal are different from the real contaminated soils, even after long periods of aging in the lab.

As final part of the Thesis, a mathematical model for electroremediation of contaminated soils was developed. The aim of this model is not only the prediction of experimental results, but also the overall understanding of the processes taking place during the application of the technique. The theoretical model consists of the combination of two steps: first, chemical equilibrium and second, integration of transport equations. In this model it is assumed that the chemical reactions in the system are fast enough to allow local chemical equilibrium conditions. This assumption allows solving a set of fast reactions using a speciation batch reaction chemical equilibrium model.

The selection of the chemical system is based on simulations performed with PHREEQC. A good selection of the relevant chemical species and reactions in the system is relevant to obtain an accurate numerical solution. The stoichiometric equations for selected reactions could be defined as:

$$v_r \rightleftharpoons \sum_{i=1}^N u_{i,r} n_i$$

where  $i$  and  $r$  are the indexes for the chemical species and the chemical reactions, with  $i=1,2,\dots,N$  ( $N$  is the total number of species), and  $r=1,2,\dots,R$  ( $R$  is the total number of chemical equilibrium equations used),  $n_i$  defines the concentration referred to an invariable volume,  $v$  is the stoichiometric coefficient.

The model considers the reaction written in the form of dissociation or dissolution reactions with only one reactant. Writing the mass conservation equation as a function of the extent of the reaction ( $\xi_r$ ), the total amount of each species at equilibrium is given by:

$$n_{i \text{ eq}} = n_{i \text{ init}} + \sum_{r=1}^R \xi_r v_{i,r}$$

The following function  $\Psi_r$  is defined as a measure of the Gibbs energy of the chemical system that represents the distance to the equilibrium state for the  $r$  chemical equilibrium.

$$\Psi_r(x) = \sum_{i=1}^R (v_{i,r} \ln a_i) - \ln K_{\text{eq},r}$$

where  $x = [\xi_r]$ , for  $r = 1:R$ ,  $K_{\text{eq},r}$  is the equilibrium constant for the  $r$  reaction, and  $a_i$  is the chemical activity for the species  $i$ . In this case, it has been checked that the initial activity for the species in the aqueous phase is similar to the concentration molar, so this simplification has been used.

The equations system described is solved by means of an iterative Newton-Raphson method with line search improvement.

The second step of the model is the resolution of the transport equations. For this, it is considered the soil column divided into  $N$  slices each with homogeneous concentration. In this model it is considered that the ionic flux is due to the electromigration, electroosmotic phenomena and diffusion. The variation of the concentration of each ion in each cell (size) is:

$$V_j \frac{dC_{i,j}}{dt} = (N_{i,j-1} + N_{i,j+1})A + R_i V_j$$

where  $V_j$  is the aqueous volume in each cells,  $A$  is transverse section of the column,  $N_{i,j-1}$  and  $N_{i,j+1}$  are the molar flux of  $i^{\text{th}}$  ion between cells  $(j-1)$  and  $(j+1)$  towards cell  $j$  and  $R_i$  is the generation rate for the species  $i$ .

The molar flux due to ion  $i^{\text{th}}$  electromigration between the cells  $(j-1)$  and  $j$  is proportional to current intensity times the transport number ( $t_{i,j}$ ), and can be calculated as:

$$V_j \left( \frac{dC_{i,j}}{dt} \right) = (N_{i,j-1} + N_{i,j+1})_{EM} \cdot A = \frac{I}{z_i F} (t_{i,j-1} + t_{i,j+1})$$

where F is the Faraday constant and  $z_i$  is the ionic charge.

Regarding the diffusion transport when ion species are present in the system, it is applied the Nerst-Planck equation and the electroneutrality condition:

$$N_{i,j} = -D_i \left( \frac{\Delta C_i}{\Delta z} \right)_j - u_i^* C_i (\nabla \phi_d)$$

$$\sum z_i N_i = 0$$

where  $D_i$  is the diffusion coefficient of the ion  $i^{th}$ ,  $u_i^*$  is the ionic mobility coefficient and  $\phi_d$  is the electric potential due to the ionic diffusion.

Thus, the mass balance for diffusive transport is given by:

$$V_j \left( \frac{dC_{i,j}}{dt} \right) = (N_{i,j-1} + N_{i,j+1})_D \cdot A$$

The molar flux for the  $i^{th}$  ion due to electroosmosis between the cells (j-1) and j is given by:

$$V_j \left( \frac{dC_{i,j}}{dt} \right) = (N_{i,j-1} + N_{i,j+1})_{EO} = A \cdot k_{osm}^* \frac{\Delta \Phi}{L} (C_{i,j-1} - C_{i,j})$$

where  $k_{osm}^*$  is the electroosmotic effective permeability and  $\Phi$  is the electric potential.

The boundary conditions in this study are given in the compartments of the electrodes. The reduction of water takes place in the cathode, therefore the term associated with the generation of hydroxyl ions should be considered in the mass balance in this compartment ( $j=N+1$ ). In the cathode, it should be also considered the addition of the acid used in the enhanced EKR.

Cathode  $\rightarrow j = N + 1$

$$V_{N+1} \frac{dC_{i,j}}{dt} = \frac{I}{F} (1 - nr) \quad \text{for } i = OH^-$$

$$V_{N+1} \frac{dC_{i,j}}{dt} = \frac{I}{z_i F} (nr) \quad \text{for } i = \text{anions of the acid used in the enhanced EKR}$$

where  $I/F$  represents the generation of hydroxyl ions and  $nr$  is the ratio of hydroxyl ions neutralized.

In the anode, the oxidation of water takes place, therefore the generation of protons should be taken into account in the mass balance in that compartment ( $j=0$ ). The addition of

some base to enhance the technique should be also considered in the mass balance of this compartment:

$$\begin{aligned} \text{Anode} &\rightarrow j=0 \\ V_0 \frac{dC_{i,0}}{dt} &= \frac{I}{F}(1 - nr') \quad \text{for } i = H^+ \\ V_0 \frac{dC_{i,0}}{dt} &= \frac{I}{z_i F}(nr') \quad \text{for } i = \text{cations of the base used in the enhanced EKR} \end{aligned}$$

where  $I/F$  represents the generation of protons and  $nr'$  is the ratio of protons neutralized.

Once it has been obtained the contribution of the different transport phenomena to the mass balance of each  $i^{\text{th}}$  ions in each cells, the concentration for  $t=t+\Delta t$  is given by:

$$C_{ij}(t + \Delta t) = C_{ij}(t) + \left. \frac{dC_{ij}}{dt} \right|_t \Delta t$$

The concentrations obtained after the application of the transport equations are in non-equilibrium, therefore, the chemical equilibrium model should be applied, before moving to the next time-step. The repetition of this iterative process is carried out until reaching the final time.

This mathematical model was applied to the acetic acid enhanced EKR carried out at semi-pilot scale with pH control at the cathode compartment. The experimental system was described previously. It consists basically of two electrodes, in their corresponding electrode compartments, sandwiching a soil sample with a high amount of Pb placed in a horizontal column. In this system the transport of chemical species is assumed to take places only in the longitudinal direction of the column.

The main results obtained from the application of the model are presented below together with the experimental results. First, the pH values in the soil column obtained in the simulation after 1, 5 and 15 days are shown in Figure S 14.

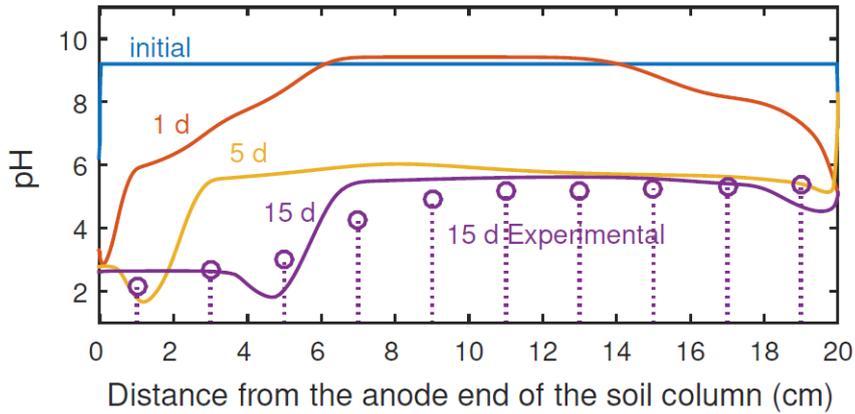


Figure S 14. Simulation results for the pH profile along the column at different times together with experimental results for final time.

As can be seen, the pH value at the cathode is equal to or lower than 5, it means that the pH control by addition of acetic acid has been properly modelled. The pH in the anode decreases down to values close to 2 as a consequence of the protons generation. The comparison of the experimental and theoretical results in the 15<sup>th</sup> day of treatment indicates that the model predicts well the experiments.

The results for the total amount of Ca along the column are shown in Figure S 15. As can be observed, the total dissolution of CaCO<sub>3</sub> is calculated to take place for those cells where the pH is close to 2. In Figure S 14 it is observed that the model predicts that after 15 days the soil has a pH close to 5 in the lengths between 7 and 20 cm, which corresponds to the equilibrium pH of CaCO<sub>3</sub> in acidic media. Thus, the model predicts that, after the 15 days, Ca will have been removed from the region of the column at the distance from the anode between 0 and 7 cm.

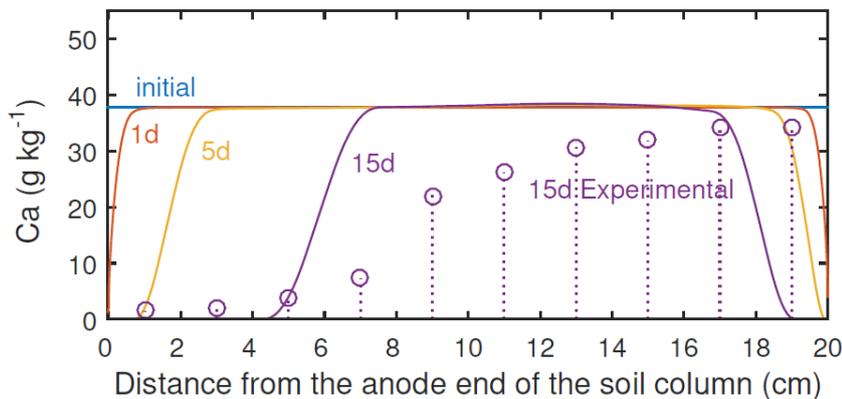


Figure S 15. Simulation results for the total amount of Ca along the column at different times together with experimental results for final time.

In Figure S 16 the results for Pb are shown. As can be seen, the dissolution of the Pb-containing mineral takes place almost exclusively where the  $\text{CaCO}_3$  is totally dissolved and the pH in the pore solution decrease to values clearly below 5. Furthermore, the Pb that migrates towards the cathode and reaches regions in the soil with pH values close to 5 precipitates again.

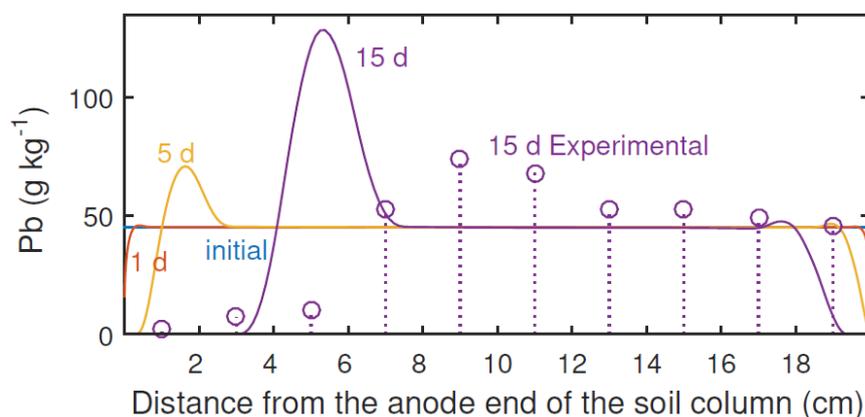


Figure S 16. Simulation results for the total amount of Ca along the column at different times together with experimental results for final time.

In conclusion, the numerical model predicts with accuracy the experimental results. However, it could be observed that the simulation results show sharper profiles than those obtained experimentally. These results suggest that the assumption of local chemical equilibrium may not be accurate since the kinetic of the dissolution and precipitation of the solids may play an important role in the process, as was aforementioned.



UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA

# 1. Introducción

El mal uso del suelo por parte del ser humano ha tenido como consecuencia una influencia negativa en la evolución de sus propiedades a lo largo de la historia. Esto es, en gran parte, debido a que ha recibido menos atención que la prestada a medios hidrosféricos y atmosféricos [1]. Así, el desarrollo de la normativa de protección ha sido tardío como consecuencia de que los efectos de la contaminación del suelo son menos evidentes que los de otros medios. Sin embargo, hay que destacar la importancia ambiental del suelo, ya que la gran mayoría de la comida, biomasa y fibras consumidas por el ser humano son producidas en el mismo. Además, es una parte esencial de la biosfera ya que actúa como amortiguador natural controlando el transporte de elementos y sustancias químicas a la atmósfera, la hidrosfera y la biota [2].

Puesto que, según la normativa de los países europeos, existen diferencias considerables en la definición e interpretación de la contaminación del suelo, no se tienen datos concisos sobre el número real de lugares afectados. Según estimaciones de la Agencia Europea del Medio Ambiente (European Environment Agency, EEA), el número de lugares con suelos contaminados ascendía a 2.5 millones en 2011. De estos, 342 000 han sido ya identificados y en un 15 % de los casos se han tomado medidas para su recuperación [3].

Los principales focos de contaminación del suelo en Europa, según datos de la EEA, son la eliminación de residuos y su tratamiento y las actividades comerciales e industriales. Los sitios contaminados por estos focos suponen un 72 % del total.

## 1.1. Normativa sobre suelos contaminados

La primera ley referente a suelos contaminados se promulgó en EEUU en 1980 y se denominó CERCLA (Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act). Ésta surge como respuesta a la preocupación ciudadana sobre los peligros para la salud y el medio ambiente de algunos sitios contaminados, debido a casos como el desastre del Love Canal [4]. Esta ley se promulgó con objeto de tomar medidas contra las personas responsables de casos de contaminación de suelos, así como para desarrollar una definición de suelos contaminados [5].

A nivel Europeo, la primera medida referente a la contaminación del suelo se tomó en 1972 con la declaración de la “Carta Europea del Suelo”. En ésta se define el suelo como

uno de los bienes más preciados de la humanidad y es calificado como un recurso limitado y fácilmente destructible. Asimismo, se manifiesta la necesidad de que los suelos sean protegidos contra la contaminación. A partir de este momento, comenzó el desarrollo de la normativa referente a suelos contaminados, dando lugar a la promulgación de la vigente Directiva 2008/98/CE sobre los residuos [6]. La transposición de esta directiva a nivel de España se traduce en la Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados, que sustituye a la anteriormente vigente Ley 10/1998 de Residuos. La actual ley matiza la determinación de los sujetos responsables de la contaminación de suelos y presenta el inventario nacional de suelos contaminados [7]. Esta directiva junto con el Real Decreto 9/2005, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados, regulan la contaminación del suelo a nivel nacional [8].

## 1.2. Metales pesados

Según la Agencia Europea de Medio ambiente, el contaminante más común encontrado en el suelo son los metales pesados, suponiendo los sitios afectados por éstos un 34.8 %.

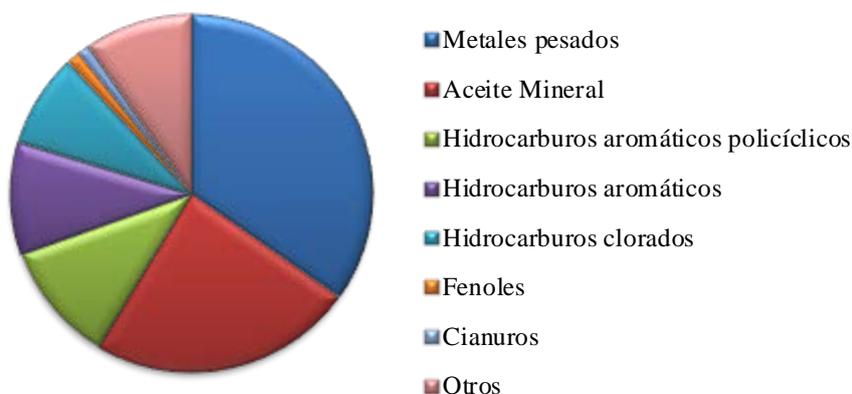


Figura 1. Principales contaminantes en suelos europeos (2011) [3].

Es necesario prestar especial atención a este tipo de contaminantes ya que los metales pesados constituyen un riesgo para la salud del ser humano. Las consecuencias negativas de la exposición a altas concentraciones de dichos metales, en especial a plomo, cadmio, mercurio y arsénico, sobre la salud han sido ampliamente demostradas [2,9–11]

Con respecto a la contaminación del suelo por metales pesados, se debe destacar que el suelo presenta una gran capacidad de retener dicho contaminante a través de diferentes mecanismos como precipitación, adsorción, intercambio iónico, etc. Esto supone un problema puesto que se puede producir, como consecuencia de la modificación de las

condiciones del suelo contaminado, la lixiviación de los metales retenidos y la contaminación de las aguas subterráneas [12,13].

### 1.3. El caso en estudio: Linares

El principal suelo objeto de estudio en la presente Tesis es un suelo con alta concentración de plomo que proviene del distrito minero de La Carolina-Linares, situado en el sur de España en la provincia de Jaén. La recogida de muestras de suelo para realizar los diferentes estudios presentados en la presente Tesis tuvo lugar en la zona que se muestra en la Figura 2a, cuyas coordenadas GPS son 38° 8' 00'' N; 3° 37' 51'' W. Además de las muestras de suelo con alto contenido en plomo, se tomaron muestras en una zona cercana a la principal de muestreo, cuyas coordenadas GPS son 38° 6' 50'' N; 3° 42' 20'' W y que se muestra en la Figura 2b. El suelo de esta zona se caracteriza por presentar una concentración menor de plomo, y se denominará en adelante como “Suelo Limpio, SL”.

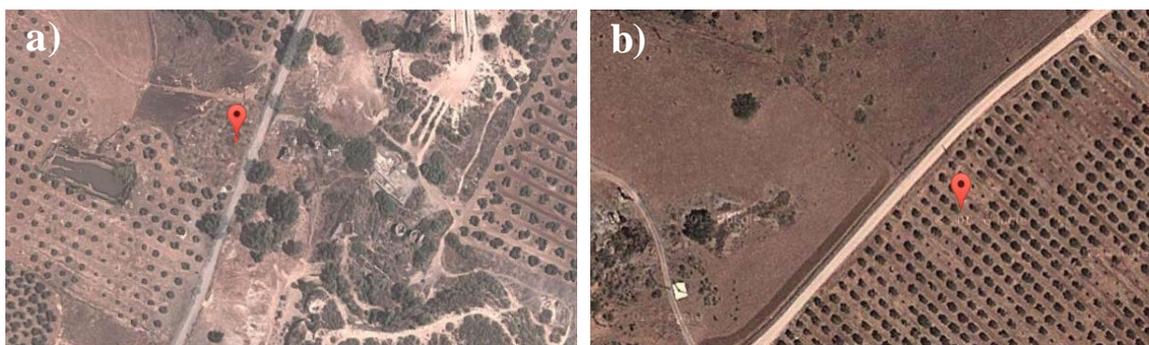


Figura 2. Zona de muestreo: a) suelo contaminado, b) suelo limpio. Imágenes de Google Maps

Esta zona se caracteriza por la explotación histórica de galena, llegando a alcanzar su mayor desarrollo y dinamismo a finales del siglo XIX y comienzos del XX. La historia industrial del distrito de Linares no solo tuvo un importante impacto económico para la localidad sino que se presenta en la actualidad como la causante de un impacto severo en la calidad del suelo. Así, cuando en 1991 tuvo lugar el cierre de la última mina, la contaminación del suelo se convirtió en objeto de numerosos estudios [14]. En concreto, la evaluación del suelo de la zona puso de manifiesto que la concentración de metales tales como Pb, Ag, As, Cd y Sb era especialmente alta. Los estudios llevados a cabo en la zona confirmaron la necesidad de evaluar el impacto de la contaminación de metales en el suelo de Linares, convirtiéndose en un tema de interés general para las autoridades y los habitantes de la zona. [15–19]. Con respecto a los niveles de referencia establecidos por el gobierno regional, la Junta de Andalucía, el suelo de la zona de Linares necesita ser

sometido a técnicas de limpieza con objeto de cumplir los límites legales establecidos [16,20].

## 1.4. Electrodescontaminación: Fundamentos

Las técnicas de limpieza in situ convencionales no resultan una opción viable para el caso de suelos contaminados que presentan una baja conductividad hidráulica. Esto se debe, principalmente, a que este tipo de suelos originan una serie de inconvenientes en la aplicación de las técnicas basadas en el movimiento del líquido a través de la matriz del mismo. Entre dichas limitaciones se deben destacar la restricción de la velocidad de flujo del fluido y la presencia de numerosos centros activos que retienen cantidades importantes de contaminante. En estos casos, la aplicación de la técnica de electrodescontaminación constituye la mejor opción [12,21–25].

La técnica de electrodescontaminación está basada en la aplicación directa de una corriente de baja intensidad entre electrodos insertados en el suelo contaminado. Así, se crea una densidad de corriente del orden de los miliamperios por  $\text{cm}^2$ . Como consecuencia de la aplicación de la corriente eléctrica, las especies presentes en el suelo son transportadas por medio de diversos mecanismos a través del medio conductor hacia el ánodo o el cátodo, desde donde, posteriormente, pueden ser separadas. En la Figura 3 se muestra de forma esquemática un sistema de electrodescontaminación de suelo implementado a escala de campo [21,23,26,27].

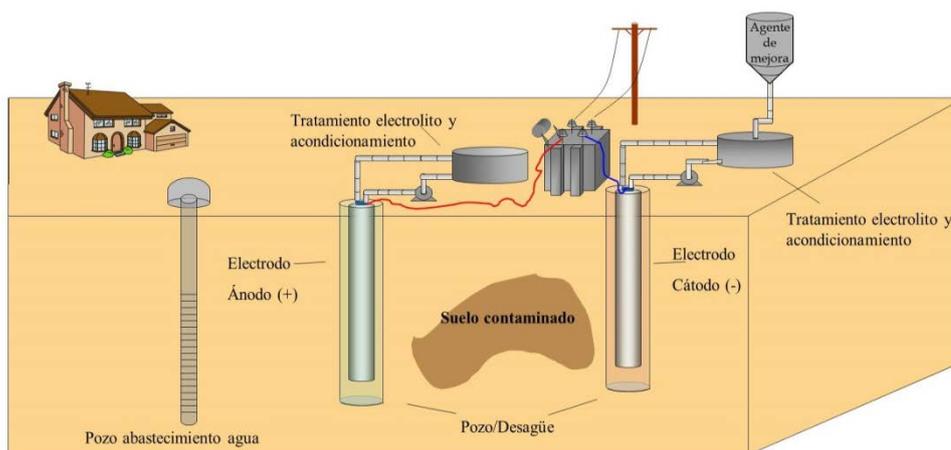


Figura 3. Esquema de la implementación de sistemas de electrodescontaminación in situ.

### 1.4.1. Mecanismos de Transporte

Los fenómenos de transporte involucrados en el movimiento de los contaminantes en la aplicación de la electrodescontaminación son, principalmente: electromigración,

electroósmosis, electroforesis y difusión química. En la Figura 4 se esquematizan dichos mecanismos.

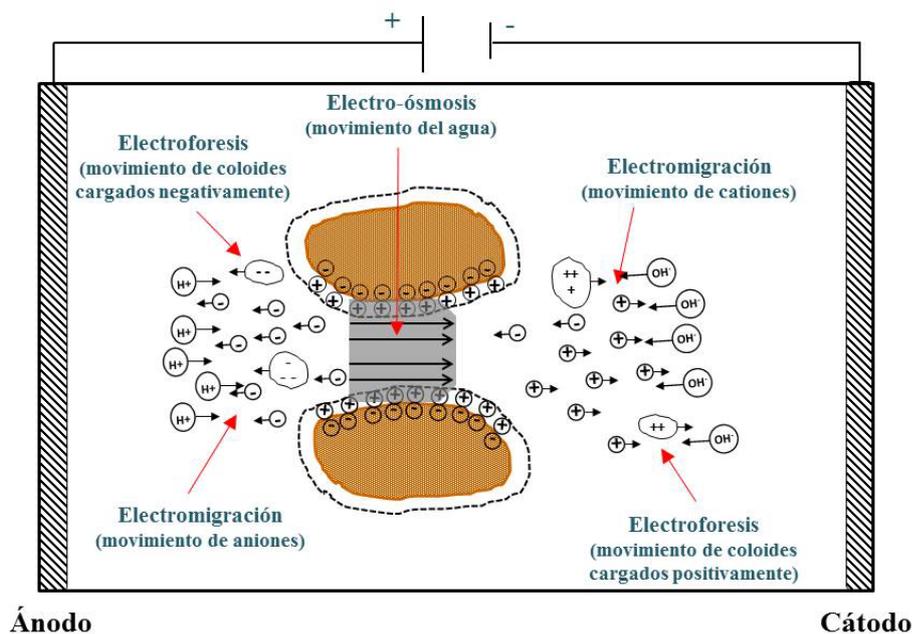


Figura 4. Mecanismos de transporte en la técnica de electrodescontaminación de suelos.

El mecanismo de transporte predominante cuando el suelo se encuentra bajo un gradiente de potencial eléctrico es la electromigración. Éste es, habitualmente, uno o dos órdenes de magnitud más importante que el resto, especialmente, cuando se encuentran presentes en el suelo especies solubles con carga como los siguientes cationes de metales pesados:  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  o  $Zn^{+2}$ . Por otro lado, en el caso de contaminantes sin carga y/o contaminantes orgánicos el flujo electroosmótico es el principal mecanismo involucrado en su eliminación [28].

Se conoce como electromigración al movimiento de las especies iónicas disueltas en el fluido del poro hacia el electrodo de carga opuesta en presencia de un campo de potencial eléctrico. Es decir, el movimiento de los aniones hacia el ánodo y de los cationes hacia el cátodo. El flujo molar con el que los iones se mueven hacia los electrodos por electromigración es proporcional al producto del gradiente del potencial eléctrico, la concentración del ion y la movilidad del mismo [21,29]:

$$J_{ei} = -C_i u_i^* \Phi_e$$

donde  $J_{ei}$  es el flujo de migración para el ion  $i$ ;  $u_i^*$  es la movilidad efectiva del ion  $i$  (función de su coeficiente de difusión molecular, la porosidad del suelo, el factor de tortuosidad y del signo y valor de la carga [22]),  $C_i$  la concentración de las especies iónicas y  $\Phi_e$  el gradiente de potencial eléctrico.

El transporte por electroósmosis se refiere al movimiento de líquido a través de los poros del suelo en presencia de un gradiente de potencial eléctrico. Este fenómeno es inducido por el movimiento de la fase acuosa debido a la carga neta que ésta adquiere en la doble capa difusa. La dirección de este flujo será hacia el electrodo que presente una carga opuesta a la de la doble capa. Normalmente, la dirección del flujo electroosmótico es desde el ánodo hacia el cátodo, conocida como electroósmosis directa, ya que la carga neta de las especies presentes en la doble capa difusa es positiva. Sin embargo, existe lo que se conoce como flujo electroosmótico inverso, es decir, bajo determinadas circunstancias tiene lugar el transporte por electroósmosis desde el cátodo hacia el ánodo. Por ejemplo, cuando la concentración del electrolito es alta y el pH del fluido de los poros es bajo, es posible que se invierta la polaridad de la superficie cargada y se inicie un flujo electroosmótico inverso [22,23,26,30]. El flujo molar electroosmótico puede calcularse como:

$$J_{eo,i} = -k_e C_i \phi_e$$

donde  $k_e$  es la permeabilidad electroosmótica.

La electroforesis es el transporte de las partículas coloidales cargadas positiva o negativamente hacia los electrodos como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico. La contribución de este mecanismo de transporte para suelos de baja permeabilidad es despreciable frente a los mecanismos expuestos anteriormente. Por último, puede tener lugar el transporte por difusión cuando existe un gradiente de concentración de contaminante. Con objeto de estudiar la relevancia de la difusión en los procesos electrocinéticos se emplea la relación de Nerns-Einstein-Townsend. A partir de la misma se pueden estimar los coeficientes de difusión de una especie cargada cuando el sistema se encuentra sometido a bajos campos eléctricos [31,32]. Los valores obtenidos a partir de dicha relación indican que la movilidad iónica de una especie cargada es, aproximadamente, 40 veces el producto de su carga por el gradiente del potencial eléctrico, siendo mucho mayor que el coeficiente de difusión. Por tanto, se concluye que el movimiento por difusión es prácticamente despreciable frente al debido a la electromigración cuando los potenciales eléctricos generan corrientes del orden de mA por cm<sup>2</sup> [21].

#### **1.4.2. Electrólisis del agua**

Una de las principales consecuencias de la aplicación de una corriente eléctrica a un suelo saturado es, frecuentemente, la reacción de electrólisis del agua. Así, se produce oxígeno gaseoso y protones por oxidación en el ánodo, e iones hidroxilos e hidrógeno gaseoso por reducción en el cátodo, tal y como se muestra a continuación:



Debido a estas reacciones, el pH en el suelo varía durante la aplicación de la técnica de electrodescontaminación, generándose un frente de protones en el ánodo que migra hacia el cátodo, y un frente de iones hidroxilos en el cátodo que migra hacia el ánodo. De esta forma, se llegan a alcanzar valores de pH por debajo de 1 en el ánodo y por encima de 12 en el cátodo [22]. El hecho de que el valor de la movilidad iónica del protón bajo un campo eléctrico sea 1.8 veces mayor que la movilidad iónica del hidroxilo, hace que el protón sea dominante en el sistema en el que se encuentran ambos. Por ello, el frente ácido se encontrará con el frente básico en una zona cercana al compartimento catódico, lo que provoca la generación de agua y un fuerte cambio de pH en dicha zona. Como consecuencia, queda el suelo dividido en dos zonas: una zona con valores de pH altos cercana al cátodo y una zona con valores de pH bajos cercana al ánodo [12].

Debe tenerse en consideración que los cambios de pH en el suelo, entre otros factores, influyen directamente en los procesos de sorción-desorción, las reacciones de precipitación-disolución y oxidación-reducción [33].

Los procesos de sorción-desorción en suelos son aquellos referidos al intercambio de contaminantes entre el fluido que se encuentra dentro de un poro y la superficie del suelo. Así, entre los procesos de sorción destaca la adsorción y se caracteriza por depender, principalmente, del tipo de suelo, del tipo de contaminante y de las características del fluido que se encuentra dentro del poro. Por otro lado, se denomina desorción a la liberación de los contaminantes desde la superficie del suelo. Ambos tipos de procesos se ven afectados por los cambios de pH que tienen lugar en el suelo a consecuencia de las reacciones de electrólisis del agua. A nivel de laboratorio, la dependencia de los procesos destacados anteriormente con el pH se determina, generalmente, mediante ensayos en tanque agitado en los que se pone en contacto el suelo y el contaminante de interés.

Durante el proceso electrocinético, las reacciones de precipitación y disolución tienen especial relevancia en la eficiencia de los procesos de eliminación de los contaminantes. Estos se ven fuertemente influenciados por el valor de pH del suelo, por ello, es esencial favorecer que los contaminantes se encuentren disueltos evitando la precipitación de los mismos. Así, en los procesos electrocinéticos, la generación de protones en el ánodo que migran hacia el cátodo favorece la acidificación del suelo y la disolución, entre otras especies, de hidróxidos metálicos y carbonatos. Por otro lado, la generación de

iones hidroxilos en el cátodo provoca un incremento de pH en la zona, llegando a alcanzarse valores de pH de 10-12 en la zona cercana al electrodo. Durante la aplicación del tratamiento de electrodescontaminación a suelos contaminados con metales pesados, éstos migraran hacia el cátodo hasta alcanzar la zona de alto valor de pH, donde tendrá lugar la precipitación y acumulación de los mismos obstruyendo los poros del suelo y provocando el frenado del proceso de remediación.

Por último, las reacciones de oxidación y reducción juegan un papel importante en el caso del transporte de especies metálicas. Dependiendo de diferentes factores como la composición del suelo, la presencia de agentes reductores, tales como la materia orgánica, y el valor de pH, el metal podrá formar parte de un complejo con carga positiva o negativa, migrando así, hacia el cátodo o el ánodo respectivamente. Por tanto, es importante conocer el estado en el que se encuentra cada metal y las posibles reacciones redox que pueden tener lugar para así conocer la especiación química de los contaminantes y prever el movimiento de los mismos en el suelo en presencia de una corriente eléctrica.

#### **1.4.3. Métodos de mejora de la técnica de electrodescontaminación**

En base a la influencia de las condiciones experimentales en los procesos descritos en el apartado anterior, se hace necesaria la aplicación de mejoras basadas, principalmente, en la estimulación de las reacciones favorables y la disminución de las desfavorables [25]. En la actualidad, los métodos de mejora más empleados en la aplicación de la técnica de electrodescontaminación se pueden dividir en dos grandes grupos: adición de agentes de mejora, normalmente ácidos, bases o sustancias complejantes, y, uso de membranas intercambiadoras tanto en el ánodo como en el cátodo, conocida como descontaminación por electrodiálisis [34,35]. Con estas técnicas se pretende, entre otras cosas, evitar la formación de una zona en el suelo que se caracteriza por presentar una alta resistencia eléctrica y que se forma al encontrarse el frente ácido generado en el ánodo y el básico en el cátodo, tal y como se expuso en el apartado anterior. La selección del método de mejora más adecuado depende tanto de las propiedades del suelo como de la sustancia que genera la contaminación.

En la selección de la técnica de mejora, así como en el estudio de la viabilidad de la aplicación de la técnica y en la estimación del riesgo de la contaminación, es de gran importancia evaluar la capacidad amortiguadora de pH del suelo. En esta Tesis, con objeto de evaluar dicha capacidad, se llevan a cabo estudios basados en ensayos en tanque agitado y aplicación de modelos de equilibrio. Así, en el apartado 3.2, se presenta el trabajo titulado: "Effects of the buffering capacity of the soil on the mobilization of heavy metals.

Equilibrium and kinetics.” que se adjunta de forma íntegra en 5.1. En éste se evalúa la capacidad amortiguadora de pH del suelo contaminado cuando se añaden lentamente diferentes agentes de mejora: ácido acético y ácido nítrico. En ambos casos, el comportamiento del plomo se ajusta a lo que predicen los modelos matemáticos de equilibrio en base a los valores experimentales de pH. Además de la evaluación del comportamiento del contaminante principal presente en el suelo, se estudia también la disolución de otros metales que se encuentran en concentraciones importantes como son el magnesio y el calcio. La comparación de los resultados experimentales con los obtenidos mediante modelos de equilibrio indica que la disolución de Mg y Ca tiene lugar bajo limitaciones cinéticas. Este control cinético tiene influencia en el comportamiento global del suelo, siendo de importancia incluso en el comportamiento de los metales que se encuentran en equilibrio local, como es el caso del Pb. Así, se pone de manifiesto la importancia de estudiar el comportamiento de los metales presentes en el suelo de forma conjunta. Como parte importante de este estudio, también se lleva a cabo la comparación de los resultados obtenidos al aplicar el método secuencial BCR al suelo real contaminado con los obtenidos mediante modelos matemáticos de equilibrio local. La buena predicción de los resultados experimentales a partir de la simulación indica que se ha seleccionado un sistema químico plausible para la descripción del comportamiento del Pb.

#### **1.4.3.a. Adición de agentes de mejora: ácidos y bases**

El control de pH en los compartimentos de los electrodos mediante adición de ácidos y bases se trata de uno de los métodos de mejora de la técnica más empleados a nivel de laboratorio y a escala de campo.

De forma general, las características deseables cuando se lleva a cabo la selección de los agentes de mejora para la técnica de electrodescontaminación son las siguientes [36]:

- No formar sales insolubles con los contaminantes en el intervalo de valores de pH que tomará el suelo durante el proceso.
- Formar complejos solubles con los contaminantes para que así puedan migrar por efecto de la corriente eléctrica.
- Ser químicamente estables en el intervalo de pH de trabajo.
- Presentar una mayor afinidad por el contaminante que por la superficie del suelo.
- No generar residuos tóxicos que puedan permanecer en el suelo.

- No generar grandes cantidades de residuos, y que los que se generen sean fáciles de tratar.
- Presentar bajos costes de aplicación.
- No producir una gran solubilización de los minerales presentes en el suelo ni incrementar la concentración de alguna especie peligrosa en el fluido de los poros.
- Presentar selectividad por el contaminante objeto del tratamiento.

En el caso concreto de suelos contaminados con metales pesados, la adición de ácido en el cátodo ha sido aplicada con éxito en numerosos estudios [37–44]. Con esta medida, se evita que los metales precipiten y queden retenidos en forma de hidróxidos como consecuencia del frente básico generado en el cátodo.

Con respecto a la selección del ácido adecuado, numerosos autores han estudiado diversos agentes de mejora y su influencia en los resultados obtenidos al aplicar la técnica de electrodescontaminación.

Pazos et al. [45] estudiaron la reducción del contenido de metales en dos lodos contaminados empleando como agente de mejora para EKR la adición en el cátodo ácido cítrico y sulfúrico. Los mejores resultados se obtuvieron cuando se empleó el ácido sulfúrico como agente despolarizante. Reddy y Chinthanreddy [46] llevaron a cabo ensayos de electrodescontaminación de un suelo modelo contaminado con Cr, Ni y Cd. Para ello, se emplearon como agentes de mejora diferentes disoluciones de ácidos, tales como, el acético, el cítrico y el sulfúrico. A partir de los resultados obtenidos, llegaron a la conclusión de que el ácido acético era el agente de mejora con el que se obtenía una mayor eficiencia de eliminación de contaminantes. Otros estudios han concluido que la velocidad de eliminación de los metales pesados se ve influenciada por el ácido que se emplea para el control de pH en el compartimento catódico. Al-Shahrani et al. [47] concluyeron que, para el caso concreto que estudiaban, un suelo contaminado con cesio, el uso de ácidos fuertes tales como el nítrico y el sulfúrico era más efectivo que el de débiles como cítrico y acético.

A partir de los resultados obtenidos en diversos estudios, es evidente que el agente de mejora empleado influye directamente en la eficacia de eliminación del contaminante. Sin embargo, no existe unanimidad en las conclusiones sobre el empleo de ácidos débiles y fuertes. Como parte de la Tesis, se lleva a cabo un estudio de la técnica de electrodescontaminación mejorada con ácidos que presentan una diferente constante de disociación: ácido acético y ácido nítrico. Los aspectos más relevantes del estudio se

presentan en 3.3 y, se recogen de forma íntegra bajo el título: “Acid Enhanced Electrokinetic Remediation of a Contaminated Soil using Constant Current Density: Strong vs. Weak Acid” en el apartado 5.2. La técnica se aplica al suelo real contaminado con Pb de Linares presentado en el apartado 1.3. El principal objetivo de este estudio es evaluar el comportamiento del suelo contaminado sometido al tratamiento de electrodescontaminación cuando se añaden diferentes ácidos. En bibliografía, un número importante de los ensayos en columna de electrodescontaminación presentados se llevan a cabo manteniendo constante el voltaje entre los electrodos, siendo la intensidad de la corriente lo que varía a lo largo del ensayo [42,45–54]. Con objeto de evitar las divergencias encontradas en los resultados obtenidos en estos estudios, los ensayos presentados en esta Tesis se han llevado a cabo manteniendo constante la intensidad de la corriente eléctrica aplicada entre los electrodos de dos columnas en serie, siendo el voltaje lo que varía a lo largo del tiempo [40,55–57]. Además, de esta forma, la cantidad de carga circulada a través de la columna por unidad de área transversal es el principal parámetro a tener en cuenta para el estudio de la eficiencia de la eliminación de los contaminantes. Por tanto, si se trabaja con una densidad de corriente fija, la eficiencia de la técnica puede ser correlacionada fácilmente con la carga circulada y, como consecuencia, directamente con el tiempo experimental. Se debe destacar, además, que cuando se llevan a cabo ensayos duplicados en serie, se garantiza la circulación de la misma cantidad de carga a través de las dos columnas. Así, este procedimiento demuestra ser una garantía de reproducibilidad entre diferentes experimentos.

En el estudio de ácidos fuertes y débiles se observa que la distribución y fraccionamiento del contaminante principal, plomo, tras la aplicación del tratamiento con ambos tipos de ácido es muy similar. Sin embargo, se encuentran grandes divergencias en la eficacia de eliminación del contaminante cuando se emplean diferentes ácidos. Así, el tiempo necesario para obtener la misma recuperación de metal cuando se emplea ácido nítrico es 3 veces mayor que para el ácido acético. Esto se atribuye a que en los ensayos donde se emplea ácido nítrico existe una gran fracción de corriente circulada que se emplea para el transporte de los protones. Por otro lado, en el caso del ácido acético, los iones acetato que se mueven desde el cátodo hacia el ánodo se encuentran con los protones que viajan en dirección contraria, formando ácido acético, quedando así libre una gran fracción de la corriente que es llevada por el resto de iones, incluidos los contaminantes. Además del mejor funcionamiento de la técnica para el caso del empleo de ácido acético, debe tenerse en cuenta que, el uso de ácidos débiles en las técnicas de electrodescontaminación presenta las siguientes ventajas respecto a los ácidos fuertes [25,45]:

- los ácidos orgánicos son medioambientalmente más seguros y biodegradables;
- poseen cierta capacidad tamponadora;
- pueden comportarse como agentes complejantes, formando así complejos solubles con los metales que mejoran la solubilización de los metales pesados absorbidos en las partículas del suelo;
- la concentración de iones que se generan en la disociación de ácidos débiles es menor, ya que los valores de pKa son más altos, por tanto el consumo de corriente eléctrica para mover dichos iones es menor.
- inducen menores incrementos de conductividad en el suelo.

#### **1.4.3.b. Adición de agentes complejantes: El caso del EDTA**

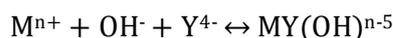
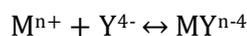
Además del empleo de ácidos y bases como agentes de mejora en los ensayos de electrodescontaminación de suelos, en numerosos estudios, se ha propuesto el uso de sustancias formadoras de complejos [44,58,59]. El uso de dichas sustancias tiene como objeto la solubilización del contaminante retenido en el suelo sin necesidad de generar un importante cambio en las condiciones de pH [45]. El transporte de complejantes a través del suelo permite la desorción de los iones metálicos y la formación de especies que puedan moverse por electromigración o electroósmosis facilitando así la recuperación de los contaminantes. En la selección de los agentes complejantes se debe tener en cuenta que deben reunir los siguientes requisitos [60]:

- Posibilidad de transporte hacia los contaminantes por los mecanismos en los que se fundamenta la técnica.
- Presentar estabilidad en un amplio intervalo de pH.
- La relación complejante:metal no debe ser mayor a 1:1.
- Baja toxicidad y no representar un peligro para el medio ambiente.
- Los agentes quelantes y sus complejos no deben adsorberse sobre las partículas del suelo.
- Económicamente factible teniéndose en cuenta las técnicas de recuperación y reutilización [61,62].

Entre los agentes complejantes más empleados en los estudios llevados a cabo sobre la técnica de electrodescontaminación aplicada a suelos contaminados con metales pesados,

cabe destacar el ácido etildiaminotetraacético (EDTA) por su eficiencia, disponibilidad y bajo coste [42,46,53,60,63–69].

El EDTA (abreviado a continuación como  $H_4Y$ , donde Y representa el ion  $EDTA^{4-}$ ) es un ácido con cuatro protones que presenta las siguientes reacciones de complejación [70]:



La estabilidad de los complejos de EDTA-Metal viene dada por el valor de la constante de estabilidad de los equilibrios químicos anteriores, y se define como:

$$K_{MY} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

$$K_{MHY} = \frac{[MHY^{n-3}]}{[M^{n+}][H^+][Y^{4-}]}$$

$$K_{MOHY} = \frac{[MY(OH)^{n-5}]}{[M^{n+}][OH^-][Y^{4-}]}$$

El alto valor de las constantes de estabilidad de los complejos de Pb justifica que el EDTA haya sido ampliamente empleado en las técnicas de electrodescontaminación de suelos con altos contenidos de dicho metal pesado [53,60,64,66,71].

Con respecto a los resultados obtenidos en la aplicación de la técnica de electrodescontaminación mejorada con EDTA, existen algunos factores que afectan a la eficiencia de eliminación de metales pesados. Reddy et al. [72] llevaron a cabo un estudio de dichos factores. Para ello, diseñaron experimentos en tanque agitado y en columna con objeto de estudiar la eliminación de metales pesados cuando se emplea como agente de mejora el EDTA. El suelo con el que se llevaron a cabo los experimentos fue un suelo modelo, caolinita, contaminado en el laboratorio con Cr, Ni y Cd. Se observó una alta eliminación de metales pesados cuando los experimentos se realizaban en tanque agitado. Sin embargo, la recuperación de contaminantes cuando se realizaron los experimentos en columna fue despreciable. Esto lo atribuyeron, principalmente, a la baja movilidad del EDTA y sus complejos, así como a que el sentido del flujo electroosmótico sea contrario al del flujo por electromigración de los metales.

Como parte de la Tesis, se lleva a cabo el estudio del uso del EDTA como agente de mejora para la electrodescontaminación del suelo real contaminado con Pb, recogido en 1.3.

Los principales resultados del mismo se recogen en el apartado 3.4. El estudio íntegro, titulado “The use of ethylenediaminetetraacetic acid as enhancing agent for the remediation of a lead polluted soil” se presenta en 5.3. Como parte principal del estudio se realizan sucesivas extracciones del suelo y ensayos en tanque agitado empleando como agente una disolución de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ . Los resultados de estos ensayos ponen de manifiesto la alta capacidad de dicho agente para la solubilización del Pb. Asimismo, se evalúa la solubilidad de otros metales no tóxicos tales como el Ca y el Mg. Se obtienen resultados que indican importantes diferencias en el comportamiento de los metales. Para una mayor comprensión de los resultados obtenidos en las diferentes extracciones, se aplica un modelo de equilibrio local que permite reproducir los resultados experimentales. De estos ensayos preliminares, se concluye que el EDTA es un reactivo ideal para emplearlo como agente de mejora en experimentos de electrodescontaminación. Así, se llevan a cabo ensayos en columna a diferentes escalas en los que se añade  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  en el cátodo y NaOH en el ánodo con objeto de recuperar el Pb, en su forma complejada  $\text{PbEDTA}^{2-}$ , en el ánodo. A pesar de los pronósticos realizados a partir de los resultados de los ensayos preliminares, no se observa movilización de los metales en el suelo durante el experimento. Con objeto de descartar un posible efecto negativo de la corriente en la formación del complejo  $\text{PbEDTA}^{2-}$ , se diseñan experimentos en una celda electrodialítica de dos compartimentos. Dichos ensayos se llevan a cabo sin corriente y empleando una corriente eléctrica alta. Los valores de pH y porcentaje de metal medidos durante el transcurso de los experimentos no muestran diferencias importantes entre los ensayos llevados a cabo con o sin corriente eléctrica. A la vista de estos resultados, se descarta que la corriente eléctrica aplicada sea el motivo por el cual no se movilizan los metales. Teniendo en consideración todos los resultados obtenidos y realizando un análisis de los flujos por electromigración y electroósmosis se concluye que el sentido contrario de dichos flujos es la principal causa de la baja recuperación de metales al aplicar la técnica.

Con objeto de eliminar el flujo electrosmótico, se llevan a cabo ensayos bajo diferentes condiciones experimentales, se aumenta 100 veces la concentración de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  de la disolución de saturación del suelo y la de los electrolitos. Con esto se consigue el objetivo perseguido de disminuir el flujo por electroósmosis. Sin embargo, no se observa recuperación del Pb debido a que la magnitud de cada uno de los flujos, por electromigración y electroósmosis, sigue siendo similar. A la vista de las conclusiones de los estudios anteriores, en los que se pone de manifiesto la dificultad de disminuir el flujo electrosmótico hasta hacerlo significativamente menor que el flujo por electromigración, se decide llevar a cabo ensayos en los que se pretende aprovechar el flujo electrosmótico

para recuperar el plomo. En estos ensayos se modifica el material del electrodo que actúa como ánodo. En lugar de emplearse un ánodo de Pt, se emplea un ánodo de acero. Con esto se observa una recuperación de Pb en el compartimento catódico. A la vista de los resultados, se sugiere que la liberación de iones  $\text{Fe}^{3+}$  en el compartimento anódico y su entrada en el suelo, que inicialmente presenta un pH básico, conllevan la formación de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y la consecuente liberación de  $\text{H}^+$ . Así, tiene lugar una bajada de pH en el suelo y, por tanto, una mayor disolución de Pb que, como se concluye de los resultados obtenidos, es transportado por electroósmosis hacia el cátodo.

#### 1.4.3.c. Uso de membranas como método de mejora de la técnica de electrodescontaminación. Electrodiálisis

La electrodiálisis se trata de una variante de la electrodescontaminación cuyo propósito inicial fue la eliminación de metales pesados del suelo [35,73]. La aplicación de esta técnica a sólidos comenzó a estudiarse en 1992 en la Universidad Técnica de Dinamarca (DTU, Technical University of Denmark), siendo patentada en 1995 (PCT/DK95/00209) [74]. En esta técnica se combina el uso de corriente eléctrica con el de membranas intercambiadoras de iones que separan el suelo de las disoluciones en los compartimentos electrolíticos. En la Figura 5 se muestra de forma esquemática el sistema experimental patentado. En el compartimento anódico se emplea una membrana aniónica (AEM, Anion Exchange Membrane) que impide que los cationes pasen desde el electrodo hacia el suelo y que, permitirá que los aniones pasen desde el suelo hacia el compartimento. De igual forma, en el compartimento catódico se interpone una membrana catiónica (CEM, Cation Exchange Membrane) entre el suelo y el compartimento que impide que los iones cargados negativamente entren en el suelo y que permite que los cationes salgan hacia el compartimento.

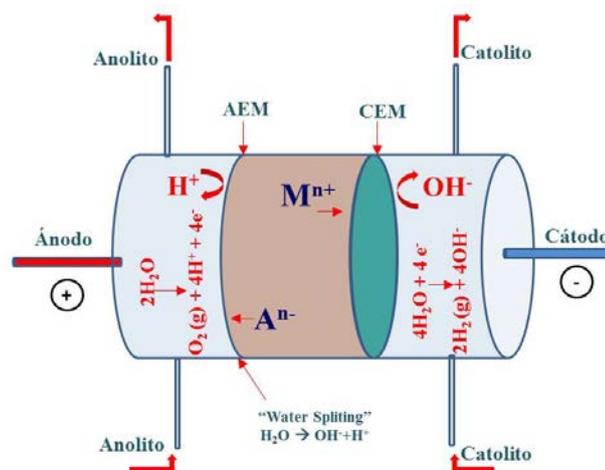


Figura 5. Esquema celda de tres compartimentos empleada en electrodiálisis [74].

Entre otras ventajas, destaca que el empleo de esta técnica evita la entrada en el suelo del frente ácido generado en el cátodo y la consecuente precipitación de algunos contaminantes en forma de hidróxidos. Por otro lado, las membranas de intercambio evitan el gasto innecesario de corriente en el transporte de ciertos iones desde un electrodo a otro. Además, el empleo de membranas hace que las condiciones en el compartimento central sean menos dependientes del electrolito empleado que en el caso de emplearse membranas pasivas.

Este método ha sido aplicado a escala laboratorio en numerosos estudios para la recuperación de suelos y otras matrices contaminadas por metales y contaminantes orgánicos [35,41,56,73,75–93]. En la actualidad, se estudia el empleo de la técnica de electrodiálisis para la recuperación de fósforo de diferentes matrices, tales como cenizas de lodos, obteniéndose resultados prometedores [94–100]. En cuanto al sistema experimental, se han desarrollado recientemente, también en la DTU, celdas de dos compartimentos, en la cual el ánodo se coloca directamente en el compartimento en el que se encuentra la matriz contaminada en agitación [101]. Ésta nueva disposición fue patentada en 2015 (PCT/EP2014/068956) [102] y se muestra de forma esquemática en la Figura 6.

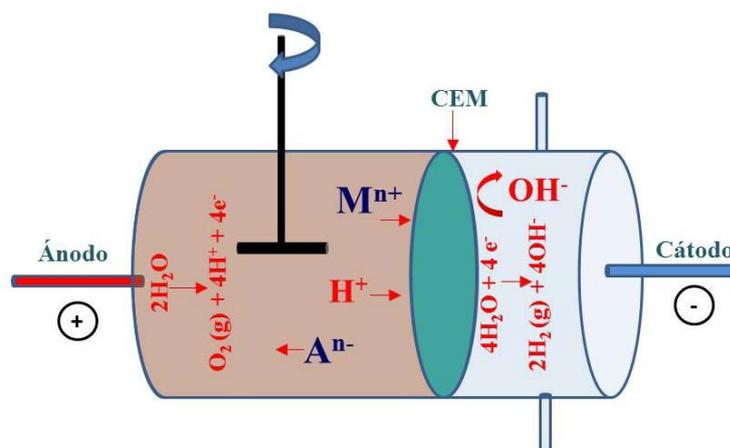


Figura 6. Esquema celda de dos compartimentos empleada en electrodiálisis [102].

#### 1.4.4. Tipos de suelos. Envejecimiento

En los estudios de electrodescontaminación de suelos contaminados se emplea una amplia variedad de tipos de suelo, como pueden ser, “suelos modelo” contaminados artificialmente en el laboratorio, especialmente caolín, suelos reales contaminados en el laboratorio y suelos contaminados reales. Así, debe tenerse en consideración que las características de los suelos y su contaminación tienen una importante influencia en la efectividad del tratamiento y en las conclusiones extraídas de los estudios que se llevan a cabo con los mismos [48,103,104].

Inicialmente, el principal objetivo de la investigación en el laboratorio sobre electrodescontaminación era el estudio de los fundamentos de la técnica. Los primeros trabajos se llevaban a cabo empleando suelos modelo, tales como caolinita contaminada en el laboratorio [28,105–107]. Estos trabajos fueron de gran importancia para establecer las bases de la técnica y comprender el funcionamiento de la misma. Sin embargo, se debe tener en consideración que los suelos modelo no reproducen el comportamiento de los contaminantes en suelos reales, no siendo posible la extrapolación directa de los resultados obtenidos en ensayos con suelos modelo a suelos contaminados reales. Esto se debe, entre otros motivos, a que la caolinita presenta un limitado número de sitios de adsorción para metales pesados y, además, no contiene aniones susceptibles de facilitar la precipitación de los metales. Reddy et Al. [48] llevaron a cabo ensayos de electrodescontaminación empleando tres tipos diferentes de suelo. El principal objetivo del estudio fue evaluar la influencia de la composición del suelo en la eliminación de cromo mediante electrodescontaminación. Así, se obtuvo una baja adsorción de metales pesados sobre la caolinita y se llegó a la conclusión de que el factor más influyente en el proceso de adsorción del Cr (VI) era la mineralogía del suelo. De igual forma, se encontró que el pH y la presencia de carbonatos influían en el comportamiento del Cr (VI).

En bibliografía se pueden encontrar numerosos estudios de electrodescontaminación que emplean suelos reales contaminados en el laboratorio [46,49,53,63]. Smolders et al. [108] llevaron a cabo el análisis de suelos contaminados artificialmente con diferentes sales de plomo y sometidos a diferentes tratamientos que perseguían que los resultados obtenidos con suelos contaminados artificialmente fuesen lo más parecido posible a los que se obtendrían con suelos reales. Así, observaron que el comportamiento del Pb en el suelo dependía, entre otros factores, de la sal empleada para la adición del metal al suelo. A la vista de los resultados obtenidos, concluyeron que el proceso de contaminación de los suelos llevado a cabo en laboratorios era un factor con una influencia relevante en los resultados que posteriormente se obtenían.

Con objeto de estudiar la influencia del tipo de suelo empleado en la aplicación de la técnica de electrodescontaminación, se lleva a cabo, como parte de la Tesis, un estudio que consiste básicamente en aplicar a un suelo real contaminado artificialmente la técnica de electrodescontaminación mejorada con adición de ácido acético. Éstos se realizan bajo las mismas condiciones que los ensayos presentados en 3.5, llevados a cabo con suelo real contaminado. Los principales resultados obtenidos se recogen en 3.6.2. Así, se obtiene que se requiere un menor consumo energético en el caso del suelo real contaminado en el laboratorio para movilizar un mayor porcentaje de Pb que en el caso del suelo real

contaminado. Esto pone de manifiesto que no es posible la extrapolación directa de conclusiones extraídas al aplicar la técnica a suelos reales contaminados artificialmente en el laboratorio a casos de contaminación real.

La dependencia entre el tiempo y los cambios en el comportamiento de los contaminantes en el suelo, conocida como envejecimiento, “Aging”, ha sido ampliamente estudiada en el campo de la electrodescontaminación. En líneas generales, destaca la relevancia del envejecimiento de la contaminación del suelo en el fraccionamiento de los metales pesados [109]. En este punto, es importante destacar el uso de los métodos de extracción secuencial, tales como el BCR, presentado en el apartado 1.5, como herramienta para el estudio de los efectos del tiempo en la movilidad de los contaminantes. El aumento de la retención de los metales pesados con el tiempo se conoce como fijación, y es un proceso que tiene lugar mediante diferentes mecanismos, tales como, lenta difusión de los metales sobre los óxidos de hierro y por difusión o precipitación en los carbonatos [110]. De algunos estudios se concluye que los metales pesados pasan de las fracciones más móviles a las más estables, disminuyendo el riesgo asociado a la presencia de dichos contaminantes [110–113]. Por ejemplo, Jalili et al. [110] estudiaron el efecto del envejecimiento de diferentes metales pesados en suelos calcáreos, concluyendo que, en general, la proporción de metales pesados asociada a las fases más débilmente enlazadas al suelo disminuía con el correspondiente aumento en las fracciones más estables. Por otro lado, Fajardo et al. [114] evaluaron la eliminación de diferentes metales pesados en suelos de diferente edad observando que la eliminación de Cd y Pb no se veía afectada por el tiempo que había estado presente la contaminación, mientras que la eliminación de Cu, Ni y Zn era mayor en los suelos con un menor tiempo de envejecimiento. El estudio del envejecimiento de los contaminantes también se ha llevado a cabo empleando otras matrices diferentes al suelo, tales como residuos mineros. Hansen et al. [115] evaluaron la eficiencia de eliminación de cobre por electroremediación en dos muestras de residuos mineros con la misma procedencia pero diferente edad. Así, estudiaron la influencia de algunas variables, tales como el voltaje aplicado, la concentración de ácido empleado durante el pretratamiento y el uso de membranas pasivas o intercambiadoras. A partir de los resultados concluyeron que, aunque la composición mineralógica y el pH de los residuos eran similares, la edad de los residuos influía en la eficacia de recuperación de cobre.

Con objeto de estudiar el proceso de envejecimiento de la contaminación por plomo en un suelo real contaminado artificialmente en el laboratorio, así como la influencia de las condiciones de almacenamiento en el mismo, se llevaron a cabo una serie de ensayos durante un periodo de, aproximadamente, cuatro años y medio. En cuanto a las condiciones

de almacenamiento, se distinguen los suelos que han sido contaminados y, posteriormente, tapados, y los que han sido almacenados en un recipiente sin tapar. Estos últimos, además, fueron sometidos a varios procesos de mojado/secado al aire con objeto de simular los procesos reales que tienen lugar en la naturaleza. Los ensayos llevados a cabo persiguen, principalmente, la caracterización de la contaminación del suelo a diferentes tiempos y para diferentes tipos de suelos. Los detalles y conclusiones de estos experimentos se muestran de forma detallada en 3.6.1. Los resultados del fraccionamiento de Pb obtenido mediante el método BCR no varían con respecto al tiempo. Sin embargo, se observa una influencia de las condiciones de almacenamiento en la evolución de la concentración de Pb a lo largo del tiempo. Así, se aprecia un aumento de la concentración total de Pb en la zona superior de los recipientes abiertos. A la vista de estos resultados se concluye que, para el caso en estudio, no se observa proceso de envejecimiento de los contaminantes presentes en el suelo.

#### **1.4.5. Acoplamiento de la electrodescontaminación con otras técnicas**

Como parte importante de la investigación relacionada con la electrodescontaminación aplicada a la eliminación de contaminantes de diferentes medios, tales como suelo, sedimentos y aguas superficiales, destaca la combinación de la misma con otras tecnologías que persiguen el mismo fin. El empleo de estas tecnologías acopladas tiene como objetivo mejorar la eficacia de eliminación de los contaminantes y superar las limitaciones que presenta la técnica convencional.

Una de las estrategias ampliamente estudiada es el acoplamiento de la electrodescontaminación con la bioremediación. Esta última consiste en una técnica basada en el uso de microorganismos para la degradación de compuestos orgánicos y se caracteriza por su bajo coste y sostenibilidad. Sin embargo, en la aplicación práctica de la técnica existen limitaciones físicas, químicas y microbiológicas que la convierten en un proceso lento. Así, el acoplamiento de esta prometedora técnica con la electrodescontaminación persigue superar las limitaciones de la biorremediación. Con la aplicación de una corriente eléctrica se facilita la inyección de nutrientes, aceptores de electrones o microorganismos en caso de ser necesario y se incrementa la biodisponibilidad de los microorganismos, especialmente para suelos de baja conductividad hidráulica [116–119].

Otra alternativa ampliamente estudiada para la recuperación de sitios contaminados por especies orgánicas es la inyección de agentes oxidantes o reductores. Aunque el empleo de estos agentes ha sido estudiado para el tratamiento de aguas residuales desde hace mucho tiempo, la aplicación de los mismos a suelos con baja conductividad hidráulica es un

aspecto que se aborda recientemente. La estrategia seguida en el uso de oxidantes y reductores en suelos de baja conductividad hidráulica es la combinación de los mismos con los procesos de electrodescontaminación. Con la aplicación de las técnicas combinadas se facilita la liberación de oxidantes y reductores al mismo tiempo que se incrementa la disponibilidad de los contaminantes en los suelos de baja permeabilidad hidráulica. En la actualidad, se estudia el empleo de nanopartículas de hierro cero valentes (nZVI) combinado con técnicas electrocinéticas con objeto de recuperar suelos contaminados por bifenilos policlorados (PCBs) [93,103,104,120–127]. De esta forma, se consigue una mejora en el transporte de las nanopartículas por electroósmosis y electroforesis en suelos de baja permeabilidad, facilitándose así la degradación de estos contaminantes orgánicos [128].

### **1.5. Métodos de extracción secuencial**

Una de las principales dificultades encontradas al abordar la aplicación de la técnica de electrodescontaminación en suelos es la disponibilidad de herramientas que permitan evaluar la viabilidad de la misma. Es decir, procedimientos que faciliten la predicción de los costes económicos (relacionados principalmente con el tiempo de limpieza, el coste de los reactivos y de la energía), y de la eficacia en la eliminación de metales tóxicos para un determinado lugar contaminado. Actualmente, son los métodos de extracción secuencial los más empleados con este propósito [32,129,130]. Dichos métodos se basan en el empleo de diferentes disoluciones con objeto de separar el contaminante, en función de su facilidad para ser movilizado, en diversas fracciones. Esto permite realizar una valoración de los riesgos potenciales del lugar contaminado que no podría realizarse a partir de la determinación de la cantidad total de contaminante en el suelo.

En bibliografía se presentan diferentes métodos de extracción secuencial que persiguen la evaluación de la movilidad de los contaminantes en el suelo. En 1979, Tessier et al. [131] fueron pioneros en el desarrollo de un método para el fraccionamiento de metales pesados (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe y Mn) en sedimentos. El procedimiento está basado en la separación del contaminante, mediante el empleo de diferentes disoluciones, en diversas fracciones. Así, las fracciones obtenidas al aplicar este método son cinco: intercambiable, relacionadas con carbonatos, relacionadas con óxidos de Fe y Mn, relacionadas con materia orgánica y residual.

En 1987, como consecuencia de la falta de uniformidad en los procedimientos de extracción secuencial, la comisión europea lanza un proyecto que tiene como objetivos:

diseñar un esquema de método secuencial en tres pasos, comprobar el método seleccionado en diferentes laboratorios europeos y certificar el contenido extraíble de elementos presentes en un sedimento que serviría como material de referencia. Así, en 1993 se propone un método estandarizado denominado BCR [132]. De acuerdo con un estudio llevado a cabo por Sahuquillo et al. [133], el método presentaba inconsistencias haciéndose así necesario llevar a cabo algunas mejoras del mismo. Entre ellas destaca la modificación de la concentración de la disolución de la segunda etapa y el incremento de la velocidad de centrifugación para la separación de fases tras cada etapa. Teniendo en cuenta las mejoras propuestas se publicó el protocolo revisado. En la actualidad, el método “revisado BCR” [134,135] es el más empleado en diversos medios sólidos [136].

En relación con la aplicación de la técnica de electrodescontaminación, los métodos de extracción secuencial han sido ampliamente empleados con objeto de realizar estudios de viabilidad. Generalmente, la caracterización por medio de dichos métodos se lleva a cabo antes y después de aplicar el tratamiento de limpieza con objeto de evaluar los cambios en la movilidad de los contaminantes. García et al. [58] aplicaron el método BCR antes y después de la aplicación de la técnica de electrodescontaminación. El tratamiento electrocinético se aplicó, mejorado con la adición de yoduro, a un suelo real contaminado con Hg, lo que permitió una importante disminución en la concentración total de mercurio del emplazamiento. Sin embargo, a la vista de los resultados, se concluyó que el contaminante principal, tras la aplicación de la técnica, había pasado a una fracción más fácilmente extraíble. Es decir, la aplicación de la electrodescontaminación resultó en un aumento del riesgo ambiental relacionado con la mayor movilidad del metal estudiado, el mercurio. En este caso, la aplicación de un método secuencial, junto a otros ensayos, permitió detectar un aumento de riesgo potencial asociado al suelo tras la aplicación del tratamiento electrocinético. Esto no hubiese sido posible en caso de emplearse la disminución total del contaminante en el suelo como medida de la eficiencia de la técnica.

A pesar de que los métodos secuenciales son ampliamente empleados, se debe destacar que la aplicación de los mismos presenta algunas limitaciones. Una de las principales desventajas de este tipo de métodos es el tiempo requerido. Por otro lado, debe tenerse en cuenta la matriz a la que se le está aplicando el método [137]. Por ejemplo, cuando se realiza la caracterización por BCR a un suelo rico en carbonatos, se debe considerar que la disolución incompleta de los mismos durante la primera etapa conlleva la sobreestimación de las fracciones siguientes. Esto es debido a que los metales asociados a los carbonatos no son recuperados en su totalidad en la primera etapa sino que pasan a extraerse en la segunda e incluso tercera etapa del método. A la vista de esta limitación,

algunos estudios han propuesto la repetición de las etapas y monitorización de pH con objeto de mejorar la eficiencia de la disolución en cada etapa [138]. Así, en el apartado 3.2.2 se presentan los resultados experimentales obtenidos al aplicar el método BCR modificado para el suelo objeto de estudio de la Tesis, caracterizado por presentar una alta concentración de carbonatos. En estos ensayos se llevan a cabo cada una de las etapas por duplicado, obteniéndose una mayor concentración de metal asociado a la etapa WAS, y una menor para la etapa RED que en el caso de emplear el método normalizado. De igual forma, se llevaron a cabo ensayos donde la primera etapa del método se repetía once veces. De estos resultados se concluye que el alto contenido en carbonato conlleva que no tenga lugar la disolución completa de los carbonatos en una sola etapa WAS, siendo necesario repetir la misma hasta que el valor de pH de la disolución resultante de extraer el metal y el valor de pH de la disolución de acético con la que se lleva a cabo la disolución sean similares. Estos resultados ponen de manifiesto la importancia del tipo de matriz a la que se aplica el método para una correcta interpretación de los resultados obtenidos.

## **1.6. Escalado de la tecnología de electrodescontaminación**

Aunque existen diversos estudios sobre la aplicación de la técnica de electrodescontaminación a escala de campo, los resultados obtenidos hasta el momento ponen de manifiesto la necesidad de seguir investigando sobre el proceso de escalado de la técnica. Un trabajo pionero que trató este tema data de 1996 y fue realizado por Acar y Alshwabkeh [107]. En ese estudio se aplicó la técnica de electrodescontaminación a escala semi-piloto sin mejoras, empleando como suelo modelo la caolinita contaminada con nitrato de plomo. Los resultados obtenidos demostraron que tenía lugar el transporte del plomo a través del suelo, principalmente, por el mecanismo de electromigración. Así, se puso de manifiesto que era esencial el uso de agentes de mejora con objeto de evitar la precipitación de metales en la zona cercana al cátodo y, así, facilitar el transporte y extracción de los cationes en el compartimento catódico. Gent et al. [139] realizaron un estudio comparativo de la aplicación de la técnica de electrodescontaminación mejorada con ácido cítrico a un suelo real contaminado con Cr y Cd a diferentes escalas. A partir de los resultados, se concluyó que la aplicación de la técnica en las condiciones propuestas era efectiva para el caso en estudio, independientemente de la escala en la que se trabajase. Sin embargo, destacan que la eficiencia del proceso a escala de campo fue mayor. Esto lo atribuyen a la existencia de una mayor resistencia eléctrica cuando se aplica la técnica a escala de laboratorio. Sugieren como una de las principales causas de las diferencias obtenidas en los resultados entre escalas la dependencia de la relación de la caída de voltaje en los

electrolitos frente a la correspondiente en los electrodos con la cantidad de suelo tratada. Por otro lado, López-Vizcaíno et al. [140] aplicaron la técnica de electrodescontaminación a un suelo contaminado con fenantreno a diferentes escalas encontrando importantes diferencias en los resultados obtenidos. Esto lo atribuyeron, principalmente, a que los flujos por gravedad y evaporación eran más importantes que los flujos electrocinéticos cuando se aplicaba la técnica a escala de campo. Así, destacaron que la desorción del fenantreno inducida por el calor tomó protagonismo como mecanismo de eliminación cuando la técnica se aplicó a mayor escala.

En la actualidad, en base a los resultados obtenidos en diversos estudios, se pone de manifiesto la importancia del estudio del procedimiento de escalado de la técnica, ya que en este procedimiento se deben tener en cuenta diversos factores que hacen que las conclusiones extraídas de experimentos a escala de laboratorio no sean extrapolables de forma directa a mayores escalas [141].

La predicción del consumo energético es uno de los aspectos más relevantes en los procedimientos de escalado de la técnica. El estudio de la dependencia del consumo energético con la escala en la que se aplica la técnica se aborda en el trabajo: “Scaling-up the acid-enhanced electrokinetic remediation of a real contaminated soil”, presentado de forma íntegra en el apartado 5.4, y cuyos resultados principales, entre otros, se recogen en 3.5. Este estudio está basado en resultados experimentales obtenidos de aplicar la técnica de electrodescontaminación mejorada con ácido acético al suelo contaminado con Pb a diferentes escalas, escala laboratorio y escala semi-piloto. Inicialmente en estos ensayos el producto de la resistividad del suelo por la longitud de la columna de suelo era el mismo para ambas escalas. En este estudio se pretende buscar una herramienta que sirva para la predicción de los requerimientos energéticos cuando se lleva a cabo la implementación de la técnica a una mayor escala. Así, se define un parámetro energético basado en la cantidad movilizada y la máxima movilizable de los metales estudiados. Estas cantidades se estiman mediante la aplicación del método de extracción secuencial BCR. Así, resulta que el parámetro energético para cada metal es independiente de la escala a la que se llevan a cabo los ensayos en las condiciones experimentales empleadas. Un sencillo modelo matemático predice estos resultados. Además, se concluye que en caso de que la resistividad eléctrica sea igual al inicio del ensayo en el suelo contaminado a tratar en las diferentes escalas, la energía consumida será proporcional a la distancia entre los electrodos, y la variación de dicha resistividad será independiente de la escala de trabajo.

Con objeto de complementar el modelo matemático planteado se aplica el mismo a: 1) ensayos en los que se emplean, como agentes de mejora, ácidos con diferente constante de disociación, 2) ensayos en los que se fija un valor diferente de pH en el compartimento catódico, 3) ensayos en los que se modifica la escala y, por último, 4) ensayos en los que se emplea un suelo de diferentes propiedades al que es objeto de estudio de la Tesis.

Al aplicar el modelo matemático y emplear el parámetro definido a ensayos en los que se sustituye el ácido acético por ácido nítrico y se establece el pH de consigna en un valor de 4 y 5, se observa que el modelo resulta satisfactorio también en estas condiciones. Así, se aprecia que el parámetro energético es independiente del ácido empleado como agente de mejora y de las condiciones de pH propuestas. Este estudio se presenta en detalle en el apartado 3.5.3.

En el apartado 3.5.4 se presentan los resultados del estudio de la técnica aplicada al mismo suelo a dos escalas semi-piloto diferentes. En este caso el producto de la resistividad eléctrica y la longitud de la columna del suelo no es el mismo para ambas escalas, tal y como ocurre en los estudios anteriormente presentados. A partir de estos ensayos, en los que el suelo presenta una misma resistividad eléctrica para las diferentes escalas, se llegan a interesantes conclusiones sobre el estudio de la dependencia del consumo energético con la escala en la que se aplica la técnica. Esto permite complementar el modelo matemático propuesto a partir de los ensayos previos, teniéndose en consideración factores no contemplados inicialmente. Así, se concluye que para el caso en el que el producto de la resistividad del suelo por la longitud de la columna de suelo no sea el mismo para ambas escalas, se debe tener en cuenta la energía relacionada con los fenómenos electrocinéticos en los electrodos en el cálculo de la proporcionalidad entre consumos energéticos.

Por último se aplica el modelo matemático propuesto a diversos ensayos de electrodescontaminación de un suelo contaminado con Hg del distrito minero de Almadén [57,58]. Las principales conclusiones de este estudio se recogen en el apartado 3.5.5, mostrándose el estudio íntegro en el apartado 5.5 bajo el título: “Feasibility Study of the Electrokinetic Remediation of a Mercury-Polluted Soil”. De este estudio se derivan las mismas conclusiones que las expuestas anteriormente para el caso del suelo contaminado con Pb de Linares. Esto pone de manifiesto que el modelo reproduce los resultados experimentales independientemente de las propiedades del suelo real al que se le aplique la técnica, del contaminante y de las condiciones en las que tengan lugar los mismos [33,139].

### **1.6.1. Aplicaciones de la técnica en campo. Casos Reales**

La primera aplicación de la técnica electrocinética a escala de campo data de principios de 1970 y su objetivo no era la limpieza de suelos, sino la concentración de metales y exploración de los mismos en zonas profundas [142]. Fue en 1987 cuando se llevó a cabo la primera aplicación de la técnica de electrodescontaminación a un suelo contaminado a gran escala. Este proyecto pionero se basó en los fenómenos básicos electrocinéticos sin la aplicación de ningún tipo de mejora de las presentadas en el apartado 1.4.3. La configuración de los electrodos usada en este sistema fue la más sencilla, con electrodos instalados vertical u horizontalmente en las zonas contaminadas, y equipados con pozos, túneles o zanjas. Este proceso se aplicó con éxito para la limpieza de suelos contaminados con diversos metales, tales como: cobre, zinc, arsénico, cadmio, cromo, plomo y níquel [143,144]. A pesar de que los proyectos llevados a cabo con esta técnica presentaron buenos resultados, se encontraron en la práctica algunas limitaciones. Esto puso de manifiesto la necesidad de estudiar en profundidad el lugar donde se va a aplicar la técnica para así adaptar las condiciones de trabajo a cada caso concreto.

Otra importante demostración de la aplicación de la técnica a escala de campo data del año 2000 y fue llevada a cabo por el comando ambiental del ejército de los Estados Unidos (United States Army Environmental Command, USAEC) en la estación naval de armas (Naval Air Weapons Station, NAWS) situada en Point Mugu, California. El objetivo de este proyecto era reducir por electrodescontaminación la concentración de Cr y Cd en un suelo cuyos poros contenían agua salobre. El procedimiento experimental contaba con la adición de ácido cítrico en el cátodo con objeto de mantener el pH en un valor de 4, y así controlar la formación del frente básico. Asimismo, el diseño empleado incluía la recuperación del electrolito una vez extraídos los metales. Con respecto a la distribución de los electrodos, en este caso se colocaron un total de seis ánodos alrededor de tres cátodos con objeto de concentrar los contaminantes en el centro del área tratada. Así, tras seis meses de aplicación de la técnica se obtuvo un 70 % de suelo limpio de Cd y un 78 % libre de Cr. Durante la aplicación en campo de la técnica, se llevaron a cabo ensayos a escala de laboratorio con objeto de realizar estudios de viabilidad de la técnica. En estos estudios se pone de manifiesto que los resultados obtenidos en el laboratorio no pueden ser directamente extrapolados a los que se obtendrían en campo. En unos primeros ensayos de laboratorio no se tuvo en cuenta el efecto de las condiciones experimentales en el proceso. Así, en la aplicación en campo el contenido de cloruro en el suelo provocó la producción de gas cloro en el ánodo que inhibía la formación del frente de pH entre los electrodos y que, consecuentemente, retardaba el movimiento de los contaminantes. Estos estudios

preliminares se llevaron a cabo a escala piloto y se replanteó el sistema experimental realizando algunas modificaciones tales como la reducción del número de electrodos, lo cual introduce una mayor densidad de corriente y hace la eliminación de los contaminantes posible en las condiciones experimentales de este caso concreto [139].

La tecnología Lasagna<sup>TM</sup> se desarrolló para llevar a cabo el tratamiento de suelos contaminados con compuestos orgánicos y de baja permeabilidad. Este proceso comercial fue patentado por un consorcio de Monsanto, Dupont y General Electric junto con la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos (Environmental Protection Agent, EPA). En principio, el principal objetivo que se perseguía con el desarrollo de esta tecnología era que el coste de la recuperación de suelos contaminados con compuestos clorados fuese igual o menor a 100 dólares por tonelada [145,146].

Esta tecnología combina el transporte electrocinético de los contaminantes en los poros saturados con la instalación de zonas de tratamiento in situ entre los electrodos. Varias configuraciones de la tecnología han sido estudiadas. Originalmente, se instalaron los electrodos y las zonas de tratamiento horizontalmente en capas. Así, tomó su nombre, “Lasagna”, que fue registrado por Monsanto para este proceso. Desde entonces, se ha encontrado que la disposición vertical es más práctica. Ambos tipos de disposiciones se presentan en la Figura 7.

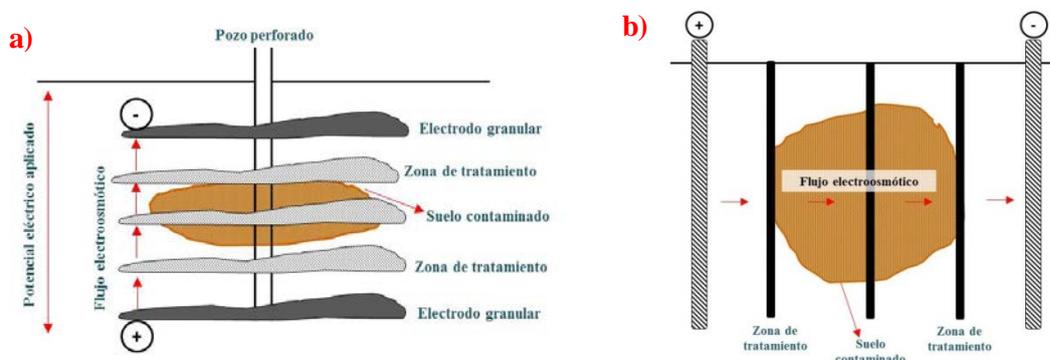


Figura 7. Proceso Lasagna. Configuración horizontal (a) y vertical (b).

Hasta la fecha, destaca la implementación con éxito de la tecnología Lasagna en dos sitios contaminados con tricloroetileno en Paducja y Wisconsin. Ésta se trata de una solución comercial cuya eficacia ha sido probada, especialmente para tratar suelos contaminados con disolventes clorados. La tecnología puede ser instalada en lugares con diversas condiciones y ambientes. Así, ha sido instalada de forma segura en lugares urbanos y semi rurales. El coste del proceso ha ido disminuyendo a lo largo del tiempo gracias a la experiencia en campo y la adaptación de la tecnología [33,145,146].

### **1.6.2. Factores limitantes de la aplicación de la técnica de electrodescontaminación de suelos reales en campo**

La implementación de la técnica de electrodescontaminación en campo requiere la consideración de diversos parámetros prácticos que no son necesarios contemplar cuando se aplica a escala de laboratorio [33,39,107,121,139,140]. A continuación, se presentan algunas de las dificultades encontradas cuando se implementa la técnica a escala de campo:

- Deterioro de los materiales empleados, por ejemplo los electrodos, debido a altas temperaturas, corrosión, etc.
- Generación de grandes cantidades de ácido y base en los electrodos.
- Grandes diferencias en las características de los suelos, tales como capacidad tamponadora y capacidad de intercambio.
- Variación de las características de la contaminación en el suelo debido al envejecimiento de la misma.
- Discontinuidad en la conductividad eléctrica del suelo que provoca la aparición de caminos preferentes y la consecuente desigual limpieza del suelo.
- Reducción de la eficacia del tratamiento electrocinético como consecuencia de la formación de productos secundarios.

### **1.7. Modelización del proceso de electrodescontaminación**

En el estudio de la técnica de electroremediación de suelos contaminados, además de los fenómenos de transporte descritos en 1.4.1, se debe tener en consideración otros tipos de procesos. Así, las interacciones físico-químicas, tales como reacciones de precipitación, ácido-base, formación de complejos y redox, adsorción, e intercambio iónico y reacción de complejación en superficie, influyen directamente en el transporte de los contaminantes hacia los electrodos. Dichas interacciones tienen lugar tanto entre diferentes componentes de la fase acuosa como entre la fase acuosa y el suelo. Esto complica el diseño y operación de los sistemas de electroremediación, haciendo necesario el desarrollo de modelos matemáticos como una herramienta que permite conocer con un mayor detalle los procesos que tienen lugar durante la electrodescontaminación de suelos [29,83,122,129,32,130,147–150]. Además, la implementación de modelos matemáticos permite realizar predicciones de los resultados experimentales y, así, optimizar y mejorar las condiciones de trabajo. Debido a diversas características del proceso de electrodescontaminación de suelos, tales como la

heterogeneidad del sistema y los diferentes procesos que tienen lugar durante la aplicación de la técnica, es evidente que la descripción de un modelo generalizado para los tratamientos de electrodescontaminación es una tarea complicada. En general, los modelos teóricos para la descripción de los procesos de electrodescontaminación consisten en una combinación de balances de materia acoplados con ecuaciones de electro-neutralidad, donde los mecanismos de transporte más importantes son la electromigración para especies cargadas y la electroósmosis para especies no cargadas [33,151].

La complejidad del problema teórico requiere del empleo de métodos numéricos implementados por ordenador. Con el fin de llevar a cabo la caracterización del sistema químico durante el desarrollo del modelo teórico existen software comerciales tales como PHQREEC [152], Visual Minteq [153] y WATEQ4F [154]. Estos pueden ser acoplados con programas facilitando así la resolución de un modelo matemático que tenga en cuenta los equilibrios químicos y los mecanismos de transporte [155].

Como último trabajo que conforma la Tesis se presentan los resultados más relevantes del capítulo de libro titulado: “A coupled reactive-transport model for electrokinetic remediation.” en el apartado 3.7. Este trabajo se muestra de forma íntegra en 5.6. En este estudio se desarrolla un modelo teórico generalizado para sistemas de electroremediación. Asimismo, en este capítulo se lleva a cabo la comparación entre los resultados experimentales de la aplicación de la técnica de electrodescontaminación mejorada con la adición de ácido acético, recogidos en 5.4, con los resultados teóricos obtenidos mediante el modelo matemático. De este estudio se concluye que, para el caso de las reacciones de precipitación-disolución de los minerales presentes en el sistema, no es adecuada la suposición de equilibrio químico local puesto que existen limitaciones cinéticas en la disolución de algunos metales, tales como el Ca. A pesar de las pequeñas divergencias observadas entre los resultados teóricos y los experimentales, cabe destacar que el modelo matemático es una herramienta útil para conocer con mayor detalle los procesos que tienen lugar durante la aplicación de la técnica de electrodescontaminación. Así, éste puede ser empleado para la predicción de resultados experimentales y para el diseño y optimización de los procedimientos experimentales.

## 2. Metodología

En este capítulo se presenta la metodología seguida en el desarrollo de esta Tesis Doctoral. En una primera fase se lleva a cabo la determinación de las propiedades más relevantes del suelo mediante la aplicación de métodos oficiales de análisis. Asimismo, se completa el estudio de la aplicabilidad de la técnica de electrodescontaminación de suelos mediante la caracterización de la contaminación. Una vez caracterizado el suelo y su contaminación, se plantea el estudio de uno de los parámetros esenciales para el conocimiento de la movilidad de los metales en el suelo: la dependencia del comportamiento del suelo con las variaciones de pH. Con este fin, se diseñan ensayos en tanque agitado, haciendo uso de diferentes disoluciones candidatas a ser seleccionadas como agentes de mejora en la aplicación de la técnica. A partir de las conclusiones derivadas de estos ensayos, así como de los resultados teóricos obtenidos mediante el uso de modelos de equilibrio, se diseñan experimentos de electro-descontaminación en columna a escala de laboratorio con el fin de estudiar el comportamiento de los agentes de mejora en presencia de corriente eléctrica. Todo lo descrito anteriormente permite conocer las variables necesarias para llevar a cabo el diseño de experimentos a mayor escala, escala semi-piloto, aumentándose la cantidad de suelo tratada dos órdenes de magnitud. Entre otros objetivos, es de especial relevancia el estudio de los requerimientos energéticos por su influencia directa en la viabilidad económica de la técnica. Por último, cabe destacar que los resultados experimentales obtenidos se complementan con el desarrollo de modelos matemáticos que permiten una mayor comprensión de los fenómenos que tienen lugar durante la aplicación de la técnica de electrodescontaminación.

De forma paralela a los ensayos descritos anteriormente, se lleva a cabo un estudio del proceso de envejecimiento de la contaminación en el suelo. Así, se analiza la influencia del tipo de suelo empleado en la aplicación de la técnica de electrodescontaminación. Estos estudios se realizan con un suelo real contaminado en el laboratorio con una sal de Pb.

### **2.1. Contaminación del suelo en el laboratorio**

Como se destaca en el capítulo de introducción, con objeto de estudiar, por un lado, el proceso de envejecimiento del suelo y la influencia de las condiciones de almacenamiento en el mismo, y, por otro, la influencia del tipo de suelo empleado en los ensayos de electrodescontaminación, se lleva a cabo la contaminación de un suelo



procedente de Linares con bajo contenido en Pb (Suelo Limpio, SL). El proceso de contaminación, conocido ampliamente como Spiking, se lleva a cabo mediante la adición de una disolución de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  de la concentración necesaria para que la concentración final del suelo contaminado artificialmente sea similar a la del suelo contaminado real con alto contenido en plomo.

A continuación, se recogen los detalles de los diferentes tipos de suelos según las condiciones en las que se almacenan. Así, se presenta la nomenclatura que se emplea en adelante para hacer referencia a los mismos:

- Suelos que, tras ser contaminados en el laboratorio, fueron almacenados en recipientes cerrados, denominados: “Suelo Limpio Contaminado Tapado, SLC T”.
- Suelos que, tras ser contaminados en el laboratorio, fueron almacenados en recipientes abiertos, denominados: “Suelo Limpio Contaminado Sin Tapar, SLC ST”.

El segundo tipo de suelo, SLC ST, se satura con agua en diferentes ocasiones con objeto de simular los procesos a los que se ven expuestos los suelos en la naturaleza. Puesto que, a lo largo del tiempo, la evolución del Pb en el suelo depende de la profundidad a la que se encuentra el mismo, se lleva a cabo la diferenciación de tres zonas dentro del recipiente de almacenamiento, tal y como se presenta en la Figura 8.

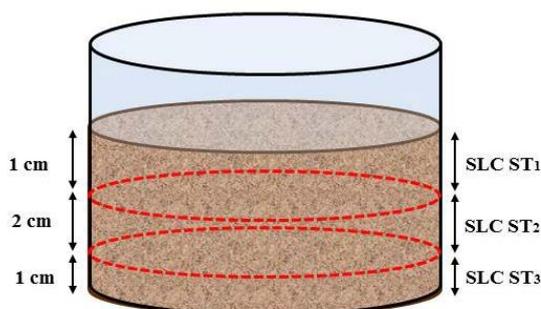


Figura 8. Secciones del suelo contenido en los recipientes almacenados sin tapar (SLC ST) .

Como se indica en la Figura 8, los suelos almacenados en recipientes abiertos, SLC ST, se clasifican en:

- SLC ST<sub>1</sub>, correspondiente al suelo que se encuentra en la zona superficial del recipiente.
- SLC ST<sub>2</sub>, correspondiente al suelo que se encuentra en la zona media del recipiente.

- SLC ST<sub>3</sub>, correspondiente al suelo que se encuentra en la zona profunda del recipiente.

## 2.2. Caracterización del Suelo

En la aplicación de las técnicas de limpieza de suelos es de especial relevancia conocer las propiedades del mismo con objeto de decidir el método más adecuado. Así, las muestras de suelo, recogidas en el distrito minero de Linares, fueron inicialmente secadas y tamizadas, rechazando los tamaños de partícula superiores a 2 mm. Las propiedades del suelo determinadas siguiendo métodos normalizados fueron: densidad (D854), porosidad, conductividad hidráulica (EPA 9100), contenido en materia orgánica (D2974), pH (D4972), capacidad de intercambio catiónica [156], humedad y distribución de tamaño de partícula (D422).



Figura 9. Determinación de la conductividad hidráulica.

Además de la determinación de estas propiedades del suelo, también se lleva a cabo un estudio mineralógico del suelo. Así, se caracteriza el material cristalino estudiando difracción de rayos X en un X'Pert Pro de PANalytical con detector X'Celerator, además se realiza un estudio cuantitativo por el método de Rietveld.

Con objeto de estimar la cantidad de carbonatos presentes en el suelo, se lleva a cabo un análisis termogravimétrico (Thermal gravim analysis, TGA), y un análisis por calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC) con un equipo TA instruments (modelo SDT Q600).

## **2.3. Caracterización de la contaminación**

Como se ha expuesto en el capítulo de Introducción, el principal contaminante presente en el suelo objeto de estudio, si bien hay presentes otros metales, es el plomo. La caracterización de los mismos se lleva a cabo mediante la determinación de su contenido total y su fraccionamiento en el suelo. A continuación, se presentan los procedimientos seguidos para la obtención de dichos parámetros.

### **2.3.1. Determinación de la concentración total de los metales en el suelo**

El método seguido para la determinación de la concentración total de metales pesados consiste en una digestión ácida asistida por microondas que tiene como objetivo extraer la cantidad total de metales en el suelo para su posterior análisis. Para ello, es necesario tomar una muestra representativa del suelo de 100 mg. A esta muestra se le añaden 6 mL de ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ , 65%, Calidad: p.a) y 9 mL de ácido clorhídrico concentrado (HCl, 37%, Calidad P.R.S). Estas muestras se introducen en los vasos de teflón del microondas (Speedwave two, Berghof) y se aplica el método normalizado 3051A programado en el software del equipo. Mediante este método cada muestra alcanza una presión de 70 psig (5.76 atm absolutas) en, aproximadamente,  $5.5 \pm 0.25$  minutos y permanece a esa presión durante 4.5 minutos, la presión debe alcanzar el pico máximo entre los 5 y los 10 minutos para la mayoría de las muestras, permaneciendo en este valor máximo de 100 psig (7.80 atm absolutas) hasta el final del periodo de digestión. Este máximo de presión que se alcanza en el proceso se corresponde con una temperatura de  $175 \pm 5$  °C.

Una vez que ha finalizado la digestión ácida, se dejan enfriar las muestras, y a continuación se centrifugan (Sigma 2-6) durante 20 minutos a 3800 rpm. El sobrenadante de las muestras centrifugadas, se hace pasar a través de filtros de fibra de vidrio de  $0.60 \mu\text{m}$  (Macherey-Nagel MN GF-3). El principal objetivo de la filtración es evitar el daño del sistema de análisis, un espectrofotómetro de absorción atómica de llama (Varian SpectrAA 1101). Este equipo se usa para determinar la concentración de las especies metálicas de interés en el líquido filtrado. Los resultados se presentan con referencia a la masa de suelo seco inicial.

### **2.3.2. Extracción secuencial de los metales en el suelo**

El fundamento de la extracción secuencial en suelos se expone en el apartado 1.5. El objetivo principal que se persigue es la clasificación de las distintas fracciones de metales en función de su dificultad para ser movilizadas. El procedimiento que se ha seguido es el

denominado BCR [135], y se aplica como método de caracterización antes y después de aplicar las técnicas de limpieza en todos los estudios que forman parte de esta Tesis. Asimismo, se usa como herramienta esencial en la evaluación de los procesos de envejecimiento del suelo. A continuación, se expone de forma detallada el procedimiento seguido en cada una de las cuatro fases que forman parte del método normalizado BCR.

**1º Etapa. Fracción soluble en ácido débil (WAS, Weak Acid Soluble).** Se añaden 40 mL de ácido acético, 0.11 M, a medio gramo de suelo seco. La mezcla se agita durante un mínimo de 16 horas a una temperatura de  $22 \pm 1$  °C en un agitador rotatorio de volteo. A continuación, se separa el sólido de la fase líquida por centrifugación a 3800 rpm durante 20 minutos. El líquido sobrenadante se filtra y se almacena en un recipiente a 4 °C para su posterior análisis por absorción atómica de llama.

**2º Etapa. Fracción reducible (Red, Reducible).** Se añaden 40 mL de una disolución de cloruro de hidroxilamonio (0.5 M) y ácido nítrico HNO<sub>3</sub> (0.05 M) al residuo sólido que proviene de la primera etapa. Al igual que en la primera etapa, la mezcla se somete a agitación durante un mínimo de 16 horas, se separa por centrifugación, se filtra y se almacena la fase líquida para su posterior análisis por absorción atómica de llama.

**3º Etapa. Fracción Oxidable (Oxi, Oxidizable).** A la muestra de sólido resultante del paso anterior, se le añaden 10 mL de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) al 30 % p/v (porcentaje peso en volumen) estabilizado con ácido a pH 2-3. Esta mezcla se deja reaccionar durante una hora a temperatura ambiente con agitación manual. A continuación, se introduce en un baño de agua a una temperatura de  $85 \pm 2$  °C hasta que se reduce el volumen de muestra a 3 mL. Se vuelve a repetir el procedimiento anterior, aunque en esta ocasión el volumen de muestra queda reducido a 1 mL. Posteriormente, se añaden 50 mL de acetato de amonio 1 M y, al igual que en los dos pasos anteriores, se agita durante un mínimo de 16 horas, se centrifuga, filtra y almacena para su análisis.

**4º Etapa. Fracción Residual (RES, Residual).** Con objeto de asegurar la extracción del total de los metales pesados presentes en el suelo, se lleva a cabo una digestión ácida asistida por microondas. Así, al residuo sólido que queda tras extraer la fase oxidable se le añaden 9 mL de HCl y 6 mL de HNO<sub>3</sub> y se aplica el método 3051A de la EPA. Éste es el mismo procedimiento que se aplica a las muestras originales de suelo para determinar el contenido total, tal y como se describe en el apartado anterior, con objeto de establecer el porcentaje de pérdidas de metal que pudiese producirse durante la extracción secuencial.

A modo de resumen, en la Figura 10 se recogen las condiciones en las que se lleva a cabo cada una de las etapas del método secuencial BCR detallado anteriormente.

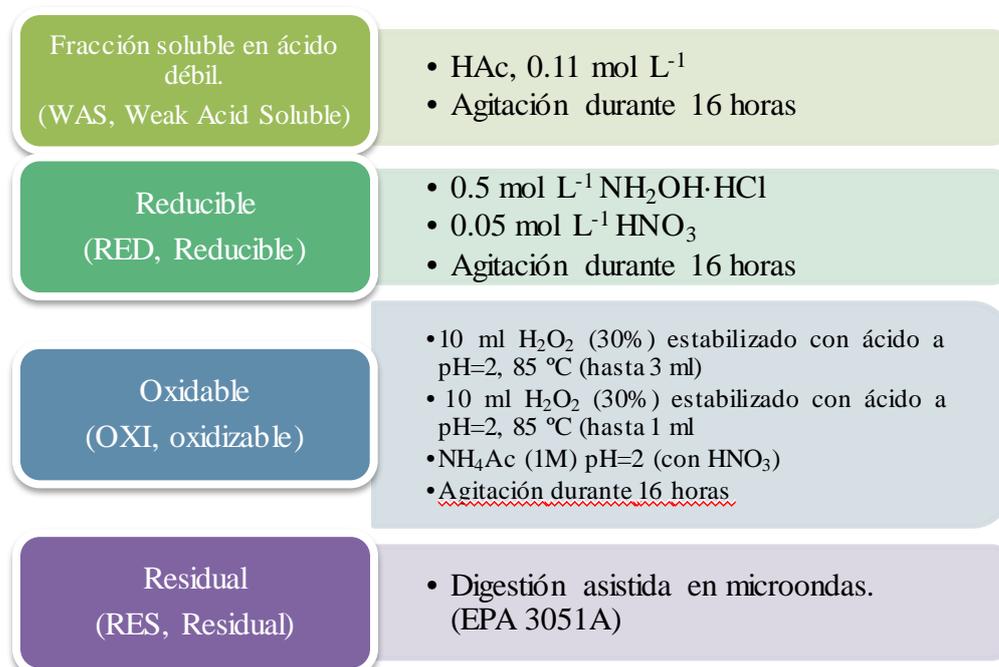


Figura 10. Esquema método BCR [135].

Los metales contenidos en cada una de las muestras resultantes en las etapas anteriores se determinan con un espectrofotómetro de absorción atómica de llama (Varian SpectrAA 1101).

Una vez que se han presentado los métodos de preparación y caracterización del suelo, se procede a mostrar en los siguientes apartados los diferentes tipos de ensayos que forman parte de los estudios de la Tesis así como los objetivos principales perseguidos con los mismos. En último lugar, en el apartado 2.9, se presenta la metodología seguida para la implementación de un modelo matemático que persigue la simulación de la técnica de electrodescontaminación.

## 2.4. Ensayos de extracciones sucesivas

Los ensayos de extracciones sucesivas se llevan a cabo como parte de los estudios previos de selección del agente de mejora para la aplicación de la técnica de electrodescontaminación. El sistema experimental donde se llevan a cabo estos ensayos consiste básicamente en viales de polipropileno de 50 mL y un agitador rotatorio. El procedimiento experimental se basa en introducir una masa de la muestra de suelo a analizar con un volumen de una disolución de extracción en los viales. La relación líquido:sólido en masa es de 3. La mezcla de suelo y disolución se mantiene en agitación

durante 24 horas a una temperatura de  $22 \pm 1$  °C. Tras la agitación, se lleva a cabo la centrifugación de las muestras a 3800 rpm durante cinco minutos. El sobrenadante se separa del suelo y, a continuación, se filtra la muestra líquida para después almacenarlo a 4 °C hasta su posterior análisis por absorción atómica de llama. Este procedimiento se repite con el residuo sólido tantas veces como etapas de extracción se deseen realizar. Las condiciones experimentales en las que se han llevado a cabo así como los apartados en los que se presentan se muestran en la Tabla 1.

masa suelo (g)	Nº Extracciones	Disolución de extracción	Apartado
8	5	24 mL Na <sub>2</sub> DTA (0.1 M)	3.4.1, 5.3
8	5	24 mL ácido cítrico (0.1 M)	3.4.1, 5.3

Tabla 1. Condiciones experimentales de extracciones secuenciales.

## 2.5. Ensayos en tanque agitado

Los ensayos en tanque agitado que se describen en este apartado se realizaron con objeto de estudiar la influencia del pH en el comportamiento de los metales presentes en el suelo. El sistema experimental donde se realizaron este tipo de ensayos consiste en un reactor de vidrio de dos litros con agitación. Como puede observarse en la Figura 11 éste está cerrado con una tapadera de vidrio con varios orificios donde se introducen el agitador mecánico, el electrodo de pH, que se encuentra protegido por un tubo de PVC, y otro tubo del mismo material para la toma de muestras. Estos tubos, además, mejoran la agitación y se colocan en los orificios con adaptadores que persiguen la minimización del intercambio de gases con el exterior mientras permiten una lenta salida de gases cuando existe un aumento de presión en la cabeza del reactor.



Figura 11. Sistema experimental donde se realizan los ensayos en tanque agitado.

En los ensayos llevados a cabo en tanque agitado, se registra el valor de pH en continuo por medio de un electrodo (Hamilton) conectado a un sistema de control de pH (Vacoquing). Dicho sistema consiste en una bureta graduada de 100 mL con una electroválvula instalada en la cabeza de la bureta, cuya apertura está controlada desde un ordenador donde se monitorizan los valores de pH y la cantidad de disolución añadida (Figura 12). Inicialmente, en el reactor se introducen 400 gramos de suelo seco. Una vez cerrado, se inicia el experimento con la adición de 1.2 litros de agua destilada y el encendido del sistema de agitación. Por medio del sistema de control de pH, se programa el intervalo de tiempo para la adición de una pequeña cantidad de disolución desde las buretas. Así, se obtiene una curva de pH para cada velocidad de adición de disolución del agente de extracción. A lo largo del tiempo se toman muestras del reactor de 10 mL por medio de una jeringa de plástico. La programación de toma de muestras se realiza con objeto de que la variación de volumen a lo largo del experimento pueda considerarse despreciable.

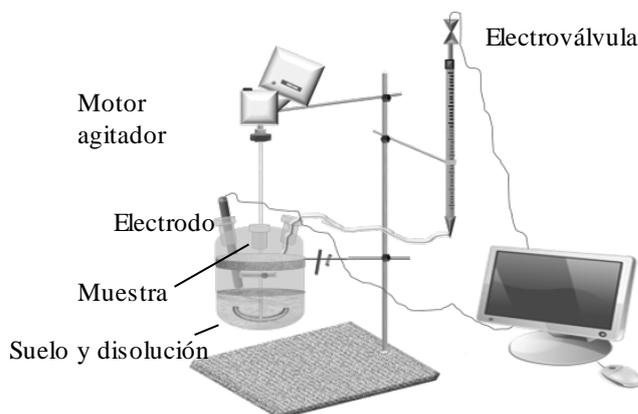


Figura 12. Esquema general del sistema experimental. Ensayos en tanque agitado.

Este tipo de ensayo se lleva a cabo, entre otros, en los estudios de la influencia de capacidad tamponadora del suelo en la movilización de metales pesados presentados en 3.2.1. En la Tabla 2 se recogen las condiciones experimentales en las que se llevaron a cabo los ensayos mencionados.

Disolución bureta	Velocidad adición reactivo	Apartado
HNO <sub>3</sub>	35 mmol H <sup>+</sup> kg <sub>suelo</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	3.2.1; 5.1
	87.5 mmol H <sup>+</sup> kg <sub>suelo</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	3.2.1; 5.1
	350 mmol H <sup>+</sup> kg <sub>suelo</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	3.2.1; 5.1
HAc	35 mmol H <sup>+</sup> kg <sub>suelo</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	3.2.1; 5.1
	87.5 mmol H <sup>+</sup> kg <sub>suelo</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	3.2.1; 5.1
	350 mmol H <sup>+</sup> kg <sub>suelo</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	3.2.1; 5.1

Tabla 2. Condiciones experimentales de los ensayos en tanque agitado y apartado en el que se presentan los estudios en los que se han llevado a cabo.

Por último, se realiza este tipo de ensayo con  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  como parte del estudio de los agentes complejantes en la aplicación de la técnica de electrodescontaminación, cuyos resultados se muestran en 3.4.3. En éstos, la adición del reactivo se realiza manualmente y en forma sólida, debido a su baja solubilidad en agua. Así, se añade una cantidad de 1.7 gramos cada 5 minutos durante las nueve primeras horas, pasado este periodo de tiempo inicial se añaden 374 gramos y se deja el sistema en agitación hasta que transcurren 24 horas.

Una vez extraídas las muestras en los ensayos de tanque agitado, éstas son centrifugadas durante 5 minutos a 3800 rpm, y almacenadas a 4 °C para su posterior análisis por absorción atómica de llama. Una vez que finaliza el ensayo, se lleva a cabo el análisis del contenido total en metales del suelo y la extracción secuencial de metales (BCR) del residuo sólido, según los procedimientos establecidos en el apartado 2.3.

## 2.6. Ensayos en celda electrodiálítica

Los ensayos en celda electrodiálítica persiguen el principal objetivo de estudiar la influencia de la corriente eléctrica en la aplicación de la técnica de electrodescontaminación cuando se emplea como agente de mejora el EDTA. Estos ensayos forman parte de los estudios presentados en 3.4.6. El sistema experimental donde se llevan a cabo los ensayos electrodiálíticos, que se muestra de forma esquemática en la Figura 13, consiste básicamente en un reactor de dos litros que trabaja en régimen discontinuo.

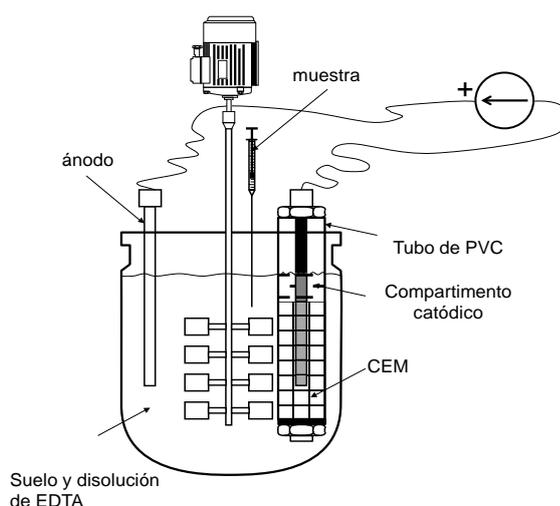


Figura 13. Representación esquemática de la celda electrodiálítica de dos compartimentos

Inicialmente, el reactor contiene 1200 mL de disolución,  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , 0.1 M, a los que se le añaden 400 gramos de suelo seco en el momento inicial del experimento. Los

electrodos de grafito empleados ( $L_{\text{mojado}}=10$  cm,  $d=8$  mm) están separados por una distancia de 10 cm. El cátodo se encuentra dentro de un tubo de PVC de una capacidad de 40 mL y que tiene perforaciones en 1/3 de su superficie total. Alrededor de dicho tubo se coloca una membrana de intercambio catiónica (CEM, ref. CR67-HMR-402). La disolución inicial en el compartimento catódico también es de 40 mL  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , 0.1 M. La intensidad de corriente durante el experimento se fija a 2.75 A mediante una fuente eléctrica (GW Instek®, model GPR-11H30D). Asimismo, se realiza el mismo ensayo sin paso de corriente con objeto de comprobar la influencia de la misma en la recuperación de metales. A determinados intervalos de tiempos se toman muestras de 10 mL del reactor y se centrifugan (5 min, 3800 rpm). Tras la toma de muestra, se determina el pH y se almacena a 4 °C para su posterior análisis por espectroscopía AA. La duración de los experimentos es de 240 minutos. Una vez transcurrido este tiempo, se deja la mezcla de suelo y disolución durante 24 horas con objeto de que se alcance el equilibrio y se toma una muestra acuosa adicional. Posteriormente, se centrifuga la masa total de suelo con objeto de separar el máximo de fase acuosa posible. Una vez separada la fase sólida de la líquida, se introduce una muestra de sólido en una estufa a 60 °C, hasta que su peso se mantiene constante. Con esta muestra de suelo seco se lleva a cabo una digestión total siguiendo el procedimiento expuesto en 2.3.1.

## **2.7. Ensayo destrucción del $\text{Na}_2\text{EDTA}$**

Este tipo de ensayos se lleva a cabo con objeto de estudiar el comportamiento del agente de mejora  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  en presencia de corriente eléctrica. Los resultados del mismo se encuentran recogidos en 3.4.6. El sistema experimental, que se muestra en la Figura 14, consiste en dos compartimentos electrolíticos, un puente salino (65%  $\text{NaNO}_3$ ) preparado con Agar-Agar, una membrana catiónica (CEM, ref. CR67-HMR-402) colocada en el extremo del puente salino introducido en el católito, un electrodo de Pt que ejerce la función del ánodo y otro de acero inoxidable como cátodo.



Figura 14. Sistema experimental ensayo influencia de la corriente eléctrica en una disolución de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ .

La intensidad de la corriente aplicada es de 7.18 mA y el voltaje medido disminuye desde 13.7 V al inicio del experimento hasta 5.0 V al final del mismo. La duración de los experimentos es de 48 horas. La disoluciones iniciales son de 500 mL de  $1.5 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{NaNO}_3$  en el anolito y 500 mL de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ,  $10^{-3}$  M, en el catolito. Durante el experimento se pesan los compartimentos electrolíticos y se toman muestras de 10 mL para analizar la concentración de EDTA cada hora hasta tomar 8 muestras, después, se toman 2 muestras a las 24 horas y una muestra final a las 48 horas. El pH se mantiene a 9 durante todo el experimento mediante la adición de  $\text{NaOH}$  0.1 M en el ánodo y  $\text{HCl}$  0.1 M en el cátodo. Con objeto de llevar a cabo el análisis del EDTA, se pone a punto un procedimiento analítico basado en una valoración con una disolución de  $\text{ZnO}$ , usando como indicador NET y un tampón de  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  [157].

## **2.8. Ensayos en columna. Escala laboratorio y semi-piloto**

Una vez que se han realizado los estudios previos para la selección de las condiciones experimentales óptimas, se procede a la aplicación de la técnica electrocinética en columna a un suelo contaminado. El sistema experimental en el que se llevan a cabo los ensayos se muestra de forma esquemática en la Figura 15.

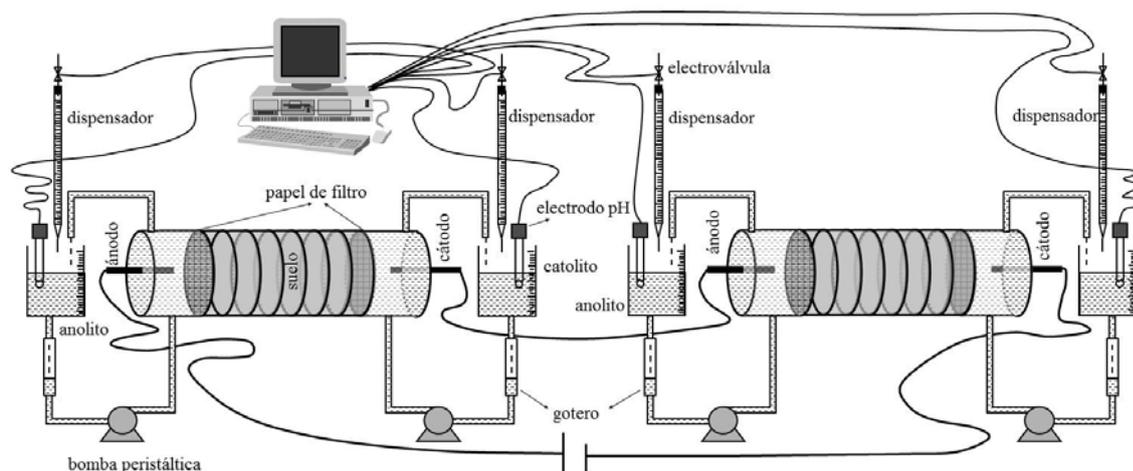


Figura 15. Esquema sistema experimental ensayo columnas.

El sistema consiste, básicamente, en dos columnas de metacrilato conectadas en serie. Con esta disposición se garantiza la reproducibilidad de los ensayos duplicados. Las columnas de metacrilato están divididas en diversas anillas que facilitan el proceso de llenado y vaciado de suelo. De forma general, el sistema experimental empleado para llevar a cabo este tipo de ensayos se clasifica en escala laboratorio y semi-piloto. El diámetro y longitud de las columnas depende de la escala de trabajo, siendo la longitud de cada anilla de  $L_L = 2$  cm y el diámetro  $D_L$  de 2.2 cm en la escala de laboratorio, y en la escala semi-piloto  $L_{SP} = 4$  cm y  $D_{SP} = 8$  cm. Así, la longitud total de cada una de las columnas de suelo será la longitud de la anilla por el número de anillas que la forman. La nomenclatura empleada para hacer referencia a las diferentes escalas es “escala X n”, donde X es laboratorio o semi-piloto según si el diámetro y la longitud de la anilla es  $D_L$  y  $L_L$  o  $D_{SP}$  y  $L_{SP}$  respectivamente, y n se refiere al número de anillas de la columna. En la Figura 16 se muestran las diferentes columnas empleadas en los estudios presentados en esta Tesis. El suelo se introduce en la zona central de la columna, saturado con un 32 % en peso en base seca de una disolución salina para el caso de los ensayos realizados con el suelo contaminado y con un 36 % para los que se llevan a cabo con el suelo contaminado en el laboratorio. La zona donde se introduce el suelo está separada de los compartimentos de los electrodos mediante discos de papel de filtro. Dichos compartimentos están colocados a cada lado de la columna de suelo y miden: 2.2 cm de diámetro interno y 3 cm de longitud en la escala de laboratorio y 4 cm de diámetro interno y 8 cm de longitud en la escala semi-piloto. Están rellenos de pequeñas bolas de vidrio de 1 mm y 15 mm de diámetro en escala laboratorio y semi-piloto respectivamente. Las disoluciones electrolíticas se recirculan hacia los depósitos de vidrio exteriores de forma continua mediante una bomba peristáltica de 4 canales (Watsol Marlon 502S).

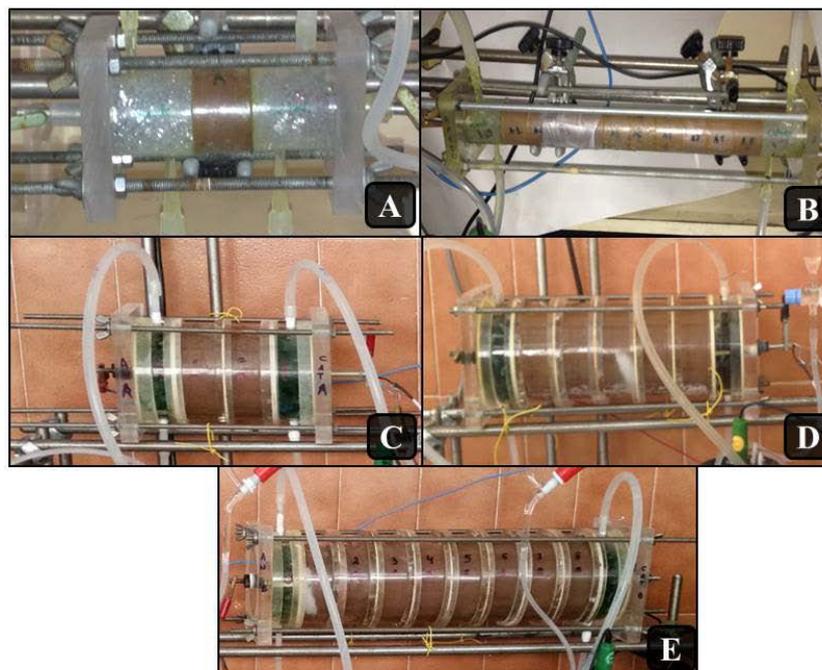


Figura 16. Columnas ensayos experimentales diferentes escalas. A) escala laboratorio\_1; B) escala laboratorio\_10; C) escala semi-piloto\_2; D) escala semi-piloto\_5; E) escala semi-piloto\_8

Los ensayos en columna se llevan a cabo con control de pH en uno o los dos compartimentos electrolíticos. Esto se realiza por medio del sistema de control de pH (Vacoqing) descrito en 2.5. Este sistema permite mantener constante el valor de pH en las disoluciones electrolíticas. Con objeto de evitar el paso de la corriente eléctrica a través de las sondas de pH, lo cual provocaría un daño irreversible al sistema electrónico de medida (amplificadores, tarjeta de adquisición de datos y ordenador), se emplea un sistema original basado en la interrupción del circuito eléctrico. Uno de los puntos de corte, que se muestra en la Figura 17, se realiza mediante la instalación de goteros en los tubos de entrada a los compartimentos de los electrodos. El otro se consigue con el goteo de la disolución en la entrada del líquido a los depósitos de vidrio exteriores.



Figura 17. Detalle gotero.

El material del electrodo empleado como ánodo en la escala de laboratorio es platino y el que se emplea como cátodo es de acero inoxidable. En el sistema experimental donde se llevan a cabo los ensayos en escala semi-piloto, el ánodo se encuentra recubierto por una capa de óxidos (Metakem GmbH) con objeto de evitar su oxidación y el cátodo es de acero inoxidable. Estos electrodos se conectan a una fuente de alimentación (Genesys TDK Lambda GEN 600-2.6), con objeto de proporcionar el valor de intensidad de corriente constante deseado, que es de  $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  para todos los casos.

Durante los ensayos se toman muestras diarias de los electrolitos con objeto de determinar la concentración de metales presentes. Asimismo, se mide el flujo electroosmótico mediante pesada de los depósitos exteriores donde se recirculan los electrolitos, la intensidad de corriente, el pH de las muestras y la caída de potencial en cada una de las columnas. Al finalizar los ensayos, se procede a dividir la columna suelo en diversas secciones. Normalmente se divide en dos secciones el contenido de suelo de cada anilla. Esto se realiza con objeto de determinar, en cada sección, el valor de pH, el contenido de humedad, la concentración total de metales y el fraccionamiento de los metales en el suelo mediante el método BCR.

En la Figura 18 se muestra una fotografía del sistema experimental completo Escala\_Semi-piloto\_5.

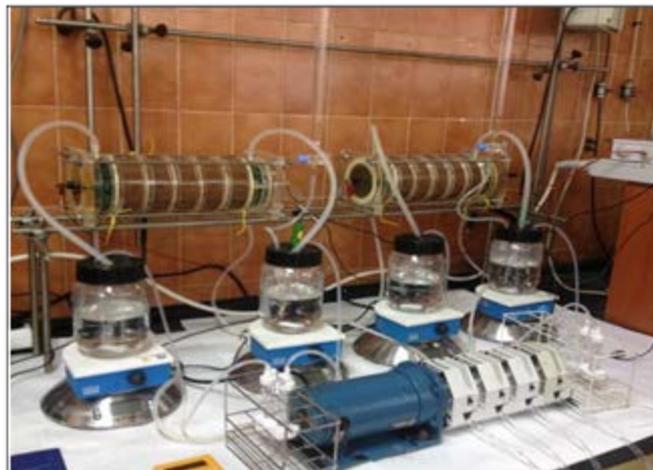


Figura 18. Sistema experimental Escala\_Semi-piloto\_5.

En la Tabla 3 se muestran los detalles de los ensayos que se llevaron a cabo en columna y los apartados en los que se presentan los resultados obtenidos. Todos los ensayos fueron realizados por duplicado. El suelo contaminado de Linares con alto contenido en Pb fue el empleado en todos los ensayos a excepción del denominado Acético 6. En este se emplea una mezcla de las diferentes secciones (1, 2 y 3) del contaminado artificialmente en el laboratorio almacenado durante 53 meses en el laboratorio sin tapar (SLC ST).

Ensayo	Disolución* <sup>1</sup>	pH Ánodo	pH Cátodo	Escala* <sup>2</sup>	e <sup>-</sup> (mmol)	Sección
Nítrico 1	1. NaNO <sub>3</sub> 10 <sup>-5</sup> M (pH=5) 2. NaNO <sub>3</sub> 10 <sup>-3</sup> M	-	pH 5 (HNO <sub>3</sub> 1 M)	Laboratorio_1	120	3.3, 5.2
Nítrico 2	1. NaNO <sub>3</sub> 10 <sup>-3</sup> M (pH=4) 2. NaNO <sub>3</sub> 10 <sup>-3</sup> M	-	pH 4 (HNO <sub>3</sub> 1 M)	Laboratorio_1	68	3.3.4
Nítrico 3	1. NaNO <sub>3</sub> 10 <sup>-3</sup> M (pH=4) 2. NaNO <sub>3</sub> 0.1 M	-	pH 4 (HNO <sub>3</sub> , 3 M)	Semi-piloto_5	1133	3.5.3
Nítrico 4	1. NaNO <sub>3</sub> 10 <sup>-3</sup> M (pH=5) 2. NaNO <sub>3</sub> 0.1 M	-	pH 5 (HNO <sub>3</sub> , 3 M)	Semi-piloto_5	990	3.5.3
Acético 1	1. NaAc 10 <sup>-3</sup> M (pH=5) 2. NaAc 10 <sup>-3</sup> M	-	pH 5 (HAc. 1 M)	Laboratorio_1	44	3.3, 5.2, 5.4
Acético 2	1. NaAc 10 <sup>-3</sup> M (pH=4) 2. NaAc 10 <sup>-3</sup> M	-	pH 4 (HAc, 1 M)	Laboratorio_1	49	3.3.4
Acético 3	1. NaAc 10 <sup>-3</sup> M (pH=5) 2. NaAc 0.1 M	-	pH 5 (HAc glacial)	Semi-piloto_5	1440	3.5.1, 3.6.2, 3.7, 5.4, 5.6
Acético 4	1. NaAc 10 <sup>-3</sup> M (pH=5) 2. NaAc 0.1 M	-	pH 5 (HAc glacial)	Semi-piloto_2	1430	3.5.4
Acético 5	1. NaAc 10 <sup>-3</sup> M (pH=5) 2. NaAc 0.1 M	-	pH 5 (HAc glacial)	Semi-piloto_8	1430	3.5.4
Acético 6	1. NaAc 10 <sup>-3</sup> M (pH=5) 2. NaAc 0.1 M	-	pH 5 (HAc glacial)	Semi-piloto_3	880	3.6.2
EDTA 1	1. Anolito: NaNO <sub>3</sub> 10 <sup>-3</sup> M Catolito: Na <sub>2</sub> EDTA 10 <sup>-3</sup> M 2. NaNO <sub>3</sub> 10 <sup>-3</sup> M	pH 4 (NaOH, 0.4 M)	pH 8 (Na <sub>2</sub> EDTA 0.2 M)	Laboratorio_1	112	3.4.4
EDTA 2	1 y 2. Na <sub>2</sub> EDTA 10 <sup>-3</sup> M	pH 4 (NaOH, 0.4 M).	pH 8 (Na <sub>2</sub> EDTA 0.2 M)	Laboratorio_1	277	3.4.4
EDTA 3	1 y 2. Na <sub>2</sub> EDTA 10 <sup>-3</sup> M	pH 9 (NaOH, 0.4 M).	pH 9 (Na <sub>2</sub> EDTA 0.2 M)	Laboratorio_10	59	3.4.5, 5.3
EDTA 4	1 y 2. Na <sub>2</sub> EDTA 0.1 M	pH 9 (NaOH, 0.4 M)	pH 9 (Na <sub>2</sub> EDTA 0.2 M)	Laboratorio_10	62	3.4.7
EDTA 5	1 y 2. Na <sub>2</sub> EDTA 10 <sup>-3</sup> M	pH 3.5 (NaOH, 0.4 M)	pH 9 (Na <sub>2</sub> EDTA 0.2 M)	Laboratorio_1	277	3.4.8
EDTA 6	1 y 2. Na <sub>2</sub> EDTA 10 <sup>-3</sup> M	pH 3.5 (NaOH, 0.4 M)	pH 9 (Na <sub>2</sub> EDTA 0.2 M)	Laboratorio_1	292	3.4.8

Tabla 3. Condiciones experimentales ensayos en columna.\*<sup>1</sup>1) Disolución electrolito, 2) Disolución mojado suelo.\*<sup>2</sup>Nomenclatura: “escala X n”, donde X es laboratorio o semi-piloto según si diámetro y longitud de la anilla es D<sub>L</sub> y L<sub>L</sub> o D<sub>SP</sub> y L<sub>SP</sub> respectivamente, n es el número de anillas que forman columna.

## **2.9. Modelo Matemático**

Con objeto de desarrollar una herramienta que permita, por un lado, conocer con mayor detalle los procesos que tienen lugar al aplicar una corriente eléctrica al suelo y, por otro, realizar predicciones de los resultados y optimizar las condiciones experimentales, se desarrolla un modelo matemático. Los principales resultados del mismo se presentan en 3.7 y el estudio íntegro se recoge en 5.6.

El modelo matemático planteado opera en dos etapas. En primer lugar, se simulan los procesos cinéticos a partir de las concentraciones iniciales en equilibrio integrando en el tiempo las ecuaciones de transporte y, posteriormente, se reestablece el equilibrio químico antes de pasar al siguiente paso de integración. Esto puede realizarse de este modo debido a que se asume la hipótesis de equilibrio químico local, es decir, se parte de la suposición de que los equilibrios químicos ocurren de forma más rápida que los fenómenos de transporte. Esto permite resolver una serie de ecuaciones referentes a reacciones rápidas usando un modelo de equilibrio químico. A continuación, se presentan las etapas en las que opera el modelo matemático.

### **2.9.1. Equilibrios químicos**

Como paso preliminar en la definición del sistema, teniendo en consideración los datos de caracterización del suelo [40], se realizan múltiples simulaciones con el software PHREEQC. Este software es distribuido por la agencia estadounidense de estadística geoquímica y tiene como aplicaciones principales la realización de cálculos de especiación en equilibrio químico, reacción en tanque, y transporte unidimensional. A partir de los resultados obtenidos, se seleccionaron las especies predominantes que deben tenerse en consideración para la implementación del modelo matemático. En base a los datos de la caracterización química del suelo, así como a los resultados de los estudios preliminares, se considera que el suelo presente en la columna de 1 L de volumen está compuesto por 1.2 moles de calcita ( $P_m = 100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\rho = 270 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), 0.1 moles de hidrocerusita ( $P_m = 776 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\rho = 6800 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) y 20 moles de material inerte ( $P_m = 60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\rho = 2648 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

La simulación, realizada mediante PHREEQC con objeto de obtener las concentraciones iniciales en equilibrio de las diferentes especies presentes, se lleva a cabo en dos etapas. En primer lugar, se equilibra la fase acuosa con una cantidad infinita de  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica. La disolución resultante de esta primera etapa se equilibra con las fases sólidas: calcita e hidrocerusita. Con objeto de asegurar que los resultados obtenidos



reprodujesen las condiciones experimentales, estas simulaciones se realizaron para diferentes valores de pH.

Previo estudio de los resultados obtenidos en las diversas simulaciones, se procede a la selección de las especies y equilibrios químicos que presentan una mayor importancia para las condiciones en las que se llevaron a cabo los ensayos. Se obtuvieron así,  $N = 17$  especies químicas y  $R = 10$  ecuaciones de equilibrio que se muestran en la Tabla 4. Una buena selección de las especies químicas relevantes es esencial para el desarrollo del modelo y debe estar basada en un compromiso entre la descripción precisa de la realidad y la simplicidad matemática.

Especie	Ci inicial*	Ci equilibrio*
$H^+$	$1 \cdot 10^{-4}$	$7.134 \cdot 10^{-7}$
$OH^-$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2.23 \cdot 10^{-2}$
$Na^+$	100	$100 + 4 \cdot 10^{-6}$
$Ca^{2+}$	0	0.1212
$CO_3^{2-}$	0	0.2055
$Ac^-$	100	999.31
$Pb^{2+}$	0	$1.135 \cdot 10^{-6}$
$H_2O$	1	0.99997
$HCO_3^-$	0	1.172
$CaHCO_3^+$	0	$9.642 \cdot 10^{-4}$
$PbHCO_3^+$	0	$3.593 \cdot 10^{-4}$
$H_2CO_3$	$1.135 \cdot 10^{-2}$	$1.13 \cdot 10^{-3}$
HAc	0	$2.48 \cdot 10^{-2}$
$PbAc^+$	0	$1.98 \cdot 10^{-2}$
$CaAc^+$	0	0.6684
$CaHCO_3$ (s)	1.3	1.2996
$PbHCO_3$ (s)	0.1	$0.1-3.7 \cdot 10^{-8}$

Tabla 4. Concentración inicial de la disolución en el poro y cantidad de suelo empleado en el modelo de equilibrio químico. \* Las unidades son mM para las especies acuosas y moles para sólidos. Para el agua, el valor de la concentración es el volumen de agua por volumen de poro disponible.

A partir de las concentraciones iniciales de las especies acuosas, se procede a realizar el cálculo de dichas concentraciones en equilibrio. Para ello, se emplea un modelo de equilibrio químico implementado en el software Matlab. En este modelo, se sigue el procedimiento matemático recogido en estudios anteriormente publicados por el grupo de investigación y detallado en el Anexo del trabajo “A coupled reactive-transport model for electrokinetic remediation.” presentado en el apartado 5.6.

Las ecuaciones estequiométricas para los  $R$  equilibrios químicos ( $r = 1, 2, \dots, R$ ) que tienen lugar durante el proceso y las  $N$  especies químicas presentes ( $i = 1, 2, \dots, N$ ), se pueden escribir, como:

$$v_r \rightleftharpoons \sum_{i=1}^N v_{i,r} n_i \quad \text{a)}$$

donde  $v$  es el coeficiente estequiométrico y  $n$  es el número de moles de las diferentes especies químicas. En este modelo la expresión anterior está referida a la reacción escrita en forma de disolución o disociación con un solo reactivo.

Definiendo la ecuación de conservación de masa como una función de la extensión de reacción  $\xi_r$ , ésta quedaría escrita como se muestra en la ecuación b. La extensión de reacción ( $\xi_r$ ) es un parámetro extensivo que puede tomar un valor negativo o positivo en función de si, teniendo en cuenta que los equilibrios químicos están escritos en forma de reacciones de disociación o disolución, la reacción tiene lugar hacia los productos o hacia los reactivos.

$$n_{i \text{ equilibrio}} = n_{i \text{ inicial}} + \sum_{r=1}^R \xi_r v_{i,r} \quad \text{b)}$$

La función  $\Psi_r$ , definida en la ecuación c, es una medida de la energía libre de Gibbs del sistema químico que representa la distancia al equilibrio para los  $R$  equilibrios químicos.

$$\psi_r(x) = \sum_{i=1}^N (v_{i,r} \ln a_i) - \ln K_{\text{eq},r} \quad \text{c)}$$

donde  $x = [\xi_r]$ , para  $r = 1:R$ ,  $K_{\text{eq},r}$  es la constante de equilibrio para una reacción  $r$ , y  $a_i$  es la actividad química para la especie  $i$ . En el cálculo de los coeficientes de actividad se emplean diferentes teorías, tales como las ecuaciones de Davies and Setschenow [158]. En este caso se comprueba inicialmente que para las especies acuosas la actividad química es similar a la concentración molar y, por tanto, se realiza esta aproximación en los cálculos. Se debe destacar que las reacciones heterogéneas de precipitación y disolución, solo serán tenidas en cuenta cuando los índices de saturación predigan la existencia de dichas fases sólidas

En resumen, esta sección del modelo resuelve el sistema de ecuaciones no lineales b y c, dispuestas de forma matricial, siguiendo el método numérico de Newton-Raphson mejorado con búsqueda del mínimo en una dirección "Line Search" [159].

En la Tabla 4 se muestran los valores de las concentraciones iniciales de cada especie así como la concentración inicial calculada con el modelo matemático. Se



comprueba que estos valores son similares a los obtenidos mediante el Software comercial PHQREEC.

### 2.9.2. Transporte

Considerando la columna de suelo dividida en N celdillas, la ecuación general de conservación de masa para la especie i en el volumen j se define como:

$$V_j \frac{dC_{i,j}}{dt} = (N_{i,j-1} + N_{i,j+1})A + R_i V_j$$

donde  $V_j$  es el volumen de líquido de cada celdilla,  $A$  la sección transversal de la columna,  $N_{i,j-1}$  y  $N_{i,j+1}$  son, respectivamente, el flujo molar del ion  $i^{\text{th}}$  entre las celdillas (j-1) y (j+1) hacia la celdilla j debido a los fenómenos de transporte y  $R_j$  es la velocidad de reacción para la especie i.

En el cálculo del flujo molar iónico, los fenómenos de transporte considerados predominantes son electromigración, difusión y electroósmosis.

El flujo molar debido a la electromigración de cualquier ion en disolución es proporcional a la intensidad de la corriente eléctrica (I) siendo la constante de proporcionalidad el número de transporte (t). Éste se define como la contribución de un ion específico i a la conductividad total en un punto concreto. Se debe tener en cuenta que la conductividad total,  $K_{j-1}$ , entre dos celdillas viene dada por la suma de la contribución a la conductividad de los cationes en su movimiento hacia la celdilla  $j^{\text{th}}$  desde la  $(j-1)^{\text{th}}$  y los aniones saliendo de la  $j^{\text{th}}$  a la  $(j-1)^{\text{th}}$ .

$$t_{i,j-1} = \frac{\lambda_i [C_{i,j-1} S(z_i) S(C_{i,j-1}) + C_{i,j} S(-z_i) S(C_{i,j})]}{K_{j-1}}$$

$$K_{j-1} = \sum_{i=1}^{N_{\text{iones}}} \lambda_i [C_{i,j-1} S(z_i) S(C_{i,j-1}) + C_{i,j} S(-z_i) S(C_{i,j})]$$

donde  $N_{\text{iones}}$  es el número de iones implicados,  $\lambda_i$  es la conductividad molar del ion  $i^{\text{th}}$ ,  $z_i$  es la carga del ion  $i^{\text{th}}$  y  $S(x)$  es una función que tiene en cuenta el sentido del movimiento de aniones que van desde la celdilla  $j^{\text{th}}$  a la  $(j-1)^{\text{th}}$ , y los cationes que se trasladan de la  $(j-1)^{\text{th}}$  a la  $j^{\text{th}}$ :

$$S(x) = \begin{cases} 0 & x \leq 0 \\ 1 & x > 0 \end{cases}$$

De forma análoga, el número de transporte a través del límite derecho del elemento de volumen  $j^{\text{th}}$  viene dado por:

$$t_{i,j+1} = - \frac{\lambda_i [C_{i,j} S(z_i) S(C_{i,j}) + C_{i,j+1} S(-z_i) S(C_{i,j+1})]}{\sum_{i=1}^{N_{iones}} \lambda_i [C_{i,j} S(z_i) S(C_{i,j}) + C_{i,j+1} S(-z_i) S(C_{i,j+1})]}$$

De esta forma, la ecuación de balance de materia para el transporte por electromigración del ion  $i^{th}$ , entre las celdillas  $(j-1)^{th}$  y  $j^{th}$ , se calcula como:

$$V_j \left( \frac{dC_{i,j}}{dt} \right) = (N_{i,j-1} + N_{i,j+1})_{EM} A = \frac{I}{z_i F} (t_{i,j-1} + t_{i,j+1})$$

donde F es la constante de Faraday (96500 C/mol  $e^-$ ) y  $z_i$  es la carga del ion  $i^{th}$ .

Con objeto de tener cuenta el transporte por difusión en presencia de especies iónicas, se aplica la ecuación de Nerst-Planck, y la condición de electroneutralidad.

$$N_{ij} = -D_i \left( \frac{\Delta C_i}{\Delta z} \right)_j - u_i^* C_i (\nabla \phi_d)$$

$$\sum z_i N_i = 0$$

donde  $D_i$  es la difusión del ion  $i^{th}$ ,  $z$  es la coordenada de espacio,  $u_i^*$  es la movilidad iónica, y  $\phi_d$  es el potencial eléctrico debido a la difusión iónica.

Así, el balance de materia para el transporte difusivo quedaría definido como:

$$V_j \left( \frac{dC_{ij}}{dt} \right) = (N_{i,j-1} + N_{i,j+1})_D \cdot A$$

Por último, se define el balance de materia para el transporte debido a la electroósmosis directa como:

$$V_j \frac{dC_{ij}}{dt} = (N_{i,j-1} + N_{i,j+1})_{EO} = A \cdot k_{osm}^* \frac{\Delta \Phi}{L} (C_{i,j-1} - C_{i,j})$$

donde  $k_{osm}^*$  es la permeabilidad electroosmótica efectiva y  $\Phi$  es el potencial eléctrico.

Las condiciones límite de este modelo se definen en base a las reacciones de reducción y oxidación del agua que tienen lugar en los compartimentos electródicos. Además de la electrólisis del agua, se implementa en el modelo la adición de una disolución ácida en el cátodo y una disolución básica en el ánodo para neutralizar la generación de  $OH^-$  y  $H^+$  respectivamente.

De esta forma, en el balance de materia de los compartimentos electródicos se deben considerar las siguientes contribuciones:

Cátodo  $\rightarrow j = N + 1$

$$V_{N+1} \frac{dC_{i,j}}{dt} = \frac{I}{F} (1 - nr) \quad \text{para } i = \text{OH}^-$$

$$V_{N+1} \frac{dC_{i,j}}{dt} = nr \frac{I}{z_i F} \quad \text{para } i = \text{anión del ácido empleado en EKR mejorada}$$

Ánodo  $\rightarrow j = 0$

$$V_0 \frac{dC_{i,j}}{dt} = \frac{I}{F} (1 - nr') \quad \text{para } i = \text{H}^+$$

$$V_{01} \frac{dC_{i,j}}{dt} = nr' \frac{I}{z_i F} \quad \text{para } i = \text{catión de la base empleada en EKR mejorada}$$

donde  $I/F$  representa la generación de iones ( $\text{H}^+$  en el ánodo,  $\text{OH}^-$  en el cátodo),  $nr$  es la fracción de iones hidroxilo neutralizados en el cátodo y  $nr'$  la de protones neutralizados en el ánodo.

Una vez que se han calculado las contribuciones a la variación de concentración de cada ion  $i^{\text{th}}$  en cada una de las celdillas  $j^{\text{th}}$  debidas a los diferentes mecanismos de transporte, la nueva concentración de cada ion  $i$  para el tiempo  $t = t + \Delta t$ , vienen dadas por:

$$C_{ij}(t + \Delta t) = C_{ij}(t) + \left. \frac{dC_{ij}}{dt} \right|_t \Delta t$$

A partir de los nuevos valores de concentraciones, que no se encuentran en equilibrio, se aplica el método de resolución de equilibrios químicos descrito en el apartado anterior. Se sigue este procedimiento iterativo hasta alcanzar el tiempo final.

## 3. Resumen Global de los Resultados. Discusión

### 3.1. Caracterización del suelo y su contaminación

En la Tabla 5 se presentan las principales propiedades del suelo procedente de Linares empleado en la mayoría de ensayos que conforman la Tesis.

Distribución de tamaño de partícula (%)	Arena	22 ± 2
	Limo	43.96 ± 0.05
	Arcilla	34 ± 2
Densidad del suelo seco (g cm <sup>-3</sup> )		2.23
Porosidad (%)		51.0 ± 1.9
Conductividad Hidráulica (m·s <sup>-1</sup> )		10 <sup>-11</sup> a 10 <sup>-12</sup>
Materia orgánica (base seca) (%)		1.86 ± 0.18
pH (Agua destilada) (1/1 w/w)		9.28 ± 0.01
CEC (cmol·kg <sup>-1</sup> )		16.4 ± 1.0
Humedad (%)		< 2
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mg·kg <sup>-1</sup> )		85 000 ± 1 900

Tabla 5. Propiedades del suelo contaminado.

El suelo objeto de estudio contiene una reducida fracción de materia orgánica (< 2%), presenta un pH básico, una importante cantidad de carbonatos y se caracteriza por tener una capacidad de intercambio catiónica (CEC, Cation Exchange Capacity) media-baja, similar a la de la caolinita. De los resultados correspondientes al porcentaje de distribución de tamaños de partícula se concluye, según la “International Soil Science Classification”, que se trata de un suelo franco-arcilloso [160]. Así, el valor de conductividad hidráulica obtenido es muy bajo, como es característico de los suelos arcillosos [161].

En cuanto al contenido total de metales del suelo, presentado en la Tabla 6, destaca que la concentración más elevada es la correspondiente al Pb, un metal que presenta un alto riesgo medioambiental. Según lo establecido por la Junta de Andalucía [20], el máximo valor permitido de Pb en el suelo para su uso industrial es de 2750 mg·kg<sub>suelo\_seco</sub>, para el caso de uso urbano y otros usos el límite es 10 veces menor. Como puede observarse, la concentración de Pb presente en el suelo procedente de Linares se encuentra por encima

dichos valores de referencia, poniéndose de manifiesto la necesidad de llevar a cabo una limpieza del suelo.

Metal	Concentración total (base seca) (mg·kg <sup>-1</sup> )
Pb	45 200 ± 700
Mn	2 300 ± 200
Cu	530 ± 16
Ca	34 000 ± 2 000
Mg	6 000 ± 400
Fe	37 000 ± 2 000

Tabla 6. Contenido de metales en el suelo contaminado.

En la Tabla 7 se muestran los resultados de la difracción de Rayos X y el análisis cuantitativo realizado por el método de Rietveld. De estos resultados destaca que un 49 % del material es cristalino. Con respecto a la forma en la que se encuentra el metal más abundante en el suelo, el Pb, cabe destacar que sobre un 30 % está como cerusita, representando éste un 19 % del total de la concentración de carbonatos presente en el suelo.

Fase	Fórmula Química	% (w/w)
Cerusita	PbCO <sub>3</sub>	1.7 ± 0.6
Microclina	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	8.1 ± 0.8
Cuarzo	SiO <sub>2</sub>	24.1 ± 0.6
Calcita	CaCO <sub>3</sub>	2 ± 1
Moscovita	KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(F,OH) <sub>2</sub>	3.6 ± 0.4
Ortoclasa	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	7 ± 2
Clínocloro	Mg <sub>3.75</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>1.25</sub> Al(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	0.6*
Berlinita	AlPO <sub>4</sub>	1.4 ± 0.2
Amorfo	-	51 ± 2

Tabla 7. Resultados difracción de Rayos X aplicada al suelo contaminado. Análisis cuantitativo realizado por el método de Rietveld. (\* en el límite de detección de la técnica).

En la Figura 19 se presentan los resultados de la extracción secuencial por el procedimiento BCR de los metales más importantes presentes en suelo inicial. Las barras de error representan la desviación estándar de los ensayos de extracción realizados por triplicado.

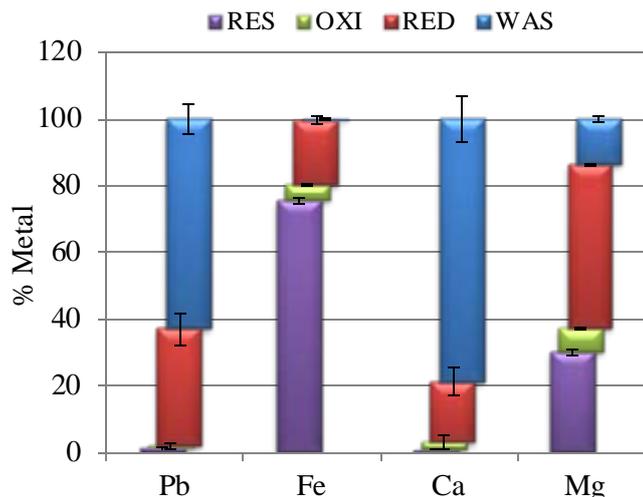


Figura 19. Resultados método de extracción secuencial BCR aplicado al suelo contaminado.

El contenido de metal que se encuentra en la fracción soluble en ácido débil (WAS) está asociado con el que presenta una mayor movilidad y puede ser fácilmente movilizado por fenómenos naturales tales como la lluvia. Como puede observarse en la Figura 19, el contenido relativo de Pb en dicha fracción es alto, representando un  $(62.8 \pm 4.3)$  % del Pb total. Esto indica un alto riesgo medioambiental asociado con la presencia de dicho metal pesado. El contenido relativo de Fe y Mg en la fracción soluble en ácido débil es muy bajo, siendo el de Ca un  $(78.7 \pm 6.9)$  % del total, el metal cuyo contenido relativo en la fracción WAS es más alto.

La fracción denominada reducible (RED) se asocia con las especies químicas del metal retenidas sobre óxidos de hierro y manganeso [131,132]. En esta fase destaca un importante porcentaje de Mg,  $(49.1 \pm 0.3)$  %, seguido del Pb con un  $(35.1 \pm 4.7)$  %.

Los metales asociados a la fase oxidable (OXI) están relacionados con el metal ligado a la materia orgánica y los sulfuros [131,132]. En esta fracción las proporciones de los elementos metálicos analizados son bajas, siendo la más importante la de Mg con un  $(7.1 \pm 0.4)$  %.

Por último, la fase residual está relacionada con el metal que se encuentra formando parte de la estructura cristalina de los minerales que conforman el suelo. Esta fase se caracteriza por ser difícilmente solubilizada bajo las condiciones normales encontradas en la naturaleza y, por tanto, el riesgo asociada a la misma es bajo. Destaca el alto contenido de Fe  $(75.7 \pm 1.0)$  % en esta fase.

Como se indica en la introducción, con objeto de estudiar el envejecimiento de la contaminación en suelos reales, se emplea un suelo que proviene de un lugar próximo al

anteriormente descrito en Linares. Este suelo, a diferencia del suelo contaminado con alto contenido de Pb, presenta un bajo contenido en este metal pesado, y se denomina a lo largo del manuscrito como “Suelo Limpio, SL”. En la Tabla 8 se recogen las principales características de dicho suelo.

Distribución de tamaño de partícula (%)	Arena	69.30 ± 0.04
	Limo	19.30 ± 0.30
	Arcilla	11.4 ± 0.3
Densidad del suelo seco (g cm <sup>-3</sup> )		2.26
Porosidad (%)		55.8 ± 1.8
Conductividad Hidráulica (m·s <sup>-1</sup> )		1.22·10 <sup>-9</sup>
Materia orgánica (base seca) (%)		1.44 ± 0.11
pH (Agua destilada) (1/1 w/w)		7.8 ± 0.1
CEC (cmol·kg <sup>-1</sup> )		12.5 ± 1.2
Humedad (%)		< 7
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mg·kg <sup>-1</sup> )		37 250 ± 800

Tabla 8. Propiedades del “Suelo Limpio, SL”.

De los resultados mostrados anteriormente, destaca que el suelo objeto de estudio contiene una reducida fracción de materia orgánica, presenta un pH ligeramente básico, una importante cantidad de carbonatos y se caracteriza por tener una capacidad de intercambio catiónica (CEC) media-baja, similar a la de la caolinita. De los resultados correspondientes al porcentaje de distribución de tamaños de partícula se concluye, según la “International Soil Science Classification”, que se trata de un suelo franco-arenoso [160]. Así, el valor de conductividad hidráulica obtenido es bajo, como puede observarse [161].

En cuanto al contenido total de metales del suelo, presentado en la Tabla 9, se observa que, en este caso, la concentración de Pb, aunque no deja de ser elevada, es menor que en el suelo principal objeto de la Tesis (Tabla 6).

Metal	Concentración total (base seca) (mg·kg <sup>-1</sup> )
Pb	2 450 ± 100
Mn	750 ± 100
Cu	210 ± 30
Ca	1 900 ± 300
Mg	1650 ± 50
Fe	14 000 ± 1 000

Tabla 9. Contenido de metales en el “Suelo Limpio, SL”.

En la Tabla 10 se muestran los resultados de aplicar difracción de Rayos X y el análisis cuantitativo realizado por el método de Rietveld. De estos resultados destaca que un 90 % del material es cristalino. Así, cabe destacar un importante porcentaje de cuarzo presente en el suelo, aproximadamente un 68 %. También está presente en el suelo un elevado porcentaje de feldespatos, tales como la ortoclasa, lo cual era de esperar puesto que estos constituyen el 60 % de la corteza terrestre. Aunque para la cuantificación de los mismos se ha usado un determinado grupo, la anchura de las reflexiones indica que probablemente las muestras presentan una mezcla de varios minerales del grupo.

Fase	Fórmula Química	% (w/w)
Anortoclasa	$6\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{K},\text{Na})_2\text{O}$	$3.8 \pm 0.6$
Cuarzo	$\text{SiO}_2$	$67.3 \pm 0.8$
Biotita	$\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	$3 \pm 0.8$
Ortoclasa	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	$12.8 \pm 0.8$
Gobbinsita	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_2\text{K}_2\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$	$0.8^* \pm 0.1$
Rutilo	$\text{TiO}_2$	$1.3 \pm 0.2$
Sodalita	$\text{Na}_4(\text{Si}_3\text{Al}_3)\text{O}_{12}\text{Cl}$	$0.2^* \pm 0.1$
Dinitrato de Pb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$0.4^* \pm 0.2$
Amorfo		$10.4 \pm 0.8$

Tabla 10. Resultados difracción de Rayos X aplicada al “Suelo Limpio, SL”. Análisis cuantitativo realizado por el método de Rietveld. (\* en el límite de detección de la técnica).

En la Figura 20 se presentan los resultados de la extracción secuencial por el procedimiento BCR de los metales más importantes presentes en suelo. Las barras de error representan la desviación estándar de los ensayos de extracción realizados por triplicado.

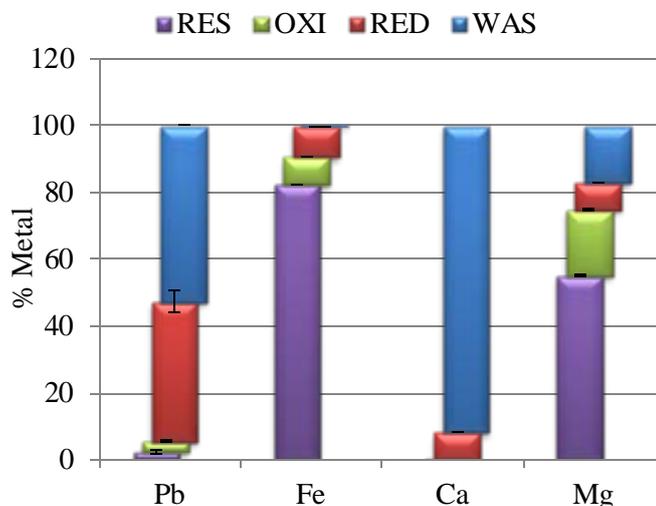


Figura 20. Resultados método de extracción secuencial BCR aplicado al Suelo Limpio, SL.

El contenido de metal que se encuentra en la fracción soluble en ácido débil (WAS), asociado con el metal que presenta una mayor movilidad, presenta un valor de  $(52.7 \pm 3.0) \%$  para el caso del Pb. Así, representa un  $(91.8 \pm 0.0) \%$  del Ca total contenido en el suelo. El contenido relativo de Mg en dicha fracción es de un  $(17.1 \pm 0.0) \%$  siendo para el Fe casi despreciable.

En la fracción denominada reducible (RED), asociada con las especies químicas del metal retenidas sobre óxidos de hierro y manganeso [131,132], destaca un importante porcentaje de Fe,  $(82.3 \pm 0.0) \%$ , seguido del Mg con un  $(55.2 \pm 0.1) \%$ .

Los metales asociados a la fase oxidable (OXI) están relacionados con el metal ligado a la materia orgánica y los sulfuros [131,132]. En esta fracción las proporciones de los elementos metálicos analizados son bajas, siendo la de Mg la más importante con un  $(19.8 \pm 0.1) \%$ .

Por último, la fase residual está relacionada con el metal que se encuentra formando parte de la estructura cristalina de los minerales que conforman el suelo. Esta fase se caracteriza por ser difícilmente solubilizada bajo las condiciones normales encontradas en la naturaleza y, por tanto, el riesgo asociado a la misma es bajo. Destaca el alto contenido en esta fase de Fe,  $(82.3 \pm 0.0) \%$ , seguido del Mg con un  $(55.2 \pm 0.1) \%$ .

Además de los suelos descritos anteriormente, se emplea un suelo real contaminado con Hg, que proviene del distrito minero de Almadén, en los estudios presentados en 5.5, cuyos principales resultados se presentan en 3.5.5. Las principales propiedades del suelo se presentan de forma detallada en 5.5, así como en estudios realizados previamente por el grupo de investigación [44,58].

### **3.2. Capacidad tamponadora del suelo y movilización de metales pesados. Estudios de cinética y equilibrios**

A continuación se muestran los resultados más relevantes del estudio de la influencia de la capacidad tamponadora del suelo en la movilización de metales pesados, presentado de forma íntegra en el apartado 5.1. Como se destaca en el capítulo de introducción, la evaluación de la capacidad tamponadora del suelo es de gran importancia en los estudios de viabilidad de la aplicación de la técnica y estimación del riesgo de la contaminación. Con este objetivo, se llevaron a cabo ensayos en tanque agitado, cuyo procedimiento experimental se encuentra descrito en 2.5.

### 3.2.1. Ensayos en tanque agitado y aplicación de modelos de equilibrio para la interpretación de resultados

En la Figura 21 se presentan las curvas de pH y porcentaje de Pb disuelto frente a la cantidad de moles de ácido añadido por kilogramo de suelo seco. Estas curvas se corresponden con ensayos realizados con ácido nítrico y ácido acético cuando las disoluciones ácidas de concentración 10 M se adicionan a tres velocidades diferentes. Las velocidades de adición de ácido son:  $35 \text{ mmol H}^+ \text{ kg}_{\text{suelo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ,  $87.5 \text{ mmol H}^+ \text{ kg}_{\text{suelo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  y  $350 \text{ mmol H}^+ \text{ kg}_{\text{suelo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Estas velocidades se expresan en los gráficos en términos de ratio de velocidad de adición de ácido respecto a la menor, es decir  $35 \text{ mmol H}^+ \text{ kg}_{\text{suelo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Estos ratios se identifican con las siglas AFR (Acid Flow Ratio) y sus valores son iguales a 1, 2.5 y 10, para las velocidades de adición de ácido de menor a mayor. La reproducibilidad de los ensayos se comprueba realizando por triplicado el ensayo realizado con la mayor velocidad de adición de ácido (AFR=10). Las barras de error presentadas en el gráfico representan dos veces el valor de la desviación estándar para estos ensayos realizados por triplicado. Por otro lado, se representan los valores máximos y mínimos de pH obtenidos en los ensayos realizados por triplicado. Se comprueba en todos los casos que los balances de materia para el Pb resultan satisfactorios.

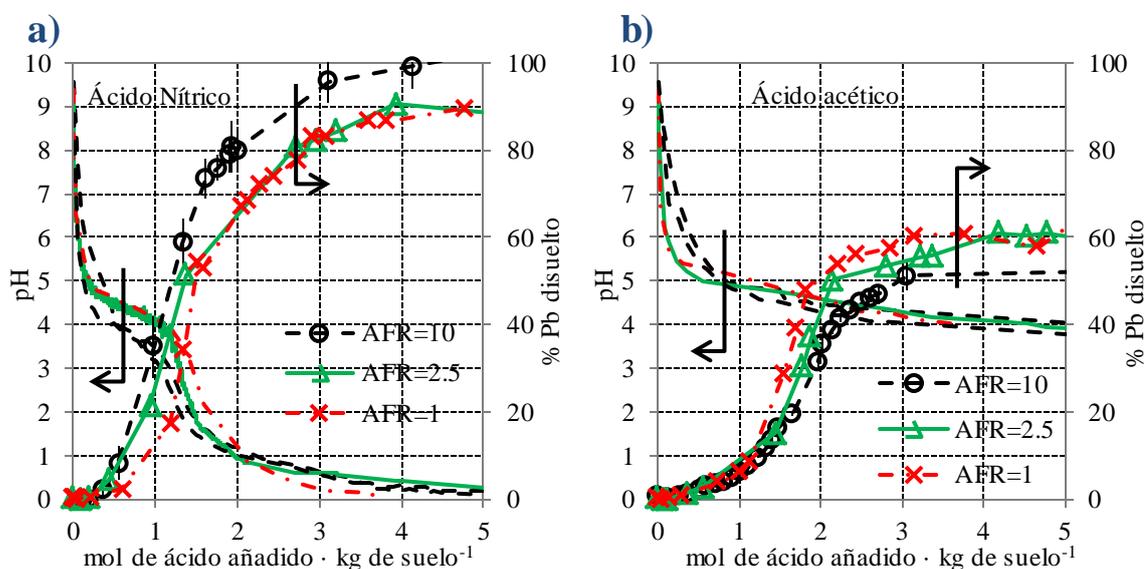


Figura 21. Resultados experimentales para las tres velocidades de adición de ácido expresadas en términos de AFR. Valor de pH y porcentaje de Pb en la fase acuosa frente a moles de ácido añadidos. a) ácido nítrico, b) ácido acético.

En la Figura 21 se observan algunas diferencias en el porcentaje de Pb disuelto cuando se añade la misma cantidad de ácido a diferentes velocidades de adición. Este fenómeno es más evidente cuando se emplea ácido nítrico como agente de extracción. En este caso, se observa que para una misma cantidad de ácido añadido, a mayor velocidad de adición de ácido, mayor porcentaje de Pb disuelto y menor valor de pH. Una mayor concentración de protones para una misma cantidad de ácido añadida indica que existe una menor cantidad de especies sólidas alcalinas disueltas. En los ensayos realizados con ácido acético, se observa que la diferencia entre los resultados para las tres velocidades de adición de ácido es mucho menor, siendo los valores de pH similares.

En la Figura 22 se presenta el porcentaje de Pb disuelto frente al valor de pH para las diferentes velocidades de adición de ácido nítrico y acético. Las barras horizontales y verticales para AFR=10 representan dos veces el valor de la desviación estándar de los ensayos por triplicado.

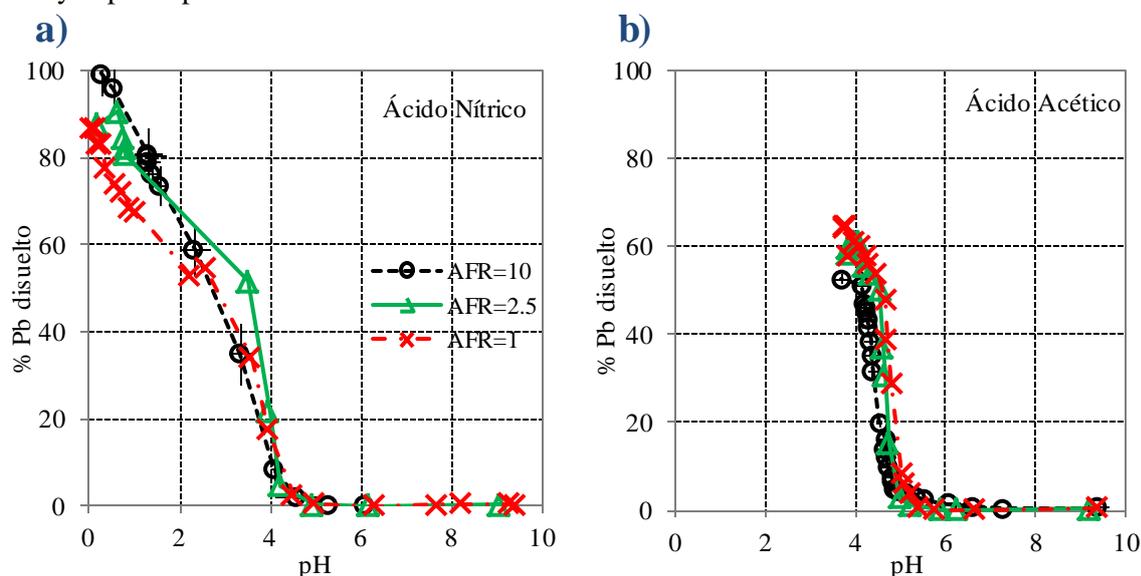


Figura 22. Resultados experimentales para las tres velocidades de adición de ácido expresadas en términos de AFR. Porcentaje de Pb disuelto en la fase acuosa frente al valor de pH. a) ácido nítrico, b) ácido acético.

En estas gráficas se puede observar que las curvas de porcentaje de Pb frente a los valores de pH son independientes de la velocidad de adición de ácido, tanto para el ácido acético como para el nítrico. Esto indica que las especies de plomo se disuelven de forma independiente a la velocidad de adición del ácido, en aparente contradicción con lo observado en la figura anterior, donde se observa que existe una mayor disolución de plomo cuando la velocidad de adición del ácido es mayor. No obstante, esto puede explicarse teniendo en consideración la presencia de otras especies que se disuelven bajo limitaciones cinéticas. Es decir, aunque las especies sólidas de plomo se encuentren en equilibrio local

con la concentración de ácido de la fase acuosa, cuando el ácido se añade a una mayor velocidad, las especies de disolución lenta se disuelven proporcionalmente menos, alcanzándose valores de pH más bajos para la misma cantidad de ácido añadido, y, por tanto, disolviendo una mayor proporción de las especies de plomo.

Comparando los resultados obtenidos para el ácido nítrico y acético, destaca que para una misma cantidad de ácido añadida, el porcentaje de plomo en la fase acuosa es siempre mayor para el caso del ácido nítrico (Figura 21.a). Este fenómeno está en consonancia con el comportamiento esperado para ácidos fuertes y débiles, ya que cuando el valor de pH de la disolución inicial alcalina se aproxima al valor de  $pK_{\text{ácido}}$  del ácido débil ( $pK_{\text{ácido}}=4.75$  para ácido acético) una importante fracción del ácido permanece en su forma no disociada. En cualquier caso, para una especie alcalina sólida cuya disolución tiene lugar bajo equilibrio químico local, la cantidad de sólido disuelto puede correlacionarse con el valor de pH a partir de los productos de solubilidad y los balances de materia. Sin embargo, como puede observarse en la Figura 22, el ácido acético disuelve un mayor porcentaje de Pb a valores de pH entre 4 y 5 que el ácido nítrico. Esta diferencia de porcentaje de Pb disuelto para el mismo valor de pH es debida, probablemente, a la formación de complejos entre el metal y el acético [153].

Con objeto de estudiar en mayor profundidad los resultados experimentales obtenidos, desde el punto de vista de los equilibrios químicos y procesos cinéticos, se llevaron a cabo diferentes simulaciones empleando modelos de equilibrio local con el software Visual Minteq [153]. Las simulaciones consisten en la valoración con ácido nítrico o acético de una disolución acuosa en la que se encuentran presentes las especies del suelo. Así, la concentración total de cada especie se corresponde con su cantidad total en el suelo referida al volumen total de la fase acuosa del reactor. El valor inicial de pH en las simulaciones se ajusta al valor experimental asumiendo equilibrio con el  $\text{CO}_2$  atmosférico ( $p_{\text{CO}_2}=4.0 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ ) y adicionando  $\text{Na}^+$ . La adición de este catión conlleva la adición de  $\text{OH}^-$  para que se cumpla la condición de electroneutralidad del sistema y, consecuentemente, la variación de pH.

En la Figura 23 se muestran los resultados de diferentes simulaciones llevadas a cabo junto con los resultados experimentales obtenidos para  $\text{AFR}=10$ .

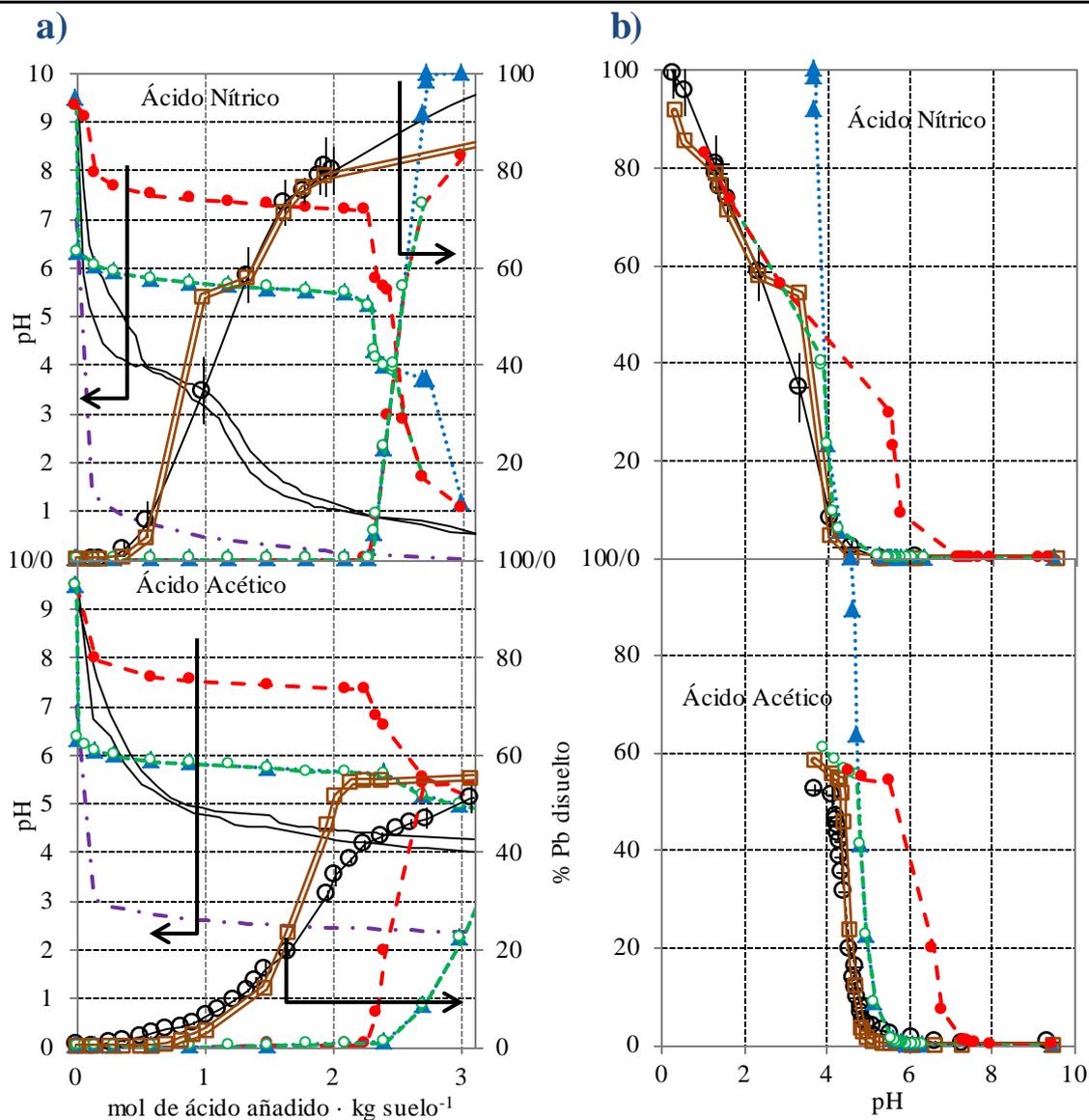


Figura 23. Resultados experimentales (AFR=10) y teóricos obtenidos para diferentes presiones parciales de  $\text{CO}_2$ , incluyendo o no modelos de complejación superficial y para valores experimentales y teóricos de pH. a) pH y porcentaje de Pb en la disolución acuosa frente al ácido añadido. b) Porcentaje de Pb en la fase acuosa frente a pH. (—○—) Resultados experimentales de porcentaje de Pb; (—) pH experimental; (- - -) valores de pH teóricos para un suelo inerte; (···▲···) simulación sin SCM,  $p\text{CO}_2 = 1 \text{ atm}$ ; (—■—) simulación con SCM,  $p\text{CO}_2 = 1 \text{ atm}$ , pH = valor experimental; (—○—) simulación con SCM,  $p\text{CO}_2 = 1 \text{ atm}$ ; (- - ● - -) simulación con SCM,  $p\text{CO}_2 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ .

En el gráfico se presentan, entre otros, los resultados de una simulación llevada a cabo con un sencillo modelo que tiene en cuenta tan solo el proceso de precipitación. Las curvas obtenidas con este modelo se representan como (···▲···). En esta primera aproximación se tiene en cuenta la presencia de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y la posible presencia de cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ), hidrocerusita ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) y magnetita ( $\text{MgCO}_3$ ). Cada punto de la curva se corresponde con las condiciones de equilibrio tras la adición de ácido. En la simulación se supone que la disolución se encuentra en equilibrio con el  $\text{CO}_2$  a una presión de 1 atmósfera. Esta

suposición se realiza con objeto de tener en cuenta que, a medida que se añade disolución ácida, tiene lugar un aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> disuelto dando lugar, incluso, a la efervescencia en algunos puntos. Experimentalmente, la fase gaseosa en el espacio de cabeza del reactor presenta una concentración de CO<sub>2</sub> de, aproximadamente,  $4 \cdot 10^{-4}$  atm, valor típico en la atmósfera. Además, se debe tener en cuenta que el reactor se encuentra diseñado de forma que permite la salida de los gases cuando la presión aumenta, pero evita la entrada de los mismos desde el exterior. Con este sencillo modelo, donde tan solo se considera el equilibrio de precipitación, los valores teóricos de pH a los cuáles se inicia la disolución de Pb reproducen aproximadamente el comportamiento experimental. Así, el modelo reproduce que la disolución de Pb no tiene lugar en el caso del ácido nítrico para valores de pH por encima de 4, mientras que el ácido acético es capaz de disolver Pb a valores de pH entre 4 y 5. En base al modelo, se sugiere que el principal motivo de las diferencias en el comportamiento de los ácidos es la formación de complejos entre Pb<sup>2+</sup> y Ac<sup>-</sup>. Así, por ejemplo, cuando la cantidad de moles de ácido añadido por kg de suelo es 3, la ratio [Pb<sup>2+</sup>]:[PbAc<sup>+</sup>]:[PbAc<sub>2</sub>] es, aproximadamente, 1:5:380. Como punto débil del modelo descrito, se debe destacar que no reproduce el valor de pH para el cual tiene lugar la disolución completa de Pb con ácido nítrico y acético. Así, de acuerdo con los resultados teóricos, la disolución completa de Pb tendría lugar para valores de pH de 3.5 cuando se adiciona ácido nítrico y 4.5 cuando se emplea ácido acético. Esto, como puede observarse en la gráfica no ocurre experimentalmente. Estas diferencias sugieren que, además de la precipitación, el modelo teórico debe tener en cuenta otros posibles procesos de retención.

Con objeto de tener en consideración estos procesos de retención, Visual Minteq ofrece diferentes posibilidades para simular la adsorción de iones sobre la superficie de las partículas: modelos de isothermas de adsorción, modelos de intercambio iónico y modelos de complejación superficial (Surface Complexation Model, SCM) tales como modelos de adsorción de doble capa (Double Layer Adsorption Model, DLM), entre otros. En el caso concreto en estudio, teniendo en cuenta la presencia de Fe y Mn en el suelo, se decide emplear el modelo SCM. Éste es frecuentemente empleado en la descripción de la adsorción de iones presentes en el suelo en la superficie de óxidos de manganeso e hierro [162]. Este software incluye diferentes bases de datos con los valores de las constantes de equilibrio de las reacciones de complejación superficiales usadas en este tipo de modelos de adsorción.

En la Figura 23 se presentan también los resultados obtenidos a partir de diferentes simulaciones que tienen en cuenta el modelo SCM. Así, se realiza una simulación que emplea los valores experimentales de pH y una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 1 atm. En el

proceso de obtención de los resultados, representados como ( $\text{---}\square\text{---}$ ), no se fuerza al sistema a cumplir los balances de carga. Se presentan también los resultados de simulaciones llevadas a cabo teniendo en cuenta el proceso de adsorción mediante el modelo SCM, valores de pH calculados teóricamente y presión parcial de  $\text{CO}_2$  de 1 y  $4 \cdot 10^{-4}$  atm, representados como: ( $\text{---}\circ\text{---}$ ) y ( $\text{---}\bullet\text{---}$ ), respectivamente. El objetivo de llevar a cabo simulaciones con diferentes concentraciones de  $\text{CO}_2$  es estudiar la influencia de la misma en los resultados. En estas simulaciones los balances de materia y carga deben cumplirse tras cada adición de ácido y, por tanto, los valores de pH se calculan en base a esos balances y a las ecuaciones de equilibrio.

En este estudio se ha llevado a cabo la simulación del método experimental para la determinación de la capacidad de intercambio catiónica (CEC, Cation Exchange Capacity) del suelo. En esta simulación se emplea un valor de concentración de sólidos de adsorción de  $16 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  (4.8 % del suelo), el cual se corresponde con el valor experimental del CEC para el suelo en estudio. Con este valor, que además coincide con el empleado por defecto según Tonkin [162], se alcanzan resultados adecuados también para las curvas de solubilidad, como puede observarse en la Figura 23 b.

En las curvas de pH frente a porcentaje de Pb disuelto, mostradas en la Figura 23 b, se observa que no existen diferencias importantes entre los resultados obtenidos cuando se emplean los valores de pH experimentales o teóricos. Así, en comparación con los resultados obtenidos mediante la simulación que no tiene en consideración la adsorción sobre los óxidos de manganeso, destaca que el valor de pH al que tiene lugar el comienzo de la disolución de Pb es similar para ambos casos. Como diferencia, cabe destacar que los resultados obtenidos cuando se tiene en cuenta el modelo SCM indican que se requiere un importante cambio en el valor de pH para que tenga lugar la disolución completa de las especies de Pb, lo cual está en consonancia con lo obtenido experimentalmente.

Con respecto a las simulaciones que se llevan a cabo con diferentes valores de presión parcial de  $\text{CO}_2$ , cabe destacar que éstos influyen, principalmente, en el valor de pH al cual comienza la disolución de las especies de Pb. Así, los resultados de las simulaciones realizadas con un valor de presión parcial de  $\text{CO}_2$  de 1 atm se ajustan mejor a los resultados experimentales.

En la Figura 23a también se presentan, como ( $\text{---}\text{---}\text{---}$ ), los resultados teóricos de la evolución de pH en ausencia del suelo, es decir, con un suelo inerte. Se puede observar que la curva de pH experimental se encuentra entre los valores teóricos simulados con los modelos y los correspondientes a un suelo inerte. Tan solo durante la adición de los

primeros 0.5 moles de ácido por kg de suelo, el valor experimental de pH está por encima del equilibrio local simulado con una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 1 atm y por debajo de los valores calculados mediante la simulación que considera con un valor de presión parcial de CO<sub>2</sub> de 4·10<sup>-4</sup> atm. Estos resultados corroboran que la disolución se va saturando con CO<sub>2</sub> a lo largo del ensayo cuando comienza la efervescencia.

A partir de los resultados obtenidos, que se muestran con mayor detalle en 5.1, se llega a la conclusión de que la disolución de plomo tiene lugar bajo equilibrio químico local. Sin embargo, la comparación de los resultados experimentales de pH con los teóricos, en la Figura 23 a, indica que existe alguna especie alcalina en el suelo que neutraliza el ácido añadido bajo limitaciones cinéticas. Así, se propone que las diferencias entre los resultados teóricos y experimentales deben ser causadas por una lenta disolución de los carbonatos de calcio y magnesio. Con objeto de analizar esta posibilidad, se estudia el proceso de disolución de dichos carbonatos empleando modelos de equilibrio local. En la Figura 24 se muestran las curvas de solubilidad de Ca y Mg obtenidas de las mismas simulaciones mostradas anteriormente para el Pb. Los resultados experimentales mostrados se corresponden con AFR = 1 y AFR = 10, la menor y mayor velocidad de adición de ácido respectivamente.

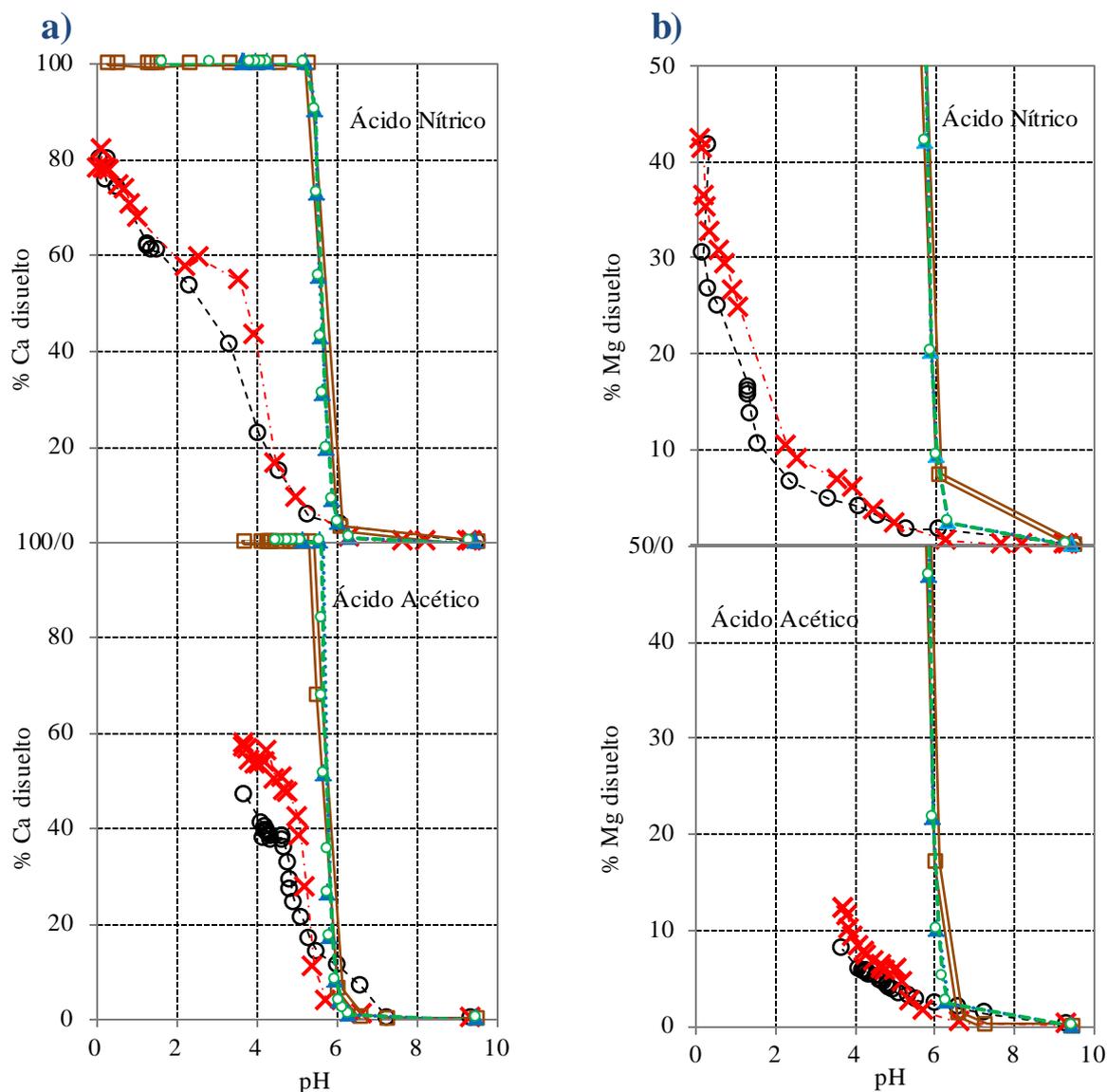


Figura 24. Resultados experimentales (AFR=1 y AFR=10) y teóricos con y sin modelos de complejación superficial (SCM), presión parcial de  $\text{CO}_2$  de 1 atm y para valores experimentales y teóricos de pH. a) pH frente a porcentaje de Ca disuelto. b) pH frente a porcentaje de Mg disuelto en fase acuosa. (- - O - -) Resultados experimentales (AFR=10); (- - X - -) resultados experimentales AFR=1; (- - ▲ - -) simulación sin SCM, (—■—) simulación con SCM, pH = valor experimental; (- - o - -) simulación con SCM.

Como puede apreciarse en las curvas de solubilidad de Ca y Mg, no existen diferencias importantes entre los resultados obtenidos con modelos que tienen o no en cuenta el modelo de adsorción SCM. Esto es atribuido a que las constantes de equilibrio de las reacciones de complejación superficiales del Ca y Mg son 5 órdenes de magnitud menores que las del Pb [162].

Al contrario de lo observado para el Pb, no se obtiene un buen ajuste de las curvas de solubilidad de Ca y Mg a partir del modelo de equilibrio. Así, el modelo predice una completa disolución de los carbonatos de Ca y Mg para valores de pH por debajo de 5, lo

cual no se corresponde con los resultados experimentales. Estas diferencias entre los resultados experimentales y teóricos sugieren que el proceso de disolución de los carbonatos de calcio y magnesio tiene lugar bajo importantes limitaciones cinéticas. Con objeto de comprobar la existencia de limitaciones cinéticas en la disolución de Ca y Mg, se lleva a cabo un experimento adicional en el cual una disolución de ácido nítrico, 1 M, se adiciona al reactor, en una sola vez y en las mismas proporciones suelo/disolución que los ensayos realizados previamente. La mezcla suelo/disolución se deja en agitación durante 72 horas. La cantidad de ácido añadida se encuentra en exceso sobre la cantidad de ácido necesaria para la disolución completa de las especies alcalinas presentes en el suelo, así el valor de pH permanece cercano a 0. La cantidad relativa de Pb, Ca y Mg recuperada tras las 72 horas es, respectivamente,  $(78 \pm 1) \%$ ,  $(72 \pm 1) \%$  y  $(40.1 \pm 0.7) \%$ . Tan solo la concentración de Mg continuaba incrementándose lentamente. Las diferencias entre la cinética de la disolución puede ser evaluada teniendo en cuenta que, tras 20 minutos, la relación de metal recuperado, Pb, Ca y Mg, con respecto al total recuperado a las 72 horas fue de 92.7 %, 84.7 % y 43.9 %, respectivamente. Estos resultados confirman que existe una diferente cinética en la disolución de las especies alcalinas de Pb, Ca y Mg, lo cual está en consonancia con los resultados obtenidos en los ensayos en tanque agitado. Estas limitaciones cinéticas pueden ser de diferente naturaleza, por ejemplo, baja velocidad de reacción, limitaciones de transporte entre la fase acuosa y la interfase sólida, diferente tamaño de partícula, encapsulamiento, etc.

### **3.2.2. Extracción secuencial por el método BCR**

Entre los objetivos de este estudio, se encuentra la interpretación de los resultados experimentales obtenidos mediante la aplicación del método BCR al suelo resultante de los ensayos en tanque agitado. Para ello, se lleva a cabo una comparación de los resultados experimentales y los obtenidos con modelos de equilibrio local. En la simulación del procedimiento de extracción secuencial BCR, realizada con el software Visual Minteq, se define una fase acuosa en la cual la concentración inicial de las especies químicas se encuentra en consonancia con los valores experimentales. Para la primera etapa, la fracción soluble en ácido débil (WAS), se simula la extracción de metales con ácido acético de la misma concentración que la empleada experimentalmente. Por otro lado, la fracción reducible se extrae experimentalmente por reducción de los óxidos de hierro y manganeso mediante la adición de hidroxilamina. Para la simulación de esta etapa, se asume que la disolución de hidroxilamina reduce los óxidos sobre los cuales los metales se adsorben. La simulación de las dos fracciones restantes, oxidable y residual, no se realiza puesto que,

según el modelo empleado, el 100 % del Pb se encuentra en las fracciones más movilizables (WAS y RED). En la Figura 25 se presentan los resultados BCR experimentales y teóricos. Las barras de error que se muestran representan dos veces el valor de la desviación estándar de los resultados correspondientes a aplicar el método de extracción por triplicado.

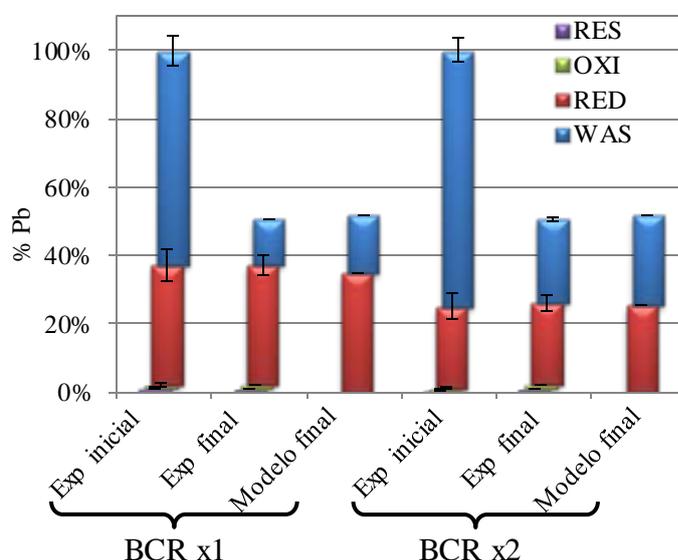


Figura 25. Resultados experimentales y teóricos para el Pb mediante BCR convencional (BCRx1) y modificado (BCRx2) del suelo inicial y tras los ensayos en tanque agitado con acético.

Como puede observarse, en el suelo inicial, la fracción de plomo soluble en ácido débil (WAS) representa una cantidad importante, ( $63 \pm 4$ ) %, del total de metal presente en el suelo. La fracción reducible, asociada a los metales adsorbidos sobre óxidos de Fe y Mn, es la siguiente más alta, representando un ( $35 \pm 5$ ) % del total de Pb. El resto de fracciones, oxidable (OXI) y residual (RES), son despreciables frente a las más móviles.

De los resultados experimentales de la aplicación del BCR al suelo procedente de los ensayos en tanque agitado con ácido acético, se concluye que dicho ácido disuelve las especies de Pb asociadas a la fase más movilizable, WAS.

En términos generales, de la comparación entre los resultados experimentales y los teóricos se deduce que el modelo propuesto predice la distribución de Pb en el suelo tanto antes como después de los ensayo en tanque agitado. De acuerdo con lo establecido en el modelo, el Pb que permanece en el suelo tras la primera etapa, WAS, está adsorbido en la superficie de óxidos de manganeso. Por otro lado, como es de esperar en cualquier equilibrio químico, si la fase acuosa que contiene las especies de Pb disueltas se retira y se repite la primera etapa del BCR, tendrá lugar la disolución de una cantidad adicional de Pb adsorbido. Por ello, se debe tener en cuenta que el valor del contenido de Pb en la fracción WAS no representa la cantidad total del metal soluble en ácido acético, sino la cantidad de

Pb que puede ser extraída en una única etapa WAS [44,163]. Para estudiar este fenómeno, se realizaron ensayos, denominados BCRx2, en los que se repitieron cada una de las etapas del método secuencial BCR dos veces. De los resultados de estos ensayos, se concluye que, incluso cuando todo el Pb asociado con las especies alcalinas es extraído en la primera etapa, se obtiene una cantidad adicional de Pb al repetir la misma etapa. Así, los resultados experimentales ponen de manifiesto que, para el suelo original, la cantidad de Pb disuelto en la primera etapa WAS aumenta desde  $(63 \pm 4) \%$  en el caso del método BCR convencional a  $(75 \pm 4) \%$  en los ensayos denominados BCRx2. Este comportamiento es reproducido por el modelo matemático planteado, el cual también predice un 20 % de incremento de Pb en la fracción WAS en el caso del método BCRx2. En el caso del suelo tras los ensayos en tanque agitado con ácido acético, los resultados BCR siguen la misma tendencia que para el suelo original. De los resultados se puede concluir que, al contrario de lo observado en los ensayos en tanque agitado, las limitaciones cinéticas no afectan notablemente los resultados relativos al método BCR, ya que cada etapa dura un mínimo de 16 horas.

La buena relación observada entre los resultados experimentales y los teóricos, tanto para los ensayos en tanque agitado como para el método BCR, pone de manifiesto que el sistema químico seleccionado para la descripción de los procesos de equilibrio en los que el Pb se encuentra presente es adecuado.

Con objeto de comprobar si reiterando la primera etapa, WAS, se sigue obteniendo Pb se realiza un ensayo adicional en el que se repite 11 veces la primera etapa del BCR para el suelo inicial. Así, en la Figura 26 se muestran los porcentajes de Pb para cada una de las etapas y el valor de pH del sobrenadante de cada una de las repeticiones de la etapa WAS.

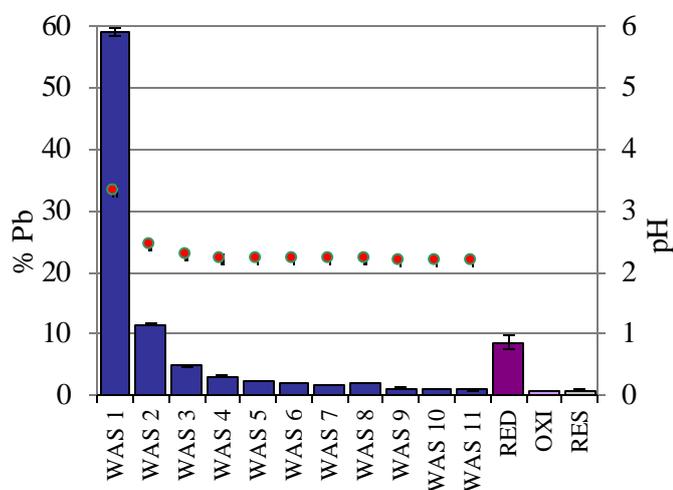


Figura 26. Porcentaje de Pb obtenido mediante BCR modificado y valor de pH líquido sobrenadante etapa WAS.

A la vista de los resultados, se confirma que la repetición de la primera etapa del método BCR, WAS, conlleva la extracción de una mayor cantidad de Pb asociado a dicha fracción. A medida que se llevan a cabo las repeticiones, se observa una disminución del valor de pH del sobrenadante. Así, cuando el valor de pH del sobrenadante se acerca a 2.1, valor de pH de la disolución de ácido acético empleada para la extracción de la fracción WAS, la cantidad de Pb extraída se puede considerar despreciable. El hecho de que se extraiga Pb cuando se repite la primera etapa del método se atribuye, principalmente, a dos motivos. Por un lado, a las propiedades del suelo, en concreto al alto contenido en carbonatos que provoca que no tenga lugar la disolución completa de los mismos en una sola etapa. Por otro, al hecho de que, como es previsible en un equilibrio químico, cuando se retira la fase acuosa que contiene las especies de Pb disueltas y se repite la misma etapa, tiene lugar la disolución de una cantidad adicional de Pb adsorbido. El hecho de que no se extraiga la totalidad de Pb asociado con la fracción soluble en ácido débil (WAS) puede conllevar la sobreestimación del contenido de metal en las fracciones sucesivas (RED, OXI, RES). Algunos estudios proponen, con objeto de mejorar la eficiencia de la disolución de cada etapa, la repetición de las mismas y la monitorización de pH de los sobrenadantes de las mismas [138].

### **3.3. Electrodescontaminación mejorada con ácidos.** **Comparación entre ácidos fuertes y débiles**

Entre los agentes de mejora más empleados en la técnica de electrodescontaminación de suelo destacan los ácidos. A continuación, se presentan los resultados más relevantes de la publicación presentada en el apartado 5.2. En este estudio se realiza una comparación entre el comportamiento de los ácidos fuertes y débiles cuando se emplean como agentes de mejora en la técnica de electrodescontaminación. La descripción del sistema experimental y metodología seguida se detallan en 2.8, siendo los experimentos presentados en este trabajo los denominados en la Tabla 3, Nítrico 1 y Acético 1.

#### **3.3.1. Consumo de ácido en el control de pH**

Entre los aspectos estudiados más relevantes de los ensayos de electrodescontaminación en columna cabe destacar el consumo de ácido para mantener el pH a un determinado valor en el compartimento catódico, en este caso 5. Con objeto de realizar una estimación sencilla de la cantidad de ácido requerido en el compartimento catódico, se asume que las principales reacciones en los electrodos son las de electrólisis del agua. Así, cada mol de electrón circulado requerirá añadir un mol de protones en el cátodo

para mantener el pH en un valor constante. Es decir, la relación molar entre ácido añadido y electrón circulado (MR, Molar Ratio) será igual a 1. Experimentalmente, para el caso de los ensayos mejorados con ácido nítrico, el valor del MR es de  $0.83 \pm 0.19$  durante los primeros 25 mmol de electrones circulados, posteriormente, decrece paulatinamente hasta alcanzar  $0.54 \pm 0.22$  durante la última parte del experimento. Por otro lado, para el caso de los ensayos mejorados con ácido acético, se encuentra que el MR es igual a  $1.02 \pm 0.16$  durante los primeros 30 mmol de electrones circulados, posteriormente, esta ratio se incrementa. Es evidente que para el caso en el que se emplea ácido acético como agente de mejora, existe una cantidad importante de acetatos que viajan hacia el ánodo provocando una limitación en la velocidad de llegada de los protones al compartimento catódico. Esta limitación no tiene lugar para los ensayos realizados con ácido nítrico, en los que se observa experimentalmente una disminución del MR que se atribuye a la llegada del frente ácido al compartimento catódico [37].

### 3.3.2. Recuperación de Pb en el cátodo

En la Figura 27 se muestra el porcentaje de recuperación de plomo frente a la carga circulada. Estos ensayos se llevan a cabo en columna empleando ácido nítrico y acético como agentes de mejora. El último punto representado para cada una de las series tiene en cuenta la cantidad de plomo precipitada en el compartimento catódico, y que fue disuelta con ácido nítrico una vez que finalizaron los ensayos.

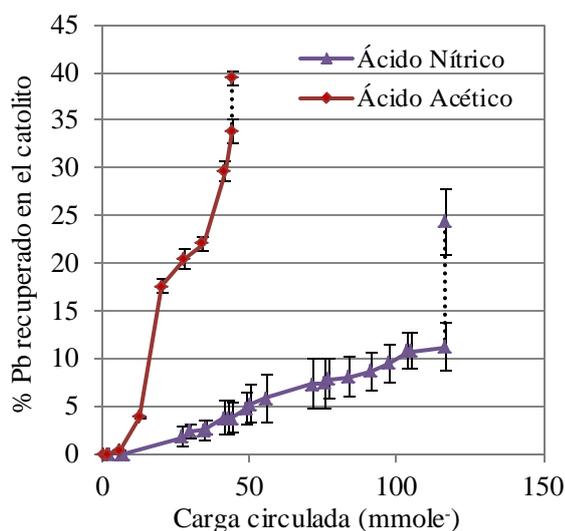
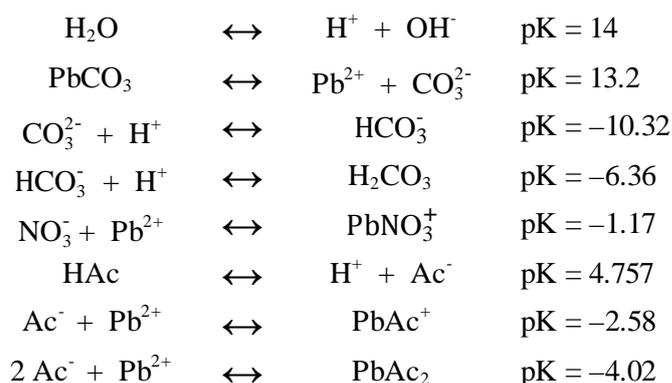


Figura 27. Recuperación de Pb frente a carga circulada en los ensayos EKR mejorados con dos tipos de ácido.

Como puede observarse, en el caso de los ensayos en los que se adiciona ácido nítrico para el control de pH, el porcentaje final de plomo recuperado en el cátodo es de  $(24.4 \pm 3.5) \%$ . Para el caso de los experimentos realizados empleando como agente de

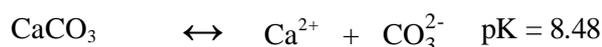
mejora el ácido acético, el porcentaje de Pb recuperado fue de  $(39.4 \pm 2.0) \%$ . Con objeto de analizar los resultados obtenidos debe tenerse en cuenta que la duración de los experimentos mejorados con nítrico y acético es de 18 y 6 días respectivamente.

El proceso de transporte de los iones metálicos hasta el compartimento catódico tiene lugar, fundamentalmente, en dos pasos. Inicialmente, el metal se disuelve en la fase acuosa y, después, es transportado hasta el electrodo. Estas dos fases se encuentran influenciadas por el tipo de ácido empleado. A continuación, se muestran los resultados más relevantes de una simulación llevada a cabo con el software Visual Minteq. El proceso de disolución de las especies metálicas se simplifica mediante la simulación de la adición de ácido nítrico y acético a un litro de fase acuosa que se encuentra en equilibrio con una cantidad ilimitada de  $\text{PbCO}_3$ . De acuerdo a los resultados teóricos obtenidos con Visual Minteq, los equilibrios más relevantes que tienen lugar no considerándose la fase gaseosa son:



De acuerdo con los valores de las constantes de equilibrio, la formación de los complejos de plomo es más favorable cuando se adiciona ácido acético que para el caso del ácido nítrico. Por otro lado, debe tenerse en consideración que en una disolución de un ácido débil existe una importante cantidad del mismo sin disociar, lo cual conlleva que la cantidad de protones libres en disolución disponibles para la disolución de los carbonatos sea significativamente menor en el caso del ácido acético. Los resultados obtenidos de la simulación están en consonancia con lo descrito anteriormente. Tras la adición de 0.05 moles de ácido, la concentración de  $\text{H}^+$  es de  $3.00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  y  $0.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  para el ácido nítrico y acético respectivamente. Así, la cantidad de plomo disuelta en la fase acuosa tras la adición de nítrico y acético es de  $23.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  y  $7.9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  respectivamente. A partir de los resultados de la simulación se llega a la conclusión de que, para el caso de adición de ácido nítrico, tan solo un 21 % del plomo disuelto se encuentra como  $\text{Pb}(\text{NO}_3)^+$ , mientras que en el caso de emplear ácido acético como agente de mejora, un 61 % de plomo disuelto estaría

en la forma  $\text{PbAc}^+$  y un 15 % como  $\text{PbAc}_2$ . De estos resultados se concluye que, a pesar de la mayor capacidad de formar complejos del ácido acético, el ácido nítrico es un reactivo más eficiente para la disolución de plomo. Con objeto de comprobar si la presencia de otras especies tiene una influencia importante en el proceso de disolución del plomo en el suelo real se llevaron a cabo simulaciones en las que se incorpora una pequeña cantidad de  $\text{CaCO}_3$ , que se trata de una especie que puede frenar el proceso de disolución del carbonato de Pb. Se observa de los resultados de la simulación que el equilibrio químico que debe considerarse en este nuevo sistema es:



Así, mientras que el  $\text{CaCO}_3$  no está completamente disuelto, la disolución del Pb no tiene lugar y el pH de la fase acuosa se encuentra por encima de 6. La cantidad de  $\text{CaCO}_3$  disuelta es similar cuando se añade ácido acético y ácido nítrico. Una vez que tiene lugar la disolución completa de  $\text{CaCO}_3$  el sistema sigue el mismo comportamiento que cuando se encuentra presente únicamente el carbonato de Pb.

Del estudio conjunto de los resultados experimentales y teóricos se concluye que, la principal razón para que el ácido acético presente un mejor comportamiento como agente de mejora que el ácido nítrico se encuentra en el proceso de transporte. En el caso de los experimentos cuyo pH es controlado con ácido nítrico, probablemente, una importante cantidad de la carga total circulada es transportada por los protones. Para el caso de los experimentos en los que se emplea ácido acético, puesto que los acetatos viajan en dirección opuesta a los protones, una importante cantidad de ambos iones se asocian para formar ácido acético, quedando una importante fracción de corriente libre para el transporte del resto de iones, entre ellos los contaminantes.

### **3.3.3. Aplicación del método BCR tras la electrodescontaminación.**

Como se destaca en el capítulo introductorio, uno de los aspectos más importantes a analizar tras llevar a cabo la aplicación de la técnica de electroremediación es el fraccionamiento de los metales en el suelo. Diferentes estudios [37,58,148,164,165] ponen de manifiesto que al llevar a cabo la electrodescontaminación de un suelo se puede retirar, al menos, la fracción de metal soluble en ácido débil (WAS). Para llevar a cabo el método de extracción secuencial BCR, una vez que finaliza el experimento, se divide la columna de suelo en dos secciones, y se aplica el método BCR a cada una de ellas. En ambos experimentos, el porcentaje de la masa de suelo cercana al ánodo es de, aproximadamente, 40 % y el restante se corresponde con el presente en la sección cercana al cátodo. Al final

de los experimentos mejorados con ácido nítrico, el pH del suelo cercano al ánodo es de  $1.6 \pm 0.6$  y de  $4.3 \pm 0.1$  en la sección de suelo cercana al cátodo. Para el caso de los ensayos mejorados con ácido acético los valores de pH son de  $1.9 \pm 0.2$  en el suelo cercano al ánodo y  $2.8 \pm 0.2$  en el suelo cercano al cátodo. A la vista de los valores de pH en el suelo, teniendo en cuenta que el pH inicial del suelo es de  $9.28 \pm 0.01$ , es evidente el avance del frente ácido desde el ánodo hacia el cátodo. Con respecto la humedad del suelo al final de los experimentos, fue en todos los casos similar a la inicial, lo cual indica que el flujo electrosmótico no ha producido secado importante de ninguna zona. Este secado suele ocurrir cuando el flujo electrosmótico se revierte en alguna zona del suelo, provocando algunos problemas como el aumento de la resistencia eléctrica en los puntos en los que se ha producido el secado del suelo. En la Figura 28 se muestran los resultados obtenidos al aplicar el método de extracción secuencial BCR al suelo tras el tratamiento de electrodescontaminación mejorado con ácido y al suelo inicial.

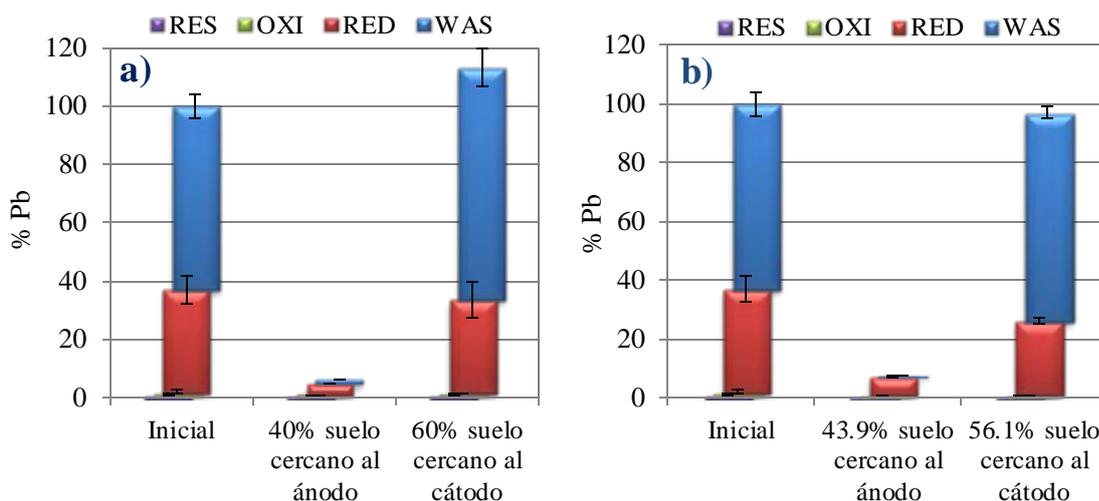


Figura 28. Resultados BCR tras aplicación de técnica EKR mejorada con a) ácido nítrico, b) ácido acético.

El cierre de balance de materia tras finalizar los ensayos es del  $(92.8 \pm 6.9) \%$  y  $(97.2 \pm 2.3) \%$  para el caso de los experimentos llevados a cabo con ácido nítrico y acético respectivamente. Tanto en los experimentos de electrodescontaminación mejorados con ácido nítrico como con ácido acético se elimina el plomo asociado con las dos fracciones de metales con mayor movilidad (WAS y RED) en la zona de la columna cercana al ánodo. Así, la concentración de Pb en el suelo en dicha zona se reduce al  $(6.6 \pm 0.6) \%$  y  $(8.0 \pm 1.1) \%$  del contenido inicial para los ensayos mejorados con ácido nítrico y acético respectivamente. La cantidad de Pb presente en el suelo tras finalizar los ensayos se encontraba en la zona cercana al cátodo, suponiendo la concentración de Pb final en éstas

secciones 113.1 % y 97.1 % de la concentración de Pb inicial para los ensayos mejorados con ácido nítrico y acético respectivamente. Así, independientemente del ácido empleado para la mejora de la técnica, se obtienen perfiles de concentración de Pb similares. Sin embargo, hay que tener en cuenta que existen importantes diferencias en la velocidad de eliminación del Pb, ya que la duración media de los ensayos mejorados con ácido nítrico fue de 18 días y los de acético de 6.

De este trabajo se concluye que, a pesar de que los perfiles de concentración de Pb en el suelo final son similares, el rendimiento de eliminación cuando se emplea el ácido acético es mayor incluso cuando el tiempo de duración del ensayo es una tercera parte del empleado para los ensayos mejorados con ácido nítrico. Esto, teniendo en consideración todos los resultados expuestos anteriormente se debe, posiblemente, a que para el caso del ácido nítrico, una gran fracción de corriente eléctrica es transportada por los protones que están viajando desde el ánodo hacia el cátodo.

#### **3.3.4. Influencia del valor de pH en el compartimento catódico**

Con objeto de estudiar la influencia del pH en el catolito en la aplicación de la técnica de electrodescontaminación mejorada con adición de ácido, se realizan los ensayos Nítrico 2 y Acético 2, cuyas condiciones se muestran en la Tabla 3, donde se establece el pH de consigna en el cátodo en 4.

En el caso de los ensayos realizados con ácido nítrico se observa la creación de caminos preferentes en el suelo que hacen que la disolución circule hacia el compartimento catódico realizando un lavado del suelo con disolución ácida. El bajo consumo ácido observado en estos ensayos con objeto de mantener el pH a 4 en el cátodo, corrobora la hipótesis de que el frente ácido generado en el ánodo circula hacia el cátodo mediante dichos canales preferentes. Así, en este apartado la comparación entre valores de pH en el cátodo está centrada en los resultados obtenidos de aplicar la técnica con ácido acético, que, por otro lado, es el que ha mostrado una mayor eficacia, tal y como se concluye del apartado anterior.

Como se destacó anteriormente con referencia al consumo del ácido, se realiza la estimación de que por cada mol de electrón circulado se requerirá un mol de protones en el cátodo para mantener el pH en un valor constante. En este caso la relación entre el ácido añadido y la carga de electrones circulada es de, aproximadamente, 5.2 durante los 20 mmol de electrones circulados, y posteriormente decrece hasta alcanzar, aproximadamente 3.5 durante la última parte del experimento. En comparación con los resultados obtenidos para

los ensayos realizados con pH de consigna 5, se puede afirmar que en el caso de los ensayos realizados manteniendo un valor de pH en el catolito de 4, el consumo de ácido es mayor.

En la Figura 29 se muestra el porcentaje de recuperación de plomo frente a la carga circulada. El último punto representado tiene en cuenta la cantidad de plomo precipitada en el compartimento catódico y que fue disuelta con ácido nítrico una vez que finalizaron los ensayos.

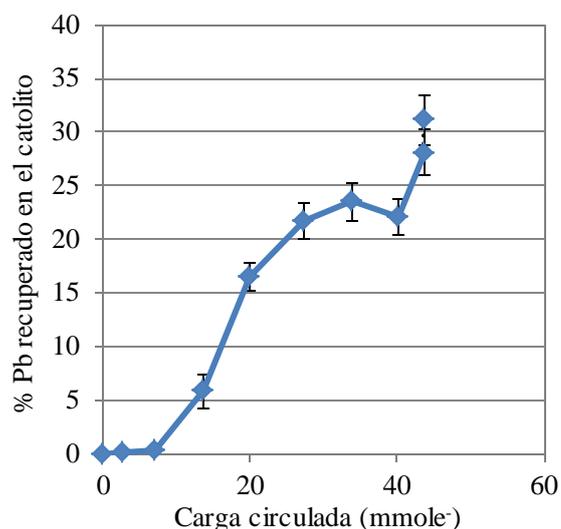


Figura 29. Recuperación de Pb frente a carga circulada en el ensayo EKR Acético 2.

Como puede observarse, el porcentaje final recuperado en el cátodo es de  $(31.2 \pm 2.3) \%$ , aproximadamente el mismo que se obtiene cuando el pH de consigna es 5.

Por último, una vez finalizado el ensayo, se dividen las columnas de suelo en dos secciones con objeto de analizar el valor de pH del suelo y aplicar el método BCR para conocer la distribución de Pb. El pH del suelo final en la sección de suelo cercana al ánodo fue de  $2.4 \pm 0.2$  y en la cercana al cátodo de  $4.4 \pm 0.1$ . El valor de pH en el suelo cercano al cátodo es, en este caso, mayor que el correspondiente al ensayo Acético 1, donde el pH de consigna en el catolito es 5. Esta diferencia en el pH del suelo cercano al cátodo se debe, probablemente, a que la mayor cantidad de ácido añadida para disminuir el pH de consigna conlleva una mayor concentración de iones acetatos. Esta base conjugada viaja hacia el ánodo neutralizando protones y frenando parcialmente la llegada del frente ácido al cátodo.

En la Figura 30 se muestran los resultados de aplicar el método BCR al suelo inicial y tras la aplicación de la técnica de electrodescontaminación. Las barras de error se corresponden con el doble del valor de la desviación estándar de los ensayos realizados por duplicado.

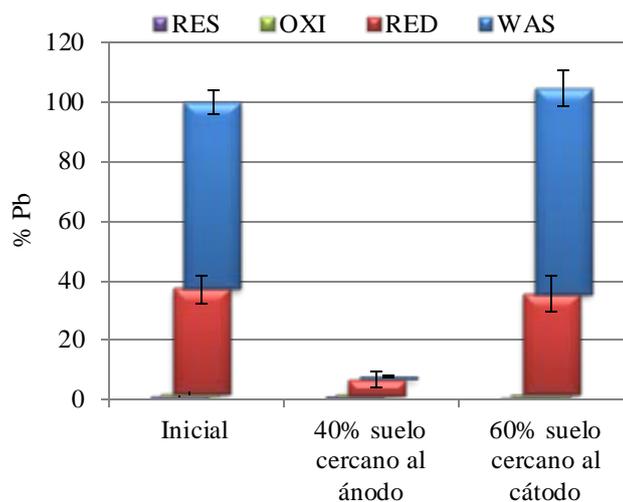


Figura 30. Resultados BCR suelo inicial y tras finalizar ensayos Acético 2.

Como se puede observar, en la sección de suelo cercana al ánodo se elimina el plomo asociado con las dos fracciones de metales con mayor movilidad (WAS y RED). Comparando estos resultados con los obtenidos para un control de pH de 5, mostrados en la Figura 28 b, se puede afirmar que el perfil del plomo en el suelo tras aplicar la técnica EKR con diferentes pH de consigna en el compartimento catódico es similar.

En base a los resultados anteriores se concluye que es más conveniente trabajar con un pH de consigna en el compartimento catódico de 5 puesto que conlleva un menor consumo de reactivo y el suelo es sometido a unas condiciones menos ácidas.

### **3.4. Electrodescontaminación mejorada con agentes complejantes. El caso del EDTA**

Además del empleo de ácidos y bases como agentes de mejora de la técnica de electrodescontaminación de suelos, en esta Tesis se estudia la adición de agentes complejantes.

A continuación se presentan los principales resultados del empleo de agentes de mejora tales como ácido cítrico y EDTA. Parte de estos resultados se recogen en la publicación presentada en 5.3.

#### **3.4.1. Ensayos preliminares. Selección del agente complejante**

En primer lugar, con objeto de seleccionar el agente complejante con mejores características para el caso en estudio, un suelo real contaminado con Pb, se realizaron ensayos de extracciones sucesivas, cuya metodología se describe en 2.4. En base a la información encontrada en bibliografía [45,64,166–169], se seleccionaron el ácido cítrico y

el EDTA como agentes complejantes para la recuperación del suelo real contaminado con Pb. En la Figura 31 se muestran los resultados de cinco extracciones sucesivas empleando disoluciones 0.1 M de ácido cítrico y Na<sub>2</sub>EDTA. En estas gráficas se presenta el porcentaje disuelto de los metales Pb, Ca y Mg en cada una de las extracciones con los agentes de mejora: ácido cítrico (a) y Na<sub>2</sub>EDTA (b).

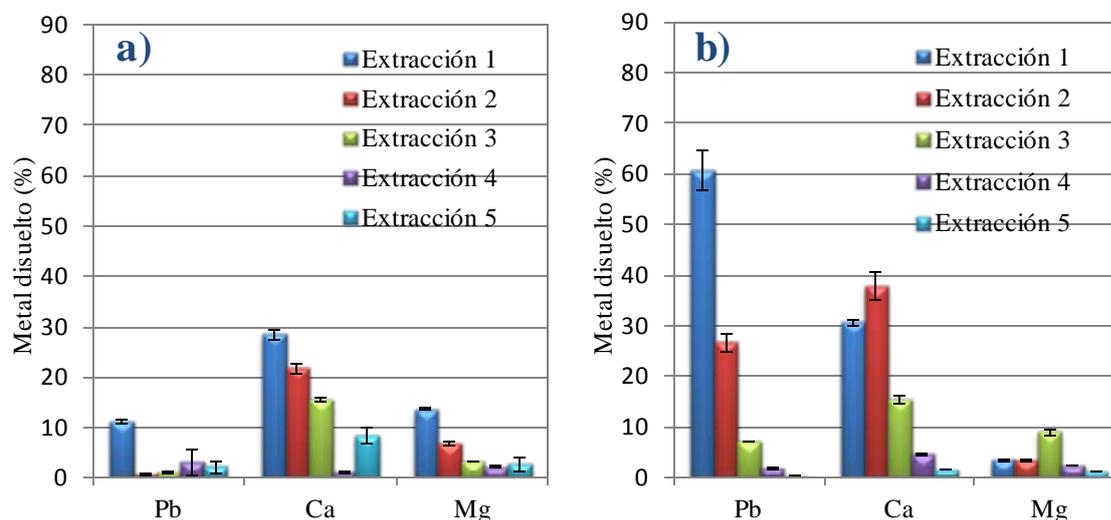


Figura 31. Porcentaje de metal disuelto en ensayo de extracciones sucesivas empleando: a) ácido cítrico, b) Na<sub>2</sub>EDTA.

Como puede observarse, el porcentaje de metal disuelto en cada extracción depende del agente complejante empleado. Así, la recuperación acumulada de Pb tras las 5 extracciones es del 18 % cuando se emplea ácido cítrico y del 96 % cuando se emplea Na<sub>2</sub>EDTA. Estos resultados están en consonancia con los obtenidos en otros estudios [64,166] y con las constantes de equilibrio de las reacciones de complejación que se presentan en la Tabla 11. Las especies predominantes en la disolución acuosa cuando ésta presenta valores de pH desde ligeramente ácidos a moderadamente básicos son Pb-citrato<sup>-</sup> y Pb-Edta<sup>2-</sup>. Como puede observarse en la Tabla 11, la constante de formación del PbEdta<sup>2-</sup> es 14 órdenes de magnitud mayor que la del complejo Pb-citrato<sup>-</sup>. En el caso del Ca y Mg, se obtienen resultados similares para los dos agentes complejantes empleados. Así, la cantidad total de Ca extraída tras las 5 extracciones fue de 75% y 90% y la de Mg 29% y 19% para el ácido cítrico y el Na<sub>2</sub>EDTA respectivamente.

Complejo	log K <sub>formación</sub>	Complejo	log K <sub>formación</sub>
Pb-EDTA <sup>2-</sup>	19.71	Pb-citrato <sup>-</sup>	5.67
Ca-EDTA <sup>2-</sup>	12.44	Ca-citrato <sup>-</sup>	4.87
Mg-EDTA <sup>2-</sup>	10.58	Mg-citrato <sup>-</sup>	4.89

Tabla 11. Constantes de formación de los complejos [153].

En base a los resultados obtenidos se decide emplear el  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  como agente de mejora en la aplicación de la técnica de electrodescontaminación.

### **3.4.2. Estudio de los resultados experimentales a partir de un modelo de equilibrio**

Con objeto de estudiar la competencia de los metales más relevantes presentes en el suelo, Pb, Ca y Mg, en la formación de complejos con EDTA se realiza la simulación del sistema químico formado por el suelo contaminado y la disolución de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ . Esta simulación se lleva a cabo con el software Visual Minteq. Así, se emplea un modelo para simular los ensayos de 5 extracciones sucesivas. Este modelo tiene en cuenta de forma simultánea el equilibrio de precipitación de los carbonatos y la adsorción de metales en los óxidos de manganeso. Éste ha sido empleado con éxito en el estudio presentado en 3.2 y 5.1 en el que se emplean disoluciones de ácido nítrico y ácido acético. En la siguiente figura se muestra el porcentaje de metal disuelto en cada una de las extracciones. Éste ha sido calculado a partir de la simulación descrita anteriormente.

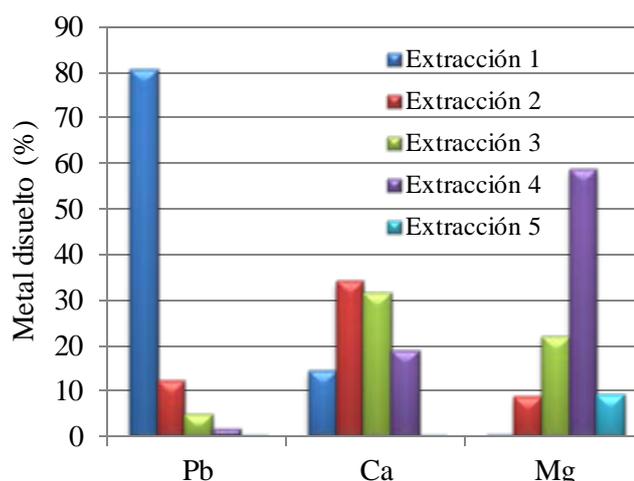


Figura 32. Porcentaje de metal disuelto teórico para el ensayo de sucesivas extracciones con una disolución de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  0.1M.

Si comparamos los resultados experimentales con los teóricos, se concluye que el modelo reproduce cualitativamente el comportamiento del Pb y Ca. Así, en los resultados teóricos y experimentales, se observa que la extracción del máximo porcentaje de plomo tiene lugar durante la primera etapa, mientras que para el caso del Ca tiene lugar en la segunda extracción. Por otro lado, para el caso del Mg, los resultados experimentales difieren de forma considerable de los obtenidos mediante la simulación matemática. Los resultados experimentales para el Mg indican que una importante fracción de metal permanece insoluble y que, además, la máxima cantidad de metal se extrae en la tercera extracción. El modelo predice que la disolución del mayor porcentaje de Mg tiene lugar en

la cuarta extracción, y que, además, tras las cinco extracciones existe una gran cantidad de metal disuelto.

Generalmente, las discrepancias entre los resultados teóricos y los experimentales son comunes y se deben a diversos factores, tales como, errores experimentales, valores incorrectos de los coeficientes de equilibrio y limitaciones cinéticas. En el caso concreto en estudio, el hecho de que existan grandes diferencias entre los resultados experimentales y teóricos para el Mg se debe, principalmente, a tres motivos. En primer lugar, al tratarse de un metal que no se extrae durante la primera etapa, el valor del parámetro inicial para la segunda extracción se verá afectado por las discrepancias en la primera extracción. Es decir, los valores experimentales y teóricos de metales que son movilizados tras varias extracciones presentan mayores diferencias que aquellos que son extraídos durante la primera y segunda etapa, como es el caso del Pb y el Ca. Por otro lado, debe tenerse en consideración que el modelo supone una separación ideal entre la fase acuosa y la sólida tras cada una de las extracciones, lo cual no ocurre experimentalmente. Así, la cantidad de fase acuosa con metales disueltos que queda en la fase sólida tras su separación, hace que los resultados experimentales muestren una menor eficiencia de extracción que los que predice el modelo matemático. Por último, como se concluye del estudio presentado en el apartado 3.2, la disolución de Mg en el suelo en estudio tiene lugar bajo limitaciones cinéticas, por lo que es razonable suponer que dichas limitaciones también estén presentes en el caso en estudio con EDTA.

A pesar de las pequeñas discrepancias observadas entre los resultados experimentales y los teóricos, se puede afirmar que el modelo describe de forma satisfactoria el comportamiento del sistema desde el punto de vista termodinámico.

### **3.4.3. Experimentos en tanque agitado**

Con objeto de conocer la relación entre la cantidad de agente complejante añadido y el porcentaje de Pb disuelto y el pH para el caso en estudio, se llevan a cabo ensayos en tanque agitado, cuya metodología se detalla en 2.5.

En la Figura 33 se muestran los resultados obtenidos de los ensayos en tanque agitado. En ésta se presenta el pH de la mezcla suelo-disolución y el porcentaje de Pb disuelto en función de los moles de ácido añadidos por kg de suelo seco teniendo en cuenta que por cada mol de EDTA añadido se adicionan dos moles de  $H^+$ . La adición de  $Na_2EDTA$  se realiza en forma sólida debido a su baja solubilidad. Así, se adicionan 1.7 gramos cada 5

minutos durante las nueve primeras horas y, tras pasar este periodo, se añaden 374 gramos y se deja en agitación hasta que transcurren 24 horas.

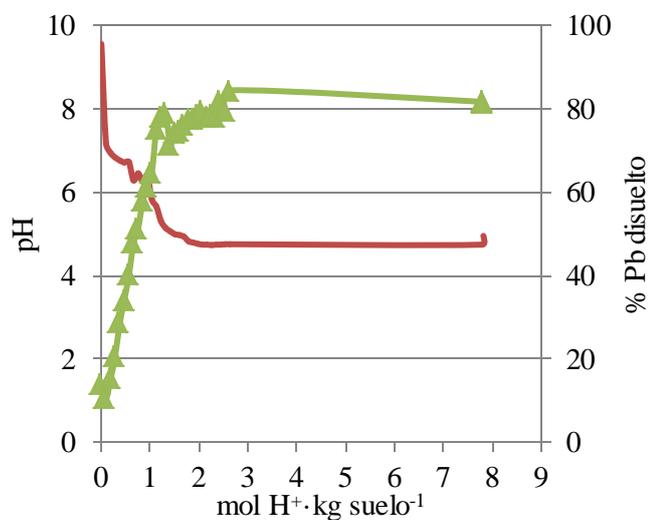


Figura 33. Evolución de pH y recuperación de Pb frente a cantidad de ácido añadida por masa de suelo seco.

Como puede observarse de los resultados, a medida que se añade el agente complejante el pH disminuye y, al mismo tiempo, aumenta el porcentaje de Pb disuelto. Así, cuando el pH alcanza un valor de 6, el porcentaje de Pb disuelto es de, aproximadamente, un 60%. Éste valor continúa aumentando hasta el 85% que se corresponde con la adición de, aproximadamente,  $2 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}_{\text{suelo}}^{-1}$  y un valor de pH de 4.7. Tanto el valor de pH como el de porcentaje de Pb disuelto se mantienen constantes tras añadir por última vez  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  y dejarlo en agitación durante 15 horas.

Con objeto de conocer el fraccionamiento del Pb tras realizar el ensayo en tanque agitado, se aplica el método BCR al suelo resultante. En la Figura 34 se muestran estos resultados junto con los correspondientes del suelo antes del tratamiento. Las barras de error se corresponden con el doble del valor la desviación estándar de los ensayos realizados por triplicado.

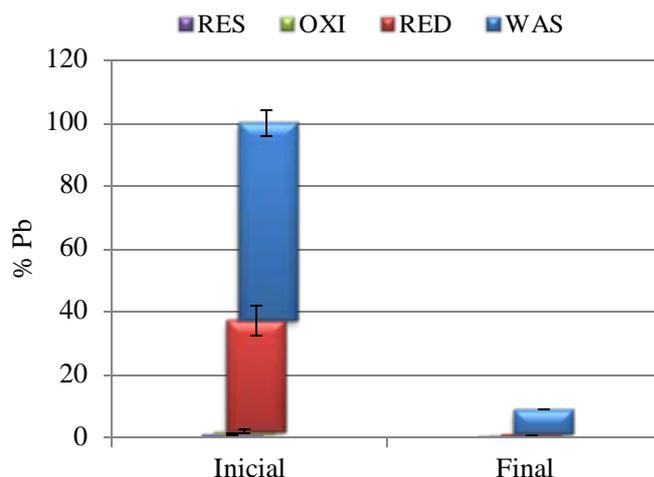


Figura 34. Resultados BCR suelo inicial y tras ensayos en tanque agitado con Na<sub>2</sub>EDTA.

Se observa que el porcentaje de Pb restante en el suelo es de, aproximadamente, un 10 %. Esto pone de manifiesto que el agente de extracción empleado, Na<sub>2</sub>EDTA es eficaz para la disolución del Pb contenido en el suelo. El cierre de balance en estos ensayos es de un 90 %.

#### 3.4.4. Ensayos previos en columna

Como ensayos previos a la aplicación de la técnica de electrodescontaminación a escala laboratorio<sub>10</sub>, se llevan a cabo ensayos a escala laboratorio<sub>1</sub>. Estos ensayos son los denominados: EDTA 1 y EDTA 2 en la Tabla 3. Con estos se pretende estudiar la influencia de las condiciones experimentales en los resultados obtenidos de aplicar la técnica de electrodescontaminación. A continuación, en la Tabla 12, se recogen las principales condiciones experimentales en las que se llevaron a cabo dichos ensayos.

Experimento	Disolución: 1)Electrolito y 2) saturación suelo	Control pH	e <sup>-</sup> (mmol)
EDTA 1	1. Anolito: NaNO <sub>3</sub> 10 <sup>-3</sup> M Catolito: Na <sub>2</sub> EDTA 10 <sup>-3</sup> M 2. NaNO <sub>3</sub> 10 <sup>-3</sup> M	Ánodo: pH 4 (NaOH, 0.4 M) Cátodo: pH 8 (Na <sub>2</sub> EDTA 0.2 M)	112
EDTA 2	1 y 2. Na <sub>2</sub> EDTA 10 <sup>-3</sup> M	Anodo: pH 4 (NaOH, 0.4 M). Cátodo: pH 8 (Na <sub>2</sub> EDTA 0.2 M)	277

Tabla 12. Condiciones experimentales de los ensayos preliminares en columna empleando como agente de mejora Na<sub>2</sub>EDTA.

Los ensayos presentados en la Tabla 12 se llevan a cabo en escala laboratorio<sub>1</sub>, de acuerdo con la nomenclatura presentada en 2.8. La densidad de corriente circulada en estos experimentos fue de 2 mA·cm<sup>-2</sup>. La metodología y las condiciones experimentales de estos ensayos se presentan con más detalle en 2.8.

En primer lugar, se presentan los resultados correspondientes al ensayo EDTA 1. Este ensayo se lleva a cabo con control de pH a un valor de 4 en el ánodo y de 8 en el cátodo. El suelo al que se le aplica la técnica se satura previamente con un 32 % w/w de  $\text{NaNO}_3$   $10^{-3}$  M. Durante el transcurso del experimento no se observa recuperación de Pb en los electrolitos. Así, una vez finalizados los ensayos se divide el suelo de la columna en dos secciones para analizar cada una de ellas. Los resultados del análisis BCR del suelo tras aplicar el tratamiento se muestran en la Figura 35 junto con los resultados correspondientes al suelo inicial. Las barras de error representan el doble del valor de la desviación estándar de los ensayos realizados por duplicado.

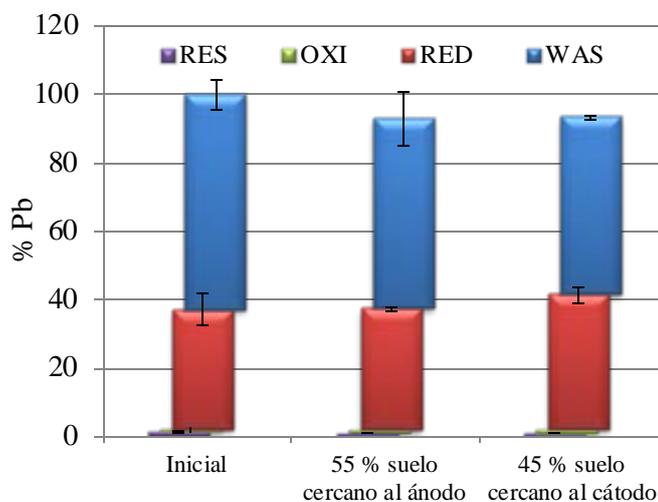


Figura 35. Resultados BCR del suelo inicial y tras ensayo EDTA 1.

A la vista de los resultados, se puede afirmar que no existe movilización de Pb a lo largo de la columna de suelo durante la aplicación de la técnica en las condiciones propuestas. Además de analizar el Pb, se mide el valor de pH de cada una de las secciones de suelo, obteniéndose un valor de  $4.0 \pm 0.1$  en el suelo próximo al ánodo y  $8.0 \pm 0.2$  en el que se encuentra próximo al cátodo.

Con objeto de llegar a una mayor comprensión sobre los fenómenos que tienen lugar en los ensayos de electrodescontaminación y poder comparar ensayos realizados bajo diferentes condiciones experimentales, se lleva a cabo un estudio detallado del flujo electroosmótico. Éste se estima experimentalmente mediante la pesada diaria de los compartimentos electródicos. Las variaciones de volumen junto con la caída de potencial eléctrico registrada a lo largo de la columna se presentan en la Figura 36.

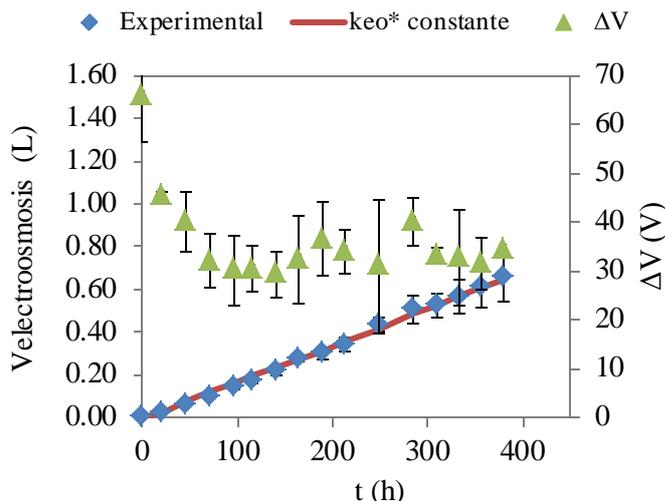


Figura 36. Volumen acumulado debido al flujo electrosmótico y caída de potencial eléctrico en el ensayo EDTA 1.

Como puede observarse, la caída de potencial eléctrico muestra variaciones a lo largo del ensayo. Esto se atribuye a los cambios en la fuerza iónica en la fase acuosa presente en los poros durante la aplicación del tratamiento electrocinético. Además de los cambios temporales de la fuerza iónica, ésta también varía entre las diferentes posiciones de la columna. A pesar de los cambios de la misma, se puede llevar a cabo el cálculo de una constante de permeabilidad electrosmótica efectiva que tiene en cuenta la tortuosidad y porosidad del suelo. Así, el flujo volumétrico electrosmótico ( $J_{eo}$ ) es proporcional al gradiente del voltaje medio ( $\Delta V/L$ ), siendo la constante de proporcionalidad la permeabilidad electrosmótica efectiva ( $k_{eo}^*$ ):

$$J_{eo} = -k_{eo}^* \frac{\Delta V}{L}$$

El valor de la permeabilidad electrosmótica efectiva,  $7.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , se obtiene del ajuste de los datos experimentales. Este ajuste se muestra en la Figura 36 como una línea sólida que une los valores experimentales. El buen ajuste obtenido indica que el valor de la permeabilidad electrosmótica efectiva se puede considerar que, a pesar de los importantes cambios químicos que tienen lugar en el suelo, permanece constante durante el transcurso del ensayo. De estos resultados se concluye que existe un importante flujo electrosmótico desde el ánodo hacia el cátodo, llegando a circular en esta dirección hasta, aproximadamente, 650 mL.

A pesar de que, en base a los resultados previos obtenidos a partir de ensayos de extracciones sucesivas y tanque agitado y los modelos matemáticos se esperaba que en las

condiciones propuestas el Pb se recuperase en el anolito por electromigración de PbEDTA<sup>2-</sup>, se aprecia que no existe tal movilización del metal.

A la vista de estos resultados, se decide llevar a cabo el experimento EDTA 2 en el que se aumenta el tiempo de duración del ensayo y, además, se cambia la disolución de mojado de suelo y el electrolito del ánodo por Na<sub>2</sub>EDTA 10<sup>-3</sup> M. Con este cambio se pretende estudiar si, en presencia del agente complejante en estudio y teniendo en consideración el flujo electroosmótico estudiado en el apartado anterior, existe movilización del contaminante hacia el cátodo.

En primer lugar, con objeto de corroborar que, en las condiciones experimentales propuestas para el ensayo EDTA 2 existe flujo electroosmótico, se lleva a cabo el análisis del mismo siguiendo el procedimiento expuesto anteriormente. Así, se muestra en la Figura 37 el volumen acumulado en el cátodo y la caída de potencial eléctrico registrada a lo largo de la columna. Las barras de error mostradas representan el doble del valor de la desviación estándar de los ensayos realizados por duplicado.

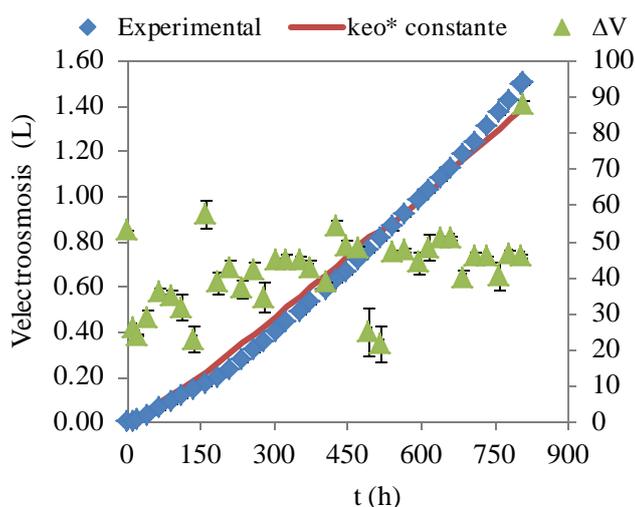


Figura 37. Volumen acumulado debido al flujo electroosmótico y potencial eléctrico en el ensayo EDTA 2.

Realizando el ajuste a los valores experimentales se obtiene el valor de la permeabilidad electroosmótica efectiva,  $6.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Ésta es del orden de la calculada para el ensayo EDTA 1. Así, se puede afirmar que en las condiciones experimentales propuestas sigue existiendo un importante flujo electroosmótico desde el ánodo hacia el cátodo.

En cuanto a la movilización de Pb, se muestra en la Figura 38 el porcentaje de recuperación del mismo en el compartimento anódico y catódico.

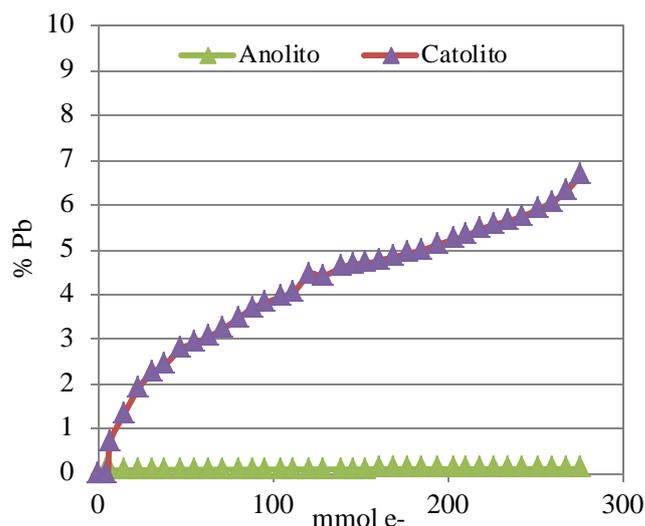


Figura 38. Recuperación de Pb frente a carga circulada durante ensayo EDTA 2.

A la vista de los resultados, se puede afirmar que existe recuperación de Pb en el compartimento catódico, lo cual se atribuye, principalmente, al movimiento de la disolución que satura el suelo inicialmente así como al de la disolución presente en el compartimento anódico hacia el compartimento catódico, ambas disoluciones de una concentración  $10^{-3}$  M del agente complejante.

Con objeto de comprobar la movilización de plomo en la columna de suelo se lleva a cabo el análisis por el método BCR del suelo una vez que finaliza el ensayo. Los resultados de este análisis junto con los del suelo inicial se muestran en la Figura 39.

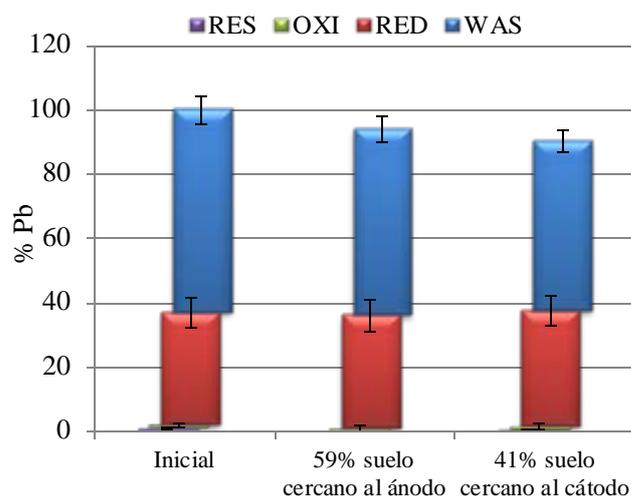


Figura 39. Resultados BCR suelo inicial y tras ensayo EDTA 2.

Como puede observarse, existe una movilización de Pb de, aproximadamente, un 10 %, lo que concuerda con el porcentaje de Pb recuperado en el catolito. El valor de pH del suelo, una vez que finaliza el experimento, es de 5.9 en el ánodo y 6.6 en el cátodo.

Los resultados obtenidos en los ensayos preliminares a escala laboratorio\_1 EDTA 1 y EDTA 2, sirven de base para el diseño de los ensayos a mayor escala. Estos se presentan a continuación y persiguen, principalmente, obtener una mayor información sobre los perfiles de pH y concentración de Pb a lo largo de la columna de suelo.

### **3.4.5. Experimentos en columna a escala laboratorio\_10**

En base a los resultados obtenidos experimentalmente y mediante simulación matemática, se procede al diseño de experimentos de electrodescontaminación en columna a escala laboratorio\_10. En estos, el valor de pH en el compartimento anódico y catódico se mantiene en 9 mediante la adición de una disolución 0.4 M de NaOH y 0.2 M de Na<sub>2</sub>EDTA respectivamente. La disolución presente en los compartimentos electródicos y con la que se lleva a cabo la saturación del suelo es Na<sub>2</sub>EDTA 10<sup>-3</sup> M. La descripción detallada del sistema experimental empleado y de las condiciones en las que se llevan a cabo estos ensayos se presentan en 2.8. Teniendo en consideración los resultados teóricos preliminares obtenidos, que ponen de manifiesto la presencia en la fase acuosa del complejo PbEDTA<sup>2-</sup>, es previsible que el Pb viaje por electromigración hacia el compartimento anódico en presencia de una corriente eléctrica. Sin embargo, 250 horas después de iniciarse el ensayo denominado EDTA 3 no se detecta recuperación de Pb en el compartimento anódico.

Con objeto de comprobar si tiene lugar la movilización del Pb a lo largo de la columna de suelo, se lleva a cabo la aplicación del método BCR a las diez secciones en las que se divide el suelo tras finalizar el ensayo. Los resultados del fraccionamiento de Pb en el suelo inicial y final, así como los valores de pH de cada sección, siendo la número 1 la más cercana al ánodo y la 10 la más cercana al cátodo, se muestran en la Figura 40. Los valores de las barras de error se corresponden con el doble del valor de la desviación estándar de los ensayos realizados por duplicado.

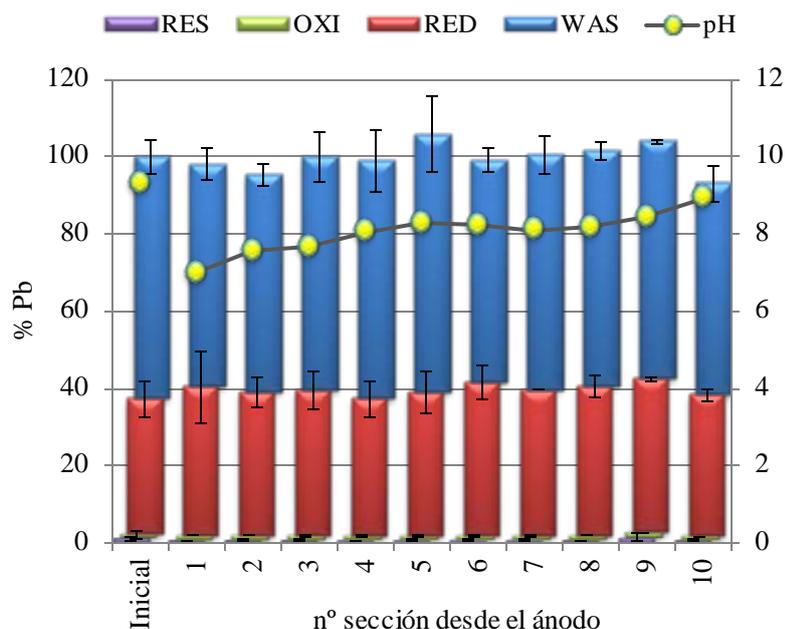


Figura 40. Resultados pH y BCR del suelo inicial y en las secciones de suelo tras el ensayo EDTA 3 mejorado con Na<sub>2</sub>EDTA.

Como puede observarse, no existen cambios significativos en la distribución de Pb a lo largo de la columna tras finalizar los ensayos de electrodescontaminación. En base a las constantes de acidez del EDTA, la especie predominante presente en la fase acuosa, cuando el pH de la misma se encuentra entre 7 y 9, es HEDTA<sup>-3</sup>. Por tanto, es previsible que una gran cantidad de aniones, incluyendo los complejos con Pb tales como PbEDTA<sup>2-</sup>, se muevan por electromigración hacia el ánodo. Sin embargo, como puede concluirse de los resultados del fraccionamiento BCR, no tiene lugar el movimiento neto de las especies de Pb.

A la vista de los resultados obtenidos, se sugiere que, en presencia de corriente eléctrica, tiene lugar algún fenómeno que actúa anulando el movimiento de aniones previsto en base a los ensayos preliminares. Así, es posible que el movimiento por electroósmosis de la fase acuosa, que como se ha estudiado tiene lugar hacia el cátodo, contrarreste el transporte neto de aniones por electromigración hacia el ánodo. Esta situación posiblemente provoca que exista un mayor transporte de cationes hacia el cátodo debido a la suma de las contribuciones de la electromigración y la electroósmosis. Todo ello hace que no exista un movimiento neto del contaminante en las condiciones experimentales en las que se llevaron a cabo los ensayos.

Con objeto de llegar a una mayor comprensión sobre los fenómenos que dan lugar a la no recuperación de Pb mediante los ensayos de electrodescontaminación mejorados con

EDTA, se realiza un estudio comparativo de los flujos electrosmótico y electromigratorio. Así, como se destacó anteriormente la estimación del flujo electrosmótico se lleva a cabo experimentalmente mediante la pesada diaria de los compartimentos electródicos. Las variaciones de volumen junto con la caída de potencial eléctrico registrada a lo largo de la columna se presentan en la Figura 41.

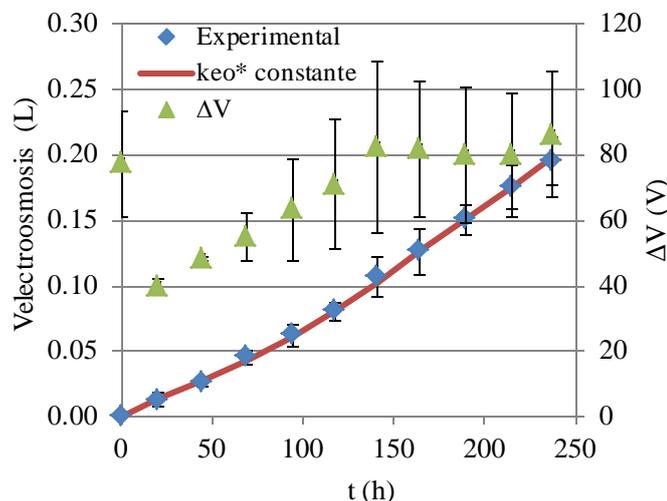


Figura 41. Volumen acumulado debido al flujo electrosmóticos y potencial eléctrico para ensayo EDTA 3.

La caída de potencial eléctrico disminuye hasta un mínimo durante las primeras 40 horas. Tras este primer periodo, este valor va aumentando de forma paulatina durante las siguientes 110 horas, y, finalmente, su valor permanece estable hasta el final del experimento. A pesar de las variaciones en los diferentes puntos de la columna y temporales de la fuerza iónica de la fase acuosa presente en los poros se puede llevar a cabo el cálculo de una constante de permeabilidad electrosmótica efectiva como se indicó anteriormente,:

$$J_{eo} = -k_{eo}^* \frac{\Delta V}{L}$$

El valor de la permeabilidad electrosmótica efectiva,  $1.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , se obtiene del ajuste de los datos experimentales. Este ajuste se muestra en la Figura 41 como una línea sólida que une los valores experimentales. El buen ajuste obtenido indica que el valor de la permeabilidad electrosmótica efectiva se puede considerar que éste se mantiene constante durante el transcurso del ensayo.

Una vez que se estima la velocidad media de la fase acuosa hacia el cátodo, como se ha expuesto anteriormente, ésta puede ser comparada con una estimación de la velocidad por electromigración, es decir, el movimiento de las especies iónicas respecto a la fase

acuosa. Estas estimaciones se realizan para el transporte de la especie iónica mayoritaria, HEDTA<sup>3-</sup>, ya que sus propiedades pueden ser fácilmente obtenidas en bibliografía. Se estima que el movimiento por electromigración de PbEDTA<sup>2-</sup> será menor que el obtenido para el HEDTA<sup>3-</sup>.

El transporte de materia ( $J_i$ ) de la especie  $i$  por unidad de área transversal en un suelo saturado bajo un potencial de gradiente eléctrico ( $\Delta V$ ) viene dado por:

$$J_i = C_i (u_i^* + k_{e0}^*) \nabla(-V)$$

donde  $C_i$  es la concentración de la especie  $i$  y  $u_i^*$  es la movilidad iónica efectiva de dicha especie.

Teniendo en cuenta que el valor de la conductancia iónica equivalente a dilución infinita para HEDTA<sup>3-</sup> es  $\lambda_{\infty,i} = 48 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ eq}^{-1}$  [170] la movilidad iónica de este anión a dilución infinita se puede calcular como:

$$u_i = \frac{\lambda_{\infty,i}}{F} = \frac{48 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ eq}^{-1}}{96485 \text{ C (mol e}^{-1})^{-1}} = 4.975 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

El valor de movilidad iónica efectiva,  $u_i^*$ , depende de la porosidad,  $v$ , y del valor de la tortuosidad,  $\tau$ , del suelo:

$$u_i^* = v \tau u_i.$$

El valor de la tortuosidad, así definida, encontrado en bibliografía se encuentra entre 0.01 y 0.84 [171]. Teniendo en cuenta que la porosidad del suelo empleado en los ensayos presenta una porosidad del 51%:

$$0.01 \leq \tau \leq 0.84 \quad \therefore \quad v \cdot 0.01 u_i \leq v \tau u_i \leq v \cdot 0.84 u_i$$

$$2.537 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \leq u_i^* \leq 2.131 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Si comparamos los valores de la movilidad iónica efectiva estimados con el valor experimental de la permeabilidad electrosmótica efectiva,  $1.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , se observa que pueden ser del mismo orden. Teniendo en cuenta que los flujos tienen sentidos opuestos el flujo de aniones HEDTA<sup>3-</sup> por unidad de área en un suelo saturado puede ser cercano a cero.

Puesto que las variaciones del contenido acuoso a lo largo de la columna y del valor de pH están relacionadas con el transporte por electroósmosis, se presenta en la Figura 42 el porcentaje de humedad y los valores de pH medidos en cada una de las secciones tras finalizar los ensayos.

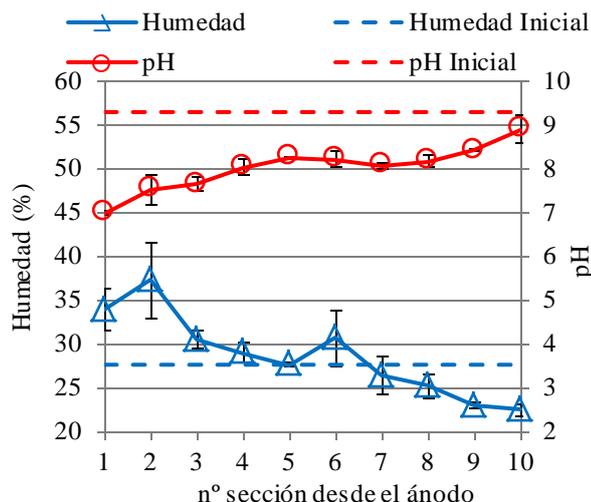


Figura 42. Perfil de pH y contenido en agua a lo largo de la columna del suelo tras ensayo EDTA 3.

Como puede concluirse a partir de los valores de humedad, existe una acumulación de agua en el área del suelo cercana al ánodo y una disminución de la humedad en la zona del suelo cercana al cátodo. Aunque inicialmente, probablemente, el flujo electroosmótico hacia el cátodo sería el mismo en cualquier sección de suelo de la columna, más tarde, debido a la bajada de pH en la región cercana al ánodo, la velocidad del flujo electroosmótico decrece en esta región. Como resultado, la disminución de la humedad en las regiones más cercanas al cátodo caracterizada por presentar valores de pH más altos está en consonancia con lo esperado.

### 3.4.6. Estudio de la influencia de la corriente eléctrica

Los ensayos electrodiálíticos en celdas de dos compartimentos se llevan a cabo con objeto de estudiar la influencia de la corriente eléctrica en el comportamiento del agente de mejora empleado, EDTA.

El sistema experimental y la metodología seguida se pueden encontrar detallados en 2.6. En resumen, el sistema consta de dos compartimentos, anódico y catódico, separados mediante una membrana catiónica. La mezcla de suelo y disolución de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  en agitación se encuentra en el compartimento anódico con objeto de determinar si el agente complejante experimenta electrooxidación. Los ensayos se llevaron a cabo con y sin corriente con objeto de comprobar la influencia de la corriente eléctrica en el comportamiento de los metales. Así, en la Figura 43 se presentan los valores de pH y la fracción de cada metal en la fase acuosa del compartimento anódico respecto a la cantidad total inicial.

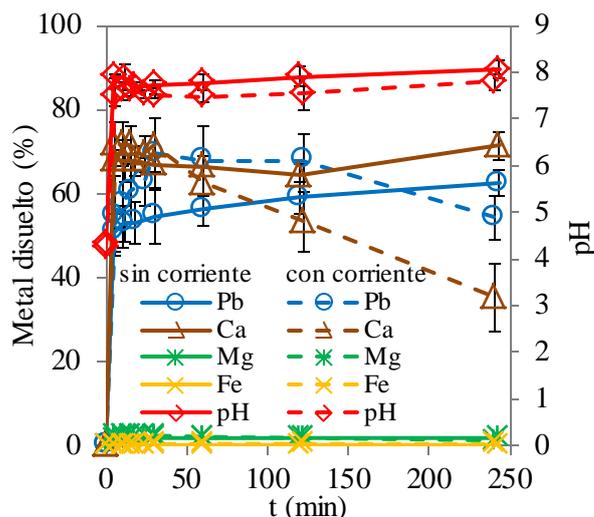


Figura 43. Perfil de pH y cantidad de metal disuelto en el compartimento anódico.

A la vista de los resultados, no se observan diferencias significativas en los valores de pH y porcentaje solubilizado de metal durante los 60 primeros minutos para los experimentos con y sin corriente eléctrica. De esta observación, se puede concluir que la corriente eléctrica no tiene una importante influencia en el comportamiento del agente complejante  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ . Tras la primera hora de ensayo, se observa una disminución de la concentración de Pb y Ca debida, probablemente, a la electromigración de los cationes hacia el cátodo a través de la membrana catiónica. Al finalizar el ensayo se comprueba que existe una acumulación de Ca en la superficie de la membrana en contacto con el catolito que se relaciona con la formación de hidróxido de calcio. La evolución de pH en el compartimento anódico permanece casi constante, probablemente, debido a la formación de bicarbonatos que presentan la capacidad de amortiguar los cambios de pH. Estos bicarbonatos provienen de los carbonatos liberados por la disolución de los metales en presencia del EDTA.

En conclusión, el efecto de la corriente eléctrica no es el causante de la no recuperación de Pb en los ensayos de electrodescontaminación. Así, se mantiene como principal motivo de los resultados observados la cancelación del transporte de las especies de Pb hacia el ánodo debido al importante flujo electrosmótico hacia el cátodo.

Con objeto de estudiar el comportamiento del agente de mejora  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  en presencia de corriente eléctrica cuando éste se encuentra en el compartimento catódico, se llevan a cabo los ensayos cuya metodología se detalla en 2.7. En estos ensayos se introduce el agente de mejora  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  en el compartimento catódico y se lleva a cabo el análisis del EDTA mediante un procedimiento analítico basado en una valoración con  $\text{ZnO}$ . Se obtiene que, tras la aplicación durante 48 horas de una corriente eléctrica de 7.18 mA, la

concentración de EDTA no varía en el compartimento catódico. Estos resultados descartan que tenga lugar la destrucción del agente de mejora en presencia de una corriente eléctrica.

### 3.4.7. Experimentos en columna a escala laboratorio 10 (II)

Con objeto de corroborar las principales conclusiones extraídas de los resultados obtenidos en los ensayos denominados EDTA 3, se diseñan nuevos ensayos de electrodescontaminación en columna bajo diferentes condiciones experimentales.

Como se concluye del apartado 3.4.5, la dirección opuesta de los flujos por electromigración y electroósmosis es considerada la principal causa de que no exista recuperación de Pb al aplicar la técnica. Con objeto de modificar el flujo electroosmótico se realizan los ensayos denominados EDTA 4 en los que se aumenta la concentración de la disolución de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  de  $10^{-3}$  a 0.1 M de la disolución presente en los electrolitos y con la que se lleva a cabo la saturación del suelo inicial. Bajo estas condiciones se espera que el flujo electroosmótico disminuya y el complejo  $\text{PbEDTA}^{2-}$  viaje por electromigración hacia el compartimento anódico en presencia de una corriente eléctrica. Sin embargo, tras 235 horas aplicando una corriente eléctrica con una densidad de  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  no se detecta recuperación de Pb en el compartimento anódico.

Con objeto de conocer la influencia del cambio de concentración de la disolución que moja el suelo inicial y la de los electrolitos en el flujo electroosmótico, se analiza, siguiendo el mismo procedimiento anteriormente expuesto, el flujo electroosmótico. Así, en la Figura 44 se muestran las variaciones de volumen junto con la caída de potencial eléctrico registrada a lo largo de la columna. Las barras de error representan el doble del valor de la desviación estándar de los ensayos realizados por duplicado.

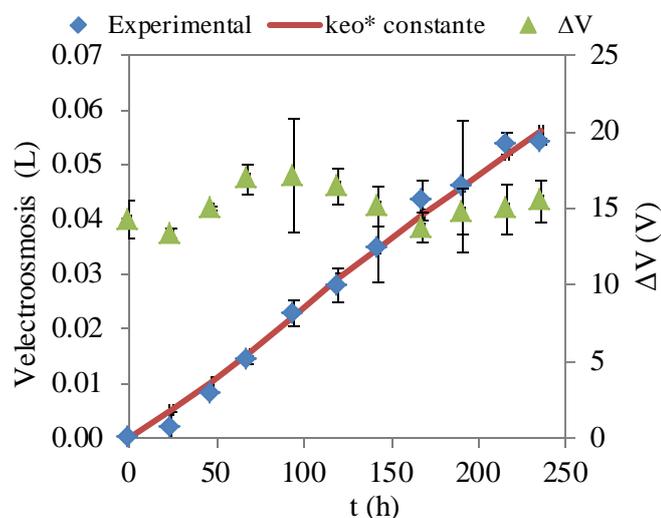


Figura 44. Volumen acumulado debido al flujo electroosmótico y caída de potencial eléctrico en el ensayo EDTA 4.

Como puede observarse, el volumen que circula desde el ánodo hacia el cátodo es menor que en el caso del experimento en columna EDTA 3, como era de esperar al aumentar la concentración de la disolución de mojado de suelo y la de los electrolitos. Sin embargo, el valor de la permeabilidad electrosmótica efectiva es de  $2.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Comparando éste con el valor obtenido para el ensayo EDTA 3,  $1.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , destaca que existe un ligero aumento de la constante de permeabilidad electrosmótica. A la vista de los valores de la caída de potencial eléctrico, claramente inferiores a los obtenidos para el ensayo EDTA 3, es evidente que la disminución del flujo electrosmótico es consecuencia de la bajada de la caída de potencial eléctrico, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$J_i = C_i (u_i^* + k_{eo}^*) \nabla(-V)$$

Comparando para este caso la constante de permeabilidad electrosmótica efectiva,  $2.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , y la movilidad iónica efectiva, cuyo valor se encuentra, de acuerdo con lo calculado en 3.4.5, entre los límites:

$$2.537 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \leq u_i^* \leq 2.131 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$$

se concluye que siguen teniendo un valor similar y, por tanto, es probable que los flujos con sentidos opuestos se cancelen dando lugar de nuevo a la no movilización de Pb.

Con objeto de corroborar que en estas condiciones experimentales no ha existido movilización de Pb a lo largo de la columna de suelo se aplica el método BCR a las diez secciones en las que se divide el suelo una vez que ha finalizado el ensayo. Los resultados del fraccionamiento de Pb en el suelo inicial y final, así como los valores de pH de cada sección se muestran en la Figura 45. Los valores de las barras de error se corresponden al doble del valor de la desviación estándar de los ensayos realizados por duplicado.

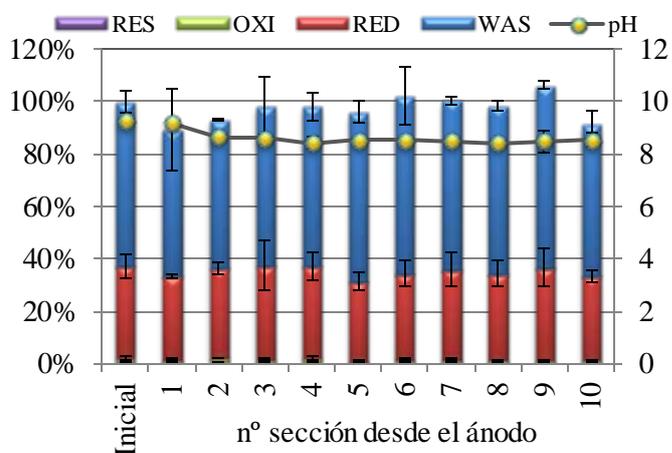


Figura 45. Resultados pH y BCR del suelo inicial y después del ensayo EDTA 4 mejorado con  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ .

Los resultados BCR corroboran que no existen cambios significativos en el fraccionamiento del suelo a lo largo de la columna al finalizar el ensayo.

A la vista de estos resultados se concluye que, a pesar de haberse disminuido el flujo electroosmótico, la aportación de éste sigue siendo del orden de la del flujo por electromigración y de sentidos contrarios. Esto hace que no sea posible la recuperación de Pb por electromigración en el compartimento anódico.

### 3.4.8. Otros ensayos en columna

A la vista de los resultados obtenidos en los ensayos en columna presentados anteriormente, en los que se demuestra la dificultad de disminuir el flujo electroosmótico hasta hacerlo significativamente menor que el flujo por electromigración, se decide realizar ensayos en los que se pretende aprovechar el flujo electroosmótico para llevar a cabo la recuperación de Pb. Para ello, se diseñan experimentos en columna a escala laboratorio\_1, cuyas condiciones principales se presentan en la Tabla 13. En estos se modifica el material del electrodo que actúa como ánodo. En los casos descritos anteriormente el electrodo que actúa como ánodo es de Pt y en este caso se emplea acero. Con esto se pretende estudiar la influencia de la adición de Fe en el anolito y su entrada en la columna de suelo, en el pH y el comportamiento del contaminante principal, Pb.

Con respecto a las condiciones experimentales en el ánodo, se modifica el valor de pH en el mismo con objeto de que el Fe se encuentre en disolución y no precipitado como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Experimento	Electrolito y disolución mojado de suelo	Control pH	Corriente circulada (mmole <sup>-1</sup> )
EDTA 5	$\text{Na}_2\text{EDTA } 10^{-3} \text{ M}$	Anodo: pH 3.5 (NaOH, 0.4 M) Cátodo: pH 9 (Na <sub>2</sub> EDTA 0.2 M)	277
EDTA 6	$\text{Na}_2\text{EDTA } 10^{-3} \text{ M}$	Anodo: pH 3.5 (NaOH, 0.4 M). Cátodo: pH 9 (Na <sub>2</sub> EDTA 0.2 M)	292

Tabla 13. Condiciones experimentales ensayos en columna empleando como agente de mejora  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  y empleando como ánodo acero.

Con el propósito de estudiar el flujo electroosmótico que tiene lugar en estos ensayos, se lleva a cabo el estudio experimental y teórico del mismo tal y como se expuso para los ensayos anteriores. Así, se muestran en la Figura 46 las variaciones de volumen junto con la caída de potencial eléctrico registrada a lo largo del tiempo entre los extremos de la columna de suelo.

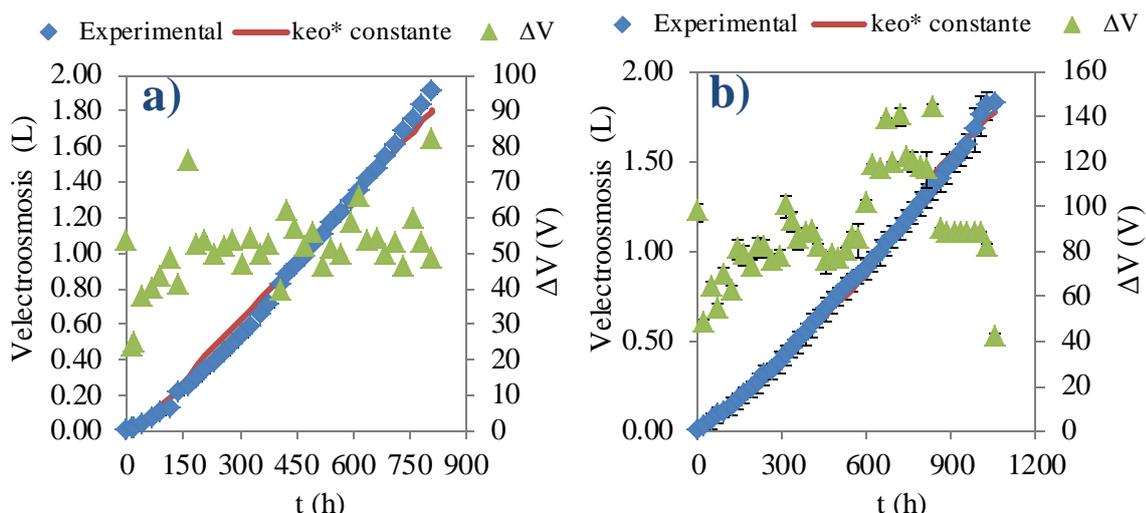


Figura 46. Volumen acumulado debido al flujo electroosmótico y potencial eléctrico. a) EDTA 5 y b) EDTA 6.

El valor de la permeabilidad electroosmótica efectiva es  $6.4 \cdot 10^{-6}$  y  $2.7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para el ensayo EDTA 5 y 6 respectivamente. Como puede observarse, se obtiene un valor similar de permeabilidad electroosmótica y, al mismo tiempo, del mismo orden de magnitud que el obtenido para los ensayos anteriormente mostrados. Por tanto, se puede afirmar que el cambio de condiciones no ha supuesto una variación sustancial en el flujo electroosmótico.

En la Figura 47 se muestra el porcentaje de recuperación de Pb frente a los milimoles de electrones circulados para los ensayos EDTA 5 y 6. El último punto representado para cada una de las series tiene en cuenta la cantidad de plomo precipitada en el compartimento catódico y que se disuelve con ácido nítrico una vez que han finalizado los ensayos.

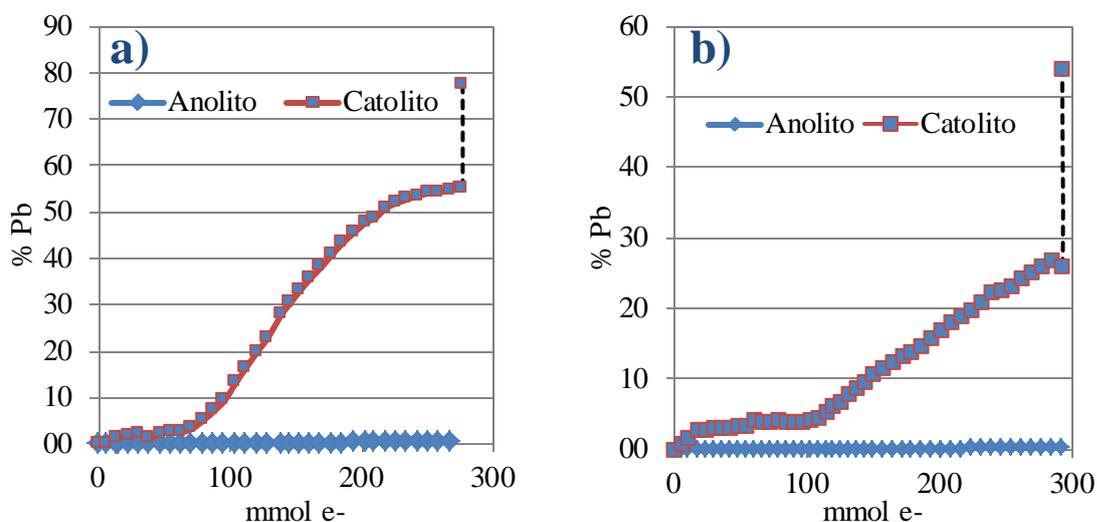


Figura 47. Recuperación de Pb frente a carga circulada en los ensayos EKR mejorados. a) EDTA 5 y b) EDTA 6.

Como puede observarse en las curvas de recuperación de Pb, se aprecia un aumento del porcentaje de Pb en el catolito a lo largo del ensayo, siendo el porcentaje recuperado final de, aproximadamente, 77 % y 55 % para los ensayos EDTA 5 y 6 respectivamente. Las diferencias observadas entre ambos ensayos están relacionadas con la heterogeneidad del suelo.

Puesto que se modifica el material del electrodo empleado como ánodo y el valor de pH en el compartimento anódico respecto a los ensayos en los que no existía recuperación de Pb, se concluye que es el motivo de los cambios en el comportamiento del contaminante. Así, se sugiere que durante la oxidación del material empleado como ánodo, acero, tiene lugar la adición continuada de Fe al compartimento anódico. Las condiciones de pH en la disolución del anolito, que se encuentra en un valor controlado de 3.5, permiten que el Fe se encuentre en disolución como  $\text{Fe}^{3+}$ . Por cada mol de este catión añadido, que entra en el suelo por electromigración, debido a que el pH del suelo es básico, tendría lugar la precipitación de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y, consecuentemente, la liberación de 3 moles de  $\text{H}^+$ . Es decir, se acidificaría el suelo, dando lugar a una mayor disolución del Pb que, por electroósmosis, se recupera en el compartimento catódico. Con objeto de estudiar si esto tiene algún efecto sobre el consumo de reactivos en los compartimentos electródicos, se lleva a cabo la medida del mismo. Así, en la Figura 48 se muestra el consumo de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  y  $\text{NaOH}$ , así como el consumo teórico que se corresponde con los milimoles de corriente circulada.

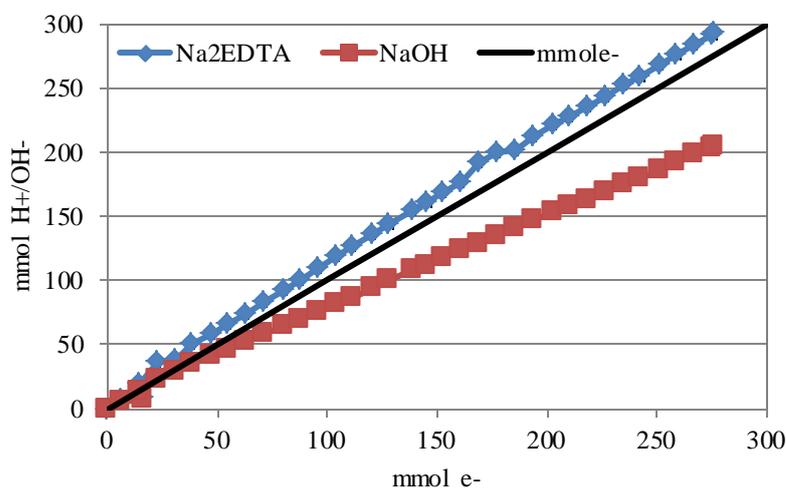


Figura 48. Consumo reactivos ensayo EDTA 5.

Como puede observarse, el consumo de  $\text{NaOH}$  es menor que el teórico correspondiente a la generación de un mol de  $\text{H}^+$  en el ánodo por cada mol de electrones circulados. Esto corrobora que, además de la generación de  $\text{H}^+$  en el ánodo por electrólisis del agua, tiene lugar la oxidación de Fe en el mismo.

Una vez finalizados los ensayos se lleva a cabo el análisis BCR del suelo cuyos resultados para los ensayos EDTA 5 y EDTA 6 se muestran en la Figura 49. En ésta se representa el fraccionamiento del suelo inicial así como del suelo resultante de aplicar el tratamiento de electrodescontaminación. Las barras de error se corresponden con el doble del valor de la desviación estándar.

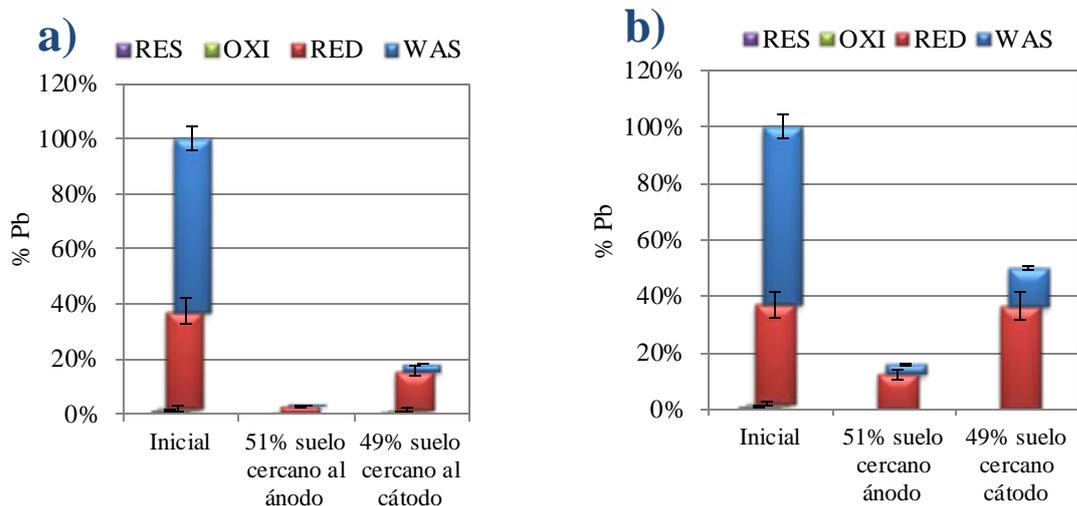


Figura 49. Resultados BCR del suelo inicial y tras finalizar ensayos a) EDTA 5 y b) EDTA 6.

En estos resultados se aprecia que existe una disminución de la cantidad de Pb en el suelo. En ambos casos se observa que el porcentaje de Pb en el suelo cercano al ánodo disminuye notablemente. Se sugiere que esta mejora está relacionada con la bajada de pH en la zona anódica debida a la presencia de Fe. A la vista de estos resultados se prevé una limpieza del 100 % del suelo a mayores tiempo de aplicación de la técnica. Con objeto de corroborar si la entrada de Fe conlleva una bajada de pH en el suelo, se analiza el pH del mismo al finalizar los ensayos, observándose un valor de pH para los experimentos EDTA 5 y 6 de 3.7 y 3.9 en el ánodo y 3.3 y 3.2 en el cátodo respectivamente. Esto sugiere que tiene lugar la acidificación del suelo por la entrada del Fe y su precipitación el suelo como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

### **3.5. Escalado de la técnica de electrodescontaminación mejorada con ácidos. Estudio de los aspectos energéticos**

Entre los objetivos principales de esta Tesis, se encuentra el estudio del escalado de la técnica de electrodescontaminación de suelos reales contaminados desde un punto de vista energético. Así, en este apartado se recogen, entre otros, los resultados más relevantes del estudio presentado de forma íntegra en el apartado 5.4. En éste se evalúan aspectos

energéticos en base a ensayos de electrodescontaminación de suelos contaminados mejorados con ácido acético a dos escalas, laboratorio\_1 y semi-piloto\_5, que difieren en más de dos órdenes de magnitud en la masa de suelo empleada. Con la finalidad de realizar comparaciones entre los requerimientos energéticos de las diferentes escalas se define un parámetro basado en la cantidad de metal movilizado y el máximo movilizable. Estas cantidades se determinan a partir de los resultados obtenidos mediante el método de extracción secuencial BCR. El suelo empleado en estos ensayos es el presentado en el apartado 2.2, suelo procedente de Linares con un alto contenido en Pb. Además de este estudio, en este apartado se presentan otros ensayos diseñados con objeto de corroborar la validez del parámetro energético definido. Para ello, se variaron algunos aspectos como el ácido adicionado como agente de mejora, las condiciones experimentales (pH), la escala de los ensayos y el tipo de suelo.

### **3.5.1. Experimentos en columna. Aplicación del método secuencial BCR.**

Los ensayos presentados como parte de este estudio se llevaron a cabo en dos escalas diferentes, denominadas laboratorio\_1 y semi-piloto\_5, de acuerdo con la nomenclatura presentada en 2.8. Se tratan de los ensayos en columna de electrodescontaminación denominados Acético 1 y Acético 3 en la Tabla 3. En estos se emplea el ácido acético para mantener el pH del catolito a un valor constante de 5. La descripción detallada del sistema experimental y la metodología seguida se presenta en 2.8. En base a los resultados de la caracterización del suelo inicial, presentados en la Tabla 6, se realiza el seguimiento durante los experimentos de los metales: Pb, Ca y Mg por tratarse de los más relevantes. Así, teniendo en cuenta la alta concentración de carbonatos en el suelo inicial, y en base a los resultados obtenidos mediante difracción de Rayos-X, se puede afirmar que el Pb, Ca y Mg se encuentran, principalmente, en forma de carbonatos. Además de estos metales, la concentración de Fe en el suelo es alta. Sin embargo, de acuerdo con los resultados obtenidos de aplicar el método BCR al suelo inicial, mostrados en la Figura 19 y que ponen de manifiesto que la mayoría del Fe se encuentra en las fracciones menos móviles, es de esperar que este metal no se movilice de forma significativa durante los ensayos de electrodescontaminación. Esto se corrobora experimentalmente con el seguimiento del Fe en las muestras tomadas diariamente de la fase acuosa de catolito y anolito y los resultados del método BCR aplicado al suelo tras finalizar el ensayo.

En la Figura 50 se muestra el porcentaje de recuperación de Pb, Ca y Mg, en el catolito frente a la carga circulada para los ensayos realizados en ambas escalas. El porcentaje recuperado de cada metal se calcula respecto al máximo total movilizable, que se

corresponde con el porcentaje extraído en las fracciones más móviles del BCR, es decir, en la fase soluble en ácido débil (WAS) y la reducible (RED). Los ensayos se llevan a cabo por duplicado, aplicándose una densidad de corriente constante de  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  y la duración de los mismos para la escala laboratorio y semi-piloto es de 150 y 380 horas respectivamente.

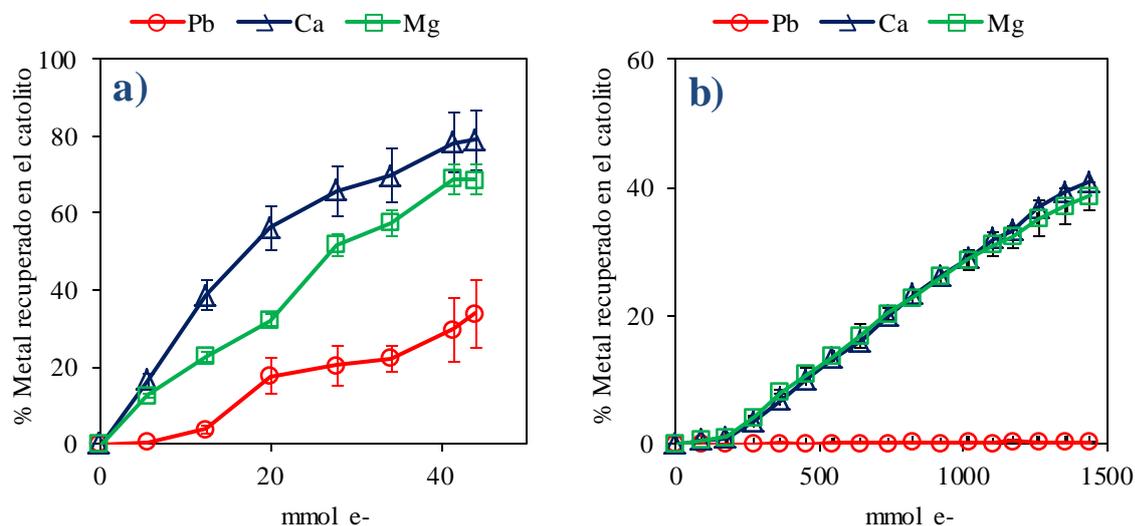


Figura 50. Recuperación de metales en el catolito respecto al total movilizable frente a carga circulada. a) escala laboratorio\_1 (Acético 1), b) escala semi-piloto\_5 (Acético 3).

A la vista de los resultados, se puede afirmar que existen importantes diferencias en el comportamiento de los metales entre ambas escalas. Con respecto a la velocidad de recuperación de cada metal, es evidente que la movilización de Ca y Mg mediante la técnica de electrodescontaminación es más eficiente que la de Pb. Esto se observa con más claridad en los resultados correspondientes a los ensayos realizados a escala semi-piloto\_5, donde la recuperación de Pb en el catolito es insignificante. Los resultados obtenidos están en consonancia con la mayor solubilidad de los carbonatos de Ca y Mg frente a los de Pb ( $\log K_s \text{ MgCO}_3 = -7.46$ ;  $\text{CaCO}_3 = -8.48$ ;  $\text{PbCO}_3 = -13.2$ ) [153].

Tras finalizar los ensayos de electrodescontaminación, las columnas de suelo se dividieron en dos y diez secciones para los ensayos a escala de laboratorio\_1 y semi-piloto\_5 respectivamente. A continuación, se lleva a cabo el análisis de Pb, Ca y Mg de las fracciones resultantes de aplicar el método BCR al suelo y las medidas de pH de cada una de las secciones de suelo. Estos resultados se muestran en la Figura 51. Las barras de error en estas gráficas representan dos veces el valor la desviación estándar de los ensayos realizados por duplicado.

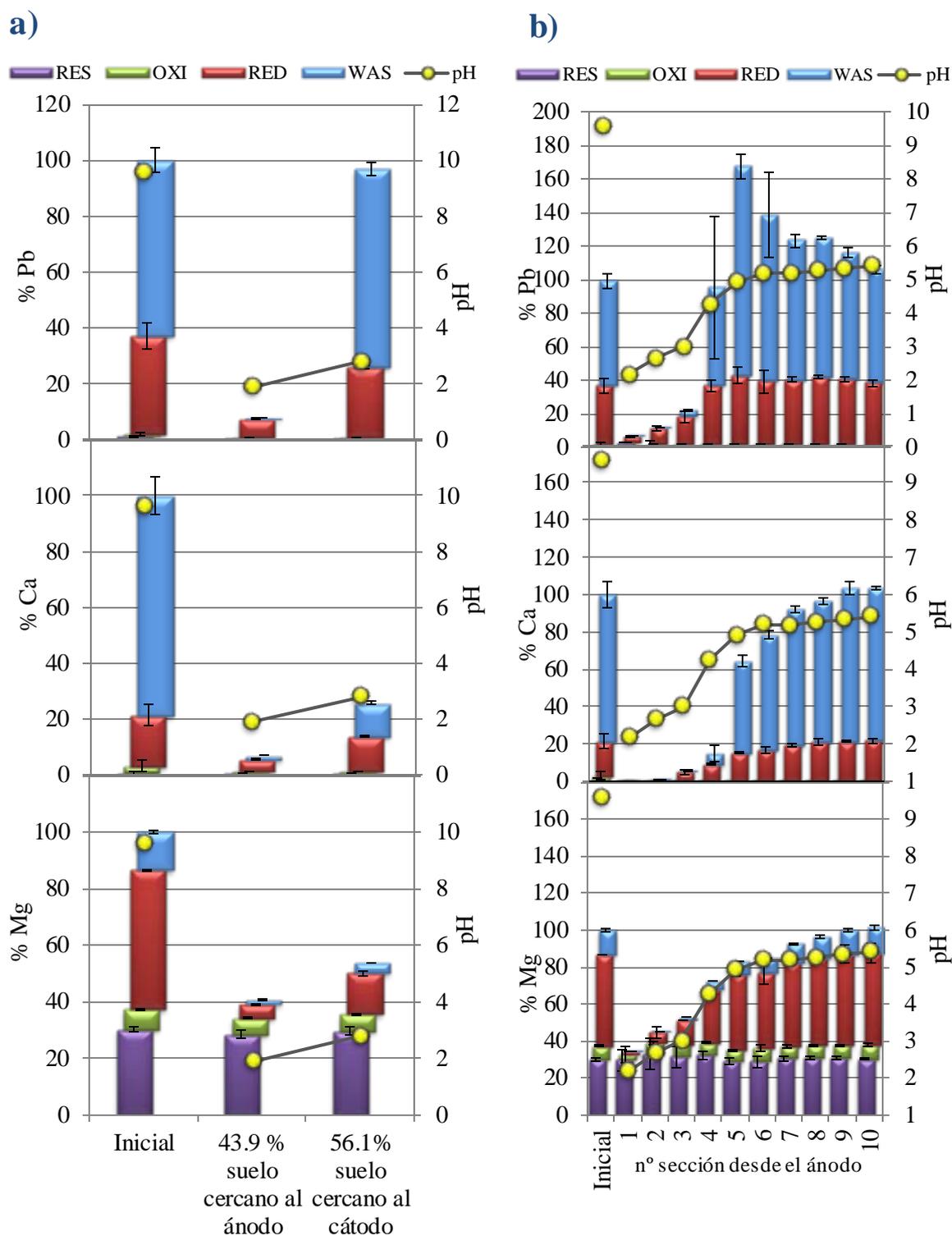


Figura 51. Resultados de pH y fraccionamiento BCR. a) ensayos en escala laboratorio\_1, (Acético 1) y b) ensayos en escala semi-piloto\_5, (Acético 3), antes y después de aplicar EKR.

La Figura 51 a recoge los resultados obtenidos al aplicar el método BCR al suelo sometido a la técnica de electrodescontaminación a escala laboratorio. Así, se observa que las fracciones más móviles, WAS y RED, de los metales analizados en la sección de suelo más cercana al ánodo, han sido recuperadas casi por completo. En el caso concreto del Mg,

el porcentaje restante en la sección de suelo cercana al ánodo se corresponde con el metal presente en las fracciones más estables, OXI y RES. Por otro lado, los resultados obtenidos del análisis de la sección de suelo cercana al cátodo dependen del metal analizado. Así, se obtiene una recuperación de Ca de, aproximadamente, un 75% y una proporción similar de las fracciones WAS y RED para el Mg. En el caso del Pb, no se observan cambios en la concentración total ni en el fraccionamiento del mismo respecto al suelo inicial.

Los resultados BCR del suelo tras los ensayos realizados a escala semi-piloto, se presentan en la Figura 51 b. En el perfil de porcentaje de Pb a lo largo de la columna se puede observar que existe una acumulación del metal en las secciones de suelo cercanas al cátodo, llegando a representar un 170% del Pb inicial en la quinta sección de suelo. Así, se observa que en las zonas en las que el pH es lo suficientemente bajo, inferior a 4, el Pb asociado a las fracciones WAS y RED se encuentra disuelto. En presencia de una corriente eléctrica el metal disuelto en forma de  $Pb^{2+}$  es transportado por electromigración y electroósmosis hacia el cátodo hasta que encuentra una zona del suelo con un pH superior a 5, donde precipita de nuevo provocando la acumulación observada. Asimismo, se aprecian barras de error mayores en las secciones de suelo correspondientes a la zona central de la columna, lo cual puede indicar que la concentración de Pb en esa zona variaba de forma rápida al finalizar el experimento. Simultáneamente, la precipitación de Pb en forma de carbonato provoca, previsiblemente, la disolución de carbonatos de Ca y Mg. De los resultados referentes al Ca, se observa que éste es eliminado en primer lugar de las secciones de suelo cercanas al ánodo, cuyo valor de pH se encuentra entre 2 y 3. En las secciones cercanas al cátodo, cuyo pH es cercano a 5, el Ca se encuentra en fase sólida y la distribución del mismo no ha variado con respecto al suelo inicial. Del análisis de los resultados de Mg se llega a las mismas conclusiones que las expuestas para los ensayos llevados a cabo en escala de laboratorio, siendo la tendencia de las concentraciones en las fracciones WAS y RED a lo largo del suelo similar a la observada para el Ca. La principal diferencia con respecto al comportamiento del Ca reside en el mayor valor de concentración de metal asociado a fracciones más estables OXI y RES.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede afirmar que, como era de esperar, el frente ácido entra en la columna desde el ánodo y viaja a lo largo del suelo hacia el cátodo haciendo que el valor de pH del suelo disminuya. Como se destacó anteriormente, la mayor solubilidad de los carbonatos de Ca y Mg facilita que estos pasen a la fase acuosa antes que los carbonatos de Pb. Así, en el caso de los carbonatos de Pb, es necesario que el pH alcance valores más bajos para comenzar a disolverse. Este es el motivo por el cual hasta que no se encuentren disueltos casi al completo los carbonatos de Ca y Mg, no tendrá lugar,

de forma notable, la disolución de los carbonatos de Pb. Sin embargo, aunque en los resultados mostrados no se haya recuperado una cantidad significativa de Pb en el católito, esto no significa que el proceso de remediación no funcione. Es previsible que en el momento en el que los carbonatos de Ca y Mg no frenen la disolución de los carbonatos de Pb, deje de existir la acumulación de los mismos, y, por tanto, un pulso de Pb alcance el cátodo.

### 3.5.2. Predicción del consumo energético

El diferente comportamiento de los metales en las escalas estudiadas dificulta el desarrollo de un procedimiento de validez general que tenga como objeto predecir el consumo energético. Así, por ejemplo, la comparación entre la energía requerida para la recuperación de una cierta cantidad de metal en el cátodo a distintas escalas dará lugar a la obtención de resultados muy diferentes. En este estudio se define un concepto de energía específica para cada metal y se emplea junto con un sencillo modelo, presentado a continuación.

Se define el parámetro  $\zeta_{i,Me}$  como la fracción de metal Me movilizado con respecto al máximo que puede mobilizarse en el compartimento  $i$  de la columna, que viene dado por el porcentaje de metal asociado a las fases WAS y RED. Para aquellos casos en los que el metal se disuelve en una cierta región del suelo y luego precipita de nuevo en una región cercana al cátodo, se define que la fracción movilizada no puede ser negativa,  $0 \leq \zeta_{i,Me}$ . Así, la cantidad total de metal movilizado se define como:

$$\sigma_{Me} = \frac{\sum_{i=1}^N \zeta_{i,Me}}{N}$$

donde  $N$  es el número de secciones en las que se divide la columna. Por tanto,  $\sigma_{Me}$  representa una fracción del máximo de movilización posible. Finalmente, se define la cantidad de suelo para el cual el metal Me ha sido movilizado,  $\mu_{Me}$ , como

$$\mu_{Me} = \sigma_{Me} M$$

donde  $M$  es la masa total de suelo en la columna. Por tanto, este parámetro mide, para cada metal, la cantidad de masa de suelo en la cual el metal Me ha sido movilizado con respecto al máximo que puede ser movilizado por la técnica de electrodescontaminación.

Así, el consumo energético específico se define como:

$$E_{Me} = \frac{\int_0^t IV dt}{\mu_{Me}}$$



donde  $I$  es la intensidad de corriente (constante durante el experimento) y  $V$  es la caída de potencial entre los electrodos de una columna en el tiempo  $t$ .

Con la ayuda del parámetro energético definido, se desarrolla un sencillo modelo matemático con objeto de predecir los requerimientos energéticos para cada escala. El modelo está basado en:

- 1) La resistividad eléctrica del suelo,  $\rho_e$ , depende de la concentración y número de transporte de cada especie iónica. Los cambios en la resistividad durante la aplicación de corriente eléctrica no son dependientes de la escala.
- 2) La caída de voltaje entre los electrodos es, aproximadamente, igual a la caída de voltaje que tiene lugar a lo largo del suelo.

Teniendo en cuenta estas suposiciones, se concluye que la energía específica definida anteriormente, debe ser directamente proporcional a la longitud de suelo de la columna por la resistividad del suelo.

Para el caso en estudio, basado en los ensayos Acético 1 (Escala laboratorio\_1) y Acético 3 (Escala semi-piloto\_5), el suelo empleado se satura inicialmente con una disolución de sal de NaAc de concentración  $10^{-3}$  M y 0.1 M para escala laboratorio y semi-piloto respectivamente. Teniendo en cuenta que la longitud de la columna es de 2 cm y de 20 cm para escala laboratorio y semi-piloto respectivamente, se cumple la siguiente condición al inicio del experimento:

$$\frac{(E_{Me})_{\text{semi-piloto}}}{(E_{Me})_{\text{laboratorio}}} = \frac{(\rho_e L)_{\text{semi-piloto}}}{(\rho_e L)_{\text{laboratorio}}} = 1$$

Aplicando el modelo, las predicciones realizadas dan lugar a un concepto energético que resulta ser independiente de la escala para las condiciones en las que se han llevado a cabo los experimentos. En la Tabla 14 se muestran los valores de la energía específica calculados experimentalmente para ambas escalas.

(kJ·kg <sup>-1</sup> )	Escala Laboratorio	Escala semi-piloto
$E_{Pb}$	24 200 ± 1 900	21 200 ± 1 700
$E_{Ca}$	12 340 ± 90	12 630 ± 90
$E_{Mg}$	14 300 ± 1 500	13 200 ± 1 300

Tabla 14. Consumo específico de energía para ensayos en escala laboratorio\_1 (Acético 1) y escala semipiloto\_5 (Acético 3).

Como puede observarse, el valor energético obtenido para cada metal es independiente de la escala a la que se llevan a cabo los ensayos. Estos resultados ponen de

manifiesto que el concepto de energía específica definido en base a la cantidad máxima de metal recuperable es una herramienta útil para la predicción de consumo energético a diferentes escalas. Los valores de resistividad del suelo al inicio del ensayo, bajo la suposición de que la caída de voltaje entre los electrodos es, aproximadamente, igual a la caída de voltaje en el suelo, son  $(\rho_e)_{t=0} = 245 \Omega \cdot m$  y  $(\rho_e)_{t=0} = 23.7 \Omega \cdot m$  para los ensayos realizados a escala laboratorio y semi-piloto respectivamente. Como puede observarse se cumple la condición inicial de que el ratio de resistividad por longitud a las diferentes escalas sea, aproximadamente, igual a la unidad al inicio de los ensayos.

Como se describió anteriormente, la primera suposición del modelo es que los cambios de resistividad eléctrica no son dependientes de la escala. Así, los valores experimentales de la resistividad para ambas escalas variaron a lo largo del experimento en el mismo sentido. Al inicio de los ensayos, la ratio entre la resistividad del suelo en la escala semi-piloto y laboratorio fue de 10.3, entre las resistividades medias 7.4, y entre las obtenidas al final del experimento 5.8. A la vista de estos valores, se puede afirmar que, aunque no se obtiene exactamente la mismo ratio entre las resistividades, se pueden realizar buenas predicciones a partir de esta suposición.

### **3.5.3. Aplicación del concepto energético a ensayos en los que se emplean diferentes condiciones experimentales**

En el apartado anterior se comprueba que cuando se emplea el concepto energético a ensayos EKR a diferente escala mejorados con ácido acético, el parámetro energético definido es específico para cada metal sin depender de la escala. Con el objetivo de comprobar si el ácido empleado como agente de mejora o el pH de consigna influyen de algún modo en el concepto energético definido se llevan a cabo los ensayos en escala semipiloto\_5: Nítrico 3 y Nítrico 4, presentados en la Tabla 3. Las condiciones experimentales y el procedimiento seguido se presentan con mayor detalle en 2.8. Así, se llevan a cabo los ensayos por duplicado aplicándose una densidad de corriente constante de  $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . La diferencia entre estos ensayos en columnas es el pH al que se mantiene el compartimento catódico, siendo éste 4 y 5 para los ensayos Nítrico 3 y Nítrico 4 respectivamente.

En la Figura 52 se recoge el porcentaje de recuperación de los metales Pb, Ca y Mg en el catolito frente a la carga circulada para los ensayos Nítrico 3 y 4. El porcentaje recuperado de cada metal está referido al máximo total movilizable, que se corresponde con el porcentaje extraído en las fracciones más móviles del BCR, es decir, en la fase soluble en ácido débil (WAS) y la reducible (RED).

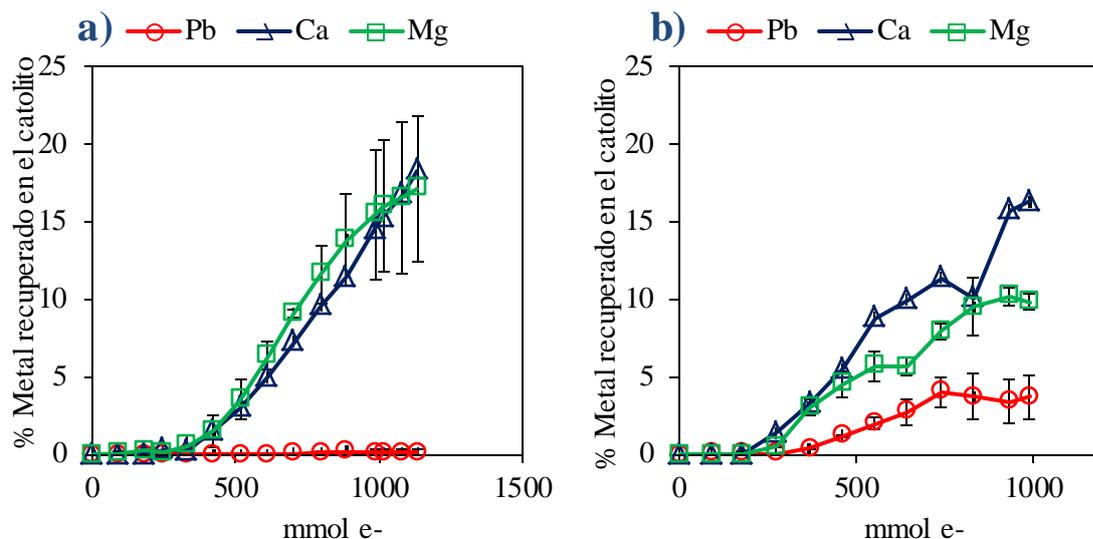


Figura 52. Recuperación de metales en el cátodo respecto al total movilizable frente a carga circulada. a) escala semi-piloto\_5, pH consigna=4 (Nítrico 3) ; b) escala semi-piloto\_5, pH consigna=5 (Nítrico 4).

Como puede observarse, para la misma carga de corriente circulada, el porcentaje de cada metal recuperado es similar para los ensayos realizados con control de pH en el cátodo a diferente valor. Así, se observa que la movilización mediante la técnica de electrodescontaminación de Ca y Mg es más eficiente que la de Pb. Esto, como se destacó anteriormente, está en consonancia con la mayor solubilidad de los carbonatos de Ca y Mg. Al finalizar los ensayos las columnas de suelo se dividen en diez secciones y se lleva a cabo el método BCR y las medidas de los valores de pH de cada sección. En la Figura 53 se muestran los resultados del ensayo Nítrico 3 (a) y Nítrico 4 (b). Las barras de error en estas gráficas representan dos veces el valor de la desviación estándar de los ensayos realizados por duplicado.

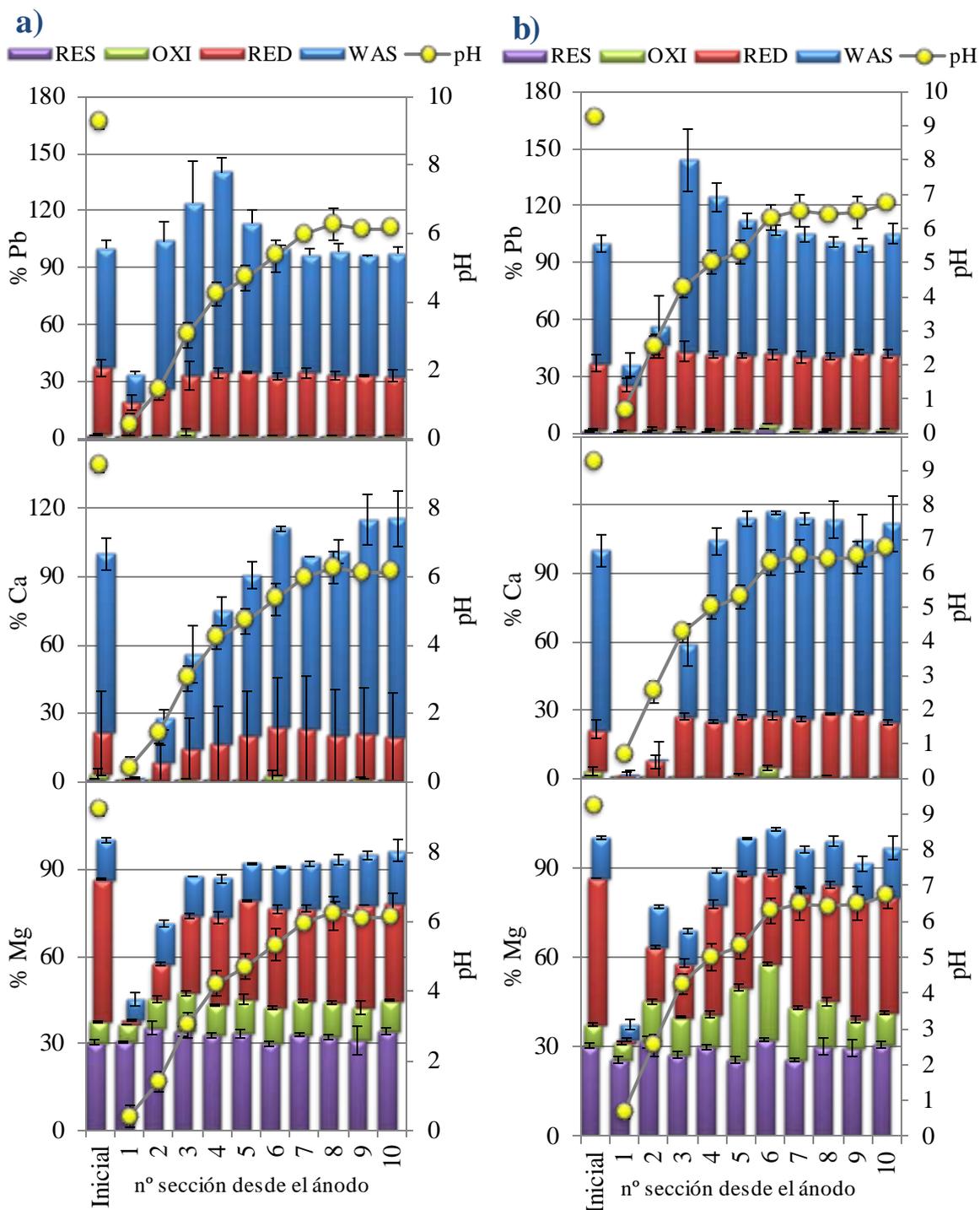


Figura 53. Resultados de pH y fraccionamiento BCR ensayos escala semi-piloto\_5. a) ensayos pH consigna=4 (Nítrico 3) y b) ensayos pH consigna =5 (Nítrico 4), antes y después de aplicar EKR.

Se observa para ambos ensayos que las fracciones más móviles, WAS y RED, de los metales analizados en las secciones de suelo más cercanas al ánodo, han sido recuperadas casi por completo. Como puede apreciarse no existen diferencias importantes entre el comportamiento de los metales cuando el valor de control de pH en el compartimento

catódico es 4 o 5. Los perfiles de fraccionamiento BCR obtenidos son similares a los obtenidos en el apartado anterior para el ensayo Acético 3 y que se muestran en la Figura 51.

En base al modelo matemático desarrollado, el consumo energético es proporcional al producto del valor de la resistividad del suelo,  $\rho_e$ , por la longitud de la columna de suelo. Teniendo en consideración que la disolución de mojado de suelo y longitud de la columna de suelo son iguales para ambos ensayos, se cumple la condición inicial de que la ratio entre el producto de la resistividad y la longitud es igual a 1 para los ensayos Nítrico 3 y Nítrico 4.

En la Tabla 15 se muestran los valores obtenidos de energía específica para los ensayos Nítrico 3 y 4 junto con los correspondientes al ensayo Acético 3.

(kJ·kg <sup>-1</sup> )	Nítrico 3 (pH =4)	Nítrico 4 (pH =5)	Acético 3* (pH =5)
E <sub>Pb</sub>	30 000 ± 1 000	27 068 ± 2 000	21 200 ± 1 700
E <sub>Ca</sub>	11 050 ± 2 500	11 300 ± 2 500	12 630 ± 90
E <sub>Mg</sub>	9 550 ± 2 200	10 450 ± 1 500	13 200 ± 1 300

Tabla 15. Consumo específico de energía para ensayos Nítrico 3 y 4, y Acético 3. \*Los resultados de este ensayo se muestran en el apartado 3.5.1.

A la vista de los valores de energía específica para los ensayos EKR llevados a cabo empleando como agente de mejora el ácido nítrico, se puede afirmar que estos resultan independientes del valor de pH de consigna en el cátodo bajo las condiciones experimentales empleadas. Comparando los resultados obtenidos cuando se emplea el ácido nítrico como agente de mejora con los correspondientes al ensayo Acético 3, se aprecia que el consumo energético es del mismo orden. Los valores experimentales de resistividad del suelo al inicio del ensayo, teniendo en consideración que la caída de voltaje en el suelo es, aproximadamente, igual a la caída de voltaje entre los electrodos, son  $(\rho_e)_{t=0} = 24.4 \Omega \cdot m$ ,  $(\rho_e)_{t=0} = 18.7 \Omega \cdot m$  y  $(\rho_e)_{t=0} = 23.7 \Omega \cdot m$ , para los ensayos Nítrico 3, Nítrico 4 y Acético 3 respectivamente. Estos resultados ponen de manifiesto que al inicio de los ensayos se cumple que la ratio del producto de la resistividad por la longitud de la columna de suelo es, aproximadamente, igual a uno. Se ha comprobado que la variación de la resistividad eléctrica no depende del ácido empleado como agente de mejora ni del pH de consigna en el cátodo.

Se puede afirmar que el modelo matemático propuesto permite realizar predicciones de consumo energético aproximadas independientemente del ácido empleado como agente de mejora y de las condiciones de pH a la que se trabajen.

### 3.5.4. Aplicación del concepto energético a una escala diferente

Con objeto de corroborar que el modelo empleado puede aplicarse a otras escalas, se llevan a cabo ensayos de electrodescontaminación mejorados con ácido acético a dos escalas adicionales. Las condiciones experimentales de estos ensayos, denominados Acético 4 y Acético 5 se recogen en la Tabla 3. En estos ensayos, el área transversal de la columna es igual al de las columnas empleadas en los ensayos a escala semi-piloto presentados en los apartados anteriores, pero en este caso el número de anillas que conforman la columna es 2 y 8 en lugar de 5, denominándose así escala semi-piloto\_2 y escala semi-piloto\_8, de acuerdo con la nomenclatura presentada en 2.8. Así, la longitud de las columnas es de 8 cm y 32 cm para las escalas semi-piloto\_2 y semipiloto\_8 respectivamente. Con objeto de poder establecer comparaciones entre las diferentes escalas, las condiciones experimentales en las que se llevaron a cabo los ensayos fueron idénticas a las del ensayo Acético 3, que se realiza con control de pH a 5 en el compartimento catódico mediante disolución de ácido acético.

En la Figura 54 se presenta el porcentaje de metal extraído calculado respecto al máximo movilizable en el catolito frente a la carga circulada para los experimentos Acético 4 y Acético 5.

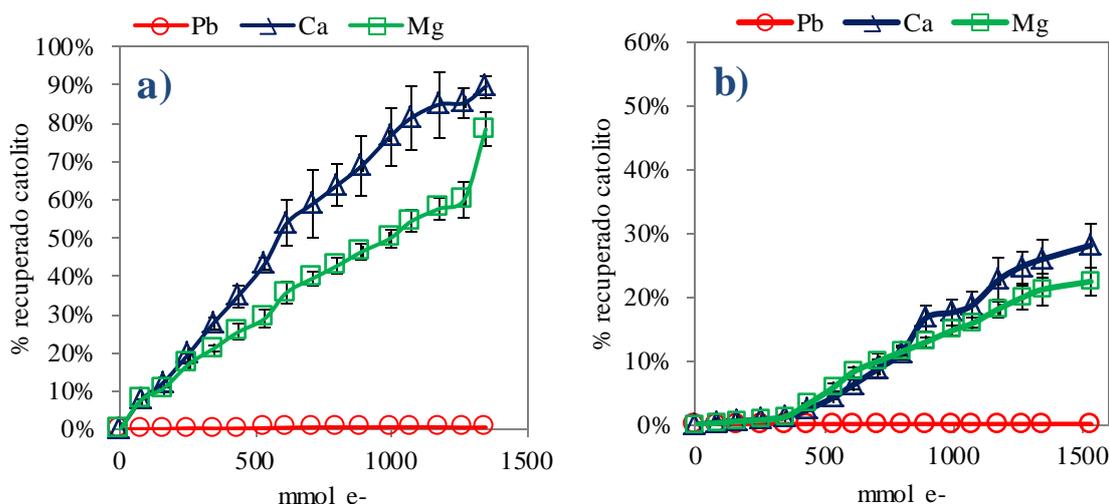


Figura 54. Recuperación de metales en el catolito respecto al máximo recuperable frente a carga circulada. a) escala semi-piloto\_2 (Acético 4); b) escala semi-piloto\_8 (Acético 5).

En los gráficos anteriores se observa que se obtiene una diferente recuperación de metales en el catolito en función de la escala a la que se trabaja. Así, para el caso de la escala semi-piloto\_2, la recuperación de Ca y Mg es mayor que para los experimentos llevados a cabo a escala semi-piloto\_8. Esta tendencia ya se observa al comparar la escala laboratorio\_1 con escala semi-piloto\_5, a mayor longitud de columna menor cantidad de metales alcanzan el compartimento catódico. Por otro lado, no se observa recuperación de Pb en el catolito durante la realización de los ensayos, tal y como ocurre en los ensayos a escala semi-piloto\_5 presentados anteriormente.

Tras finalizar los ensayos de electrodescontaminación, las columnas de suelo se dividieron en cinco y dieciséis secciones para los ensayos a escala semi-piloto\_2 y semi-piloto\_8 respectivamente. A estas secciones de suelo se le aplica el método de extracción secuencial BCR analizándose los metales: Pb, Ca y Mg, y se realizaron las medidas de pH de cada una de las secciones de suelo. Estos resultados se muestran en la Figura 55. Las barras de error que se presentan en esta gráfica representan dos veces el valor de la desviación estándar de los ensayos realizados por duplicado.

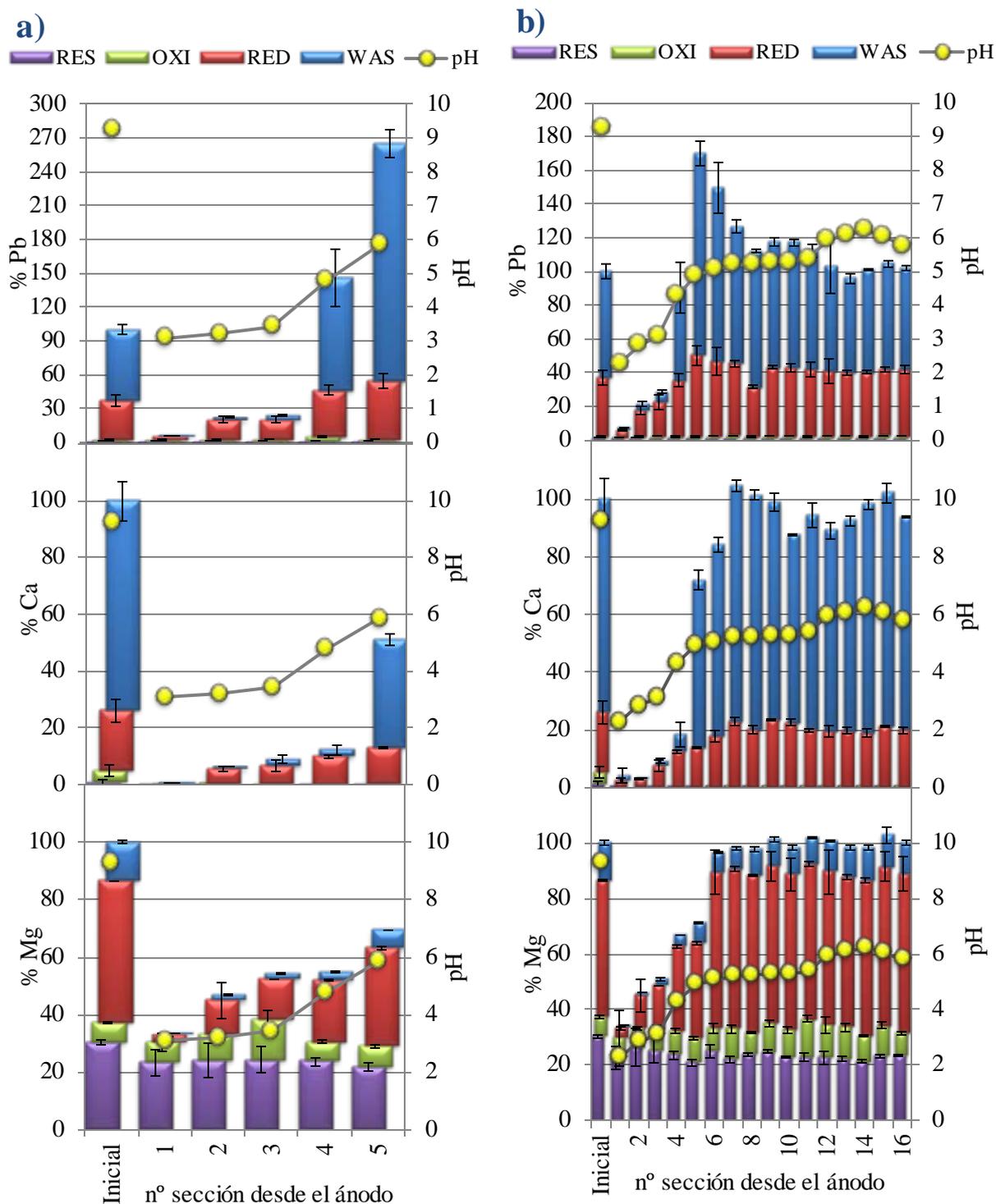


Figura 55. Resultados de pH y fraccionamiento BCR. a) ensayos en escala semi-piloto\_2, (Acético 4) y b) ensayos en escala semi-piloto\_8, (Acético 5), antes y después de aplicar EKR.

En la Figura 55 a se muestran los resultados para los experimentos llevados a cabo a escala semi-piloto\_2 y en la b los correspondientes a escala semi-piloto\_8. En ambas escalas destaca que las fracciones más móviles de los metales analizados, WAS y RED, en las secciones de suelo más cercanas al ánodo han sido disueltas. Con respecto al suelo

cercano al cátodo, depende del metal analizado y de la escala a la que se lleva a cabo el ensayo. Así, para la escala semi-piloto\_2 se obtiene una recuperación de Ca de, aproximadamente, 85 %, y para el Mg del 49 %. Estos porcentajes están referidos a la cantidad total de metal en el suelo inicial. En el caso de los ensayos llevados a cabo a escala semi-piloto\_8 los porcentajes de recuperación de Ca y Mg son de, aproximadamente, 27 % y 14 % respectivamente. En los resultados relativos al Pb, para el caso de los experimentos llevados a cabo a escala semi-piloto\_2, se obtiene una acumulación del mismo en las secciones 4 y 5. Al igual que se concluye de los resultados mostrados en el apartado anterior, existe una relación entre el pH del suelo y el porcentaje de metal disuelto. Así, por debajo de un valor de pH 5, se observa una disminución de la concentración de Pb con respecto a la inicial. Por otro lado, en los ensayos a escala-semipiloto\_8 se aprecia una acumulación de Pb en las secciones centrales de la columna. Esto, como se destacó anteriormente, es debido a la precipitación del  $Pb^{2+}$  que viaja hacia el cátodo cuando el suelo presenta valores de pH superiores a 5.

Aplicando el concepto de energía específica definido anteriormente, los valores obtenidos son los que se muestran a continuación:

(kJ·kg <sup>-1</sup> )	Escala Semi-piloto_2	Escala Semi-piloto_8
E <sub>Pb</sub>	13 700 ± 1 000	29 600 ± 1600
E <sub>Ca</sub>	8 700 ± 100	17 100 ± 100
E <sub>Mg</sub>	10 000 ± 1 200	23 000 ± 600

Tabla 16. Consumo específico de energía. Ensayos escala semi-piloto\_2 (Acético 4) y escala semi-piloto\_8 (Acético 5)

El modelo matemático descrito en el apartado anterior sostiene que, cuando el producto de la resistividad del suelo por la longitud de la columna es igual para ambas escalas, la energía específica también lo será. En este caso, la resistividad inicial del suelo es la misma, ya que se parte del suelo saturado con una disolución de acetato sódico de la misma concentración, por otro lado, la longitud de la columna a escala Semi-piloto\_8 es cuatro veces mayor que la de Semi-piloto\_2. Por tanto se cumple la siguiente relación:

$$\frac{(\rho_E L)_{semi-piloto_8}}{(\rho_E L)_{semi-piloto_4}} = 4$$

Generalizando la expresión de la relación de energías específicas para razones diferentes a la unidad mediante la incorporación del término energético relacionado con los procesos electródicos, la relación entre energías específicas a diferentes escalas viene dada por:



$$\frac{(E_{Me})_{semi-piloto_8}}{(E_{Me})_{semi-piloto_2}} = \frac{R_0 + (\rho_E L)_{semi-piloto_8}}{R_0 + (\rho_E L)_{semi-piloto_2}}$$

Se realiza un ajuste de los valores energéticos correspondientes a los ensayos realizados en columnas a escala semi-piloto de 2 y 8 anillas y los correspondientes a la escala semi-piloto de 5 anillas que se muestran en la Tabla 16 y Tabla 14, respectivamente, a la siguiente expresión:  $E_{Me} = K \cdot (R_0 + (\rho_E L))$ , donde  $K$  es una constante relacionada con la densidad de corriente circulada y la máxima fracción de metal movilizable por masa de suelo. En la Figura 56 se muestran los puntos experimentales y el ajuste lineal de los mismos.

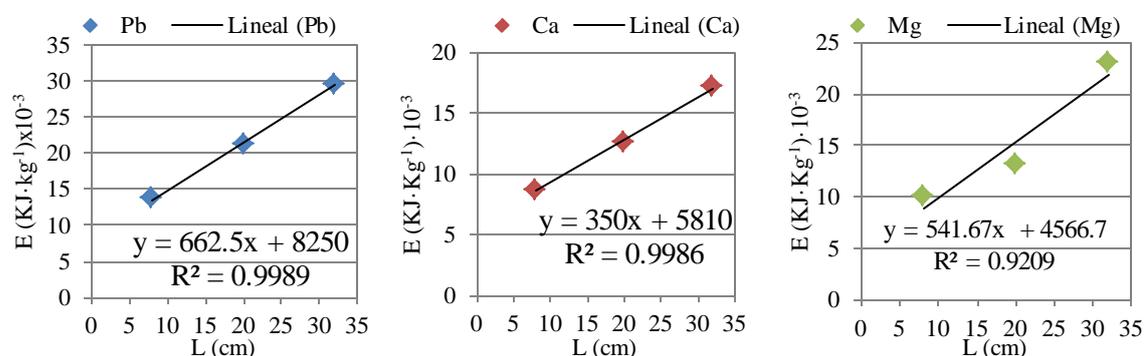


Figura 56. Ajuste lineal de valores experimentales a la expresión:  $E_{Me} = K \cdot (R_0 + (\rho_E L))$

En la Tabla 17 se muestra el valor de  $K \cdot R_0$  para cada uno de los metales, así como el valor del producto  $K \cdot \rho_E L$  calculado como  $E_{Me} - K \cdot R_0$ .

$K \cdot R_0$ ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Escala Semi-piloto_2	Escala Semi-piloto_8
8250	$K \cdot (\rho_E L)_{Pb}$	5 450	21 350
5810	$K \cdot (\rho_E L)_{Ca}$	2 890	11 290
4567	$K \cdot (\rho_E L)_{Mg}$	5 433	18 433

Tabla 17. Valores de  $K \cdot R_0$  y  $K \cdot \rho_E L$  para Pb, Ca y Mg en los ensayos Acético 4 y 5.

Como puede observarse, estos valores cumplen, de forma aproximada, la siguiente relación:

$$\frac{(\rho_E L)_{semi-piloto_8}}{(\rho_E L)_{semi-piloto_4}} = 4$$

Con respecto a las variaciones de potencial durante los ensayos, se ha comprobado que no dependen de la escala, manteniéndose la ratio entre ambas constante durante el tiempo de aplicación de la corriente.

A la vista de estos resultados, se puede afirmar que el modelo matemático aplicado junto con el concepto de energía específica definido es una herramienta útil en la predicción

de consumo energético cuando se lleva a cabo el escalado de la técnica de electrodescontaminación.

### **3.5.5. Aplicación del concepto de energía específica a un suelo con diferentes características. El suelo de Almadén**

Con objeto de comprobar que el modelo matemático aplicado no depende del tipo de suelo con el que se llevan a cabo los ensayos ni las condiciones experimentales, se aplica el concepto energético a los ensayos presentados con más detalle en 5.5. Los ensayos se llevaron a cabo a escala laboratorio\_1 y escala semi-piloto\_5, cumpliéndose que la relación entre el producto de la resistividad del suelo por la longitud entre ambas escalas es igual a uno. Así, los valores de energía específica obtenidos para la escala laboratorio y semi-piloto fueron de  $E_{\text{Hg}} = 590 \pm 130 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  y  $390 \pm 90 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  respectivamente. Aunque se observa una importante diferencia entre los valores, se puede afirmar que el concepto de energía específica definido puede emplearse para realizar predicciones cuando se lleva a cabo el escalado de la técnica. Comparando estos valores energéticos con los correspondientes al suelo contaminado con Pb, presentados en la Tabla 14 y Tabla 16, se concluye que los requerimientos energéticos son menores para el caso del Hg. Estas diferencias pueden deberse a que, en el caso de los ensayos realizados con el suelo contaminado con Pb, una gran fracción de corriente eléctrica está destinada al transporte de protones, presentes en una importante concentración debido a la mejora de la técnica con ácido. Además, una importante cantidad de protones se dedican a la disolución y movilización de otras especies alcalinas diferentes al contaminante objetivo de la técnica, el Pb. Por el contrario, para el caso de los ensayos de electrodescontaminación aplicados al suelo contaminado con Hg y mejorados con yoduro, los  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  generados en los electrodos son neutralizados y, consecuentemente, una gran fracción de corriente se dedica al transporte de yoduro y sus complejos con Hg. Esto hace que este tipo de remediación sea más eficiente en términos energéticos.

### **3.6. Estudio del proceso de envejecimiento del suelo. Aplicación de la técnica de electrodescontaminación a diferentes tipos de suelos**

Los principales objetivos perseguidos en esta investigación son, por una parte, el estudio del envejecimiento de un contaminante, el Pb, adicionado artificialmente a un suelo real y, por otra, el estudio de la influencia del tipo de suelo en la aplicación de la técnica de electrodescontaminación.

Con objeto de estudiar el proceso de envejecimiento del Pb en el suelo real contaminado en el laboratorio, cuyas principales propiedades se muestran en 3.1, se lleva a cabo la caracterización del mismo durante un periodo de, aproximadamente, cuatro años y medio. Por otro lado, el estudio de la influencia del tipo de suelo empleado en la aplicación de la técnica de electrodescontaminación se realiza mediante ensayos en columna, denominados Acético 6 en la Tabla 3. Con objeto de realizar un estudio comparativo entre suelos contaminados artificialmente y suelos reales, los ensayos Acético 6 se llevan a cabo en las mismas condiciones que los denominados Acético 3, en los que se aplica la técnica al suelo real contaminado.

A continuación se recogen los principales resultados de los estudios anteriormente descritos.

#### **3.6.1. Caracterización del suelo. Estudio de la evolución de la contaminación con el tiempo**

El suelo empleado en este estudio es un suelo real contaminado artificialmente en el laboratorio, cuyas principales propiedades se presentan en 2.1. Con objeto de estudiar el posible envejecimiento de los contaminantes en el suelo se lleva a cabo la caracterización del suelo limpio (SL) y del contaminado artificialmente y almacenado en diferentes condiciones (SLC T y SLC ST) mediante el método BCR durante un periodo de más de cuatro años.

En la Figura 57 se muestran los resultados BCR correspondientes al Suelo Limpio a diferentes tiempos. En esta gráfica se recoge la concentración total de Pb en cada uno de los suelos, así como el porcentaje de cada fracción obtenido mediante el método BCR. La concentración total de cada una de las muestras se obtiene a partir de la digestión ácida de una muestra de suelo y el posterior análisis de la fase líquida mediante absorción atómica, tal y como se describe en 2.3.1. Las barras de error mostradas representan el doble del valor

de la desviación estándar de los resultados obtenidos tras realizar por triplicado cada uno de los ensayos.

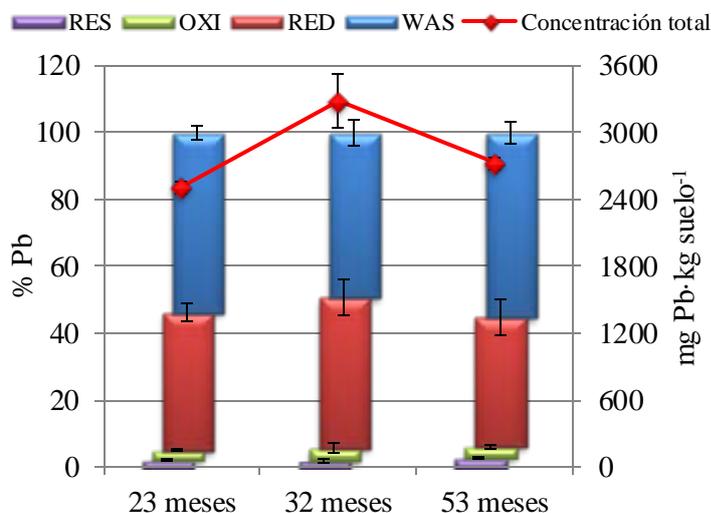


Figura 57. Resultados BCR del Suelo Limpio (SL) a diferentes tiempos.

Como puede observarse, la concentración total del suelo no varía de forma significativa respecto al valor inicial de Pb recogido en la Tabla 9, que es de  $2\,700 \pm 400$  ppm. En cuanto a los porcentajes de Pb de cada etapa no se aprecian cambios considerables con el transcurso del tiempo. Estos resultados sugieren que el metal contenido en el suelo de forma natural, tras, aproximadamente, un periodo de cuatro años y medio no se ha visto afectado por un proceso de envejecimiento.

A continuación, se presentan los resultados referentes al suelo contaminado artificialmente en el laboratorio con una sal de Pb, y almacenado en diferentes condiciones.

En primer lugar, en la Figura 58, se muestran los resultados obtenidos del estudio del suelo contaminado artificialmente y almacenado en un recipiente tapado, denominado en la Tesis con la abreviatura SLC T. En esta gráfica se recogen los valores de concentración total del Pb, así como los resultados de aplicar el método BCR al suelo a diferentes tiempos. Las barras de error que se muestran se corresponden con el doble del valor de la desviación estándar de los resultados de los ensayos realizados por triplicado.

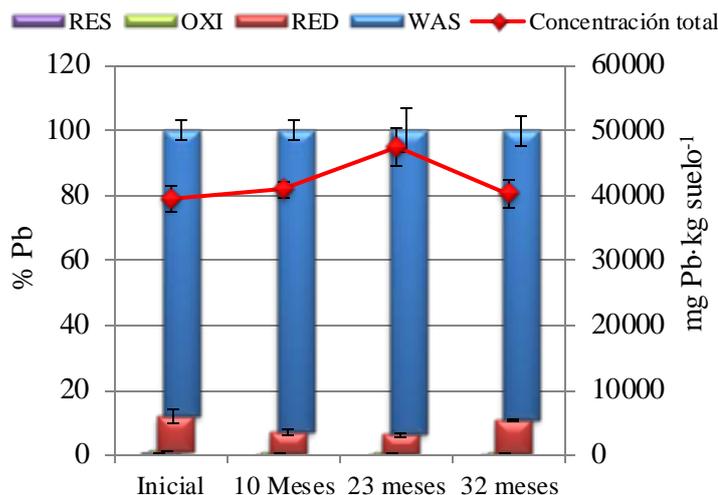


Figura 58. Resultados BCR del suelo contaminado artificialmente y almacenado en un recipiente tapado (SLC T) a diferentes tiempos.

En este caso, la concentración total oscila entre  $40\,240 \pm 2\,100$  mg Pb·kg<sub>suelo</sub><sup>-1</sup>, a los 32 meses y  $47\,400 \pm 2\,900$  mg Pb·kg<sub>suelo</sub><sup>-1</sup> a los 23 meses. Estos valores no presentan diferencias significativas con respecto al valor inicial de Pb tras la adición del mismo, que fue de  $39\,400 \pm 2\,000$  mg Pb·kg<sub>suelo</sub><sup>-1</sup>. Las divergencias observadas están relacionadas con el reparto heterogéneo del contaminante en el suelo. En cuanto a los resultados obtenidos mediante el método BCR, destaca que se mantienen constantes los porcentajes de cada una de las fracciones a lo largo del tiempo.

A continuación se presentan los resultados para el suelo contaminado artificialmente y que se almacena en un recipiente sin tapar, denominado en la Tesis SLC ST. En este punto hay que destacar que, en determinados momentos del estudio, se añade agua a los recipientes, para después dejarlos secar al aire, con objeto de simular las condiciones en las que se encuentran los suelos en la naturaleza. En el caso del suelo almacenado sin tapar, se hace necesario un estudio en el perfil vertical del suelo, puesto que se observa que existen diferencias en el comportamiento del mismo en función de si se encuentra en contacto con la atmósfera o si el suelo proviene de la parte baja del recipiente. Así, como se destacó en 2.1, se divide el suelo en SLC ST<sub>1</sub>, SLC ST<sub>2</sub>, SLC ST<sub>3</sub>, en función de si se encuentra en la superficie, en la parte media o en la zona más profunda del recipiente respectivamente. A continuación, se muestran los resultados del método BCR aplicado a las muestras de suelo tomadas de las diferentes zonas del recipiente y a diferentes tiempos.

En la Figura 59 se presentan los resultados obtenidos para el suelo que se encuentra en la zona superficial del recipiente. Las barras de error que se muestran se corresponden

con el doble del valor de la desviación estándar de los resultados obtenidos al realizar los ensayos por triplicado.

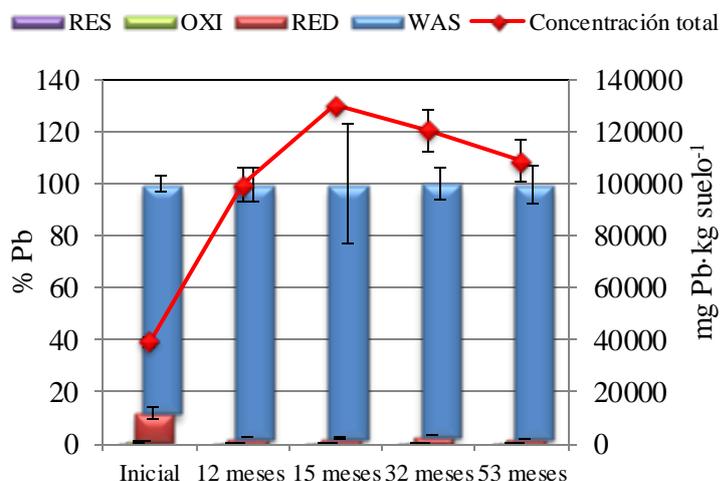


Figura 59. Resultados BCR a diferentes tiempos del suelo contaminado artificialmente y almacenado en un recipiente abierto (SLC ST<sub>1</sub>). Suelo correspondiente a la zona superficial del recipiente.

De los resultados mostrados destaca la variación de la concentración total de Pb en función del tiempo. Así, se observa un aumento de dicha concentración durante los primeros 15 meses y una disminución a partir de dicha fecha. Esto se atribuye, principalmente, a los procesos de mojado a los que se le somete al suelo durante el tiempo del estudio. Se puede apreciar que durante el proceso de secado natural del suelo, tras la saturación del mismo con agua, aumenta la concentración de sal de Pb en la zona superficial. Como se muestra en la Figura 60, en el suelo que se encuentra en la parte superior del recipiente, SLC ST<sub>1</sub>, se detecta la presencia de un precipitado blanco que ha sido identificado mediante DRX como Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, la sal añadida inicialmente para contaminar el suelo en el laboratorio. Este aumento de Pb en la zona superficial se debe, principalmente, al transporte por capilaridad de la sal de Pb hacia la superficie durante el proceso de secado. Respecto a los resultados del BCR, destaca que existe una disminución del porcentaje de la fracción Reducible y un aumento de la más móvil, WAS. Esto se atribuye a que el Pb que migra hacia la zona superficial es el que se encuentra en la fracción más móvil. Como consecuencia, el porcentaje relativo a la fracción móvil aumenta, disminuyendo la fracción relacionada con la fracción Reducible



Figura 60. Formación precipitado en la zona superior del suelo (SLC ST<sub>1</sub>)

En la Figura 61 se muestran los resultados obtenidos para el suelo que se encuentra en la zona media del recipiente, denominado en la Tesis con la abreviatura SLC ST<sub>2</sub>. En esta gráfica se recogen los valores de concentración total del Pb, así como los resultados de aplicar el método BCR al suelo a diferentes tiempos. Las barras de error que se muestran se corresponden con el doble del valor de la desviación estándar de los resultados de los ensayos realizados por triplicado.

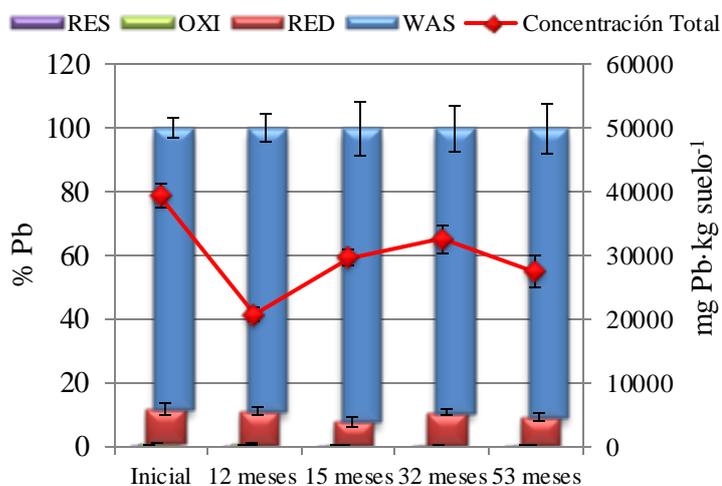


Figura 61. Resultados BCR a diferentes tiempos del suelo contaminado artificialmente y almacenado en un recipiente abierto (SLC ST<sub>2</sub>). Suelo correspondiente a la zona media del recipiente.

Del contenido de Pb total en las muestras de suelo se puede destacar una disminución del mismo a lo largo del tiempo, lo cual es consistente con las conclusiones extraídas del análisis del suelo que se encuentra en la zona superficial del recipiente. Respecto a los resultados BCR, no se observan diferencias significativas en el fraccionamiento respecto a los obtenidos para el suelo inicial tras su contaminación en el laboratorio.

Por último, en la Figura 62 se muestran los resultados del análisis del suelo que se encuentra en la zona más profunda del recipiente, denominado en la Tesis con la abreviatura SLC ST<sub>3</sub>. En esta gráfica se recogen los valores de concentración total del Pb, así como los resultados de aplicar el método BCR al suelo a diferentes tiempos. Las barras de error que se muestran se corresponden con el doble del valor de la desviación estándar de los resultados de los ensayos realizados por triplicado.

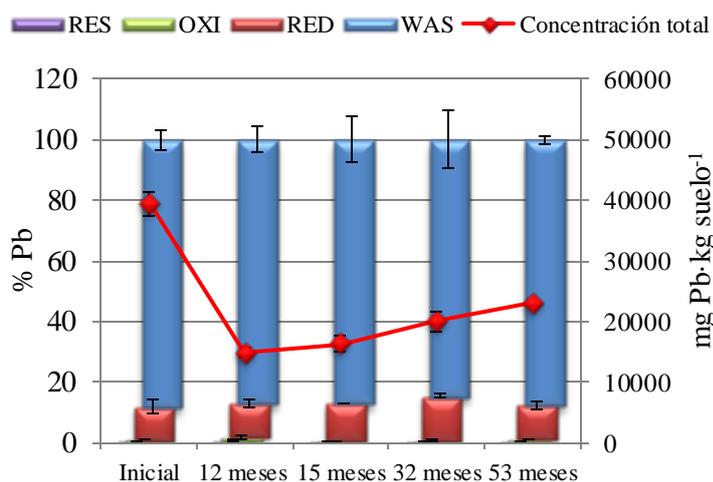


Figura 62. Resultados BCR a diferentes tiempos del suelo contaminado artificialmente y almacenado en un recipiente abierto (SLC ST<sub>3</sub>). Suelo correspondiente a la zona más profunda del recipiente.

Las conclusiones extraídas de estos resultados son similares a los referentes al suelo almacenado en la zona media del recipiente. Por un lado se aprecia una disminución del Pb total del suelo, y por otro, en cuanto a los resultados BCR, no se detectan diferencias importantes en el fraccionamiento del suelo respecto a los resultados del suelo inicial.

En base a todo lo expuesto anteriormente se concluye que el contaminante añadido artificialmente al suelo real no sufre un proceso de envejecimiento durante el tiempo en el que se ha llevado a cabo el estudio. Así, se debe destacar que las condiciones de almacenamiento tienen una influencia directa en la evolución de la concentración del metal en las diferentes fracciones. Se aprecia un aumento de la concentración de Pb en la zona superior del recipiente que se atribuye al transporte de la disolución de Pb como consecuencia del proceso de secado del suelo.

### 3.6.2. Experimentos de electrodescontaminación en columna. Comparativa energética entre suelo contaminado real y suelo contaminado artificialmente

Con objeto de estudiar la influencia del tipo de suelo en la aplicación de las técnicas de electrodescontaminación, se llevan a cabo ensayos empleando una mezcla de las tres secciones del suelo contaminado artificialmente, SLC ST, correspondiente al tiempo final del proceso de envejecimiento, es decir, 53 meses.

En este apartado, en primer lugar, se muestran los resultados más relevantes obtenidos en estos ensayos, denominados Acético 6 en la Tabla 3. La descripción detallada del sistema experimental y la metodología seguida se recogen en el apartado 2.8. Posteriormente, se presenta una comparativa entre estos resultados y los obtenidos para el suelo real contaminado, recogidos en 3.5.1. Las condiciones en las que se llevan a cabo los ensayos con el suelo contaminado artificialmente son las mismas que las establecidas para los ensayos con suelo real contaminado, presentadas con mayor detalle en 2.8, a excepción de la escala, que en este caso es escala semi-piloto\_3. Así, se lleva a cabo el control de pH a un valor de 5 mediante la adición de una disolución de ácido acético en el compartimento catódico. En el caso del suelo contaminado en el laboratorio, éste se satura con un 20% en peso en base seca de una disolución salina, NaAc 0.1 M. Los ensayos se llevan a cabo por duplicado, aplicándose una densidad de corriente constante de  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , siendo la duración del experimento de, aproximadamente, 240 horas.

En la Figura 63 se muestra el porcentaje de recuperación de plomo frente a la carga circulada durante el transcurso del ensayo. El valor de las barras de error mostradas se corresponde con el doble del valor de la desviación estándar de los ensayos realizados por duplicado.

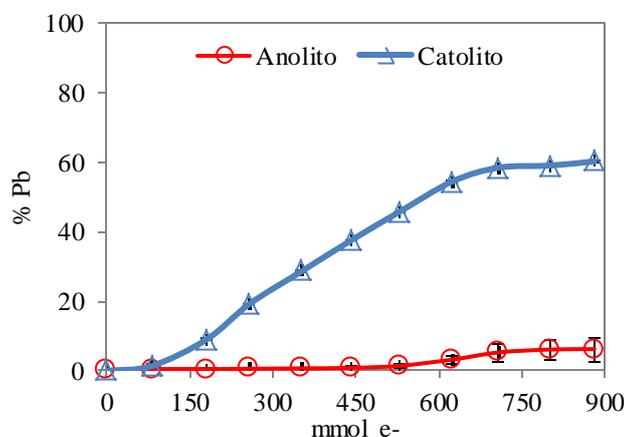


Figura 63. Recuperación de Pb en el catolito frente a carga circulada en los ensayos EKR Acético 6.

Como puede observarse, al finalizar el ensayo se recupera un 16 % y 60% de Pb en el anolito y caolito, respectivamente, tras haberse circulado una carga de 880 mmole<sup>-</sup>. A la vista de estos resultados, se puede afirmar que existe una importante recuperación de Pb en el compartimento catódico al aplicar corriente eléctrica. El porcentaje de Pb recuperado en el anolito es probablemente debido a la aparición de un flujo electrosmótico inverso en la zona de suelo cercana al ánodo, donde el pH del suelo es inferior al del resto de la columna.

Tras finalizar los ensayos de electrodescontaminación, las columnas de suelo se dividen en seis secciones con objeto de llevar a cabo el análisis BCR y la medida de humedad y pH de las mismas. En la Figura 64 se presentan los resultados del fraccionamiento de Pb mediante el método BCR en el suelo inicial y final, así como los valores de pH del suelo. Las barras de error en esta gráfica representan dos veces el valor de la desviación estándar de los ensayos realizados por duplicado.

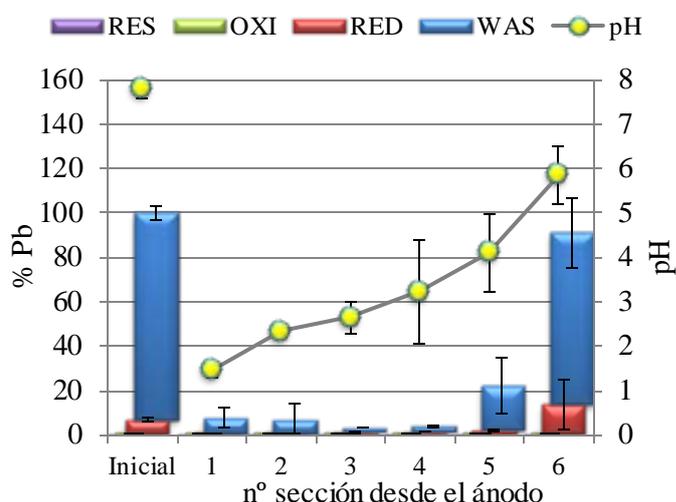


Figura 64. Resultados pH y BCR del suelo inicial y después del ensayo Acético 6.

Se observa que el Pb de las fracciones más móviles, WAS y RED, se ha eliminado de todas las secciones de suelo a excepción de la que está junto al compartimento catódico. Con respecto a los valores de pH en el suelo tras desmontar la columna, se aprecia que existe una disminución de Pb asociado a las fracciones más móviles cuando el pH se encuentra por debajo de 5. Estos resultados se atribuyen a que, en presencia de una corriente eléctrica, el metal se encuentra disuelto a pH bajos y el catión  $Pb^{2+}$  es transportado por electromigración hacia el cátodo.

A la vista de estos resultados, se puede afirmar que el frente ácido entra en la columna desde el ánodo y viaja a lo largo del suelo hacia el cátodo haciendo que el valor de pH del suelo disminuya como era de esperar.

Respecto a los requerimientos energéticos, aplicando el concepto de energía específica junto con el modelo presentado en 3.5, se obtiene que el valor de la energía específica para los ensayos presentados en este apartado es de  $E_{Pb}=3\ 700 \pm 200\ \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Con objeto de realizar una comparativa entre los tipos de suelo empleados en los ensayos de electrodescontaminación, se presentan en la Tabla 18 algunos de los parámetros calculados más relevantes.

	EKR Suelo Real Contaminado	EKR Suelo Contaminado Artificialmente
tiempo duración (h)	380	240
Pb movilizado (%)	$25 \pm 2$	$80 \pm 8$
Energía específica ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$21\ 200 \pm 1\ 700$	$3\ 700 \pm 200$

Tabla 18. Comparación resultados para ensayos EKR llevados a cabo con suelo real contaminado y suelo contaminado artificialmente en el laboratorio.

A la vista de los resultados, se puede afirmar que los ensayos llevados a cabo con el suelo contaminado artificialmente presentan una mayor eficiencia de eliminación del metal. Así, existiendo una mayor cantidad de Pb relacionado con la fracción más movilizable, WAS, en el suelo real contaminado, se obtiene una movilización del metal menor,  $(25 \pm 2)\%$ , frente al  $(80 \pm 8)\%$  obtenido cuando se aplica la técnica al suelo contaminado artificialmente en el laboratorio. Respecto al consumo energético, destaca que este representa, aproximadamente, una sexta parte del requerido cuando se aplica la técnica a un suelo real contaminado.

Esta comparativa pone de manifiesto la importancia del tipo de suelo al que se le aplica la técnica de electrodescontaminación para la recuperación de metales. Así, es evidente que no es posible la extrapolación directa de las conclusiones extraídas para un suelo contaminado artificialmente en el laboratorio a las que se obtendrían con un suelo real contaminado, incluso en este caso que se trata de un suelo real contaminado en el laboratorio hace cuatro años y medio.

### **3.7. Modelización del proceso de la técnica de electrodescontaminación. Comparación de los resultados teóricos y experimentales**

En este apartado se recogen los resultados teóricos obtenidos con el modelo descrito en 2.9 y presentado con mayor detalle en 5.6. Asimismo, estos son comparados con los resultados experimentales obtenidos al aplicar la técnica de electrodescontaminación. Para ello, las condiciones experimentales con las que se han llevado a cabo las simulaciones son las del ensayo denominado Acético 3 presentadas en la Tabla 3.

A continuación se muestran los resultados experimentales del suelo tras finalizar los ensayos, así como los resultados obtenidos mediante el modelo matemático para tiempos de 1, 5 y 15 días, siendo este último el tiempo experimental de duración de los ensayos.

En la Figura 65 se muestran los valores de pH de suelo a lo largo de la columna obtenidos en la simulación para 1, 5 y 15 días de experimento. Así, se presentan los resultados experimentales medidos al final del experimento, es decir, a los 15 días.

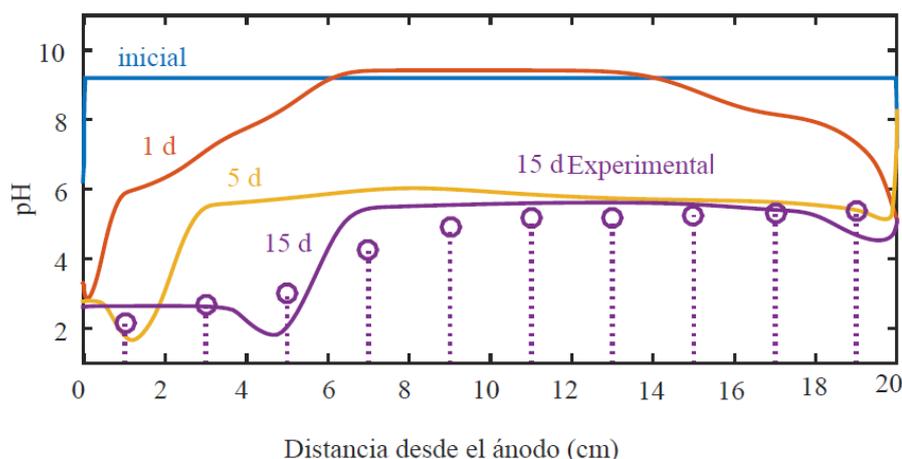


Figura 65. Perfil de pH teórico en el suelo a lo largo de la columna en 1, 5 y 15 días y perfil de pH experimental en el suelo a lo largo de la columna a los 15 días.

En esta Figura se observa que el modelo matemático reproduce los valores experimentales de pH obtenidos a los 15 días. Se aprecia que el suelo cercano al cátodo presenta un valor de pH de, aproximadamente, 5. Esto indica que el proceso de neutralización de los  $\text{OH}^-$  generados en el cátodo mediante la adición de ácido acético ha sido implementado correctamente. Por otro lado, el valor de pH en el suelo próximo al ánodo decrece a un valor de, aproximadamente, 2. Esto se atribuye a la generación de protones en el electrodo y a la consecuente disolución del carbonato de Ca, como se comprobará a continuación a partir de los resultados de Ca. Con respecto a la evolución de pH en el tiempo cabe destacar que el suelo cercano al ánodo es, de acuerdo con los

resultados teóricos correspondientes al primer día, cercano al valor final de 2. Esto indica que el suelo cercano al ánodo sufre una rápida bajada de pH.

En las Figura 66 y Figura 67 se muestran los perfiles de concentración de Ca y Pb, respectivamente, obtenidos mediante el modelo implementado para los tiempos 1, 5 y 15 días. Así, se presentan conjuntamente los resultados experimentales. En la Figura 66 se puede observar que la concentración de calcio en la zona cercana al ánodo decrece siguiendo la misma tendencia observada en los perfiles de pH. Esto indica que el carbonato de calcio ha sido disuelto completamente en esta zona debido a la generación de protones en el ánodo.

Respecto a la evolución de la concentración de Pb, recogida en la Figura 67, se puede observar como la disolución del mineral de Pb, en este caso, hidrocerusita, tiene lugar en la zona cercana al ánodo. Como se destacó anteriormente, en esta zona tiene lugar la disolución del carbonato de calcio, y por ello el pH de la disolución del poro del suelo se encuentra por debajo de 5. Así, se observa una acumulación de Pb, debido a su precipitación, en las zonas en las que el suelo presenta un pH superior a 5.

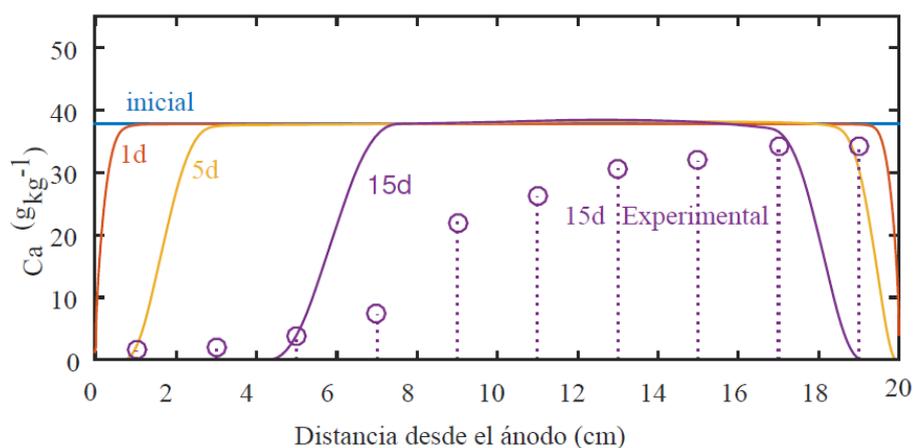


Figura 66. Perfil de concentración de Ca teórico en el suelo a lo largo de la columna en 1, 5 y 15 días y perfil de concentración de Ca experimental en el suelo a lo largo de la columna a los 15 días.

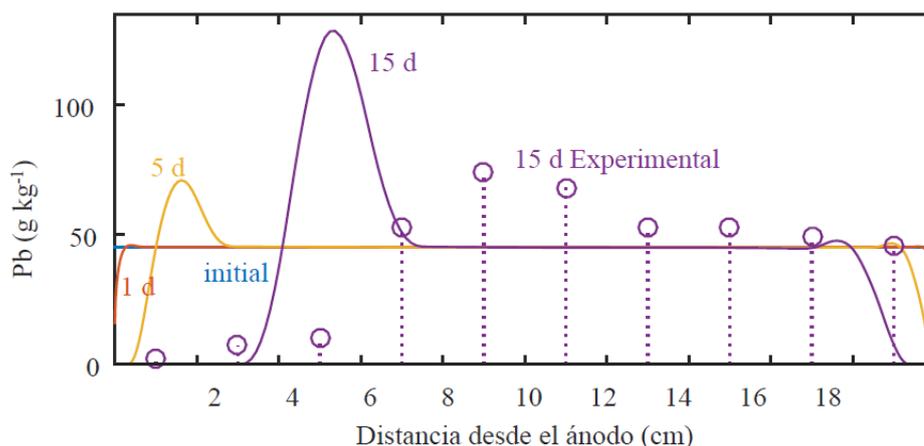


Figura 67. Perfil de concentración de Pb teórico en el suelo a lo largo de la columna en 1, 5 y 15 días y perfil de concentración de Pb experimental en el suelo a lo largo de la columna a los 15 días.

En general, se observa que los perfiles de pH y concentraciones obtenidos mediante simulación presentan cambios más bruscos que los resultados experimentales. Esto se atribuye a las diferentes aproximaciones realizadas durante el desarrollo del modelo. Por ejemplo, en el modelo no se tiene en cuenta que existen limitaciones cinéticas en la disolución del Ca, tal y como se muestra en 3.2.

Los resultados expuestos anteriormente ponen de manifiesto que en el caso de las reacciones de precipitación-disolución de los minerales empleados en el sistema, no es apropiada la suposición de equilibrio local. De igual forma, el sistema químico propuesto es una simplificación en la que se consideran las especies predominantes. A pesar de ello, de la comparación de los resultados teóricos y experimentales se puede destacar que el modelo ofrece una buena aproximación de los resultados experimentales. Este modelo matemático ayuda a entender en profundidad los mecanismos mediante los cuales tiene lugar el transporte de los contaminantes y puede ser empleado para predecir los resultados y para diseñar y optimizar procedimientos experimentales.

## 4. Conclusions

- I. The lead species present in the soil behave in agreement with the local equilibrium assumption and the pH value for both the batch reactor titration experiments and the BCR fractionation. However, the dissolution of other metals present in large amount in the soil studied, such as calcium and magnesium, take place under kinetic limitations. It has been demonstrated that these results are also relevant for those obtained for lead. This study highlights the importance of the multi-metallic analyses for the application of some techniques such as acid-enhanced EKR.
- II. The influence of carbonate in soils on the results of the sequential extraction procedure (BCR) should be taken into account to use the method as a tool for the prediction of the performance of the acid-enhanced remediation.
- III. The experimental procedure for EKR essays used in this Thesis is based on columns operating at a constant current intensity. It allows a very good reproducibility of the experiments avoiding the feedback divergence of results of other frequently used designs.
- IV. The comparison between weak and strong acid used to neutralize the alkaline front generated at the cathode indicates that, although the characteristics obtained for the lead distribution and fractionation after the treatment are quite similar, the removal yield is larger for the acetic acid even when the remediation time is almost triple for the nitric acid enhancement.
- V. From the results of extraction batch experiments, equilibrium model and lab scale essays, it is concluded that  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  is considered an ideal candidate to be used as a chelating-enhanced electrokinetic remediation. However, no Pb was mobilized after EKR essays. After rejecting the possible negative influence of the electric current over the performance of  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , the canceling effects of the electromigration and the electroosmotic movement are considered as the most plausible reason for the results.
- VI. After checking that it was not possible to eliminate the electroosmotic flow in EDTA-enhanced EKR, it was designed new essays to take advantage of this flow. It was achieved changing the material of the anode from platinum to stainless steel. As

a consequence, Fe is produced and goes through the soil causing the reduction of pH in the soil. These acid conditions entail the dissolution of Pb species, which are transported towards the cathode by electroosmosis.

- VII. The parameter defined for the comparison of the energy requirements at different scales depends on the target metal to be recovered and it does not depend on the scale, the experimental conditions or the soil properties. The results suggest that the simple model presented is a useful tool for the prediction of the energy requirements of EKR technique.
- VIII. After the characterization by BCR fractionation of a spiked real soil during almost five years, there is no evidence of significant aging effects.
- IX. The conclusions obtained for spiked soils may not be extrapolated to real contaminated soils. For instance, the energy requirement for EKR applied to a real soil is probably much higher than that obtained from a spiked real soil.
- X. The mathematical model developed for the prediction of the results of the semi-pilot scale EKR experiments reproduces fairly well the mobilization of lead. However, results suggest that for the case of the precipitation/dissolution reaction of the minerals in the system, the assumption of local chemical equilibrium may not be accurate.

# Referencias

- [1] M.S. Calvo, A.J.C. Auge, A.G. de Ojesto, I.A. Aguado, Contaminación del suelo: estudios, tratamiento y gestión, Mundi-Prensa, 1999.
- [2] A. Kabata-Pendias, A.B. Mukherjee, Trace elements from soil to human, Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [3] European Environment Agency., Progress in management of contaminated sites, (2014) <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-in-management-of-contaminated-sites-3/assessment>.
- [4] T. Fletcher, Neighborhood change at Love Canal: contamination, evacuation and resettlement, Land Use Policy. 19 (2002) 311–323. doi:10.1016/S0264-8377(02)00045-5.
- [5] R.M. Guo, Reasonable bases for apportioning harm under CERCLA, Ecol. Law Q. 37 (2010) 317–352.
- [6] Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas., 312AD.
- [7] Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. BOE núm. 181, 2011.
- [8] REAL DECRETO 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados., 2005.
- [9] L. Järup, Hazards of heavy metal contamination, Br. Med. Bull. 68 (2003) 167–182. doi:10.1093/bmb/ldg032.
- [10] J. Buschmann, M. Berg, C. Stengel, L. Winkel, M.L. Sampson, P.T.K. Trang, P.H. Viet, Contamination of drinking water resources in the Mekong delta floodplains: Arsenic and other trace metals pose serious health risks to population, Environ. Int. 34 (2008) 756–764. doi:10.1016/j.envint.2007.12.025.
- [11] M.A. Rahman, M.M. Rahman, S.M. Reichman, R.P. Lim, R. Naidu, Heavy metals in Australian grown and imported rice and vegetables on sale in Australia: Health hazard, Ecotoxicol. Environ. Saf. 100 (2014) 53–60. doi:10.1016/j.ecoenv.2013.11.024.
- [12] F. García Herruzo, J.M. Rodríguez Maroto, R.A. García Delgado, C. Gómez Lahozy, C. Vereda Alonso, Limpieza de suelos por electrodescontaminación: (I) Fundamentos y aspectos básicos, Ing. Química. 32 (2000) 215–220.
- [13] F. García Herruzo, J.M. Rodríguez Maroto, R.A. García Delgado, C. Gómez Lahoz, C. Vereda Alonso, Limpieza de suelos por electrodescontaminación: (II) Mejoras de la técnica en el movimiento de contaminantes, Ing. Química. 32 (2000) 209–214.
- [14] Boletín Oficial de la Junta de Andalucía - Histórico del BOJA, Consejería de Cultura (Boletín número 8 de 14/01/2004), 2004.
- [15] J. Martínez, J. Llamas, E. de Miguel, J. Rey, M.C. Hidalgo, Determination of the geochemical background in a metal mining site: example of the mining district of Linares (South Spain), J. Geochem. Explor. 94 (2007) 19–29. doi:10.1016/j.gexplo.2007.05.001.
- [16] J. Martínez López, J. Llamas Borrajo, E. De Miguel García, J. Rey Arrans, M.C. Hidalgo Estévez, A.J. Sáez Castillo, Multivariate analysis of contamination in the mining district of Linares (Jaén, Spain), Appl. Geochem. 23 (2008) 2324–2336. doi:10.1016/j.apgeochem.2008.03.014.

- [17] L. Arenas, M. Ortega, M.J. García-Martínez, E. Querol, J.F. Llamas, Geochemical characterization of the mining district of Linares (Jaen, Spain) by means of XRF and ICP-AES, *J. Geochem. Explor.* 108 (2011) 21–26. doi:10.1016/j.gexplo.2010.09.002.
- [18] J. Martínez, J. Rey, M.C. Hidalgo, J. Benavente, Characterizing abandoned mining dams by geophysical (ERI) and geochemical methods: The linares-la carolina district (Southern Spain), *Water. Air. Soil Pollut.* 223 (2012) 2955–2968. doi:10.1007/s11270-012-1079-7.
- [19] J. Rey, J. Martínez, M.C. Hidalgo, D. Rojas, Heavy metal pollution in the Quaternary Garza basin: A multidisciplinary study of the environmental risks posed by mining (Linares, southern Spain), *Catena.* 110 (2013) 234–242. doi:10.1016/j.catena.2013.06.023.
- [20] Decreto 18/2005, de 27 de Enero, por el que se aprueba el reglamento que regula el régimen aplicable a los suelos contaminados. BOJA nº 38 de 25/02/2005, 2005.
- [21] Alexandra B. Ribeiro and Jose M. Rodriguez-Maroto, *Electroremediation of Heavy Metal-Contaminated Soils - Processes and Applications*, in: Trace Elem. Environ., CRC Press Taylor & Francis, 2006.
- [22] Y.B. Acar, Principles of electrokinetic remediation, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 2638–2647.
- [23] Y.B. Acar, R.J. Gale, A.N. Alshawabkeh, R.E. Marks, S. Puppala, M. Bricka, R. Parker, Electrokinetic remediation: Basics and technology status, *J. Hazard. Mater.* 40 (1995) 117–137. doi:10.1016/0304-3894(94)00066-P.
- [24] A.N. Alshawabkeh, Electrokinetic soil remediation: Challenges and opportunities, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 2171–2187. doi:10.1080/01496390902976681.
- [25] A.T. Yeung, Y.-Y. Gu, A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils, *J. Hazard. Mater.* 195 (2011) 11–29. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.08.047.
- [26] Y.B. Acar, A.N. Alshawabkeh, R.J. Gale, Fundamentals of extracting species from soils by electrokinetics, *Waste Manag.* 13 (1993) 141–151. doi:10.1016/0956-053X(93)90006-I.
- [27] P. Cañizares, C. Sáez, E. Romero-Girón, J. García-Gómez, J. Lobato, M.A. Rodrigo, Electroremediation of soil by electrochemical processes. Part 1. Fundamentals, *Afinidad.* 64 (2007) 663–670.
- [28] Y. Acar, H. Li, R. Gale, Phenol Removal from Kaolinite by Electrokinetics, *J. Geotech. Eng.* 118 (1992) 1837–1852. doi:10.1061/(ASCE)0733-9410(1992)118:11(1837).
- [29] D.J. Wilson, J.M. Rodríguez-Maroto, C. Gómez-Lahoz, Electrokinetic Remediation. I. Modeling of Simple Systems, *Sep. Sci. Technol.* 30 (1995) 2937–2961. doi:10.1080/01496399508013121.
- [30] P.G. Nicholson, Chapter 10 - Electro-Osmosis (Electrokinetic Dewatering), in: P.G. Nicholson (Ed.), *Soil Improv. Ground Modif. Methods*, Butterworth-Heinemann, Boston, 2015: pp. 221–228.
- [31] G.F. Verbeck, B.T. Ruotolo, K.J. Gillig, D.H. Russell, Resolution equations for high-field ion mobility, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 15 (2004) 1320–1324. doi:10.1016/j.jasms.2004.06.005.
- [32] J.M. Paz-García, B. Johannesson, L.M. Ottosen, A.B. Ribeiro, J.M. Rodríguez-Maroto, Modeling of electrokinetic processes by finite element integration of the Nernst-Planck-Poisson system of equations, *Sep. Purif. Technol.* 79 (2011) 183–192. doi:10.1016/j.seppur.2011.02.023.
- [33] K.R. Reddy, C. Cameselle, *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*, John Wiley & Sons, Inc., 2009.

- [34] A.T. Yeung, Milestone developments, myths, and future directions of electrokinetic remediation, *Sep. Purif. Technol.* 79 (2011) 124–132. doi:10.1016/j.seppur.2011.01.022.
- [35] H.K. Hansen, L.M. Ottosen, S. Laursen, A. Villumsen, Electrochemical Analysis of Ion-Exchange Membranes with Respect to a Possible Use in Electrodialytic Decontamination of Soil Polluted with Heavy Metals, *Sep. Sci. Technol.* 32 (1997) 2425–2444.
- [36] A.T. Yeung, Contaminant extractability by electrokinetics, *Environ. Eng. Sci.* 23 (2006) 202–224.
- [37] M.D. Garcia-Gutierrez, C. Gomez-Lahoz, J.M. Rodriguez-Maroto, C. Vereda-Alonso, F. Garcia-Herruzo, Electrokinetic remediation of a soil contaminated by the pyritic sludge spill of Aznalcollar (SW, Spain), *Electrochimica Acta.* 52 (2007) 3372–3379. doi:10.1016/j.electacta.2006.01.088.
- [38] M. Villen-Guzman, J.M. Paz-Garcia, G. Amaya-Santos, J.M. Rodriguez-Maroto, C. Vereda-Alonso, C. Gomez-Lahoz, Effects of the buffering capacity of the soil on the mobilization of heavy metals. Equilibrium and kinetics, *Chemosphere.* 131 (2015) 78–84. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.02.034.
- [39] M. Villen-Guzman, J.M. Paz-Garcia, J.M. Rodriguez-Maroto, F. Garcia-Herruzo, G. Amaya-Santos, C. Gomez-Lahoz, C. Vereda-Alonso, Scaling-up the acid-enhanced electrokinetic remediation of a real contaminated soil, *Electrochimica Acta.* 181 (2015) 139–145. doi:10.1016/j.electacta.2015.02.067.
- [40] M. Villen-Guzman, J.M. Paz-Garcia, J.M. Rodriguez-Maroto, C. Gomez-Lahoz, F. Garcia-Herruzo, Acid Enhanced Electrokinetic Remediation of a Contaminated Soil using Constant Current Density: Strong vs. Weak Acid, *Sep. Sci. Technol. Phila.* 49 (2014) 1461–1468. doi:10.1080/01496395.2014.898306.
- [41] P.E. Jensen, B.K. Ahring, L.M. Ottosen, Organic acid enhanced electrodialytic extraction of lead from contaminated soil fines in suspension, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82 (2007) 920–928. doi:10.1002/jctb.1762.
- [42] M. Pazos, S. Gouveia, M.A. Sanromán, C. Cameselle, Electromigration of Mn, Fe, Cu and Zn with citric acid in contaminated clay, *J. Environ. Sci. Health - Part Toxic Hazardous Subst. Environ. Eng.* 43 (2008) 823–831. doi:10.1080/10934520801974004.
- [43] D.J. Wilson, J.M. Rodriguez-Maroto, C. Gomez-Lahoz, Electrokinetic remediation. II. Amphoteric metals and enhancement with a weak acid, *Sep. Sci. Technol.* 30 (1995) 3111–3128.
- [44] J.D. Subirés-Muñoz, A. García-Rubio, C. Vereda-Alonso, C. Gómez-Lahoz, J.M. Rodríguez-Maroto, F. García-Herruzo, J.M. Paz-García, Feasibility study of the use of different extractant agents in the remediation of a mercury contaminated soil from Almaden, *Sep. Purif. Technol.* 79 (2011) 151–156. doi:10.1016/j.seppur.2011.01.032.
- [45] M. Pazos, M.T. Alcántara, C. Cameselle, M.A. Sanromán, Evaluation of electrokinetic technique for industrial waste decontamination, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 2304–2321. doi:10.1080/01496390902979867.
- [46] K.R. Reddy, S. Chinthamreddy, Enhanced electrokinetic remediation of heavy metals in glacial till soils using different electrolyte solutions, *J. Environ. Eng.* 130 (2004) 442–455. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:4(442).
- [47] S.S. Al-Shahrani, E.P.L. Roberts, Electrokinetic removal of caesium from kaolin, *J. Hazard. Mater.* 122 (2005) 91–101. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.03.018.
- [48] K.R. Reddy, U.S. Parupudi, S.N. Devulapalli, C.Y. Xu, Effects of soil composition on the removal of chromium by electrokinetics, *Electrochem. Decontam. Soil Water.* 55 (1997) 135–158. doi:10.1016/S0304-3894(97)00020-4.

- [49] M.O. Boulakradeche, D.E. Akretche, C. Cameselle, N. Hamidi, Enhanced Electrokinetic Remediation of Hydrophobic Organics contaminated Soils by the Combinations of Non-Ionic and Ionic Surfactants, *Electrochimica Acta*. 174 (2015) 1057–1066. doi:10.1016/j.electacta.2015.06.091.
- [50] D.-H. Kim, B.-G. Ryu, S.-W. Park, C.-I. Seo, K. Baek, Electrokinetic remediation of Zn and Ni-contaminated soil, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 501–505. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.10.025.
- [51] C. Risco, R. López-Vizcaíno, C. Sáez, A. Yustres, P. Cañizares, V. Navarro, M.A. Rodrigo, Remediation of soils polluted with 2,4-D by electrokinetic soil flushing with facing rows of electrodes: A case study in a pilot plant, *Chem. Eng. J.* 285 (2016) 128–136. doi:10.1016/j.cej.2015.10.011.
- [52] C. Risco, S. Rodrigo, R. López-Vizcaíno, C. Sáez, P. Cañizares, V. Navarro, M.A. Rodrigo, Electrokinetic flushing with surrounding electrode arrangements for the remediation of soils that are polluted with 2,4-D: A case study in a pilot plant, *Sci. Total Environ.* 545-546 (2016) 256–265. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.12.065.
- [53] G.C.C. Yang, S.-L. Lin, Removal of lead from a silt loam soil by electrokinetic remediation, *J. Hazard. Mater.* 58 (1998) 285–299. doi:10.1016/S0304-3894(97)00139-8.
- [54] A. Nieto Castillo, R.A. García-Delgado, V. Cala Rivero, Electrokinetic treatment of soils contaminated by tannery waste, *Electrochimica Acta*. 86 (2012) 110–114. doi:10.1016/j.electacta.2012.04.132.
- [55] L.M. Ottosen, H.K. Hansen, A.B. Ribeiro, A. Villumsen, Removal of Cu, Pb and Zn in an applied electric field in calcareous and non-calcareous soils, *J. Hazard. Mater.* 85 (2001) 291–299. doi:10.1016/S0304-3894(01)00231-X.
- [56] S.K. Puppala, A.N. Alshawabkeh, Y.B. Acar, R.J. Gale, M. Bricka, Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil, *J. Hazard. Mater.* 55 (1997) 203–220. doi:10.1016/S0304-3894(97)00011-3.
- [57] Ana Garcia-Rubio, Maria Villen-Guzman, Francisco Garcia-Herruzo, Jose M. Rodriguez-Maroto, Carlos Vereda-Alonso, Cesar Gomez-Lahoz, Juan M. Paz-Garcia, Feasibility Study of the Electrokinetic Remediation of a Mercury-Polluted Soil, in: *Electrokinet. Discip. Cont. - New Strateg. Sustain. Dev.*, Springer, 2016.
- [58] A. García-Rubio, J.M. Rodríguez-Maroto, C. Gómez-Lahoz, F. García-Herruzo, C. Vereda-Alonso, Electrokinetic remediation: The use of mercury speciation for feasibility studies applied to a contaminated soil from Almadén, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 9303–9310. doi:10.1016/j.electacta.2011.08.012.
- [59] M. Villen-Guzman, A. Garcia-Rubio, J.M. Paz-Garcia, J.M. Rodriguez-Maroto, F. Garcia-Herruzo, C. Vereda-Alonso, C. Gomez-Lahoz, The use of ethylenediaminetetraacetic acid as enhancing agent for the remediation of a lead polluted soil, *Electrochimica Acta*. 181 (2015) 82–89. doi:10.1016/j.electacta.2015.03.061.
- [60] J.S.H. Wong, R.E. Hicks, R.F. Probst, EDTA-enhanced electroremediation of metal-contaminated soils, *J. Hazard. Mater.* 55 (1997) 61–79. doi:10.1016/S0304-3894(97)00008-3.
- [61] L. Di Palma, P. Ferrantelli, C. Merli, F. Biancifiori, Recovery of EDTA and metal precipitation from soil flushing solutions, *J. Hazard. Mater.* 103 (2003) 153–168. doi:10.1016/S0304-3894(03)00268-1.
- [62] O. Gyliene, J. Aikaite, O. Nivinskiene, Recovery of EDTA from complex solution using Cu(II) as precipitant and Cu(II) subsequent removal by electrolysis, *J. Hazard. Mater.* 116 (2004) 119–124. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.08.026.
- [63] D.-M. Zhou, C.-F. Deng, L. Cang, Electrokinetic remediation of a Cu contaminated red soil by conditioning catholyte pH with different enhancing chemical reagents, *Chemosphere*. 56 (2004) 265–273. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.02.033.

- [64] M.T. Alcántara, J. Gómez, M. Pazos, M.A. Sanromán, Electrokinetic remediation of lead and phenanthrene polluted soils, *Geoderma*. 173-174 (2012) 128–133. doi:10.1016/j.geoderma.2011.12.009.
- [65] D. Leštan, C. -l. Luo, X. -d. Li, The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review, *Environ. Pollut.* 153 (2008) 3–13. doi:10.1016/j.envpol.2007.11.015.
- [66] S. Amrate, D.E. Akretche, Modeling EDTA enhanced electrokinetic remediation of lead contaminated soils, *Chemosphere*. 60 (2005) 1376–1383. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.02.021.
- [67] M.G. Nogueira, M. Pazos, M.A. Sanromán, C. Cameselle, Improving on electrokinetic remediation in spiked Mn kaolinite by addition of complexing agents, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 3349–3354. doi:10.1016/j.electacta.2006.03.115.
- [68] Robles I., Serrano T., Pérez J.J., Hernández G., Solís S., García R., Pi T., Bustos E., Influence of EDTA on the electrochemical removal of mercury (II) in soil from San Joaquín, Querétaro, México, *J. Mex. Chem. Soc.* 58 (2014) 332–338.
- [69] I. Robles, M.J. Lozano, S. Solís, G. Hernández, M.V. Paz, M.G. Olvera, E. Bustos, Electrokinetic Treatment of Mercury-Polluted Soil Facilitated by Ethylenediaminetetraacetic Acid Coupled with A Reactor with A Permeable Reactive Barrier of Iron to Recover Mercury (II) from Water, *Electrochimica Acta*. 181 (2015) 68–72. doi:10.1016/j.electacta.2015.04.099.
- [70] A.T. Yeung, C.-N. Hsu, R.M. Menon, EDTA-enhanced electrokinetic extraction of lead, *J. Geotech. Eng.* 122 (1996) 666–673.
- [71] Robles I., Bustos E., Lakatos J., Comparison of the sorption behavior of mercury (II) on inorganic, organic and biomass substrates in the presence of different counterions, *Sustain. Environ. Res.* 25 (2015) 255–260.
- [72] K.R. Reddy, S. Danda, R.E. Saichek, Complicating factors of using ethylenediamine tetraacetic acid to enhance electrokinetic remediation of multiple heavy metals in clayey soils, *J. Environ. Eng.* 130 (2004) 1357–1366. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2004).
- [73] L.M. Ottosen, H.K. Hansen, S. Laursen, A. Villumsen, Electrodialytic remediation of soil polluted with copper from wood preservation industry, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 1711–1715. doi:10.1021/es9605883.
- [74] J.B. Jensen, A. Villumsen, Apparatus for the decontamination of products containing heavy metal, PCT/DK95/00209, 1995.
- [75] W.-S. Kim, S.-O. Kim, K.-W. Kim, Enhanced electrokinetic extraction of heavy metals from soils assisted by ion exchange membranes, *J. Hazard. Mater.* 118 (2005) 93–102. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.10.001.
- [76] I.V. Cristensen, L.M. Ottosen, A.B. Ribeiro, A. Villumsen, Electrodialytic removal of Cu, Cr and As from treated wood, in: *Environ. Chem. Green Chem. Pollut. Ecosyst.*, Springer Berlin Heidelberg, 2005: pp. 235–241.
- [77] C. Dias-Ferreira, G.M. Kirkelund, L.M. Ottosen, Ammonium citrate as enhancement for electrodialytic soil remediation and investigation of soil solution during the process, *Chemosphere*. 119 (2015) 889–895. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.08.064.
- [78] C. Ferreira, P. Jensen, L. Ottosen, A. Ribeiro, Removal of selected heavy metals from MSW fly ash by the electrodialytic process, *Eng. Geol.* 77 (2005) 339–347. doi:10.1016/j.enggeo.2004.07.024.
- [79] H.K. Hansen, L.M. Ottosen, A. Villumsen, Electrodialytic removal of cadmium from straw combustion fly ash, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79 (2004) 789–794. doi:10.1002/jctb.1063.

- [80] G.M. Nystrøm, L.M. Ottosen, A. Villumsen, Test of experimental set-ups for electro-dialytic removal of Cu, Zn, Pb and Cd from different contaminated harbour sediments, *Eng. Geol.* 77 (2005) 349–357. doi:10.1016/j.enggeo.2004.07.025.
- [81] H.K. Hansen, A. Rojo, L.M. Ottosen, Electro-dialytic remediation of copper mine tailings, *J. Hazard. Mater.* 117 (2005) 179–183. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.09.014.
- [82] M.R. Jakobsen, J. Fritt-Rasmussen, S. Nielsen, L.M. Ottosen, Electro-dialytic removal of cadmium from wastewater sludge, *J. Hazard. Mater.* 106 (2004) 127–132. doi:10.1016/j.jhazmat.2003.10.005.
- [83] A.B. Ribeiro, J.M. Rodríguez-Maroto, E.P. Mateus, E. Velizarova, L.M. Ottosen, Modeling of electro-dialytic and dialytic removal of Cr, Cu and As from CCA-treated wood chips, *Chemosphere.* 66 (2007) 1716–1726. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.07.014.
- [84] H.K. Hansen, L.M. Ottosen, L. Hansen, B.K. Kliem, A. Villumsen, G. Bech-Nielsen, Electro-dialytic Remediation of Soil Polluted With Heavy Metals: Key Parameters for Optimization of the Process, *Process Prod. Dev.* 77 (1999) 218–222. doi:10.1205/026387699526124.
- [85] H.K. Hansen, L.M. Ottosen, A. Villumsen, Electrical resistance and transport numbers of ion-exchange membranes used in electro-dialytic soil remediation, *Sep. Sci. Technol.* 34 (1999) 2223–2233. doi:10.1081/SS-100100767.
- [86] L.M. Ottosen, P.E. Jensen, H.K. Hansen, A. Ribeiro, B. Allard, Electro-dialytic remediation of soil slurry-removal of Cu, Cr, and As, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 2245–2268. doi:10.1080/01496390902979651.
- [87] L.M. Ottosen, H.K. Hansen, G. Bech-Nielsen, A. Villumsen, Electro-dialytic remediation of an arsenic and copper polluted soil - Continuous addition of ammonia during the process, *Environ. Technol.* 21 (2000) 1421–1428.
- [88] L.M. Ottosen, I.V. Kristensen, A.J. Pedersen, H.K. Hansen, A. Villumsen, A.B. Ribeiro, Electro-dialytic removal of heavy metals from different solid waste products, *Sep. Sci. Technol.* 38 (2003) 1269–1289. doi:10.1081/SS-120018809.
- [89] L.M. Ottosen, A.J. Pedersen, A.B. Ribeiro, H.K. Hansen, Case study on the strategy and application of enhancement solutions to improve remediation of soils contaminated with Cu, Pb and Zn by means of electro-dialysis, *Eng. Geol.* 77 (2005) 317–329. doi:10.1016/j.enggeo.2004.07.021.
- [90] L.M. Ottosen, P.E. Jensen, G.M. Kirkelund, C. Dias-Ferreira, H.K. Hansen, Electro-dialytic remediation of heavy metal polluted soil - Treatment of water saturated or suspended soil, *Italian Association of Chemical Engineering - AIDIC* 19749791 (ISSN), 2012.
- [91] L.M. Ottosen, P.E. Jensen, G.M. Kirkelund, H.K. Hansen, Electro-dialytic remediation of different heavy metal-polluted soils in suspension topical collection on remediation of site contamination, *Water. Air. Soil Pollut.* 224 (2013). doi:10.1007/s11270-013-1707-x.
- [92] K.B. Pedersen, P.E. Jensen, L.M. Ottosen, T. Lejon, An optimised method for electro-dialytic removal of heavy metals from harbour sediments, *Electrochimica Acta.* 173 (2015) 432–439. doi:10.1016/j.electacta.2015.05.050.
- [93] H.I. Gomes, C. Dias-Ferreira, L.M. Ottosen, A.B. Ribeiro, Electro-dialytic remediation of polychlorinated biphenyls contaminated soil with iron nanoparticles and two different surfactants, *J. Colloid Interface Sci.* 433 (2014) 189–195. doi:10.1016/j.jcis.2014.07.022.
- [94] N. Couto, P. Guedes, E.P. Mateus, C. Santos, M. Ribau Teixeira, L.M. Nunes, H.K. Hansen, C. Gutierrez, L.M. Ottosen, A.B. Ribeiro, Phosphorus recovery from a water reservoir-potential of nanofiltration coupled to electro-dialytic process, *Waste Biomass Valorization.* 4 (2013) 675–681. doi:10.1007/s12649-012-9194-7.

- [95] L.M. Ottosen, P.E. Jensen, G.M. Kirkelund, Electrodialytic Separation of Phosphorus and Heavy Metals from Two Types of Sewage Sludge Ash, *Sep. Sci. Technol. Phila.* 49 (2014) 1910–1920. doi:10.1080/01496395.2014.904347.
- [96] P. Guedes, N. Couto, L.M. Ottosen, A.B. Ribeiro, Phosphorus recovery from sewage sludge ash through an electrodialytic process, *Waste Manag.* 34 (2014) 886–892. doi:10.1016/j.wasman.2014.02.021.
- [97] N. Couto, P. Guedes, A.R. Ferreira, M.R. Teixeira, E.P. Mateus, A.B. Ribeiro, Electrodialytic process of nanofiltration concentrates - Phosphorus recovery and microcystins removal, *Electrochimica Acta.* 181 (2015) 200–207. doi:10.1016/j.electacta.2015.04.081.
- [98] B. Ebberts, L.M. Ottosen, P.E. Jensen, Comparison of two different electrodialytic cells for separation of phosphorus and heavy metals from sewage sludge ash, *Chemosphere.* 125 (2015) 122–129. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.12.013.
- [99] B. Ebberts, L.M. Ottosen, P.E. Jensen, Electrodialytic treatment of municipal wastewater and sludge for the removal of heavy metals and recovery of phosphorus, *Electrochimica Acta.* 181 (2015) 90–99. doi:10.1016/j.electacta.2015.04.097.
- [100] P. Guedes, C. Magro, N. Couto, A. Mosca, E.P. Mateus, A.B. Ribeiro, Potential of the electrodialytic process for emerging organic contaminants remediation and phosphorus separation from sewage sludge, 13th Int. Symp. Electrokinet. Remediat. 2014. 181 (2015) 109–117. doi:10.1016/j.electacta.2015.03.167.
- [101] B. Ebberts, L.M. Ottosen, P.E. Jensen, Comparison of two different electrodialytic cells for separation of phosphorus and heavy metals from sewage sludge ash, *Chemosphere.* 125 (2015) 122–129. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.12.013.
- [102] J. Pernille Erland OTTOSEN, Lisbeth Mølgaard, E. Benjamin KIRKELUND, Gunvor Marie, Electrodialytic Separation of Heavy Metals from Particulate Material, WO/2015/032903, 2015.
- [103] H.I. Gomes, C. Dias-Ferreira, A.B. Ribeiro, Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: Enhancement techniques and integration with other remediation technologies, *Chemosphere.* 87 (2012) 1077–1090. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.02.037.
- [104] H.I. Gomes, C. Dias-Ferreira, L.M. Ottosen, A.B. Ribeiro, Electroremediation of PCB contaminated soil combined with iron nanoparticles: Effect of the soil type, *Chemosphere.* 131 (2015) 157–163. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.03.007.
- [105] J. Hamed, Y.B. Acar, R.J. Gale, Pb(Ii) removal from kaolinite by electrokinetics, *J. Geotech. Eng.* 117 (1991) 241–271. doi:10.1061/(ASCE)0733-9410(1991)117:2(241).
- [106] T.F. Coletta, C.J. Bruell, D.K. Ryan, H.I. Inyang, Cation-enhanced removal of lead from kaolinite by electrokinetics, *J. Environ. Eng.* 123 (1997) 1227–1233.
- [107] Y.B. Acar, A.N. Alshawabkeh, Electrokinetic remediation. I: Pilot-scale tests with lead-spiked kaolinite, *J. Geotech. Eng.* 122 (1996) 173–185.
- [108] E. Smolders, K. Oorts, S. Peeters, R. Lanno, K. Cheyns, Toxicity in lead salt spiked soils to plants, invertebrates and microbial processes: Unraveling effects of acidification, salt stress and ageing reactions, *Sci. Total Environ.* 536 (2015) 223–231. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.07.067.
- [109] M. Alexander, Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 4259–4265. doi:10.1021/es001069+.
- [110] M. Jalali, Z.V. Khanlari, Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran, *Geoderma.* 143 (2008) 26–40. doi:10.1016/j.geoderma.2007.10.002.
- [111] L.M. Ottosen, K. Lepkova, M. Kubal, Comparison of electrodialytic removal of Cu from spiked kaolinite, spiked soil and industrially polluted soil, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 113–120. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.04.044.

- [112] A. LU, S. ZHANG, X. QIN, W. WU, H. LIU, Aging effect on the mobility and bioavailability of copper in soil, *J. Environ. Sci.* 21 (2009) 173–178. doi:10.1016/S1001-0742(08)62247-0.
- [113] Y. Wang, X. Zeng, Y. Lu, S. Su, L. Bai, L. Li, C. Wu, Effect of aging on the bioavailability and fractionation of arsenic in soils derived from five parent materials in a red soil region of Southern China, *Environ. Pollut.* 207 (2015) 79–87. doi:10.1016/j.envpol.2015.08.033.
- [114] C. Fajardo, M. Gil-Díaz, G. Costa, J. Alonso, A.M. Guerrero, M. Nande, M.C. Lobo, M. Martín, Residual impact of aged nZVI on heavy metal-polluted soils, *Spec. Issue Eng. Nanoparticles Soils Waters.* 535 (2015) 79–84. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.03.067.
- [115] H.K. Hansen, V. Lamas, C. Gutierrez, P. Nuñez, A. Rojo, C. Cameselle, L.M. Ottosen, Electro-remediation of copper mine tailings. Comparing copper removal efficiencies for two tailings of different age, *Miner. Eng.* 41 (2013) 1–8. doi:10.1016/j.mineng.2012.10.002.
- [116] M.A. Rodrigo, E. Mena, C. Ruiz, C. Risco, J.J. Villaseñor, C. Sáez, V. Navarro, P. Cañizares, Combined electrokinetic soil flushing and bioremediation for the treatment of spiked soils polluted with organics, 41 (2014). doi:10.3303/CET1441019.
- [117] E.M. Ramírez, J.V. Camacho, M.A. Rodrigo, P. Cañizares, Combination of bioremediation and electrokinetics for the in-situ treatment of diesel polluted soil: A comparison of strategies, *Sci. Total Environ.* 533 (2015) 307–316. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.06.127.
- [118] E. Mena, J. Villaseñor, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, Influence of electric field on the remediation of polluted soil using a biobarrier assisted electro-bioremediation process, *Electrochimica Acta.* 190 (2016) 294–304. doi:10.1016/j.electacta.2015.12.133.
- [119] E. Mena, J. Villaseñor, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, Effect of electric field on the performance of soil electro-bioremediation with a periodic polarity reversal strategy, *Chemosphere.* 146 (2016) 300–307. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.12.053.
- [120] Gomes H.I., Dias-Ferreira C., Ribeiro A.B., Pamukcu S., Electrokinetic enhanced transport of zero valent iron nanoparticles for chromium(VI) reduction in soils, 2012.
- [121] Gomes H.I., Dias-Ferreira C., Ribeiro A.B., Overview of in situ and ex situ remediation technologies for PCB-contaminated soils and sediments and obstacles for full-scale application, *Sci. Total Environ.* 445-446 (2013) 237–260. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.11.098.
- [122] Gomes H.I., Rodríguez-Maroto J.M., Ribeiro A.B., Pamukcu S., Dias-Ferreira C., Numerical prediction of diffusion and electric field-induced iron nanoparticle transport, *Electrochimica Acta.* 181 (2015) 5–12. doi:10.1016/j.electacta.2014.11.157.
- [123] Gomes H.I., Fan G., Mateus E.P., Dias-Ferreira C., Ribeiro A.B., Assessment of combined electro-nanoremediation of molinate contaminated soil, *Sci. Total Environ.* 493 (2014) 178–184. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.05.112.
- [124] Gomes H.I., Dias-Ferreira C., Ribeiro A.B., Pamukcu S., Enhanced transport and transformation of zerovalent nanoiron in clay using direct electric current topical collection on remediation of site contamination, *Water. Air. Soil Pollut.* 224 (2013). doi:10.1007/s11270-013-1710-2.
- [125] Gomes H.I., Dias-Ferreira C., Ribeiro A.B., Pamukcu S., Influence of electrolyte and voltage on the direct current enhanced transport of iron nanoparticles in clay, *Chemosphere.* 99 (2014) 171–179. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.10.065.

- [126] Rosales E., Loch J.P.G., Dias-Ferreira C., Electro-osmotic transport of nano zero-valent iron in Boom Clay, *Electrochimica Acta*. 127 (2014) 27–33. doi:10.1016/j.electacta.2014.01.164.
- [127] Fan G., Cang L., Qin W., Zhou C., Gomes H.I., Zhou D., Surfactants-enhanced electrokinetic transport of xanthan gum stabilized nanoPd/Fe for the remediation of PCBs contaminated soils, *Sep. Purif. Technol.* 114 (2013) 64–72. doi:10.1016/j.seppur.2013.04.030.
- [128] Helena Isabel Caseiro Rego Gomes, Coupling electrokinetics and iron nanoparticles for the remediation of contaminated soils., Universidade Nova de Lisboa, 2014.
- [129] C. Vereda-Alonso, J.M. Rodríguez-Maroto, R.A. García-Delgado, C. Gómez-Lahoz, F. García-Herruzo, Two-dimensional model for soil electrokinetic remediation of heavy metals: Application to a copper spiked kaolin, *Chemosphere*. 54 (2004) 895–903. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.09.002.
- [130] J.M. Paz-Garcia, K. Baek, I.D. Alshawabkeh, A.N. Alshawabkeh, A generalized model for transport of contaminants in soil by electric fields, *J. Environ. Sci. Health - Part ToxicHazardous Subst. Environ. Eng.* 47 (2012) 308–318. doi:10.1080/10934529.2012.640911.
- [131] A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Blsson, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.* 51 (1979) 844–851.
- [132] A.M. Ure, P. Quevauviller, H. Muntau, B. Griepink, Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51 (1993) 135–151. doi:10.1080/03067319308027619.
- [133] A. Sahuquillo, J.F. López-Sánchez, R. Rubio, G. Rauret, R.P. Thomas, C.M. Davidson, A.M. Ure, Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure, *Anal. Chim. Acta.* 382 (1999) 317–327. doi:10.1016/S0003-2670(98)00754-5.
- [134] G. Rauret, J.F. López-Sánchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, P. Quevauviller, Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials, *J. Environ. Monit.* 1 (1999) 57–61.
- [135] G. Rauret, J.-F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, E. Barahona, M. Lachica, A.M. Ure, C.M. Davidson, A. Gomez, D. Luck, J. Bacon, M. Yli-Halla, H. Muntau, P. Quevauviller, Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content, *J. Environ. Monit.* 2 (2000) 228–233. doi:10.1039/b001496f.
- [136] R.A. Sutherland, BCR®-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses, *Anal. Chim. Acta.* 680 (2010) 10–20. doi:10.1016/j.aca.2010.09.016.
- [137] D. Bacon, J.R C., Is there a future for sequential chemical extraction?, *Analyst.* 133 (2008) 25–46. doi:10.1039/b711896a.
- [138] M. Sulkowski, A.V. Hirner, Element fractionation by sequential extraction in a soil with high carbonate content, *Appl. Geochem.* 21 (2006) 16–28. doi:10.1016/j.apgeochem.2005.09.016.
- [139] D.B. Gent, R.M. Bricka, A.N. Alshawabkeh, S.L. Larson, G. Fabian, S. Granade, Bench- and field-scale evaluation of chromium and cadmium extraction by electrokinetics, *J. Hazard. Mater.* 110 (2004) 53–62. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.02.036.

- [140] R. López-Vizcaíno, J. Alonso, P. Cañizares, M.J. León, V. Navarro, M.A. Rodrigo, C. Sáez, Electroremediation of a natural soil polluted with phenanthrene in a pilot plant, *J. Hazard. Mater.* 265 (2014) 142–150. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.11.048.
- [141] R. López-Vizcaíno, V. Navarro, M.J. León, C. Risco, M.A. Rodrigo, C. Sáez, P. Cañizares, Scale-up on electrokinetic remediation: Engineering and technological parameters, *J. Hazard. Mater.* 315 (2016) 135–143. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.05.012.
- [142] PCR Environmental Management, Inc, Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils, 1997.
- [143] R. Lageman, W. Pool, G.A. Seffinga, Electroreclamation, a new technique for in-situ removal of pollutants, *LAND WATER.* 28 (1988) 116–122.
- [144] R. Lageman, Electroreclamation. Applications in the Netherlands, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 2648–2650. doi:10.1021/es00049a003.
- [145] S.V. Ho, C.J. Athmer, P.W. Sheridan, A.P. Shapiro, Scale-up aspects of the Lasagna® process for in situ soil decontamination, *J. Hazard. Mater.* 55 (1997) 39–60. doi:10.1016/S0304-3894(97)00016-2.
- [146] M. Roulier, M. Kemper, S. Al-Abed, L. Murdoch, P. Cluxton, J.-L. Chen, W. Davis-Hoover, Feasibility of electrokinetic soil remediation in horizontal Lasagna(TM) cells, *J. Hazard. Mater.* 77 (2000) 161–176. doi:10.1016/S0304-3894(00)00241-7.
- [147] Gomes H., Ribeiro A.B., Lobo V., Location model for CCA-treated wood waste remediation units using GIS and clustering methods, *Environ. Model. Softw.* 22 (2007) 1788–1795. doi:10.1016/j.envsoft.2007.03.004.
- [148] A.B. Ribeiro, J.T. Mexia, A dynamic model for the electrokinetic removal of copper from a polluted soil, *J. Hazard. Mater.* 56 (1997) 257–271. doi:10.1016/S0304-3894(97)00060-5.
- [149] A.B. Ribeiro, J.M. Rodríguez-Maroto, E.P. Mateus, H. Gomes, Removal of organic contaminants from soils by an electrokinetic process: the case of atrazine.: Experimental and modeling, *Chemosphere.* 59 (2005) 1229–1239. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.11.054.
- [150] Juan M. Paz-Garcia, Maria Villen-Guzman, Ana Garcia-Rubio, Stephen Hall, Matti Ristinmaa, Cesar Gomez-Lahoz, A Coupled Reactive-Transport Model for Electrokinetic Remediation, in: *Electrokinet. Discip. Cont. - New Strateg. Sustain. Dev.*, Springer, 2016.
- [151] R.A. Jacobs, R.F. Probstein, Two-Dimensional Modeling of Electroremediation, *AIChE J.* 42 (1996) 1685–1696.
- [152] D.L. Parkhurst, C.A.J. Appelo, User's guide to PHREEQC (Version 2): a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, 1999. <http://pubs.er.usgs.gov/publication/wri994259>.
- [153] J.P Gustafsson, Visual MINTEQ ver. 3.0beta. KTH Royal Institute of Technology, Dept. of Land and Water Resources Engineering, Stockholm, Sweden. (2010), n.d. <http://www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/index.html>.
- [154] J.W. Ball, D.K. Nordstrom, User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and text cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters, 1991. <http://pubs.er.usgs.gov/publication/ofr91183>.
- [155] A. Nardi, A. Idiart, P. Trinchero, L.M. de Vries, J. Molinero, Interface Comsol-PHREEQC (iCP), an efficient numerical framework for the solution of coupled multiphysics and geochemistry, *Comput. Geosci.* 69 (2014) 10–21.
- [156] E.P. Yúfera, J.M.C. Dorrién, *Química agrícola*, Alhambra (84-205-0453-X), 1973.
- [157] D.C. Harris, V.B. Navarro, Á.B. Murcia, *Análisis químico cuantitativo*, Reverté, 2006.

- [158] F.M. Morel, J.G. Hering, Principles and applications of aquatic chemistry, John Wiley & Sons, 1993.
- [159] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing, Cambridge Univ. Press, 1992.
- [160] M. Alexander, Introducción a la microbiología del suelo, A.G.T., 1980.
- [161] R.A. Freeze, J.A. Cherry, Groundwater, Prentice-Hall, 1979.
- [162] J.W. Tonkin, L.S. Balistrieri, J.W. Murray, Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model, *Appl. Geochem.* 19 (2004) 29–53. doi:10.1016/S0883-2927(03)00115-X.
- [163] A.V. Filgueiras, I. Lavilla, C. Bendicho, Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples., *J. Environ. Monit.* 4 (2002) 823–857. doi:10.1039/B207574C.
- [164] G.M. Kirkelund, L.M. Ottosen, A. Villumsen, Investigations of Cu, Pb and Zn partitioning by sequential extraction in harbour sediments after electro-dialytic remediation, *Chemosphere.* 79 (2010) 997–1002. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.03.015.
- [165] W. Zhang, L. Zhuang, L. Tong, I.M.C. Lo, R. Qiu, Electro-migration of heavy metals in an aged electroplating contaminated soil affected by the coexisting hexavalent chromium, *Chemosphere.* 86 (2012) 809–816. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.11.042.
- [166] L. Di Palma, R. Mecozzi, Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 768–775. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.072.
- [167] E.-K. Jeon, J.-M. Jung, S.-R. Ryu, K. Baek, In situ field application of electrokinetic remediation for an As-, Cu-, and Pb-contaminated rice paddy site using parallel electrode configuration, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2015) 15763–15771. doi:10.1007/s11356-015-4765-3.
- [168] W.-S. Kim, J.-C. Yoo, E.-K. Jeon, J.-S. Yang, K. Baek, Stepwise Sequential Extraction of As-, Cu-, and Pb-Contaminated Paddy Soil, *CLEAN – Soil Air Water.* 42 (2014) 1785–1789. doi:10.1002/clen.201300355.
- [169] A. Figueroa, C. Cameselle, S. Gouveia, H.K. Hansen, Electrokinetic treatment of an agricultural soil contaminated with heavy metals, *J. Environ. Sci. Health Part A.* 51 (2016) 691–700. doi:10.1080/10934529.2016.1170425.
- [170] P.R. Haddad, P.E. Jackson, M.J. Shaw, Developments in suppressor technology for inorganic ion analysis by ion chromatography using conductivity detection, *J. Chromatogr. A.* 1000 (2003) 725–742. doi:10.1016/S0021-9673(02)01999-4.
- [171] C.D. Shackelford, D.E. Daniel, Diffusion in saturated soil. I: Background, *J. Geotech. Eng.* 117 (1991) 467–484. doi:10.1061/(ASCE)0733-9410(1991)117:3(467).



## 5. Publicaciones

En este capítulo se presentan los resúmenes de las siguientes publicaciones que forman parte de la presente Tesis Doctoral:

- 5.1. Effects of the buffering capacity of the soil on the mobilization of heavy metals. Equilibrium and kinetics. *Chemosphere* 131 (2015) 78-84. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.02.034.
- 5.2. Acid enhanced electrokinetic remediation of a contaminated soil using constant current density: Strong vs. weak acid. *Separation Science and technology*, 49:10, 1461-1468. doi: 10.1080/01496395.2014.898306.
- 5.3. The use of ethylenediaminetetraacetic acid as enhancing agent for the remediation of a lead polluted soil. *Electrochimica Acta* 181 (2015), 82-89. doi:10.1016/j.electacta.2015.03.061.
- 5.4. Scaling-up the acid-enhanced electrokinetic remediation of a real contaminated soil. *Electrochimica Acta* 181 (2015), 139-145. doi: 10.1016/j.electacta.2015.02.067
- 5.5. Feasibility study of the electrokinetic remediation of a mercury-polluted soil. Book: *Electrokinetics across disciplines and continents. New strategies for sustainable development*. ISBN 978-3-319-20178-8.
- 5.6. A coupled reactive-transport model for electrokinetic remediation. Book: *Electrokinetics across disciplines and continents. New strategies for sustainable development*. ISBN 978-3-319-20178-8.

### **5.1. Effects of the buffering capacity of the soil on the mobilization of heavy metals. Equilibrium and kinetics.**

Understanding the possible pH-buffering processes is of maximum importance for risk assessment and remediation feasibility studies of heavy-metal contaminated soils. This paper presents the results about the effect of the buffering capacity of a polluted soil, rich in carbonates, on the pH and on the leaching evolution of its main contaminant (lead) when a weak acid (acetic acid) or a strong one (nitric acid) are slowly added.

In both cases, the behavior of lead dissolution could be predicted using available (scientifically verified freeware) models assuming equilibrium between the solid and the aqueous phase. However, the experimental results indicate that the dissolution of calcium and magnesium carbonates is kinetically controlled.

These kinetic limitations affect the overall behavior, and should be considered to understand also the response of the metals under local equilibrium. The well-known BCR sequential extraction procedure was used before- and after-treatment, to fractionate the lead concentration in the soil according to its mobility. The BCR results were also in agreement with the predictions of the equilibrium model. This agreement allows new insights about the information that could be derived from the BCR fractionation analysis.

## **5.2. Acid enhanced electrokinetic remediation of a contaminated soil using constant current density: strong vs weak acid**

The most typical enhancement for electrokinetic remediation (EKR) involves the neutralization of the alkaline front generated at the cathode by the addition of an acid to the catholyte. Although the use of strong and weak acids can be found in the literature, there is still a clear lack of reliable comparisons between them. This paper presents a comparison of the results obtained for a real lead contaminated soil treated by EKR enhanced with nitric or with acetic acid. The divergences that are usually observed in those experimental results obtained when using constant voltage drop are avoided here by the use of EKR with constant current intensity and the disposition in series of the soil lab columns. Important differences are observed in the behavior of the system when the acid was changed. The time needed to achieve the same metal recovery is more than 3 times longer for the nitric acid. A standard sequential extraction procedure was used to fractionate the lead concentration in the soil according to its mobility in a before- and after-treatment way. Regardless of these important differences observed in the remediation time, the fractionation results after the experiments were almost the same for the two acid enhanced EKRs.

### **5.3. The use of ethylenediaminetetraacetic acid as enhancing agent for the remediation of a lead polluted soil.**

Results for Pb extraction experiments from a contaminated soil performed with citric acid and ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ) indicate that  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  is much more efficient. The Pb removal after 5 successive extractions using 24 mL of 0.1 M  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  solutions and 8 g of soil is close to 100%. Other non-toxic metals such as Ca and Mg, that are present in important concentrations in this soil, are also solubilized, but important differences in the behavior of each metal are observed. A local equilibrium model is used for the interpretation of the results of these batch experiments; the experimental and the model results are in a fairly good agreement. From these results it is concluded that  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  presents almost ideal characteristics for its use as enhancing agent for an electrokinetic remediation of the soil. Therefore, experiments were performed, in which the pH value is controlled at both electrode-compartments using  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  at the cathode and NaOH at the anode, aiming to the recovery of  $\text{PbEDTA}_2$  at the anode. Nevertheless, no significant amounts of lead are recovered. The possible negative effects of the electric current over the performance of  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  are studied using a two-compartment cell for electrodialytic remediation with an important electrical current and comparing the results with those obtained under identical conditions without current. It is concluded that the electric current produce no negative effects. Therefore, the cancelling effects of the electromigration and the electroosmotic movement are considered as the most probable explanation for the experimental results.

#### **5.4. Scaling-Up the acid-enhanced electrokinetic remediation of a real contaminated soil.**

Although there is a lot of experimental work published about the use of Electrokinetic Remediation for the removal of toxic metals from soils, very few have reported results for different scales. Scaling-up is a difficult task, since the behavior of each metal is different and is also site-specific. In this paper we present a convenient parameter for the comparison of the energy requirements at different scales. This parameter consists on the definition of a specific-energy for each metal, based on the amount mobilized and the maximum removal expected as determined from the BCR fractionation analysis. The tests, which were carried out with soil columns holding soil samples of 16 g and with soil samples of 2000 g, are giving similar values of this parameter. Our results indicate that this specific-energy depends on the target metal to be recovered, but for each metal is quite similar for the experimental conditions of the two scales essayed. These conditions included that the initial electrical resistivity times the column length were equal for the two scales. A simple mathematical model predicts these results, and that for equal resistivity the specific energy requirement will be proportional to the distance between electrodes.

## **5.5. Feasibility study of the electrokinetic remediation of a mercury-polluted soil.**

This chapter is focused on the study of electro-remediation of heavy metals from a real soil. Specifically, the case of the study was a soil from Almaden mining district, with a very high mercury concentration. The risk assessment of heavy metals depends on the mobility and bioavailability and not only on the total concentration. Therefore this study evaluates the distribution of mercury into different fractions before and after the electrokinetic treatment.

The electrokinetic experiments were performed in two operating scales that differ in more than two orders of magnitude. The results for both scales are consistent with the predictions of simple models, so it can be assumed that they are useful for the evaluation of a full scale implementation. Two enhancing agents were studied in the application of electrokinetic process according to the mercury distribution in BCR fractions (Community Bureau of Reference). First, iodide was applied as complexing agent, and it was found that after treatment the most mobile fraction of mercury increased. Thus, to remove this mobile mercury fraction, electroremediation experiments were done with nitric acid as enhancing agent.

The mathematical model used to analyze the consistency of the results obtained for the two scales is also presented in this work.

## **5.6. A coupled reactive-transport model for electrokinetic remediation.**

In this chapter, we present a model for the reactive-transport of chemical species through partially saturated porous media for electrokinetic remediation processes. A generalized theoretical model is presented, easily adaptable to specific remediation setups, target contaminants and supporting matrices; and we give detailed guidelines for the implementation of tailor-made numerical methods for the computer-aided solution. The model is subdivided into two coupled modules: one for reactive-transport, numerically solved by means of a non-linear finite element method; and another one for chemical equilibrium, solved using an enhanced Newton–Raphson method. The capabilities of the model are illustrated through an example: the remediation of a lead-contaminated soil in a horizontal column using an acetic acid enhanced technique, which buffers the alkaline front and acts as an extracting agent for lead. Simulation results are presented and compared with experimental results, showing the strong prediction capability of the proposed model.