

PROYECTO 246

ESTUDIO DE APLICACIÓN DE TÉCNICAS DE ELECTRODIÁLISIS A LA
DESCONTAMINACIÓN DE SUELOS

INFORME CIENTIFICO-TECNICO

(Septiembre de 2008)

COORDINADOR: RAFAEL A. GARCÍA DELGADO

Departamento de Investigación y Prospectiva Geocientífica
Área de Procesos Activos y Calidad Ambiental

INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (IGME)
Ríos Rosas, 23
28003-Madrid

PREAMBULO

El presente proyecto de investigación se inicia a raíz de la concesión de una subvención a lo largo de 3 años (2004-2006) para cofinanciar la propuesta de I+D+I presentado por el IGME y la Universidad de Málaga a la convocatoria del Ministerio de Medio Ambiente de esos años.

En este informe se presentan los aspectos más relevantes llevados a cabo.

INTRODUCCIÓN

El principal aspecto medioambiental a reseñar en relación con los metales es su facilidad para quedar retenidos en los suelos, sin que esto suponga una garantía definitiva de cara a su inmovilización respecto al medio biótico, pues eventuales cambios en las condiciones físico-químicas de las aguas de infiltración podrían inducir su transferencia a las aguas superficiales o subterráneas y, por esta vía, su acceso a cadenas de alimentación de organismos. Contrariamente a muchos contaminantes de naturaleza orgánica, los metales pesados no son biodegradables a lo que unen en numerosas ocasiones una característica de bioacumulación. Está además el aspecto restrictivo respecto a las concentraciones máximas admisibles de estos constituyentes en función de cual sea el uso potencial de los terrenos contaminados (agricultura, ganadería, urbanismo, etc.), de acuerdo con las normas legales vigentes.

Para la recuperación de los terrenos contaminados por metales, únicamente pueden aplicarse procesos que los extraigan del suelo, disminuyendo su concentración en el mismo hasta niveles aceptables o procesos que disminuyan su biodisponibilidad, bien confinándolos en zonas seguras o bien transformándolos en productos estables mediante reacciones químicas. En cualquier caso, el planteamiento de procesos de bajo coste de descontaminación “in-situ” de terrenos, como alternativa a la retirada total o parcial de los mismos o al empleo de técnicas con limitaciones debidas a su comportamiento hidrológico, es la idea que subyace en la propuesta de investigación presentada.

- Descripción del estado de la tecnología en España y en el extranjero.

Las técnicas electrocinéticas de descontaminación de suelos (a las que pertenece la electrodiálisis de suelos) son relativamente recientes y se vienen aplicando

fundamentalmente en el último decenio habiendo experimentado desde entonces una continua evolución y significativos avances. En este sentido, las compañías Geokinetics en Holanda y Elektrokinetics Inc. en Estados Unidos, así como la Louisiana State University han finalizado varios estudios a escala piloto, así como diversas aplicaciones a escala de campo, por lo que es de esperar que, con las mejoras que supone el empleo de membranas, el desarrollo de la Electrodiálisis de suelos contaminados esté garantizado. Se han conseguido limpiezas del 93% en un suelo contaminado por 4500 mg/kg de plomo en un periodo de 30 semanas y existen datos similares para otros metales. Con la ayuda de aditivos se está ensayando la limpieza de mercurio y también se trabaja en su aplicabilidad a compuestos orgánicos (que sean o puedan hacerse polares). Los costes estimativos de los tratamientos varían mucho en función de las condiciones del suelo y los contaminantes, pero para un tratamiento a gran escala podrían estar en unos 100 euros/m³, si bien el uso de mejoras en el tratamiento electrocinético, como la electrodiálisis propuesta en este proyecto, podrían rebajar esta cifra.

Electrodescontaminación de suelos – Electrodiálisis

La técnica conocida como electrodescontaminación, es capaz de movilizar cationes de metales pesados en terrenos de reducida permeabilidad o con importante anisotropía inducida por niveles u horizontes edáficos subhorizontales de conductividad hidráulica relativamente baja, lo cual supone una alternativa frente a los procedimientos basados en la lixiviación más o menos selectiva de contaminantes, cuya eficiencia es muy limitada en este tipo de terrenos. Se emplea una corriente continua de baja densidad, del orden de algunos A/m², producida por una diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos de aproximadamente 1 V/cm de separación. Dicha corriente produce cambios fisicoquímicos e hidrológicos en el suelo que dan lugar al movimiento de las especies presentes mediante diferentes mecanismos de transporte, al tiempo que en los electrodos se producen diversas reacciones electrolíticas. Así, el transporte de las especies, la adsorción-desorción de las mismas y sus reacciones de precipitación y disolución son los principales fenómenos que afectan al proceso de la descontaminación electrocinética de los suelos.

Como se ha indicado, las reacciones de electrolisis son las que habitualmente dominan los procesos químicos en los electrodos, produciéndose una oxidación en el ánodo (1), con formación de ácido, al tiempo que una reducción en el cátodo (2) con generación de una base, de acuerdo con las expresiones:



donde E_0 es el potencial estándar de reducción electroquímica.

Debido a estas reacciones electrolíticas, el pH desciende en el ánodo hasta valores inferiores a 2 y se incrementa en el cátodo hasta valores superiores a 12, dependiendo de la corriente total aplicada. El frente ácido avanza hacia el cátodo mientras que el frente básico avanza desde el cátodo hacia el ánodo hasta que ambos se encuentran.

Por su parte, el transporte de los contaminantes en los suelos bajo la actuación de campos eléctricos se debe al flujo másico total producido por la combinación de difusión, electromigración, convección electroosmótica y electroforesis. La contribución de cada uno de estos mecanismos de transporte al flujo de masa total, depende de diversas variables ambientales y de la composición del medio: minerales presentes, composición y conductividad del fluido que llena los poros; propiedades electroquímicas de las especies presentes generadas y/o introducidas en el agua que ocupa los poros, de la porosidad y tortuosidad del medio poroso (suelo), etc. Por ello, para conocer la contribución relativa de cada uno de estos fenómenos resulta necesario conocer las condiciones particulares de cada caso, si bien puede afirmarse que, en general, la electromigración es el principal mecanismo de transporte para las especies iónicas sometidas a campos eléctricos.

Por otro lado, se ha comprobado que la inmovilización-movilización de los contaminantes en el suelo depende de la densidad de carga superficial del mismo, de las características y concentración de las especies catiónicas y de la existencia de materia orgánica y carbonatos y, también, que es significativamente dependiente del pH del líquido que ocupa los poros, de modo que un incremento en la concentración de protones produce la desorción de cationes en una cantidad que depende del tipo de suelo, mientras que un aumento del pH actúa en sentido opuesto.

En la electrodescontaminación convencional, el suelo está separado de las soluciones de electrolito (anódico y catódico) mediante barreras físicas constituidas por membranas pasivas para impedir que el suelo se mezcle con éstas. Así, cuando se aplica el campo eléctrico sobre el suelo, los iones se mueven en función de su carga respectiva, los cationes hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo, atraviesan las membranas, que deberán ser conductoras, y finalizan su recorrido en los compartimentos de los electrodos respectivos, donde pueden ser sometidos a tratamiento.

Así, a menos que sea neutralizado por el frente ácido, el frente básico generado por electrolisis en el cátodo produce la precipitación de la mayoría de los metales pesados de acuerdo con el valor de la solubilidad de su hidróxido o de sus sales. La cantidad precipitada diferirá de una a otra especie y dependerá fuertemente del pH resultante en la fase acuosa y de la concentración de cada especie iónica. También puede ocurrir que elevados valores de pH en el cátodo, unidos a concentraciones bajas de metales pesados en el mismo, den lugar a la formación de complejos cargados negativamente que puedan desplazarse ahora en dirección al ánodo.

Como consecuencia de lo anterior, la migración de estos complejos cargados negativamente desde el cátodo al ánodo y el transporte de especies cargadas positivamente hacia el cátodo pueden dar lugar a la acumulación de los metales en una estrecha zona donde se produce un agudo cambio en el pH.

Frente a la utilización de membranas pasivas como barrera de separación, se plantea como alternativa el empleo de membranas de cambio iónico para aislar los compartimentos de los electrodos del exterior mientras el suelo es sometido a electrodescontaminación. Esta innovación, que supone una importante mejora respecto a la técnica convencional recibe el nombre de Descontaminación electrodiálítica de suelos o simplemente **Electrodiálisis**. La colocación de una membrana de cambio catiónico entre el suelo contaminado y el compartimiento del cátodo impedirá que los iones cargados negativamente (OH^- entre otros) puedan migrar desde allí hasta el suelo, mientras que permitirá que los cationes de los metales pesados pasen desde el suelo al compartimiento catódico. Del mismo modo, la colocación de una membrana de cambio aniónico impedirá que los cationes

abandonen el compartimiento del ánodo para penetrar en el suelo, mientras que permitirá a los aniones del suelo entrar en el compartimiento anódico.

Como consecuencia de ello, este sistema presenta las siguientes ventajas respecto a la electrodescontaminación con barreras pasivas:

- a) No aparece flujo de los componentes de los electrolitos entre los dos compartimentos de los electrodos (si se considera que las membranas son prácticamente ideales, cosa que ocurre con frecuencia) lo que minimizará el consumo de energía eléctrica.
- b) El suelo se empobrecerá paulatinamente en iones de metales pesados, hasta que prácticamente desaparezcan, sin precipitar como consecuencia del frente básico.
- c) Una vez que los iones de contaminante están fuera del suelo (en los compartimentos de los electrodos), las membranas impiden su reentrada en el mismo aunque, debido a la existencia de reacciones en el electrodo o a las condiciones en los compartimentos (sobre todo el pH) se invirtiera su carga (positiva a negativa o viceversa).

Aunque las ventajas mencionadas supongan un cambio notable respecto a la técnica convencional, este sistema permite que los cationes que llegan a los electrodos catódicos puedan ser reducidos sobre éstos, lo que no resulta conveniente. Sin embargo, si se introducen dos membranas de cambio adicionales en el sistema, una aniónica entre la membrana catiónica y el cátodo y otra catiónica entre la membrana aniónica y el ánodo, se consigue que ni los cationes alcancen el cátodo ni los aniones alcancen el ánodo, evitándose su reacción sobre los electrodos, lo que redundará no solamente en un menor consumo energético y en un mejor control de las reacciones que se producen en el sistema, sino también en un incremento en la duración de los electrodos.

El proyecto de investigación titulado “Estudio de Aplicación de Técnicas de Electrodialisis a la Descontaminación de Suelos” contempla la aplicación de estos procedimientos al tratamiento de suelos contaminados por metales.

TRABAJO REALIZADO

Se han cumplido razonablemente los objetivos marcados pese a los inconvenientes causados por la disminución del porcentaje subvencionado (al 40%) y las dificultades en la obtención de permisos para obtener muestras reales de suelos contaminados con los metales de interés salvo el mercurio (Almadén).

En este sentido:

- Se han tenido varias reuniones de los participantes en el Proyecto para la planificación del trabajo a realizar y seguimiento del proyecto.
- Se han visitado varias zonas con posible existencia de suelos aptos para el ensayo de las técnicas de electrodiálisis, si bien las gestiones para obtener muestras no han fructificado en la mayoría de los casos.
- Se han construido varios prototipos de laboratorio, un sistema de medida y control del pH y de adquisición de parámetros eléctricos durante la electrodiálisis y se han ensayado en laboratorio suelos contaminados con diversos metales, disponiendo de datos para el cadmio, cromo y mercurio.
- Se ha desarrollado un modelo físico matemático y se ha implementado un software para la simulación del tratamiento de electrodiálisis en sistemas unidimensionales.
- Por parte del IGME, los resultados han dado lugar a 5 comunicaciones en 3 congresos internacionales y una publicación en la revista Environmental Geochemistry.

Resultados Experimentales:

1. Membranas de electrodiálisis

Para la realización de todos los ensayos de tratamiento de suelos contaminados con metales pesados se han seleccionado dos membranas de intercambio iónico de tipo comercial suministradas por Ionics Ibérica: una catiónica CR67-HMR-402 y otra aniónica AR204-SZRA-412. La caracterización de las membranas catiónicas y aniónicas se ha realizado midiendo el potencial de membrana y la resistencia eléctrica en condiciones similares a las de operación y fue objeto del anterior informe. Los resultados muestran que ambas membranas trabajan casi idealmente ($t_{+} \approx 1$), aunque una pequeña fracción de los iones H^{+} ($t_{H^{+}membrana} \approx 0.13 t_{H^{+}solución}$) puede circular a través de la membrana aniónica y menos del 1% de iones OH^{-} atraviesa la catiónica. Los principales resultados se resumen en la tabla adjunta.

Tabla 1. Características de las membranas

Parámetro	Membrana Catiónica	Membrana. Aniónica
Peso específico (mg/cm^2)	13.7	13.7
Espesor (μm)	560-580	500
Humedad (%)	46	46
Capacidad de cambio (meq/g resina seca)	2.10	2.40
Número de transporte medio (0.01-1.0 M NaCl)	$t_{Na^{+}} = 0.94 \pm 0.05$	$t_{Cl^{-}} = 0.96 \pm 0.04$

2. Realización de los ensayos de tratamiento

Los primeros ensayos de laboratorio se han realizado sobre suelos preparados por nosotros mismos mediante la adición de cantidades conocidas de sales metálicas de cadmio y de cromo hexavalente en disolución. Ambos metales son de gran importancia ambiental fundamentalmente por sus negativos efectos sobre la salud humana sin embargo, se presentan en formas iónicas bien distintas lo que hace que su comportamiento en el suelo y durante la electrodiálisis sea muy diferente. El cadmio aparece fundamentalmente como catión bivalente Cd^{2+} mientras que el cromo

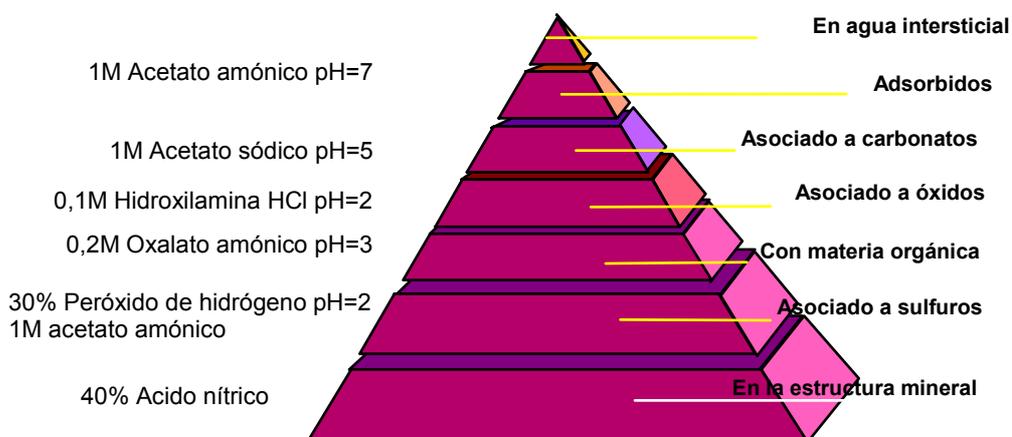
hexavalente se encuentra en forma aniónica bien como cromato CrO_4^- o como dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Para la contaminación de los suelos, se pusieron en contacto con agitación con soluciones concentradas de cloruro de cadmio y de dicromato potásico respectivamente a lo largo de varios días. Posteriormente fueron filtrados, secados y molidos nuevamente. Se tomaron muestras que fueron analizadas por espectroscopía de absorción atómica a fin de determinar el contenido de metal alcanzado.

Las concentraciones iniciales en el suelo han sido $[\text{Cd}^{2+}] = 1000 \text{ mg/kg}$ y $[\text{Cr}^{(\text{VI})}] = 3000 \text{ mg/kg}$.

Resulta de interés el conocer no sólo la cantidad total de metal sino su distribución entre distintas especies químicas ya que esto último puede relacionarse con su disponibilidad y la mayor o menor facilidad de extracción del suelo. Con este objetivo, se ha realizado una extracción química secuencial cuyas etapas y relación con las diferentes fases se presentan en la figura 1, que a modo de ejemplo, recoge los resultados obtenidos en el caso del cromo hexavalente. Puede observarse como la mayoría del metal se distribuye en la fracciones más lábiles (soluble y adsorbido) con más del 70% del total, lo que implica una gran movilidad de este metal en el suelo.

Determinación de la Especiación Metálica mediante Extracción Química Secuencial.



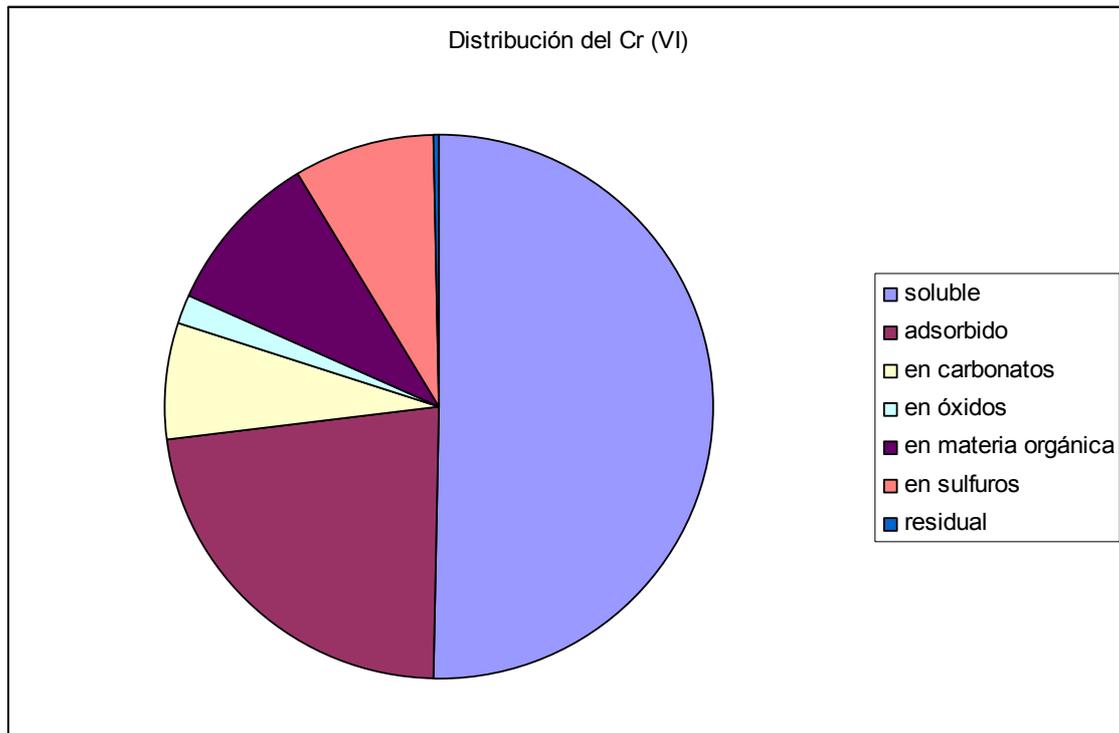


Figura 1. Procedimiento de la especiación química secuencial y resultados para la distribución del cromo en el suelo

Los suelos contaminados se saturaron con agua destilada y se introdujeron en las células de metacrilato que se habían construido al efecto y que constan de tres compartimentos separados por las membranas de intercambio iónico: el compartimento central donde se introduce el suelo tiene una longitud de 20cm. aproximadamente y un volumen de 230 cm³, en los extremos de éste se encuentran los compartimentos de los electrodos con un volumen de 50 cm³ cada uno donde se sitúan los electrodos de titanio recubiertos de óxidos metálicos de 10 cm² y llenos de electrolito (nitrato potásico 0.05M) que se recirculaba con una bomba peristáltica. Mediante una fuente de alimentación programable, se aplicaba una corriente eléctrica constante, ésta fuente de alimentación estaba conectada a los electrodos y al ordenador donde se recogían datos de la variación de la intensidad durante el tratamiento.

En la tabla adjunta se muestran las principales características de los suelos contaminados usados en los ensayos.

Tabla 1. Características principales de la muestra de suelo.

pH inicial suelo	5.77
Densidad (g/cm ³)	2.33
Porosidad	0.4
Permeabilidad (cm/s)	6.60 10 ⁻⁷
Contenido en agua %	45

Se han realizado diversos ensayos manteniendo una diferencia de potencial constante entre los electrodos. El tratamiento se prolongo durante varios días a lo largo de los cuales se registraron las variaciones en la intensidad de corriente y se tomaron muestras de los electrolitos para la medida de pH, conductividad, y concentración de metal. Transcurrido el tiempo del experimento, se abrió la célula y se realizaron medidas en distintos puntos del suelo en su interior.



2.1. Experimentos con suelos contaminados con cromo (VI)

Introducción

El cromo, dependiendo de su forma química ha sido identificado como micronutriente esencial y, en ocasiones, como un agente cancerígeno.

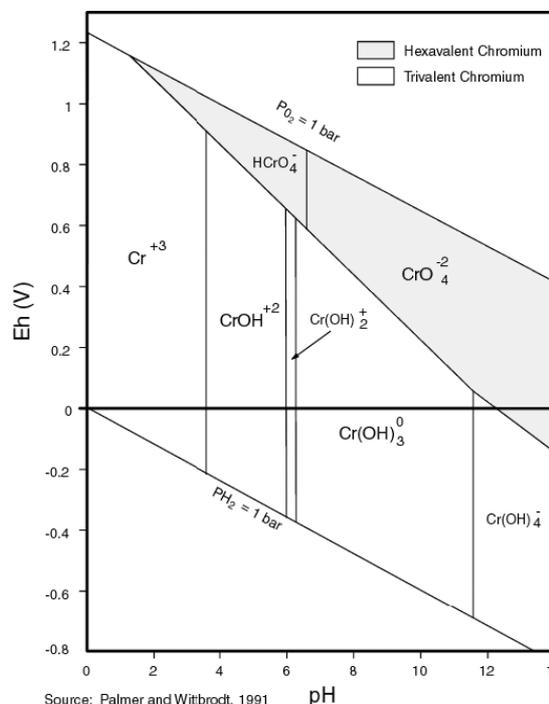
En la naturaleza, aparecen mayoritariamente compuestos de cromo trivalente (Cr(III)) y hexavalente (Cr(VI)). La solubilidad del Cr(III) está limitada por la formación de diferentes tipos de óxidos e hidróxidos. También presenta una gran tendencia a formar complejos estables con especies orgánicas e inorgánicas cargadas presentes en el medio. Por otro lado, los compuestos de Cr(VI) son solubles en un rango mayor de condiciones ambientales. En solución, el Cr(VI), aparece formando

hidrocromatos (HCrO_4^-), cromatos (CrO_4^{2-}), y dicromatos ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) dependiendo del pH del medio. La figura 1 muestra la distribución de las especies mencionadas.

Fig 1. Diagrama potencial – pH del Cr

El cromo hexavalente se utiliza en diversos procesos industriales; forma parte de curtientes, pigmentos, aleaciones, conservantes textiles, de la madera, agentes corrosivos, recubrimientos metálicos y productos para electrogalvanizado, entre otros, y concita gran interés y preocupación debido a su toxicidad.

Los dos estados de oxidación, Cr (VI) y Cr (III), son fácilmente interconvertibles, dependiendo fundamentalmente del pH del medio, de las condiciones redox, de la materia orgánica, del potencial eléctrico y de agentes reductores naturales como los óxidos de hierro y manganeso.



Teniendo en cuenta lo expresado, el estado de oxidación, tri o hexavalente y la solubilidad del cromo determinan la peligrosidad del Cr presente en los suelos. Por ello el conocimiento de los factores que rigen la forma química del cromo en el suelo es de gran importancia ambiental y para la salud pública.

En la actualidad existe una demanda hacia sencillos tratamientos “in-situ” y de bajo coste, para la movilización y extracción de contaminantes metálicos presentes en los suelos, que permitan incluso suprimir la mezcla de estos contaminantes metálicos con diferentes productos químicos utilizados en los tratamientos convencionales, que en muchas ocasiones, suponen un alto coste y una muy baja efectividad. Ello ha impulsado el desarrollo de técnicas como la electrodescontaminación; que aprovecha la movilidad de las especies químicas presentes en un campo eléctrico, para la eliminación de los contaminantes metálicos. Las técnicas de electrodescontaminación son una buena alternativa para la limpieza de suelos de permeabilidad reducida y muy baja conductividad hidráulica, en los cuales los procedimientos convencionales de descontaminación basados en la lixiviación más o menos selectiva de contaminantes tienen una eficacia muy limitada.

Se realizaron ensayos con voltajes constantes de 15V y 30V y de duración de siete y catorce días. Durante los mismos se midió la evolución pH y conductividad de los electrolitos (catolito y anolito), así como la concentración de cromo (VI) que se va recogiendo en el anolito. Al final de cada experimento se extrajeron muestras de suelo del interior de la celda a diferentes posiciones para analizar mediante digestión ácida la cantidad de cromo que queda en el suelo. También se determinó la especiación del cromo en muestras de suelo antes y después de la electrodiálisis siguiendo un procedimiento de extracción secuencial en 3 pasos (G. Rauret) usando como reactivos ácido acético, hidroxilamina, peróxido de hidrógeno y agua regia.

Todas las muestras tomadas durante el tratamiento y al finalizar el mismo fueron analizadas por métodos espectroscópicos (ICP y AA).

Resultados y variación de los parámetros durante el tratamiento

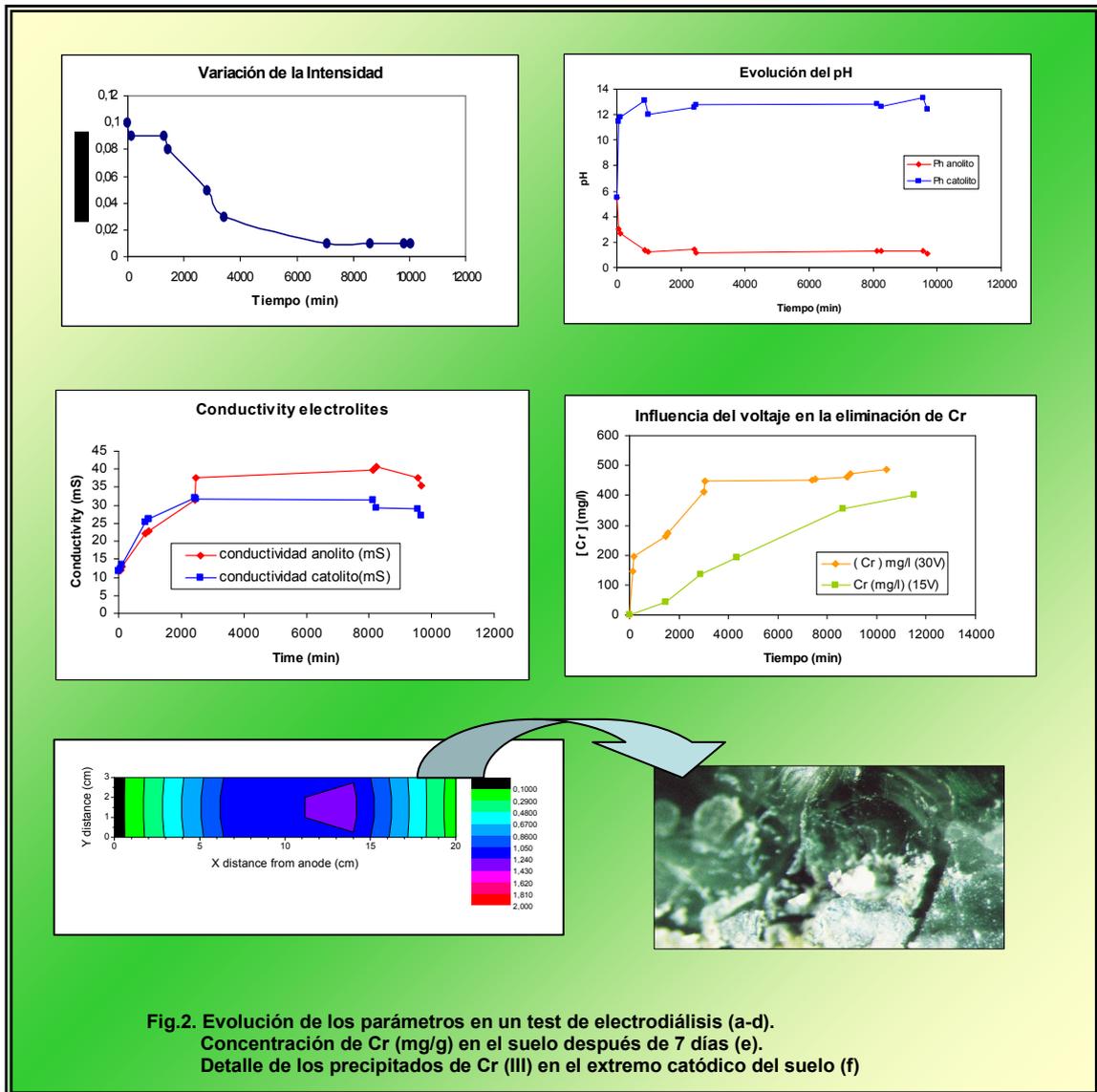
Durante todos los ensayos que se han llevado a cabo las condiciones experimentales han seguido la evolución esperada. La conductividad tanto de las soluciones de anolito como de catolito aumentan debido a que se produce un aumento en la concentración de los iones en ambas soluciones, al eliminarse los iones dicromato del suelo, y a su vez la concentración de los iones en el líquido de los poros del suelo va disminuyendo, lo que provoca un aumento de la resistividad del suelo y por tanto la intensidad de corriente disminuye de acuerdo con la ley de Ohm.

El pH en el anolito disminuye hasta valores inferiores a 2 mientras que el pH del catolito se incrementa hasta valores superiores a 12. Esta evolución en el pH se debe a las reacciones de electrólisis que sufren las moléculas de agua en los electrodos. La magnitud de estas variaciones depende de la corriente eléctrica aplicada durante los tratamientos.

El pH del suelo alcanza valores bastante ácidos debido a que la selectividad de las membranas es más efectiva para los OH^- que para los H^+ y este suceso puede ser el causante de que parte del Cr (VI) se reduzca a Cr(III) y éste se elimine almacenándose en el depósito del catolito.

Eliminación de cromo del suelo

La figura 2 recoge alguno de los resultados en forma gráfica.



Al observar el depósito del anolito se comprueba que a medida que avanza el tratamiento de electrodiálisis, éste va tomando un color cada vez más amarillento, característico de los aniones dicromato (Cr(VI)) que se van eliminando del suelo y pasando al depósito. Esto indica que el fenómeno de transporte determinante de los iones durante el proceso, es la electromigración. También se detecta Cr en el depósito del catolito, el cual puede ser atribuido a la migración de Cr (III) presente inicialmente en el suelo o formado en la celda electrodiálítica por la reducción del Cr(VI) ante las condiciones que presenta el suelo, $pH < 4$ y presencia de agentes reductores como son los óxidos de hierro y manganeso y por las condiciones

reductoras en el cátodo. Al observar los resultados comprobamos que menos del 10% del cromo total eliminado se deposita en el catolito, mientras que más del 90% del cromo es recogido en el anolito.

Los porcentajes de eliminación del cromo en los diferentes ensayos aplicando una corriente constante de 15V son de 27% en una semana y un 52% en 14 días y al aplicar una corriente constante de 30V se alcanza en tan solo una semana un 58% y en 14 días un 70%. Los datos obtenidos indican que la velocidad de eliminación del cromo a 15V es relativamente constante durante todo el tratamiento (0,5 mg/h), mientras que a 30V la velocidad de eliminación inicial llega hasta 87 mg/h pero disminuye drásticamente después de 2 días, lo que se traduce en un gasto de energía innecesario, para llegar a rendimientos de eliminación similares aplicando menos voltaje.

Especiación del cromo en el suelo y su evolución durante el tratamiento

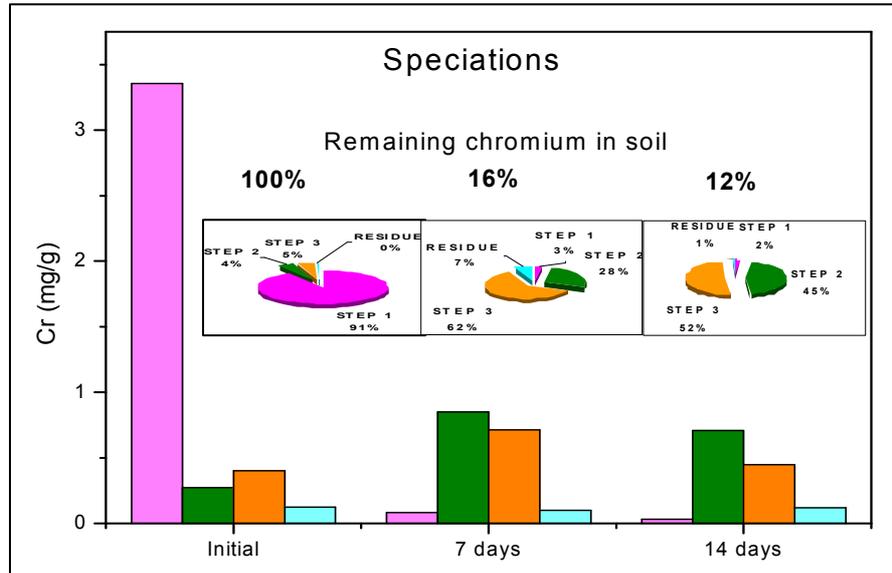
Los resultados de la especiación revelan que la mayor parte del cromo antes de la electrodiálisis se localiza en la fracción más lábil (80%), y que ésta disminuye hasta un 5% después de la electrodiálisis. Durante el tratamiento se observa:

- Gran parte del cromo localizado en esta fracción es eliminado del suelo recogándose en la disolución del anolito.
- Parte se transfiere a la fracción de óxidos y sulfuros. Primero se incrementan (7 días) y después disminuyen (14 días).

Estos resultados vuelven a indicar la reducción de parte del Cr (VI) a Cr(III) atribuible a la interacción con los óxidos de Fe y Mn presentes en el suelo y justifican la presencia de cromo en el catolito.

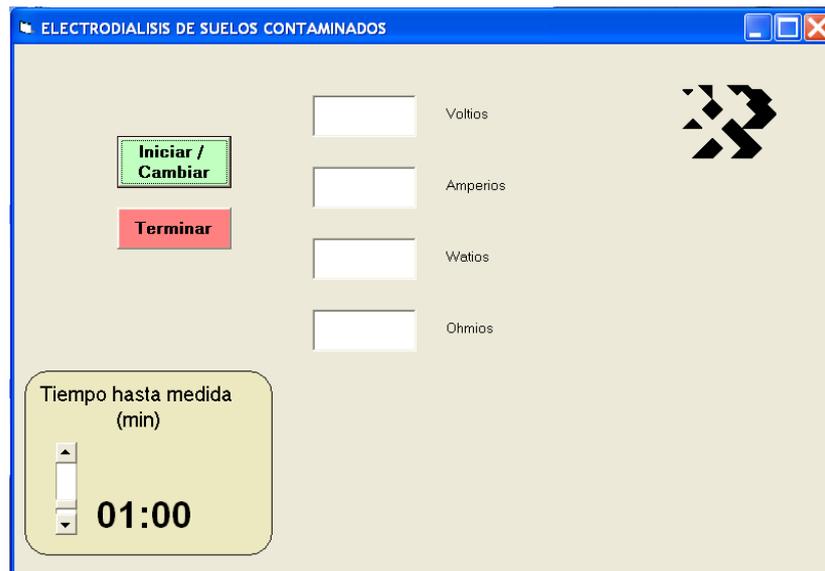
LEYENDA	REACTIVOS	FRACCION
STEP 1	Acido acético 0,11 M	Soluble / Intercambiable/ carbonato
STEP 2	Cloruro de hidroxilamina 0,5 M	Fácilmente reducible
STEP 3	Peroxido de hidrógeno 8,8 M / acetato amónico 1,0 M	Oxidable
RESIDUO	Agua regia	Residuo

Fig. 3. Especiación del cromo en las muestras de suelo antes y después de la electrodiálisis.



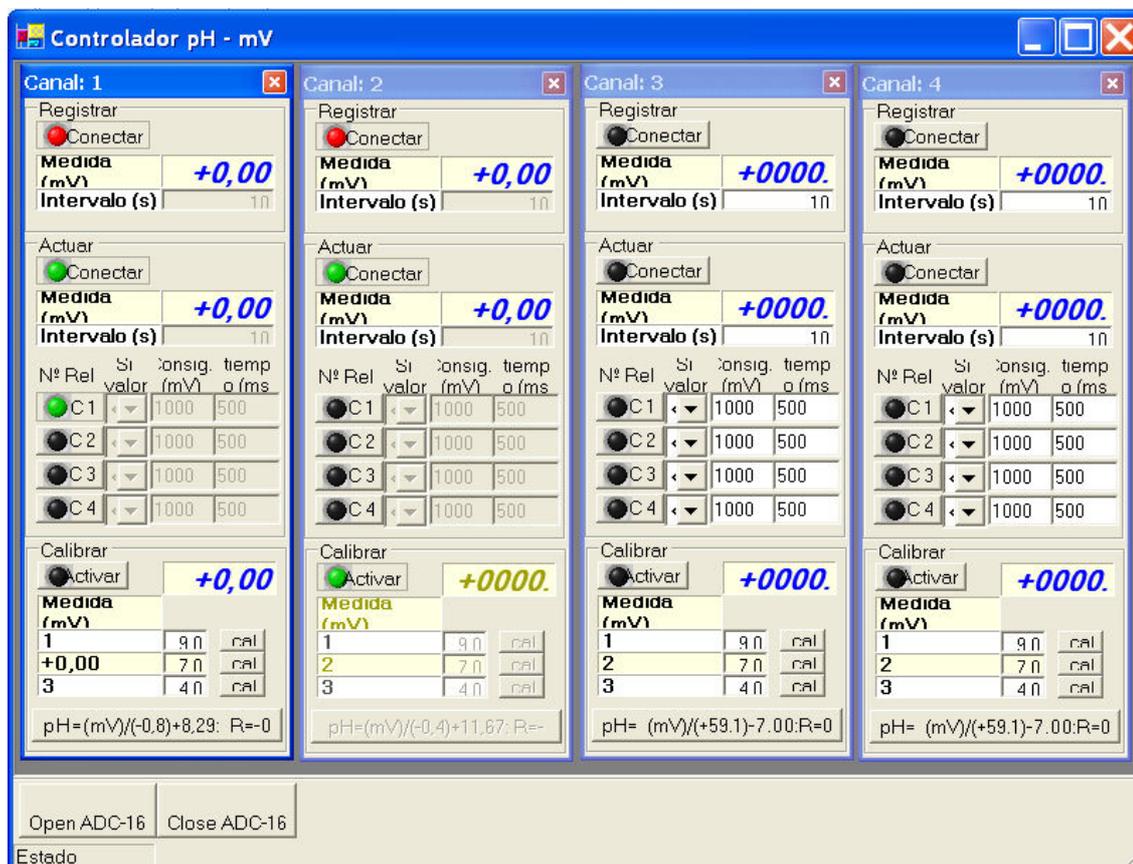
Modificaciones introducidas en el sistema experimental

Tras los primeros experimentos se hizo un programa en Visual Basic para la adquisición informática de los datos eléctricos del sistema (voltaje, intensidad de corriente, potencia utilizada y resistencia), que permitió la monitorización 24h/7d de los ensayos, incluso sin la presencia del investigador, y cuya interfase se presenta en la figura



Asimismo, se ha construido un sistema de control de pH de 4 canales, que permite mantener el pH del anolito y catolito dentro de márgenes de variación

preestablecidos mediante la dosificación automática de ácido o álcali en los depósitos correspondientes. El control y adquisición de datos se realizan a través de otro programa en Visual Basic cuyo interfaz se presenta en la siguiente figura



2.2. Experimentos con suelos contaminados con cadmio

En todos los casos se observa una disminución de la densidad de corriente eléctrica conforme avanza el tratamiento del suelo y que puede atribuirse al aumento de la resistencia eléctrica del sistema asociada con la disminución en la concentración de iones libres en disolución en algunas secciones del suelo. Asimismo se produce una fuerte reducción en el flujo electrosmótico lo que indica que el uso de membranas no sólo limita la cantidad de corriente eléctrica malgastada en transportar iones no deseados entre los compartimentos de los electrodos, sino que disminuye claramente la electroósmosis, uno de los mecanismos de transporte iónico.

La electrodiálisis de los suelos contaminado con cadmio muestra un comportamiento similar al observado en el caso de los suelos contaminados con cromo con la principal salvedad de que éste al encontrarse como especie catiónica, migra hacia el cátodo, mientras que el cromo (VI) al estar presente el metal como una especie aniónica (cromato o dicromato), se moviliza y concentra en el ánodo.

La figura 4 muestra la evolución del pH y la masa acumulada de cadmio recogida en el depósito de catolito. Puede verse como tras sólo 1 hora de operación, los pH's en las disoluciones del ánodo y cátodo alcanzan valores de 11 y 3,5 respectivamente. Asimismo, la masa de cadmio en el cátodo aumenta linealmente durante el proceso indicando que el cadmio está siendo eliminado del suelo de forma continua.

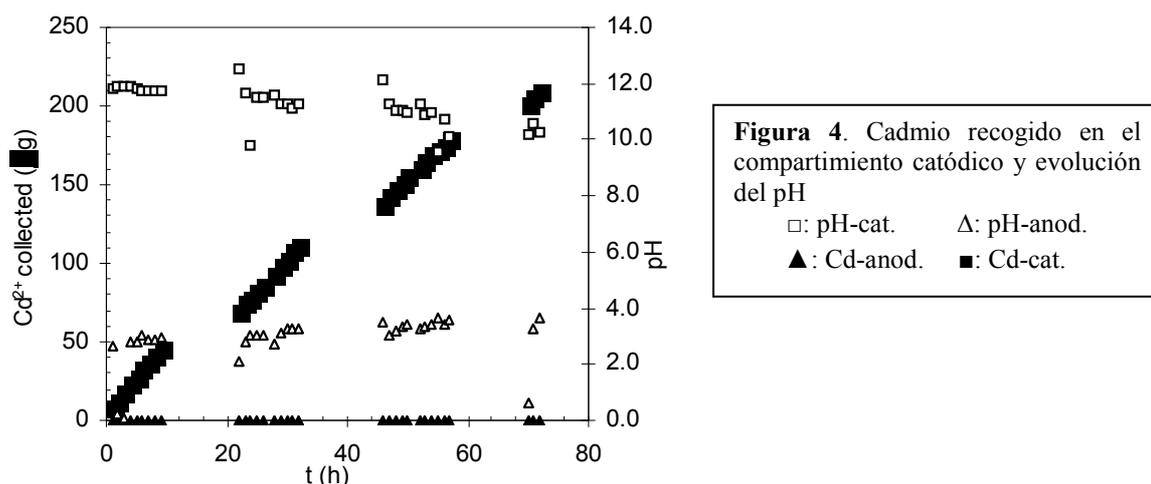


Figura 4. Cadmio recogido en el compartimiento catódico y evolución del pH
 □: pH-cat. Δ: pH-anod.
 ▲: Cd-anod. ■: Cd-cat.

El análisis de los suelos tras la finalización de los ensayos muestra en el caso del cadmio, que el suelo en las proximidades del ánodo está esencialmente libre de contaminación, lo que indica el claro éxito del tratamiento de electrodiálisis. Sin embargo, hay una acumulación apreciable en las proximidades del cátodo causada por una precipitación como consecuencia de los pH más elevados que todavía se alcanzan en el suelo lo que indica la necesidad de aumentar el tiempo de tratamiento.

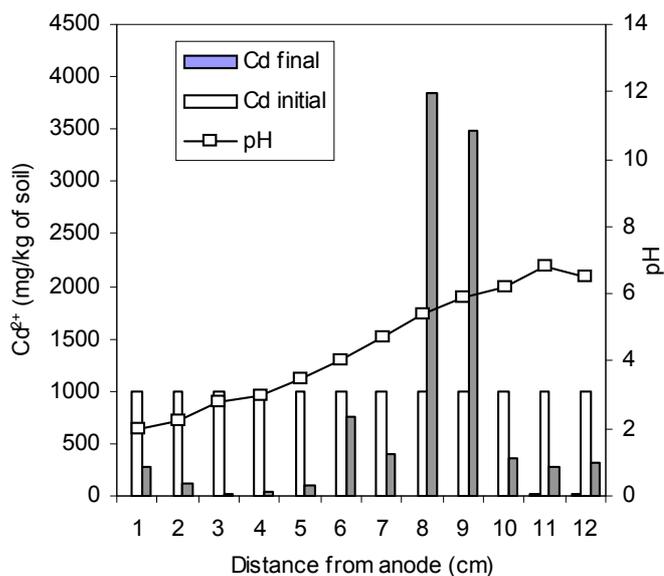


Figura 5. Distribución del pH y la concentración de cadmio en el suelo al finalizar el tratamiento.

2.3. Experimentos con suelos contaminados con mercurio

El estudio llevado a cabo en la Universidad de Málaga se ha realizado principalmente sobre un suelo contaminado por mercurio de la zona de Almadén considerando dos aspectos importantes:

- 1) La correcta valoración del riesgo medioambiental por medio de la evaluación de la movilidad y disponibilidad de los metales pesados en el suelo.
- 2) El estudio de la electrodescontaminación para la recuperación de suelos contaminados por metales pesados.

El distrito minero de Almadén presenta una de las mayores concentraciones de mercurio en la Tierra. Se estima que antes de su explotación contenía una tercera parte de los recursos globales conocidos, lo que supone unas 250.000 toneladas. La explotación minera en la zona comenzó hace más de 2.000 años y como consecuencia de ello el suelo presenta una importante contaminación con zonas en las que la concentración de mercurio supera los 1000 mg kg⁻¹.

Higueras et al. (2006) distinguen dos vías de contaminación del suelo de Almadén: (1) dispersión geológica como por ejemplo el depósito de partículas de cinabrio procedente de la erosión de los depósitos de mineral. (2) dispersión antropogénica como consecuencia de la actividad minera (transporte y almacenaje del mineral, actividad metalúrgica, etc.).

Los criterios legales que habitualmente se usan para declarar contaminado un suelo están basados normalmente en la evaluación de la concentración total de los contaminantes. Estos mismos criterios suelen usarse también para evaluar el grado de recuperación del mismo después de que se hubiera procedido a su limpieza. Sin embargo, estos criterios no son suficientes y deben ser complementados para una correcta evaluación del riesgo para la salud y el medio ambiente. Las herramientas que se están desarrollando para esto último están normalmente relacionadas con la evaluación de la biodisponibilidad del contaminante. Entre estas herramientas, las basadas en procedimientos analíticos simples y reproducibles serán las que tengan más probabilidad de ser usadas legalmente. En el caso de metales pesados, los procedimientos de extracción secuencial están teniendo una aceptación buena para la evaluación de la movilidad de los mismos. Aunque todavía el método de Tessier (Tessier et al., 1979) es uno de los más utilizados, en el presente trabajo se decidió usar el método conocido como BCR, cuyo desarrollo fue financiado por la Oficina Europea de Referencia de la UE (Ure et al., 1993). Este procedimiento distingue cuatro fracciones que en nuestro caso denominamos como soluble en ácido débil, reducible, oxidable y residual. Normalmente, el grado de dificultad para movilizar las especies químicas asociadas a cada una de estas fracciones crece en el mismo orden en el que se han presentado. Por lo tanto, las primeras presentarán potencialmente un mayor riesgo para el medio ambiente que las últimas. El Hg presente en el suelo sujeto a estudio está distribuido de la siguiente forma: 2% en la fracción soluble en ácido débil, 39 % en la reducible, 39% en la oxidable y 20% en la residual. La evaluación del éxito de las técnicas que se están estudiando para la recuperación de suelo se realizará conforme a estos criterios.

En el presente proyecto, se ha estudiado la utilización de sustancias formadoras de complejos para facilitar la movilización del contaminante y su recuperación mediante la técnica de electrodescontaminación. Esta modificación de la técnica ya se ha utilizado con éxito en ocasiones anteriores para el caso de suelos contaminados en el laboratorio (Cox et al. 1996). En nuestro caso, además de añadir el ligando en el cátodo, se ha procedido a la eliminación de los frentes ácido y básico con el fin de aumentar el porcentaje de corriente transportada por las especies iónicas que interesa movilizar.

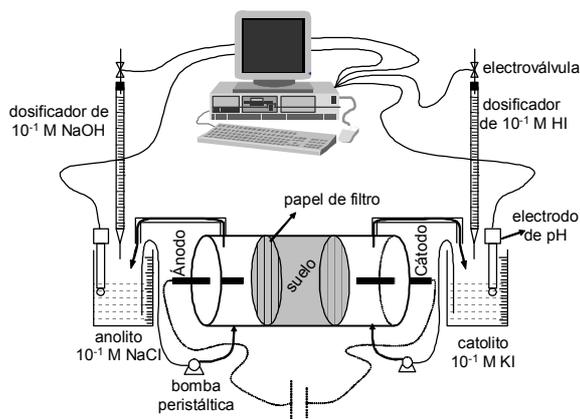
Paralelamente, se ha estudiado la viabilidad de otra técnica de limpieza de enorme interés en la actualidad como es el lavado in-situ. En este caso particular se ha utilizando disoluciones del mismo agente extractante empleado en el estudio de la

electrodescontaminación con el fin de poder comparar la eficacia de ambas técnicas.

Previamente, se han realizado ensayos cinéticos de extracción en tanque agitado para la elección tanto del ligando como de la concentración óptima del mismo a utilizar. Como ligandos se han probado cloruro, yoduro y EDTA, usando disoluciones de 5, 10, 100 y 1000 mM de cada uno de ellos. Los resultados obtenidos desaconsejan el uso del cloruro y EDTA como ligando para la extracción de Hg. En ambos casos el rendimiento de extracción de Hg fue inferior al 1% en todas las concentraciones probadas. Sin embargo, el uso de yoduro como ligando sí permitió obtener rendimientos de extracción de Hg importantes. Aquí se debe señalar que las constantes de formación de complejos de yoduro con mercurio son unos 15 órdenes de magnitud mayores que las correspondientes del cloruro. La figura 5 muestra las cinéticas de extracción de Hg obtenidas a partir de diferentes concentraciones iniciales de KI. Se observa que el rendimiento de extracción máximo (30% aproximadamente) se obtiene para las concentraciones de KI iniciales de 100 y 1000 mM y que prácticamente ese máximo es alcanzado en las primeras 6 horas. En cuanto a la evolución del pH, no se observó una variación importante respecto al pH inicial del suelo.

Ensayos de electrodescontaminación en columna

El sistema experimental utilizado en los ensayos de electrodescontaminación se presenta en la figura y consiste básicamente en una columna de metracrilato donde se introduce el suelo. Los compartimentos de los electrodos se colocan a cada lado de la columna de suelo, separando las disoluciones electrolíticas que contienen cada uno de ellos del suelo mediante discos de papel de filtro. Las disoluciones electrolíticas son recirculadas continuamente a través de cada uno de estos compartimentos mediante dos bombas peristálticas.



La eliminación de los frentes básico y ácido, así como la adición del ligando (yoduro), se realiza en los depósitos exteriores por los que también circulan las

disoluciones electrolíticas. En dichos depositos se añade tanto la cantidad necesaria de NaOH (0,1 M) en el ánodo como de HI (0,1 M) en el cátodo para mantener el valor de pH de consigna en cada caso. El sistema automático de control de pH en cada uno de los compartimentos de los electrodos es de diseño propio y permite dosificar ácido ó base mediante la actuación de electroválvulas. La cantidad añadida dependerá del pH de consigna y el valor de pH medido por el sistema de control. Este sistema permite mantener el valor de pH en las disoluciones electrolíticas con un 2% de variación máxima respecto del valor de consigna. La cantidad de base añadida al anolito y las de ácido y ligando añadido al catolito queda así registrada durante el desarrollo del experimento, de forma automática y en el mismo ordenador que controla a las electroválvulas. Los electrodos platinizados usados como ánodo y cátodo se conectan a una fuente de alimentación (GW Instek®, model GPR-11H30D) que proporciona el valor de intensidad de corriente constante deseado. La densidad de corriente que se uso de forma habitual fue de 1 mA cm^{-2} .

Durante los ensayos se tomaron muestras tanto del anolito como del catolito en las que se determinó la concentración de mercurio y otros metales pesados que estaban presentes en el suelo a concentraciones significativamente elevadas.

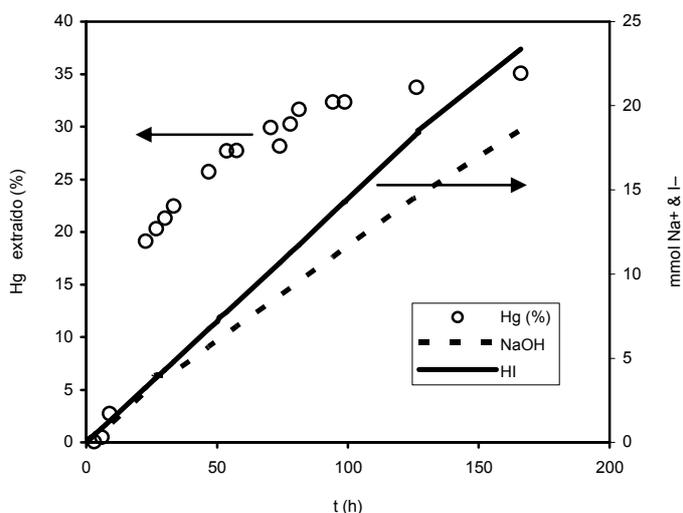
Ensayos de lavado in-situ en columna

En los experimentos de lavado in-situ se usaron el mismo tipo de columna descrito en el apartado anterior para contener el suelo. En este caso, una bomba peristáltica hace circular la disolución extractante de yoduro potásico a través del suelo. Se estudiaron velocidades de circulación que difieren entre si un orden de magnitud (0,05 y 0,005 m/s). Al igual que en los ensayos de electrodescontaminación, se tomaron muestras de disolución a la salida de la columna de suelo en las que se determinó la concentración de mercurio.

Al finalizar cada ensayo, tanto de electrodescontaminación como de lavado in-situ, se extrae el suelo de la columna, se mide el pH, el contenido de humedad, el perfil de concentración de mercurio retenido en el suelo a lo largo de la columna y se somete a un análisis de la contaminación mediante el procedimiento de extracción secuencial BCR.

La concentración de mercurio en el suelo al finalizar los ensayos de lavado in-situ es prácticamente homogénea, encontrándose el 20 % del Hg, referido a la concentración inicial del mismo, en la fracción soluble en ácido débil, 7 % en la

reducible, 32 % en la oxidable y 11 % en la residual. Comparando estos valores con los correspondientes iniciales, se deduce que el yoduro es capaz de extraer el mercurio de forma efectiva principalmente de la fracción reducible, lo que está de acuerdo con el carácter reductor del yoduro. Sin embargo, sorprende el aumento que se produce en la fracción soluble en ácido débil. El incremento de la fracción fácilmente movilizable podría indicar desde un punto de vista optimista la posibilidad de alcanzar grados de recuperación del suelo mayores o, por el contrario, un aumento del riesgo al dejar una parte del mercurio en una fracción



fácilmente movilizable si la recuperación del suelo no es llevada a término. La extracción de un 30 % del Hg del suelo se alcanzó para una relación volumen de disolución a suelo tratado de 20 L/Kg (2 mol KI/Kg suelo).

A modo de ejemplo, en la siguiente figura se presentan los resultados obtenidos en uno de

los ensayos de electrodescontaminación.

Mercurio extraído en el ánodo y velocidad de consumo de NaOH en el ánodo y de HI en el cátodo (densidad de corriente = 1 mA cm⁻²).

Se observa que la velocidad de consumo de ácido (HI) en el cátodo es ligeramente superior a la de consumo de base (NaOH) en el ánodo, debido posiblemente al carácter alcalino del suelo. Se comprueba también que la velocidad de consumo de ácido se corresponde con la que se estima a partir de la intensidad de corriente que circula a través de la columna suponiendo que la única reacción que tiene lugar en el cátodo es la reducción del agua.

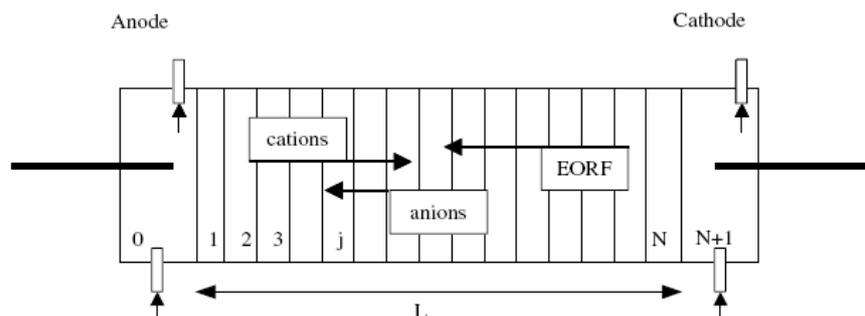
Por otra parte, en la figura se muestra el porcentaje de mercurio extraído en el ánodo ya que no se detectó presencia de Hg en el cátodo. Esta migración del Hg retenido en el suelo hacia el ánodo es lo esperado, teniendo en cuenta que los complejos de yoduro con el Hg que se forman mayoritariamente presentan carga negativa (HgI⁻³ y el HgI^{-2,4}). En principio, el 35 % de Hg extraído podría parecer un valor no muy elevado, sin embargo, para una correcta evaluación del grado de

limpieza alcanzado se deberían considerar además las fracciones en las que se encuentra retenido el Hg que ha quedado en el suelo. En este caso, la distribución del Hg según el método BCR, referida a la concentración inicial de Hg en el suelo, fue: 25% en la fracción soluble en ácido débil, 10% en la reducible, 25% en la oxidable y 6% en la residual. La comparación de esta distribución con la que había originalmente en el suelo indica un gran incremento en la fracción soluble en ácido débil, así como una disminución en la fracción reducible, de forma similar a lo que se ha observado en los ensayos de lavado in-situ. Sin embargo, se comprueba que la técnica de electrodescontaminación permite reducir en mayor medida la cantidad de Hg asociadas a las otras dos fracciones. En este caso, la extracción de un 35 % del Hg del suelo se alcanzó para una relación de moles de yoduro a masa desuelo tratado de 1,5 mol I⁻/Kg suelo, menor a la necesaria en el lavado in-situ para una recuperación similar.

Sin embargo, para que ambas técnicas sean económicamente factibles se requiere algún proceso de regeneración del agente extractante, debido al alto coste de los compuestos de yoduro. A modo de ejemplo, el precio del ácido yodhídrico del 57% (Robinson et al, 2000) es alrededor de 30\$/L (4 \$/mol I⁻). En nuestro caso, se ha probado con éxito un tratamiento a baja temperatura (50 °C) en presencia de partículas de hierro finas. Las disoluciones así tratadas han sido reutilizadas en los ensayos de lavado in-situ, obteniendo resultados prácticamente idénticos a los correspondientes obtenidos cuando la disolución de yoduro es nueva.

3. Programa de simulación

Se ha desarrollado un modelo informático de simulación para modelar el tratamiento mediante electrodiálisis de un suelo arcilloso, saturado de agua contaminado por metales que se ha aplicado al caso del cromo hexavalente. El objetivo es obtener una herramienta útil para mejorar el rendimiento del sistema de limpieza del suelo a través de la modificación de los parámetros de operación.



El modelo está programado en FORTRAN y en su formulación considera el sistema de electrodiálisis dividido en N+2 compartimentos que corresponden al suelo y los dos electrodos. El número de compartimentos del suelo (N) se elige lo suficientemente alto como para permitir el estudio de los procesos de transporte con una baja dispersión numérica.

El modelo opera en dos etapas: primero simula el transporte de una especie integrando hacia delante en el tiempo la ecuación unidimensional de transporte, a continuación se recalcula el equilibrio químico entre las concentraciones de las especies transportadas y se verifica un proceso iterativo entre ambas etapas hasta alcanzar el criterio de convergencia preestablecido.

El transporte total para la especie i_{esima} ($i = 1-5$; H^+ , OH^- , Na^+ , NO_3^- , CrO_4^{2-}) en un elemento de volumen j_{esimo} viene descrito por la ecuación de conservación de la masa:

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

Donde m_{ij} es la masa de la especie i en el elemento de volumen j . $N_{i,j-1}$ y $N_{i,j+1}$ son el flujo total de masa de la especie i desde los elementos de volumen $(j - 1)$ y $(j + 1)$ al elemento de volumen j , A es el área de la sección de la columna de suelo, V_j es el volumen de agua en la celda de suelo j y R_i , es la velocidad de reacción de la especie química.

Se consideran cuatro fenómenos de transporte en el sistema: electromigración, electroósmosis, difusión y advección y dos clases de reacciones: químicas y electroquímicas.

La electromigración incluye el movimiento de los iones desde el suelo y los electrolitos hacia los electrodos de carga eléctrica opuesta así como de los protones y hidroxilos generados. Para su cálculo se hace uso de la formulación de *números de transporte t* de cada especie, de esta forma, los números correspondientes al transporte de los iones a la celda *j*, procedentes de las celdas *j-1* y *j+1* vienen dados por :

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

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

Donde λ_i es la conductividad molar y z_i el cardinal de la carga de la especie *i*, c_{ij} es la concentración de *i* en la celda *j* y $S(x)$ un coeficiente que toma los valores 1 o 0.

El movimiento de los iones a través del suelo viene dado entonces por:

$$V_j \left(\frac{dc_{ij}}{dt} \right)_{EM} = \left(\frac{A\omega L}{N} \right) \left(\frac{dc_{ij}}{dt} \right)_{EM}$$

$$= (N_{i,j-1} + N_{i,j+1})_{EM} A$$

$$= (t_{i,j-1} + t_{i,j+1}) \frac{I}{z_i F}$$

Donde *L* es la longitud de la columna de suelo, ω es su porosidad y *F* la constante de Faraday.

En los compartimentos de los electrodos, la ecuación anterior se particulariza a:

$$V_0 \left(\frac{dc_{i0}}{dt} \right)_{EM} = (N_{i,1})_{EM} A = (t_{i,1}) \frac{I}{z_i F}$$

$$V_{N+1} \left(\frac{dc_{iN+1}}{dt} \right)_{EM} = (N_{i,N})_{EM} A = (t_{i,N}) \frac{I}{z_i F}$$

El flujo electroosmótico se calcula utilizando la caída de potencial media a través del suelo y la permeabilidad electroosmótica. Pueden considerarse flujos directos o reversos en función del pH del suelo.

$$Q_{EO} = k_e A \left[\frac{\Delta\Phi}{L} \right] = k_e A \left[\frac{IR}{L} \right] \quad \text{If } \text{pH} \leq \text{pH}_{EO}$$

El transporte difusivo de especies iónicas se considera despreciable en comparación con la electromigración y el transporte advectivo sólo esta presente específicamente en los compartimentos de los electrodos, donde se renueva el electrolito, pero no en el suelo, ya que no existe diferencia de presión entre los compartimentos de los electrodos. Las ecuaciones de balance para los flujos de entrada y salida (**Q**) en los mismos son:

$$V_0 \left(\frac{dc_{i0}}{dt} \right)_A = Q(c_i - c_{i0})$$

$$V_{N+1} \left(\frac{dc_{iN+1}}{dt} \right)_A = Q(c_i - c_{iN+1})$$

Las reacciones electroquímicas consideradas son la reducción y la oxidación del agua en los electrodos de acuerdo a las expresiones ya conocidas. En todo caso se cumplirá la constancia del valor del producto iónico del agua ($K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$)

No se consideran reacciones químicas para el Cr (VI) salvo la adsorción, que se supone lineal y dependiente del pH. Los ajustes de pH en los electrodos, pueden ser incluidos en el modelo mediante cambios en las concentraciones de H^+ / OH^- y aumentando la concentración de iones nitrato o sodio.

Como test de consistencia interna, el programa verifica que se cumple la condición de electroneutralidad en cada elemento de volumen e incremento de tiempo.

$$\sum_{i=1}^n z_i c_{ij} = 0$$

El programa se ha calibrado utilizando los resultados experimentales de laboratorio obtenidos previamente.

Difusión de Resultados del Proyecto (IGME)

Comunicaciones en Congresos de ámbito Internacional:

1. Ana Nieto Castillo, Juan José Soriano y Rafael A. García-Delgado (2006). *Changes in chromium distribution during the electrolytic remediation of a Cr (VI) contaminated soil*. En el libro de resúmenes del Congreso "Bioavailability of pollutants and soil remediation" pag 137. Sevilla.
2. Ana Nieto Castillo, Juan José Soriano y Rafael A. García-Delgado. *Remediation of a Cr (VI) contaminated soil by electrolysis*. 6th Symposium on Electrokinetic Remediation "EREM" Vigo 2007.
3. Rafael A. García-Delgado, Ana Nieto Castillo y Juan José Soriano. *A simple computer model for the electrolytic remediation of a chromium (VI) contaminated soil*. 6th Symposium on Electrokinetic Remediation "EREM" Vigo 2007.
4. Ana Nieto Castillo y Rafael A. García-Delgado. *A laboratory study on the remediation of a Cr (VI) contaminated soil by electrolysis*. 11th Mediterranean Congress of Chemical Engineering. Barcelona 2008.
5. Rafael A. García-Delgado y Ana Nieto Castillo. *Modelling the electrolytic remediation of metal contaminated soils*. 11th Mediterranean Congress of Chemical Engineering. Barcelona 2008.

Publicaciones en revistas internacionales:

6. Ana Nieto Castillo, Juan J. Soriano y Rafael A. García-Delgado. *Changes in chromium distribution during the electrolytic remediation of a Cr (VI) contaminated soil*. Environ. Geochem. Health (2008) 30: 153-157. ISSN: 0269-4042

ANEXO I

**Programme and abstracts of the
4th International Workshop**

“BIOAVAILABILITY OF POLLUTANTS AND SOIL REMEDIATION”

September 10-13, 2006
Sevilla, Spain



workshop organised by

**INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES Y AGROBIOLOGIA DE SEVILLA
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS**

4th International Workshop

**“BIOAVAILABILITY OF POLLUTANTS
AND
SOIL REMEDIATION”**

**September 10-13, 2006
Sevilla, Spain**

SCIENTIFIC COMMITTEE

Local organizing committee

Jose Julio Ortega Calvo - *Coordinator*
Jose Luis Niqui Arroyo
Patricia Velasco Casal
Rosa Posada Baquero
Myriam Sanna

International committee

Ravi Naidu (Chair)
Rainer Schulin and Satish Gupta (CH)
Hauke Harms and Peter Schröder (DE)
Kirk Semple, Ken Killham and Nicholas Lepp (UK)
Per Leffler (SE)
Dirk Springael (BE)
John Parsons (NL)
Domy Adriano, Martin Alexander and Gary Pierzynski (USA)
Ron McLaren, Nanthi Bolan and Brent Clothier (NZ)
Megharaj Mallavarapu and Albert Juhasz (AU)
Imamul Huq (BA)
Majeti NV Prasad (IN)
Stanislaw Gawronski (PL)

CONFERENCE SECRETARIAT

Staff from Viajes El Corte Ingles S.A.,
Division de Congresos
Ismael Castro
Laura De la Rosa
Lola Claros

CONFERENCE VENUE

Hotel Silken Al-Andalus

4.4 Changes in chromium distribution during the electrodyalitic remediation of a chromium VI contaminated soil

A. Nieto Castillo, J.J. Soriano and R.A.García-Delgado

*Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente, Spain
e-mail: a.nieto@igme.es*

Chromium can be found in two different oxidation states (+3 and +6) in the environment. The hexavalent form is of great concern because of its carcinogenic effects. It has found widespread use in metal finishing, tannery and wood preservation industries. It occurs as an anion, either chromate (CrO_4^- or dichromate Cr_2O_7^-) depending on the pH and therefore, its behaviour in the environment is different from other common heavy metals.

A laboratory study has been carried out to determine the feasibility of in situ remediation of chromium VI contaminated soil using electro dialysis. This technique implies the application of a low intensity direct current to the soil which is separated from the electrode compartments by ion exchange membranes. The effect is the migration of the ions in the soil towards the cathode or the anode according to their electrical charge. The ion exchange membranes impede the migration of certain ions towards the soil. This technique is best suited for low permeability soils or sediments, which may be difficult to remediate by other means.

A clayey soil has been selected for use in the experiments and has been characterized before being contaminated by mixing it with a solution of potassium dichromate for several days. The tests were carried out in an acrylic laboratory cell containing a soil compartment of about 180 cm³. The study consisted of several runs under constant current or constant voltage conditions. Typical test duration was 7 days and the evolution of voltage and applied current to the cell as well as pH and conductivity of the electrolytes was periodically recorded.

Speciation of chromium has been determined on soil samples before and after the remediation process using a standardized four step sequential procedure with acetic acid, hydroxylamine, hydrogen peroxide and aqua regia solutions (J. Environ. Monit., 2000, 2, 228-233). Results show that changes in the total chromium distribution occur due to the treatment. In the untreated contaminated soil, chromium is mainly extracted in the first step (about 67%) and only 7% in the second one but, for example, in a 15V test, the speciation shows that the amount of chromium extracted in the first step drops to 9% but at the same time, the absolute and the percentage amounts of chromium in the other fractions increase markedly. A reduction in the oxidation state of the metal has been hypothesized and is currently being investigated.

6TH SYMPOSIUM ON ELECTROKINETIC REMEDIATION



Vigo (Spain) 12-15th June 2007

Book of Abstracts

Organized by

BIOPROCESS RESEARCH GROUP

University of Vigo. Dept. of Chemical Engineering
Building Isaac Newton. 36310 Vigo. Spain
phone: +34 986 812318 - fax: +34 986 812380
e-mail: erem2007@uvigo.es

REMEDIATION OF A CHROMIUM (VI) CONTAMINATED SOIL BY ELECTRODIALYSIS

Ana M. Nieto Castillo^a, Juan J. Soriano^a, Rafael A. García-Delgado^a

^a*Instituto Geológico y Minero de España (IGME)*

Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente

C/ Rios Rosas, 23. 28003-Madrid (SPAIN)

E-mail: a.nieto@igme.es

A laboratory study has been carried out to determine the feasibility of in situ remediation of a clayey soil contaminated with chromium (VI) using electro dialysis in relation with its speciation in soil.

Remediation tests were carried out under constant voltage conditions for periods of 7-14 days and the evolution of applied current to the cell, pH and conductivity of the electrolytes was periodically recorded.

Speciation of chromium has been determined on soil samples before and after the remediation process using a standardized four step sequential extraction procedure (SEP). Results show that chromium is mobilized from the most labile phases (soluble/exchangeable/carbonatic) but also that changes in the total chromium distribution occur during the treatment and some of it is transferred to other soil phases which are more difficult to mobilize.

MATERIALS AND METHODS

A clayey soil has been prepared for use in the experiments by mixing fine sand and bentonite clay in the ratio 5:1 and has been characterized before being contaminated by mixing it with a solution of potassium dichromate for several days. The resulting soil presents a porosity of 0.4, a permeability of $6.60 \cdot 10^{-7}$ cm/s and an initial Cr (VI) content of 4056 ± 95 mg/kg.

Treatment tests were carried out in an acrylic laboratory cell consisting of a 20 cm length central soil compartment of 230 cm³ and two 50 cm³ electrode compartments located at both ends of the column. Dimensionally stable titanium electrodes of 10 cm² coated with mixed metal oxides were placed in the electrode compartments. 0.05M KNO₃ electrolytes were recirculated through them from two 1 litre deposits using a peristaltic pump. The spent electrolytes were replaced after 7 days. Two commercial ion exchange membranes (Ionics Iberica CR67-HMR-402 (cationic) and AR204-SZRA-412 (anionic)) separated the anolyte and catholyte compartments from the soil. A 180 W programmable DC power supply was connected to the electrodes and a computer for data acquisition.

The study consisted of several runs under constant voltage conditions (15 - 30 V). Typical test duration was 7 or 14 days. Evolution of applied current to the cell as well as pH and conductivity of the electrolytes were periodically recorded. Electrolytes were also sampled for Cr content determination. At the end of the treatment period, soil cores of ca. 2g were taken at different positions in the cell for total Cr content and speciation analyses.

Speciation of chromium has been determined on soil samples before and after the remediation process using a standardized four step sequential extraction procedure [1]

using acetic acid, hydroxylamine, hydrogen peroxide and aqua regia solutions prepared from analytical grade reagents. Chemical analysis of digested soil samples, electrolytes and extracting solutions were carried by spectroscopy methods (AAS and ICP).

RESULTS

In every test, pH decreases at the anode and increases at the cathode as a consequence of the water electrolysis reactions that take place according to the expressions:



where E_o is the Standard electrochemical reduction potential.

The magnitude of the variation depends on the applied current and can reach values below 2 and above 12 at the anode and cathode respectively. As the treatment proceeds, and the ions concentrate in the anolyte and catholyte, their conductivity increases and the colour of the anolyte turns yellowish because of the Cr (VI). Accumulation of chromium in the anode chamber shows that electromigration is the predominant driving force for the transport of ions. Removals of chromium of 27% at 15V and 57% at 30V have been achieved in one week treatments. Higher voltages yield higher initial removals rates and higher amounts of chromium at the cost of being more energy inefficient.

Initially most of the chromium in the soil is located in the most mobile fraction (81%) and similar amounts in the other 2 (7% and 10%) with little chromium in the residual fraction. As the electrodialysis treatment proceeds, the more labile phase (soluble + exchangeable + carbonatic) is depleted first and the amount of chromium in it decreases drastically to less than 7% as it is being removed from the soil into the anolyte solution. Results also show that changes in the total chromium distribution occur due to the treatment. Some of it is being transferred to the oxides and sulphides fractions which first increase and then decrease slowly.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work is part of an R+D project co-financed by Spain's Ministry of Environment.

[1] Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A. & Quevauviller, Ph. (1999). Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials" J. Environ. Monit., 1, 57-61.

6TH SYMPOSIUM ON ELECTROKINETIC REMEDIATION



Vigo (Spain) 12-15th June 2007

Book of Abstracts

Organized by

BIOPROCESS RESEARCH GROUP

University of Vigo. Dept. of Chemical Engineering
Building Isaac Newton. 36310 Vigo. Spain
phone: +34 986 812318 - fax: +34 986 812380
e-mail: erem2007@uvigo.es

A SIMPLE COMPUTER MODEL FOR THE ELECTRODIALYTIC REMEDIATION OF A CHROMIUM (VI) CONTAMINATED SOIL

Rafael A. García-Delgado^a, Ana M. Nieto Castillo^a, Juan J. Soriano^a

^a*Instituto Geológico y Minero de España (IGME)*

Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente

C/ Rios Rosas, 23. 28003-Madrid (SPAIN)

E-mail: r.garcia@igme.es

A one-dimensional computer model has been developed to simulate the electrodialytic treatment of a water saturated clayey soil containing chromium (VI). Model calibration has been carried out using previous laboratory tests. Additionally, the influence of different operation parameters and their effects on remediation time and energy use have been explored.

MATERIALS AND METHODS

A simple one dimensional computer model has been developed for simulating the electroremediation treatment. The model has been coded in FORTRAN. The main objective of this model is to supply an adequate qualitative and quantitative description of the behaviour of the pollutant-soil system and to become a useful predictive tool in improving the system's performance by modifying the operation parameters.

In the model formulation the electroremediation system is divided into $N+2$ compartments corresponding to the soil and the two electrode chambers. The number of soil compartments (N) is selected high enough so to permit the study of electrical transport and diffusion effects in the soil with low numerical dispersion [1].

The model operates in two steps: first simulates species transport by integrating forward in time the one dimensional transport equation, then chemical equilibrium among the transported species is re-established. An iterative process between the two steps is carried out until a convergence criterion is achieved.

Four transport phenomena can be considered in the system: electromigration, electroosmotic transport, diffusive transport and advection, and two kinds of reactions, electrochemical and chemical ones.

The electromigration includes the movement of ions from the soil and from the electrolyte towards the electrodes of opposite charge as well as of the protons and the hydroxyl generated ions.

Electroosmotic flow is calculated using the average drop potential through the soil compartment and the electroosmotic permeability [2]. Direct and reverse electroosmotic flows can be switched depending on soil pH.

Diffusive transport of ionic species is negligible when compared to electromigration.

Advective transport is only specifically present in the electrode compartments where electrolyte is renovated but not within the soil because of no head difference between the two electrode compartments.

The electrochemical reactions considered are the reduction and oxidation of water on the electrodes that take place according to the expressions:



where E_o is the Standard electrochemical reduction potential.

No chemical reactions are considered for Cr (VI) but sorption which is taken as linear and pH dependent.

pH adjustments at the electrodes can be accounted for in the model by changing the concentration of H^+ / OH^- and increasing the concentration of nitrate or sodium ions accordingly.

As an internal consistency check, the program verifies that the electrical neutrality condition is met in every volume element at every time step [3].

RESULTS

The model has been calibrated using the results from several laboratory tests on a chromium (VI) contaminated soil [4].

The modelled system is a 20 cm length soil compartment. Base case conditions are: Chromium (VI) content in the soil: 4000 mg/kg, electrolyte composition 0.05M KNO_3 , constant voltage operation (15 - 30 V) and remediation time 7 days.

The effects of changing voltage, electrolyte ionic strength and pH have been explored and will be presented.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work is part of an R+D project co-financed by Spain's Ministry of Environment.

[1] Wilson, D.J., Rodríguez-Maroto, J.M., Gómez-Lahoz, C., (1995). Electrokinetic remediation. I. Modeling of simple systems. *Sep. Sci. Technol.* 30, 2937-2961.

[2] Schultz, D.S., (1997). Electroosmosis technology for soil remediation: Laboratory results, field trial, and economic modelling. *J. Haz. Mat.* 55, 81-91.

[3] Vereda-Alonso, C., Rodríguez-Maroto, J.M., García-Delgado, R.A., Gómez-Lahoz, C., Gracia-Herruzo, F., (2004). Two-dimensional model for soil electrokinetic remediation of heavy metals. Application to a copper spiked kaolin. *Chemosphere* 54, 895-903.

[4] Nieto Castillo, A.M., Soriano, J. J., García-Delgado, R.A. (2006). Changes in chromium distribution during the electrodyalitic remediation of a chromium VI contaminated soil. In "Bioavailability of Pollutants and Soil Remediation". Conference Proceedings pag 137.



11th Mediterranean Congress of Chemical Engineering

Barcelona, Spain, October 21-24, 2008

A LABORATORY STUDY ON THE REMEDIATION OF A CHROMIUM (VI) CONTAMINATED SOIL BY ELECTRODIALYSIS

Ana M. Nieto Castillo, Rafael A. García-Delgado

Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Dpto. de Investigación y Prospectiva Geocientífica. Área de Procesos Activos y Calidad Ambiental. C/ Ríos Rosas, 23. 28003-Madrid (SPAIN). Tel. 91 349 5958. Fax 91 442 6216. E-mail: a.nieto@igme.es

Applied Chemical Engineering. Environmental Technology. Soil Remediation

A laboratory study has been carried out to determine the feasibility of in situ remediation of chromium (VI) contaminated soil using electrodiálisis. This technique is best suited for low permeability soils or sediments, which may be difficult to remediate by other means and implies the application of a low intensity direct current to the soil which is separated from the electrode compartments by ion exchange membranes. If the pollutants are ionic compounds, they can be forced to migrate to the oppositely charged electrode by electro-migration. In addition, electro-osmotic flow is another important driving force for the movement of pollutants. Membranes selectively impede the flow of ions in the electrode compartments back to the soil.

A clayey soil has been prepared for use in the experiments by mixing fine sand and bentonite clay in the ratio 5:1 and has been characterized before being contaminated by mixing it with a solution of potassium dichromate for several days. The resulting soil presents a porosity of 0.4, a permeability of $6.60 \cdot 10^{-7}$ cm/s and an initial Cr (VI) content of 4056 ± 95 mg/kg.

Treatment tests were carried out in an acrylic laboratory cell consisting of a 20 cm length central soil compartment of 230 cm³ and two 50 cm³ electrode compartments located at both ends of the column. Dimensionally stable titanium electrodes of 10 cm² coated with mixed metal oxides were placed in the electrode compartments. 0.05M KNO₃ electrolytes were recirculated through them from two 1 litre deposits using a peristaltic pump. The spent electrolytes were replaced every 7 days. Two commercial ion exchange membranes (Ionics Iberica CR67-HMR-402 (cationic) and AR204-SZRA-412 (anionic)) separated the anolyte and catholyte compartments from the soil in the standard configuration. A programmable DC power supply was connected to the electrodes and a computer for data acquisition.

The study consisted of several runs under constant voltage conditions (15 - 30 V). Different membrane combinations and operating conditions have been tested. Typical test duration was 7 or 14 days. Evolution of applied current to the cell as well as pH and conductivity of the electrolytes were periodically recorded. Electrolytes were also sampled for Cr content determination. At the end of the treatment period, soil cores of ca. 2g were taken at different positions in the cell for total Cr content and speciation analyses. Fractionation of chromium has been determined on soil samples before and after the remediation process using a standardized four step sequential extraction procedure (SEP) with acetic acid, hydroxylamine, hydrogen peroxide and aqua regia solutions. Chemical analysis of digested soil samples, electrolytes and extracting solutions were carried by spectroscopy (AAS and ICP).

In the standard configuration, pH of the electrolytes varies during the runs as a consequence of water electrolysis reactions at the electrodes and depending on the applied current and can reach values below 2 and above 12 at the anode and cathode respectively. The lower selectivity of the membrane for the H⁺ causes the acidification of the soil to pH around 3-4. Accumulation of chromium in the anode chamber shows that electromigration is the predominant driving force for the transport of ions. Removals of chromium of 27% at 15V and 57% at 30V have been achieved in one week treatments. Higher voltages yield higher initial removals rates and higher amounts of chromium at the cost of being more energy inefficient. Tests with pH control have also been carried out and higher extraction yields can be achieved.

The fractionation analyses show that initially most of the chromium in the soil is located in the most mobile fraction (81%) and similar amounts in the other 2 (7% and 10%) with little chromium in the residual fraction. As the electrodiálisis treatment proceeds, the more labile phase (soluble + exchangeable + carbonatic) is depleted first and the amount of chromium in it decreases drastically to less than 7% as it is being removed from the soil into the anolyte solution. Results also show that changes in the total chromium distribution occur due to the treatment. Some of it is being transferred to other soil phases which are more difficult to mobilize.



11th Mediterranean Congress of Chemical Engineering

Barcelona, Spain, October 21-24, 2008

MODELLING THE ELECTRODIALYTIC REMEDIATION OF METAL CONTAMINATED SOILS

Rafael A. García-Delgado, Ana M. Nieto Castillo

Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Dpto. de Investigación y Prospectiva Geocientífica. Área de Procesos Activos y Calidad Ambiental. C/ Alcázar del Geníl, 4. 18006-Granada (SPAIN). Tel. 958 183 143. Fax 958 122 990. E-mail: r.garcia@igme.es

Applied Chemical Engineering. Environmental Technology. Soil Remediation

A one-dimensional computer model has been developed to simulate the electro-dialytic treatment of metal contaminated low permeability soils to the purpose of supplying an adequate qualitative and quantitative description of the behaviour of the pollutant-soil system and to become a useful predictive tool in improving the system's performance by studying the influence of the operation parameters.

The model has been calibrated using the results from several laboratory tests on a chromium (VI) contaminated soil. The modelled system is a 20 cm length soil compartment. Base case conditions are: Chromium (VI) content in the soil: 4000 mg/kg, electrolyte composition 0.05M KNO₃, constant voltage operation (15 - 30 V) and remediation time 7 days.

In the model formulation, the electroremediation system is divided into N+2 compartments corresponding to the soil and the two electrode chambers. The number of soil compartments (N) is selected high enough so to permit the study of electrical transport and diffusion effects in the soil with low numerical dispersion.

The model operates in two steps: first simulates species transport by integrating forward in time the one dimensional transport equation, then chemical equilibrium among the transported species is re-established. An iterative process between the two steps is carried out until a convergence criterion is met. Four transport phenomena can be considered in the system: electromigration, electro-osmotic transport, diffusive transport and advection, and two kinds of reactions, electrochemical and chemical ones. Typically some simplifications are done:

- Diffusive transport of ionic species is negligible when compared to electromigration.
- Advective transport is only specifically present in the electrode compartments where electrolyte is renovated but not within the soil because of no head difference between the two electrode compartments.
- The electrochemical reactions considered are the reduction and oxidation of water on the electrodes. No chemical reactions are considered for Cr (VI) but sorption which is taken as linear and pH dependent.
- pH adjustments at the electrodes can be accounted for in the model by changing the concentration of H⁺ / OH⁻ and increasing the concentration of nitrate or sodium ions accordingly.

As an internal consistency check, the program verifies that the electrical neutrality condition is met in every volume element at every time step.

REFERENCES

- Nieto Castillo, A.M., Soriano, J. J., García-Delgado, R.A. (2008). Changes in chromium distribution during the electro-dialytic remediation of a chromium VI contaminated soil. *Environ Geochem Health* 30, 153-157.
- Vereda-Alonso, C., Rodríguez-Maroto, J.M., García-Delgado, R.A., Gómez-Lahoz, C., Gracia-Herruzo, F., (2004). Two-dimensional model for soil electrokinetic remediation of heavy metals. Application to a copper spiked kaolin. *Chemosphere* 54, 895-903.
- Wilson, D.J., Rodríguez-Maroto, J.M., Gómez-Lahoz, C., (1995). Electrokinetic remediation. I. Modelling of simple systems. *Sep. Sci. Technol.* 30, 2937-2961.

Changes in chromium distribution during the electrodialytic remediation of a Cr (VI)-contaminated soil

Ana M. Nieto Castillo · Juan José Soriano ·
Rafael A. García-Delgado

Received: 13 October 2006 / Accepted: 27 May 2007 / Published online: 6 February 2008
© Springer Science+Business Media B.V. 2008

Abstract A laboratory study has been carried out to determine the feasibility of in situ remediation of chromium (VI)-contaminated soil using electro dialysis in relation to its speciation in soil. This technique is best suited for low-permeability soils or sediments, which may be difficult to remediate by other means and implies the application of a low-intensity direct current to the soil, which is separated from the electrode compartments by ion-exchange membranes. A clayey soil was prepared for use in the experiments and was characterized before being mixed with a solution of potassium dichromate for several days to produce a final Cr content of 4,056 mg/kg of soil dry wt. Remediation tests were carried out under constant-voltage conditions for periods of 7–14 days and the evolution of applied current to the cell, pH, and conductivity of the electrolytes were recorded periodically. Fractionation of chromium was determined for soil samples before and after remediation using a standardized four-step sequential extraction procedure (SEP) with acetic acid, hydroxylamine, hydrogen peroxide, and aqua regia solutions. Results show that chromium is mobilized from the most labile phases (soluble/exchangeable/carbonate). In a 15 V test, SEP results

show that the amount of chromium extracted in the first step drops from 80% to 9%, but also that changes in the total chromium distribution occur during the treatment with some transferred to other soil phases that are more difficult to mobilize.

Keywords Chromium VI · Electrodialysis · Metal fractionation · Soil contamination

Introduction

Chromium is a heavy metal that, in the environment, occurs mainly in two stable oxidation states +3 and +6; i.e., Cr (III) and Cr (VI). Cr (III) can be found as a cation, Cr^{3+} , and cationic, neutral, and anionic hydroxo complexes, as well as other inorganic or organic complexes, depending on the ligands present. In acidic regions and at relatively low redox potentials, Cr (III) exists as Cr^{3+} and the cationic hydroxo complexes $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ and $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$. Between pH 6.8 and 11.3 Cr (III) precipitates as the hydroxide $\text{Cr}(\text{OH})_3$ while at higher pH values it may form the anionic hydroxo complexes $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ and $\text{Cr}(\text{OH})_5^{2-}$ (Reddy et al. 1997, 1999). These species are insoluble over a wide pH range ($\text{pH} < 9$) and are known to adsorb highly to soil solids. On the other hand, Cr (VI) occurs as oxyanions, HCrO_4^- (bichromate ion), CrO_4^{2-} (chromate ion), and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dichromate ion) and therefore its behavior in the environment is

A. M. Nieto Castillo · J. J. Soriano ·
R. A. García-Delgado (✉)
Instituto Geológico y Minero de España (IGME),
Dept. Investigación y Prospectiva Geocientífica, C/Ríos
Rosas, 23, 28003 Madrid, Spain
e-mail: r.garcia@igme.es

different from that of other common heavy metals. At low pH Cr (VI) exists predominantly as HCrO_4^- , and at high pH CrO_4^{2-} remains in solution (Reddy et al. 1997).

The hexavalent form has found widespread use in the metal finishing, tanning, and wood-preservation industries among others and is of great concern because of its carcinogenic effects. Spillage of chromated copper arsenate (CCA) at wood treatment facilities is a common problem. For example, in Finland, over 200 sites with CCA contamination ranging from 50 to 100,000 ppm have been identified. Soil samples collected from a wood impregnating plant located in Lammi, Southern Finland that was in operation during the period 1956–1965 have shown concentrations in soil of 32–18,500 mg Cr/kg (Turpeinen et al. 1999).

Soils contaminated with hazardous waste, when left in an untreated state, may lead to the subsequent contamination of ground waters (Ross et al. 1981). Hence, the development of technology for cleaning up contaminated soils is an important challenge. In general, the remediation of chromium-contaminated soils has consisted of invasive techniques (i.e., excavation, soil washing, and solidification/stabilization). Most of the methods suffer from one or more technical difficulties or economic disadvantages. For example, excavation of contaminated soil is costly and exposes workers to health risk; injection of chemical and biological detoxifying agents may not reach regions of low permeability; purging by pressure-driven flow may result in soil rupture or blow out in low-permeability soils.

Electrokinetics can be applied to remediate soils of low hydraulic permeability saturated with an aqueous solution of at least millimolar ionic strength (Probst et al. 1993). The electrokinetic remediation process is performed under a low-level direct current (DC) (on the order of milliamperes per cross-sectional area cm^2) through electrodes that are placed into the contaminated sites. If the pollutants are ionic compounds, they can be forced to migrate to the oppositely charged electrode by electromigration (EM). In addition, electro-osmotic (EO) flow is another important driving force for the movement of pollutants. Contaminant movement is relatively insensitive to pore size and removal is easy, and could be done by collecting liquids at the electrodes or from electrode plates.

The success of electrokinetic treatments will depend on the amount and speciation of metal that can be brought into solution. Metals may be distributed among many components of the soil solids and may be associated with them in different ways such as ion exchange, adsorption, precipitation, complexation or present in mineral structures. The application of sequential extraction procedures (SEP) provides significant information on the speciation of toxic metals in soils and may also assist in determining the extent of remediation that can be achieved. A number of extraction schemes have been used to study the distribution of metals in soils, sediments, and sludges. Typically customized schemes based on Tessier's procedure (Tessier et al. 1979), consisting of five or more extraction steps, have been used. In recent years, attempts to arrive at an agreed scheme that can be used as a reference have been undertaken. After some preliminary tests, the BCR sequential extraction procedure (Rauret et al. 1999) has been selected in this study.

Earlier laboratory studies have found that, during electroremediation of Cr (VI) in low-buffering soils such as kaolin, the pH of the soil decreases to 2–3 near the anode and increases to 8–12 near the cathode due to the electrolysis of water at the electrodes. Cr (VI) attempts to migrate toward the anode; however, it is adsorbed to the soil in the regions of low pH, thus hindering its complete removal from the soil (Sanjai et al. 2003). Control of soil pH may be a key for successful remediation.

A laboratory study has been carried out to determine the feasibility of in situ remediation of Cr (VI)-contaminated soil using electro dialysis. This technique is a variation of the classic electroremediation technique that uses ion-exchange membranes to separate the soil from the electrode compartments. Migration of the ions in the soil towards the cathode or the anode still occurs according to their electrical charge, but the ion-exchange membranes impede the migration of certain ions in the electrolytes towards the soil.

Materials and methods

A clayey soil was prepared for use in the experiments by mixing fine sand and bentonite clay in the ratio 5:1. This was characterized before being

contaminated by mixing it with a solution of potassium dichromate for several days. The resulting soil had a porosity of 0.4, a permeability of 6.60×10^{-7} cm/s and an average initial Cr (VI) content of 4056 ± 95 mg/kg.

Treatment tests were carried out in an acrylic laboratory cell consisting of a 20-cm-long central soil compartment with a volume of 230 cm^3 and two 50 cm^3 electrode compartments located at each end of the column. Dimensionally stable titanium electrodes with an area of 10 cm^2 and coated with mixed metal oxides were placed in the electrode compartments. About 0.05 M KNO_3 electrolytes were recirculated through them from two 1-L reservoirs using a peristaltic pump. The spent electrolytes were replaced after 7 days. Two commercial ion-exchange membranes (Ionics Iberica CR67-HMR-402 (cationic) and AR204-SZRA-412 (anionic)) separated the anolyte and catholyte compartments from the soil. A 180 W programmable DC power supply was connected to the electrodes and a computer was used for data acquisition.

The study consisted of several runs under constant-voltage conditions (15–30 V). The typical test duration was 7 or 14 days. The evolution of the applied current to the cell as well as the pH and conductivity of the electrolytes were periodically recorded. Electrolytes were also sampled for Cr content measurement. At the end of the treatment period, soil cores of about 2 g were taken at various positions in the cell for total Cr content and speciation analyses.

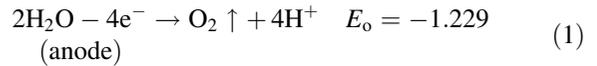
Fractionation of chromium was determined for soil samples before and after the remediation process using a standardized four-step sequential extraction procedure (Rauret et al. 1999) using acetic acid, hydroxylamine, hydrogen peroxide, and aqua regia solutions prepared from analytical-grade reagents. Chemical analysis of digested soil samples, electrolytes, and extracting solutions were carried out by atomic absorption spectroscopy (AAS) and inductively coupled spectroscopy (ICP).

Results and discussion

Test conditions

There was no pH control implemented in the tests, therefore, pH decreased at the anode and increased at

the cathode as a consequence of the water electrolysis reactions that take place according to the expressions:



where E_o is the standard electrochemical reduction potential.

The magnitude of the pH variation depended on the applied current and reached values below 2 and above 12 at the anode and cathode, respectively. Since the selectivity of the exchange membranes is greater for OH^- than for H^+ , no neutralization or alkaline zones developed in the soil and, in the end, the soil became quite acid (pH 3–4). This could be helpful in removing any existing Cr (III), but can also mobilize other elements such as Al and Fe, which will consume part of the power supplied and lower the yield. As the treatment proceeded, and the ions concentrated in the anolyte and catholyte, the conductivity increased and the color of the anolyte turned yellowish because of the Cr (VI). It has been observed that, as the concentration of ions in the soil pore liquid decreases, the resistivity increases and the current intensity decreases according to Ohm's law. Figure 1 shows the variation of the Cr and H^+ concentrations in the anolyte for the 7-day, 15- and 30-V tests.

At the end of the experiments some crystal formation was observed at the cathode compartment–soil

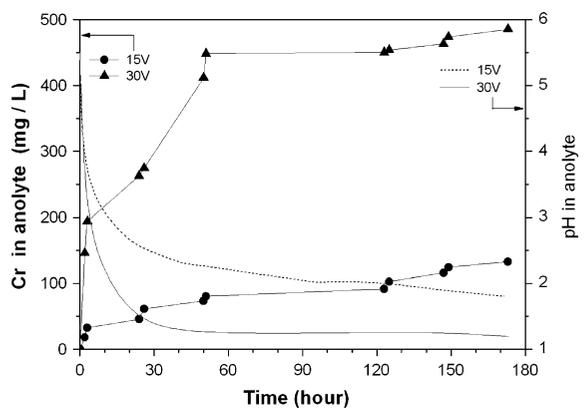


Fig. 1 Variation of the anolyte composition during the electro-dialysis treatment

interphase (alkaline reducing conditions), which was attributed to Cr (III) hydroxides.

Chromium remediation

Over 90% of the total chromium removed was collected in the anolyte and less than 10% in the catholyte. This indicates that electromigration was the main process operating. The presence of chromium in the catholyte can be attributed both to electro-osmotic flow and to the migration of Cr (III) formed from the reduction of Cr (VI) in the soil (pH < 4, reducing conditions at the cathode, reactions with iron oxides). From the data for Cr concentration in the electrolytes, the removal rate was relatively constant at 15 V (2–0.8 mg/h). When the remediation voltage was set at 30 V, initial rates were much higher (75 mg/h) but dropped drastically after 50 h. Sanjai et al. (2003) also reported that higher voltages yield higher initial removals rates and greater amounts of chromium at the cost of being more energy inefficient.

Removal of chromium of 27% at 15 V and 57% at 30 V were achieved in 7-day treatments. The remaining Cr in the soil was below the initial concentration at every sample point, with lower concentrations close to both electrodes. However, Sanjai et al. (2003) present concentration profiles that show increasing Cr concentration towards the anode. This difference can be attributed to the different soil pH profiles that electro dialysis and electroremediation create.

Chromium fractionation

Figure 2 shows the changes in the concentration and distribution of chromium obtained from the sequential extraction procedure under different treatment conditions. Analyses were carried out on duplicated samples and the average deviation was 2.4%.

Initially most of the chromium can be found in the most mobile fraction (81%) and a similar amounts in the other two (7% and 10%) with little chromium is found in the residual fraction. As the electro dialysis treatment proceeded, the more labile phase (soluble + exchangeable + carbonate) was depleted first and the amount of chromium in it

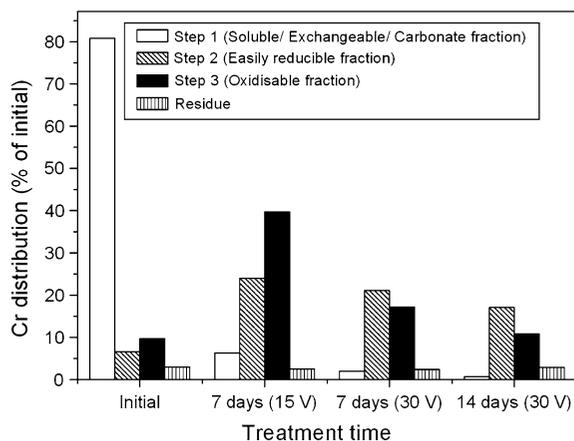


Fig. 2 Cr speciation in soil from SEP before and after the remediation treatments

decreased drastically to less than 7% as it was removed from the soil into the anolyte solution. Results also showed that changes in the total chromium distribution occurred due to the treatment. Some of it was transferred to the oxide and sulfide fractions, which first increased and then decreased slowly. For example, in the 30-V runs, the Cr concentration in the reducible fraction was 272 mg/kg initially, 877 mg/kg after 7 days, and 708 after 14 days. This is also consistent with geochemistry model simulations that indicate some Cr (VI) reduction in the interaction with clay minerals and iron oxides and with the presence of Cr in the catholyte.

Acknowledgement This work is part of R+D project # 256/2006/1-1.2 co-financed by “Secretaria General para la Prevencion de la Contaminacion y el Cambio Climatico” of Spain’s Ministry of Environment.

References

- Probstein, R. F., & Hicks, R. E. (1993). Removal of contaminants from soils by electric fields. *Science*, 260, 498–503.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., & Quevauviller, P. H. (1999). Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 57–61.
- Reddy, K. R., Parupudi U. S., Devulapalli S. N., & Xu, C. Y., (1997). Effects of soil composition on the removal of chromium by electrokinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 55(1), 135–158.

- Reddy, K., & Chinthamreddy, S., (1999). Electrokinetic remediation of heavy metal contaminated soils under reducing environments. *Waste Management*, 55, 203–503.
- Ross, D. S., Sjogren, R. E., & Barlett, R. J., (1981). Behavior of chromium in soils: IV. Toxicity to microorganisms. *Journal of Environmental Quality*, 10(2), 145–147.
- Sanjay, K., Arora, A., Shekhar, R., & Das, R. P., (2003). Electroremediation of Cr (VI) contaminated soils: Kinetics and energy efficiency. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 222, 253–259.
- Turpeinena, R., Pansar-Kallio, M., Haggblom, M., & Kairesalo, T. (1999). Influence of microbes on the mobilization, toxicity and biomethylation of arsenic in soil R. *The Science of the Total Environment*, 236, 173–180.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851.