

UCH-FC
Ch. Ambiental
E 746
C.1



**OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE
ELECTROCOAGULACIÓN PARA LA REMOCIÓN DE
COBRE, PLOMO, CADMIO EN AGUAS NATURALES Y
RESIDUOS INDUSTRIALES LÍQUIDOS**



Seminario de Título entregado a la
Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile

En cumplimiento parcial de los requisitos

Para optar al título de

QUÍMICO AMBIENTAL

CLAUDIO MANUEL ESCOBAR ANTOINE

DIRECTOR SEMINARIO DE TÍTULO: PROFESORA MARÍA INÉS TORAL

Noviembre de 2002

La tierra no pertenece al hombre, sino que el hombre pertenece a la tierra. El hombre no ha tejido la red de la vida: es sólo una hebra de ella. Todo lo que haga a la red se lo hará a sí mismo. Lo que ocurre a la tierra ocurrirá a los hijos de la tierra.

Extracto de la carta del jefe Seattle, de la tribu Suwamish, al gran jefe de Washington, 1855.

Este trabajo está dedicado a mi padre y a mi madre

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar a la Profesora María Inés Toral, por darme la oportunidad de desarrollar mi Seminario de Título bajo su tutela, por brindarme todo su apoyo, por su valiosa colaboración y por su abnegada labor como profesora y formadora de nuestra universidad.

Agradezco especialmente la dedicación y colaboración del candidato a Doctor César Soto, sin cuya ayuda no podría haber realizado adecuadamente este trabajo. Quiero destacar también, los valiosos y desinteresados aportes de Patricio Leyton, Magíster en Química; de Raúl Barraza, Profesor de la Facultad y de Fernando Piedra, Ingeniero Químico.

Quiero agradecer a todos los integrantes del laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias, por acogerme en su laboratorio y por los gratos momentos que pasé junto a ellos: Dr. Nelson Lara, Andrés Tassara, Segundo Leiva, Bernardita Araya, Carolina Paipa, Claudio Torres, Jessica Narváez, Jorge Rivas, Stefanie Pope, Maximiliano Paine, Andrés Carrasco, Sandra Orellana y Carolina Zúñiga.

Agradezco a todos los profesores que me ayudaron en mi formación profesional, y a la Universidad de Chile.

Quiero agradecer a mi familia por todo su apoyo y cariño. Quiero dar un especial agradecimiento a mi pareja Daniela Costa, por su apoyo, cariño, amor y comprensión durante el período de realización de este Seminario, y durante todo el tiempo que llevamos juntos.

Finalmente agradezco a mis compañeros de universidad por su amistad, especialmente Pablo, Cecilia, Patricia, Carolina, Pedro, Álvaro, Osvaldo, Libby, Rodrigo, Juan José, Rafael, Nelson, Pamela, Marcelo.

ÍNDICE DE MATERIAS

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. MARCO TEÓRICO.....	4
2.1 Antecedentes Generales.....	4
2.2 Características Generales de los Coloides.....	5
2.3 Propiedades Fisicoquímicas de los Coloides.....	7
2.3.1 Propiedades Cinéticas.....	7
2.3.2 Propiedades de Superficie.....	7
2.3.3 Propiedades Electrocinéticas.....	7
2.4 Fuerzas Repulsivas y Atractivas de los Coloides.....	8
2.5 Estabilidad Coloidal.....	9
2.6 Coagulación – Flocculación.....	10
2.6.1 Teoría de Coagulación.....	10
2.6.2 Teoría de Flocculación.....	14
2.7 Agentes Coagulantes.....	14
2.8 Electrólisis.....	17
2.9 Principios Fundamentales implicados en Electrólisis.....	18
2.10 Componentes del voltaje de celda.....	20
2.11 Electrocoagulación.....	20
2.12 Diseño de reactores.....	23
3. OBJETIVOS.....	25
3.1 Objetivo General.....	25
3.2 Objetivos Específicos.....	25
4. HIPÓTESIS.....	28

5. MATERIALES Y MÉTODOS.....	29
5.1 Aspectos Generales.....	29
5.2 Reactivos.....	29
5.3 Aparatos e Instrumentos.....	31
5.4 Configuración Experimental para electrolizar en sistema batch.....	31
5.4.1 Procedimiento General para electrolizar en batch.....	32
5.4.2 Determinación de cobre, cadmio y plomo por Voltametría de Redisolución Anódica....	34
5.5 Configuración Experimental para electrolizar en sistema continuo.....	35
5.5.1 Procedimiento general para electrolizar en sistema continuo.....	36
5.5.2 Determinación de cobre, cadmio y plomo por Voltametría de Redisolución Anódica....	38
5.5.3 Determinación de hierro.....	38
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	40
6.1 Parámetros Analíticos.....	40
6.2 Resultados de electrocoagulación en sistema batch.....	41
6.2.3 Ensayos preliminares de electrocoagulación	42
6.2.4 Estudio de la dimensión de los electrodos.....	44
6.2.5 Estudio de la distancia interelectródica.....	45
6.2.6 Estudio de la conductividad y fuerza iónica.....	48
6.2.7 Estudio del tiempo de electrólisis.....	50
6.2.8 Estudio del pH.....	52
6.2.9 Estudio de la influencia de la materia orgánica.....	54
6.2.10 Estudio de la electrodeposición y caracterización de los flóculos formados.....	56
6.3 Resultados de electrocoagulación en sistema continuo.....	60
6.3.1 Estudio del efecto del pH sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio...	60
6.3.2 Estudio del efecto de la velocidad volumétrica sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio.....	62
6.3.3 Estudio del efecto voltaje sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio...	64
6.3.4 Estudio del efecto del pH sobre la concentración de hierro disuelto.....	66
6.3.5 Estudio del efecto del voltaje sobre la concentración de hierro disuelto.....	67

6.3.6 Estudio del efecto del pH de entrada sobre el pH de salida.....	67
6.3.7 Estudio del efecto de la velocidad volumétrica sobre el pH de salida.....	69
6.3.8 Estudio del efecto del voltaje sobre el pH de salida.....	70
6.3.9 Estudio del efecto del pH sobre la intensidad y densidad de corriente.....	71
6.3.10 Estudio del efecto de la velocidad volumétrica sobre la intensidad y densidad de corriente.....	73
6.3.11 Estudio del efecto del voltaje sobre la intensidad y densidad de corriente.....	74
6.3.12 Estudio del efecto del pH sobre el consumo específico de energía.....	76
6.3.13 Estudio del efecto de la velocidad volumétrica sobre el consumo específico de energía.....	78
6.3.14 Estudio del efecto del voltaje sobre el consumo específico de energía	80
6.3.15 Estudio del efecto del voltaje a diferentes pH sobre la generación de lodos.....	82
6.3.16 Estudio del efecto del voltaje a diferentes velocidades volumétricas sobre la generación de lodos.....	84
6.3.17 Estudio de electrocoagulación a diferentes concentraciones de metales.....	85
6.3.18 Estudio del desgaste de los electrodos.....	87
6.3.19 Aplicación de la técnica de electrocoagulación.....	87
6.4 Proyección industrial del proceso de electrocoagulación.....	88
7. CONCLUSIONES.....	93
8. BIBLIOGRAFÍA.....	97

LISTA DE FIGURAS

2.1. Representación gráfica de estabilidad coloidal.....	9
2.2. Modelo de la doble capa.....	12
5.1. Configuración experimental utilizado en sistema batch.....	32
5.2. Configuración experimental utilizado en sistema continuo.....	36
6.1. Efecto de la concentración de cobre en la celda electrolítica sobre el porcentaje de remoción de cobre.....	43
6.2. Efecto de la superficie efectiva de electrodo sobre el porcentaje de remoción de cobre..	44
6.3. Efecto de la distancia interelectródica sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio.....	46
6.4. Gráfico velocidad de migración versus campo eléctrico.....	48
6.5. Efecto de la conductividad y la fuerza iónica sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio.....	49
6.6. Efecto del tiempo de electrólisis sobre el porcentaje de remoción de cobre.....	51
6.7. Efecto del pH sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio.....	53
6.8. Efecto de la materia orgánica sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio.....	55
6.9. Efecto de la distancia interelectródica en la electrodeposición de cobre.....	57
6.10. Efecto de la distancia interelectródica en el porcentaje de retención de cobre en los flóculos.....	57
6.11. Efecto de la superficie efectiva de electrodo en la electrodeposición de cobre.....	58
6.12. Efecto de la superficie efectiva de electrodo en el porcentaje de cobre retenido en los flóculos.....	59

6.13. Efecto del pH sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio, en sistema en continuo a 4 V.....	61
6.14. Efecto del pH sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio, en sistema en continuo a 6 V.....	61
6.15. Efecto de la velocidad volumétrica sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio a pH = 7.....	63
6.16. Efecto de la velocidad volumétrica sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio a pH = 6.....	63
6.17. Efecto del voltaje sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio a pH=7...65	
6.18. Efecto del voltaje sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio a pH=6...65	
6.19. Efecto del pH de entrada sobre el pH de salida.....	68
6.20. Efecto de la velocidad volumétrica sobre el pH de salida.....	69
6.21. Efecto del voltaje sobre el pH de salida.....	70
6.22. Efecto del pH sobre la intensidad y densidad de corriente.....	72
6.23. Efecto de la velocidad volumétrica sobre la intensidad y densidad de corriente.....	73
6.24. Efecto del voltaje sobre la intensidad y densidad de corriente.....	75
6.25. Efecto del pH sobre el consumo específico de energía.....	77
6.26. Efecto de la velocidad volumétrica sobre el consumo específico de energía a pH =7.....	78
6.27. Efecto de la velocidad volumétrica sobre el consumo específico de energía a pH =6.....	79
6.28. Efecto del voltaje sobre el consumo específico de energía.....	80
6.29. Efecto del voltaje sobre la masa de lodo seco generado.....	82
6.30. Efecto del voltaje a distintas velocidades volumétricas sobre la masa de lodo seco generado.....	84
6.31. Estudio cinético de la remoción de cadmio.....	89

LISTA DE TABLAS

2.1. Características de las partículas según su diámetro.....	6
5.1. Concentraciones de metales presentes en el estándar de residuo líquido.....	30
5.2. Composición química de los electrodos.....	31
6.1. Parámetros analíticos para plomo, cobre, cadmio utilizando la técnica de voltametría de redisolución anódica, a 3 minutos de electrólisis.....	40
6.2. Parámetros analíticos para plomo, cobre, cadmio utilizando la técnica de voltametría de redisolución anódica, a 12 minutos de electrólisis.....	41
6.3. Parámetros analíticos para hierro utilizando la técnica de espectrofotometría.....	41
6.4. Resultados de criterios estadísticos de la Figura 6.24.....	76
6.6. Resultados de criterios estadísticos de la Figura 6.28.....	81
6.7. Resultados de criterios estadísticos de la Figura 6.29.....	83
6.8. Porcentajes de remoción, para 3 y 1 mg/L de cobre.....	85
6.9. Porcentajes de remoción, para 1 y 0,5 mg/L de plomo.....	86
6.10. Porcentajes de remoción, para 1 y 0,5 mg/L de cadmio.....	86
6.11. Porcentajes de remoción, para un RIL simulado.....	88
6.12. Escalamiento de reactor electrolítico para una remoción del 99,8% de cadmio, a distintos caudales.....	91

LISTA DE ABREVIATURAS

BAS	Bioanalytical Systems
DE	Desviación estándar
LC	Límite de cuantificación
LD	Límite de detección
F	Prueba estadística F
R	Coefficiente de correlación de Pearson
RIL	Residuo Industrial Líquido
RILes	Residuos Industriales Líquidos
S	Sensibilidad de calibración
SAE	Society of Automotive Engineers
χ^2	Prueba estadística chi cuadrado

RESUMEN

El tratamiento de residuos líquidos requiere de soluciones eficientes, de bajo costo y limpias, como las de origen electrolítico. Uno de estos procesos es la electrocoagulación, en donde electrodos de hierro o aluminio, sometidos a una diferencia de potencial, aportan el ion iniciador de la coagulación. Esta técnica ha sido estudiada para diversos contaminantes y tipos de residuos líquidos, en términos de condiciones aplicadas y eficiencias obtenidas. En este trabajo se estudió el efecto de diversas variables químicas y electroquímicas sobre la eficiencia del proceso, con el objeto de conocer con mayor profundidad las múltiples interrelaciones que se presentan. En este contexto se estudió cobre, plomo y cadmio, ya que presentan gran toxicidad y se encuentran en diversos residuos líquidos de la industria nacional.

Se estudió la optimización del proceso de electrocoagulación con electrodos de hierro, en un sistema simplificado tipo "batch" o por lotes y en un sistema en continuo con el objeto de proyectar los resultados obtenidos en el tratamiento de sistemas reales

Entre los resultados encontrados, se puede mencionar una gran dependencia de la remoción de los analitos con el pH, siendo mayor la remoción a pH sobre 7, ya que en estas condiciones se favorece la formación de las especies causantes de la coagulación. Por otra parte, la mayor cantidad de cobre se adsorbe en los flóculos, quedando sólo una pequeña cantidad electrodepositada. Se estableció, además una relación entre las movilidades de los analitos, el campo eléctrico y la remoción. Se encontró que la remoción de cobre alcanza un valor constante de 80 %, cuando se aumenta el área efectiva hasta un valor crítico, debido a una competencia entre procesos faradaicos y capacitivos. Una significativa relación lineal, pudo establecerse entre la concentración de cobre en la celda y su respectiva remoción, debido a una mayor probabilidad de contacto entre el coagulante y el analito, a mayores concentraciones de éste. Se encontró que un aumento del voltaje provoca un aumento del pH

de salida, como consecuencia de la reducción electrolítica del agua. Se logró establecer que al menor caudal estudiado se produce la más alta remoción, debido a un mayor tiempo de residencia. Se encontró también una significativa relación lineal entre el voltaje y la masa de lodo generado, así como también una significativa relación de potencia entre el voltaje y el consumo específico de energía. Con los resultados obtenidos fue posible realizar una proyección de un reactor electrolítico a escala industrial.

1.

INTRODUCCIÓN

En las décadas pasadas, pese a existir normativas sectoriales, sólo el tratamiento de aguas naturales, y en menor medida el tratamiento de aguas residuales, era abordado adecuadamente, ya que el tratamiento de residuos industriales líquidos no era un problema prioritario de resolver, por lo que muchas industrias de nuestro país contaminaron enormemente el ambiente, vertiendo toda clase de residuos líquidos a los cauces de agua natural y a la red de alcantarillado. Los esfuerzos de los empresarios y de las autoridades gubernamentales se centraron más que nada en la producción, siendo minoritarios los casos en que junto con salvaguardar los intereses productivos se velara también por la salud de la población y por el resguardo del ambiente. Sin embargo, en 1994, el inicio de negociaciones entre los gobiernos de Chile y Estados Unidos para el Tratado de Libre Comercio trae como consecuencia la promulgación de una normativa ambiental integral como La Ley de Bases del Medio Ambiente ⁽¹⁾, la que da inicio a un período de elaboración de normas de calidad ambiental y emisión, con el fin de resguardar la salud de la población y de mejorar la credibilidad ambiental de las empresas chilenas frente al exigente mercado internacional. Dentro de este contexto, en 1998 entró en vigencia el Decreto N° 609 ⁽²⁾, que regula la emisión de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos al sistema de alcantarillado, y en el presente año entró en vigencia el Decreto N° 90 ⁽³⁾, que regula la emisión de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales. Con la entrada en vigencia de este último decreto, todas las industrias que se instalen, deberán cumplir con los límites máximos establecidos y todas aquellas industrias existentes antes de la entrada en vigencia de este decreto, tendrán un período máximo de 5 años para realizar las modificaciones requeridas para cumplir con la normativa.

Con el objeto de cumplir con las disposiciones vigentes, las industrias deben adoptar tecnologías que permitan un abatimiento eficiente de los contaminantes. Para enfrentar el problema de los contaminantes en los residuos líquidos, se ha utilizado ampliamente en Chile y en el mundo el proceso de coagulación- floculación, como una etapa fundamental en los distintos tratamientos de aguas, tanto naturales como residuales. Este proceso consiste en la aglutinación de partículas en pequeñas masas, con peso específico superior al del agua, llamadas floculos, y se usa para remover turbiedad, color, bacterias, virus, organismos patógenos, precipitados químicos en suspensión, etc.

Sin embargo, bajo el escenario descrito anteriormente se requiere para el tratamiento de residuos líquidos, soluciones eficientes, de bajo costo y limpias. Dentro de este tipo de tecnologías destacan las de origen electrolítico.

Una de las tecnologías electrolíticas que se está utilizando en el mundo es la electrocoagulación. Este proceso electrolítico tiene una data de principios del siglo pasado, cuando se ocupaba para tratar aguas de desecho de barcos ⁽⁴⁾, sin embargo con el tiempo cayó en desuso. Sólo en los últimos años se ha empezado a utilizar como tecnología alternativa a la coagulación química en el tratamiento de residuos líquidos. Este proceso puede ser definido como la desestabilización de contaminantes suspendidos, emulsionados o disueltos en un medio acuoso como resultado de introducir corriente eléctrica en el medio. La corriente eléctrica provee la fuerza electromotriz para llevar a cabo las reacciones químicas.

Se han realizado estudios para optimizar la remoción de color en aguas residuales utilizando electrocoagulación ⁽⁵⁾, para tratar aguas residuales con aceites ⁽⁶⁾ y se han llevado a cabo también investigaciones para destruir electrolíticamente residuos orgánicos mediante electrocoagulación ⁽⁷⁾. Se ha investigado el uso de esta técnica para la remoción de sólidos suspendidos, aceites y grasas en aguas residuales de restaurantes ⁽⁸⁾, en la remoción de DQO, aceites y grasas en residuos provenientes de refinerías de petróleo ^(9,10), entre otros.

Pese a la gran cantidad de información encontrada, en muy pocos estudios se hace una evaluación exhaustiva y sistemática de optimización de variables para llevar a cabo el proceso, particularmente para el abatimiento de metales pesados. Por otra parte, cabe destacar que los estudios realizados han sido enfocados a evaluar la eficiencia del proceso en función de cambios de variables sin evaluar las vías por las que se lleva a cabo la purificación del agua.

En este contexto, resulta de medular importancia llevar a cabo el presente trabajo, ya que se intentará optimizar la mayor cantidad de variables involucradas y además se estudiará las vías de purificación involucradas en el proceso de electrocoagulación para la remoción de cobre, plomo y cadmio.

Se ha encontrado que la electrocoagulación presenta una serie de ventajas sobre la coagulación química, entre las que destacan:

- No se necesita adicionar agentes coagulantes, por lo que se reducen los costos y no se alteran las propiedades físicas del agua tratada.
- La cantidad de lodos generados es mucho menor, por lo que se minimizan los problemas de disposición final de éstos.
- El lodo generado por electrocoagulación contiene un pequeño porcentaje de coagulante, mientras que en el lodo generado por coagulación química casi la mitad es agente coagulante.

Según lo expuesto recientemente resulta muy ventajoso el empleo de electrocoagulación en el tratamiento de aguas, por lo que resulta importante realizar el presente estudio.

En este trabajo, se pretende estudiar el efecto de diversas variables químicas y electroquímicas sobre la eficiencia del proceso para el tratamiento de metales pesados, con el objeto de conocer más a fondo las múltiples interrelaciones que se presentan. Con los resultados que se obtengan se pretende realizar una proyección a escala industrial del proceso. De esta manera se quiere conocer una micro y macro visión del proceso de electrocoagulación.

Los analitos estudiados fueron cobre, plomo y cadmio, ya que presentan gran toxicidad y se encuentran dentro de los metales considerados más contaminantes en los residuos industriales líquidos de la industria nacional ⁽¹¹⁾.

2.1 ANTECEDENTES GENERALES

Tal como se mencionó en la introducción, el tratamiento de residuos industriales líquidos ha tenido una explosiva demanda, debido a la promulgación de normas ambientales cada vez más estrictas. Muchos sistemas de tratamiento han sido empleados para cumplir con estos requerimientos. Sin embargo, en el último tiempo han adquirido relevancia los de origen electrolítico, debido a su limpieza y bajo costo. Dentro de estas tecnologías destaca la electrocoagulación, que como su nombre lo dice corresponde al proceso de coagulación, pero inducido eléctricamente.

Para lograr una optimización del proceso de electrocoagulación es necesario conocer adecuadamente el proceso de coagulación química, ya que como se mencionó anteriormente, es uno de los fundamentos básicos de la electrocoagulación. Sin embargo, como se trata de un proceso electrolítico, es necesario conocer los fenómenos electroquímicos involucrados en la electrocoagulación. En este contexto, se revisará la teoría de coagulación, para luego profundizar en los fenómenos electroquímicos.

El fenómeno de coagulación está en estrecha relación con los coloides, ya que una vez que son desestabilizados, tienen la capacidad de adsorber toda clase de sustancias presentes en aguas y residuos líquidos, como bacterias, materia orgánica, metales pesados, entre otras.

En este contexto, es conveniente realizar una buena reseña de los coloides y sus características y propiedades.

2.2 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS COLOIDES

Un coloide corresponde a cualquier partícula con una dimensión lineal entre un nanómetro (10^{-9} m) y un micrómetro (10^{-6} m), por lo que los sólidos coloidales constituyen un grupo intermedio entre las partículas disueltas y las suspendidas ⁽¹²⁾.

Debido a su pequeño tamaño, las partículas coloidales tienen por unidad de volumen una gran superficie específica, un gran número de moléculas en la superficie total y por tanto una alta energía superficial total ⁽¹²⁾.

Otra propiedad importante de los coloides es la velocidad de sedimentación. La velocidad a la que sedimenta cualquier partícula en un fluido de régimen laminar, está descrita por la Ley de Stokes ⁽¹³⁾:

$$v = (1 / 18) * (g D^2 / \mu) * (\rho_{particula} - \rho_{fluido}) \quad (2.1)$$

Donde:

v = velocidad terminal, $m s^{-1}$

g = aceleración de gravedad, $m s^{-2}$

D = diámetro partícula, m

μ = viscosidad del fluido, Pa s

$\rho_{particula}$ = densidad partícula, $g m^{-3}$

ρ_{fluido} = densidad del fluido, $g m^{-3}$

Las partículas coloidales poseen pequeños diámetros, por lo que según la Ley de Stokes, es esperable que demoren mucho tiempo en sedimentar, en comparación con partículas de mayor diámetro. En la Tabla 4.1 se resumen las propiedades de partículas de acuerdo a su diámetro ⁽¹²⁾.

Tabla 2.1. Características de las partículas según su diámetro

Diámetro de las partículas (mm)	Tipo de partícula	Área superficial total	Tiempo de sedimentación (*)
10	Grava	3,142 cm ²	0,3 seg
1	Arena gruesa	31,42 cm ²	3 seg
0.1	Arena fina	314,2 cm ²	38 seg
0.01	Limo	0,314 m ²	33 min
0.001	Bacterias	3,142 m ²	55 hrs.
0.0001	Part. Coloidales	3,17 m ²	230 días
0.00001	Part. Coloidales	2,833 m ²	6,3 años
0.000001	Part. Coloidales	28,328 m ²	≥ 63 años

(*) Estos cálculos se basan en una esfera de densidad relativa de 2,65, para sedimentar 0,3 metros.

Existen diferentes tipos de coloides, destacándose los siguientes ⁽¹²⁾:

Moleculares: coloides constituidos por sustancias poliméricas de cadenas largas de alto peso molecular.

Micelares: coloides que pueden formarse por asociación de moléculas más pequeñas de minerales o compuestos orgánicos que se aglutinan en presencia de un dispersante.

Liofilicos: coloides constituidos por dispersiones moleculares de sustancias poliméricas o sustancias aglutinadas en tamaño coloidal, que tienen una fuerte atracción por el solvente, el cual actúa como barrera entre partículas impidiendo el contacto. Cuando el solvente es agua se habla de coloides hidrofílicos.

Liofóbicos: coloides constituidos por sustancias que presentan poca afinidad por el solvente. Cuando el solvente es agua se habla de coloides hidrofóbicos.

Diurnos: coloides que se aglutinan durante mucho tiempo con relación a un período de observación.

Caducos: coloides que se aglutinan rápidamente.

2.3 PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS COLOIDES

Los coloides presentan las siguientes propiedades físico-químicas ⁽¹⁴⁾:

2.3.1 PROPIEDADES CINÉTICAS

Debido a su conformación, los coloides presentan diversas propiedades relacionadas con factores cinéticos, dentro de los que se destacan los siguientes:

Los movimientos de los coloides son constantes e irregulares. Este tipo de movimientos aleatorios se conocen como *movimientos Brownianos*. La energía que se traduce de este movimiento de partículas se obtiene como resultado de sus colisiones con las moléculas de agua y está relacionada directamente con la temperatura, ya que a medida que ésta se eleva también crece la cantidad de energía. Como las partículas se bombardean desde todas las direcciones, ello se traduce en un movimiento rápido y al azar de todos los coloides.

Los coloides también sufren fenómenos de *difusión*, es decir se dispersan en el solvente. Este movimiento se debe a la presencia de un gradiente de concentración.

2.3.2 PROPIEDADES DE SUPERFICIE

Tal como se mencionó anteriormente, los coloides tienen una gran superficie específica, lo que les permite adsorber en su superficie otras sustancias como bacterias, materia orgánica, metales pesados, etc.

2.3.3 PROPIEDADES ELECTROCINÉTICAS

Al exponer un coloide a un campo eléctrico, estos migran hacia los polos, quedando en evidencia que poseen carga, la cual puede atribuirse a imperfecciones en la estructura debido al intercambio de átomos de distinto estado de oxidación. Este efecto se produce en la superficie del coloide, lo que le permite la adsorción preferencial de iones por parte de los coloides.

2.4 FUERZAS REPULSIVAS Y ATRACTIVAS DE LOS COLOIDES

La interacción entre las fuerzas repulsivas y atractivas de los coloides son determinantes en el proceso de agregación o coagulación. Este último es el proceso en el cual pequeñas partículas se juntan para formar un agregado de partículas.

Dentro de las fuerzas de atracción destacan las fuerzas de *van der Waals*.

Las fuerzas de van der Waals son una de las fuerzas más importantes en química de superficies y coloidal. Estas se dan entre átomos, moléculas y partículas, y tienen su origen en las interacciones dipolo o dipolo-inducido a escala atómica. La intensidad de estas fuerzas aumenta en el caso de interacciones entre objetos macroscópicos como las partículas coloidales, ya que cada una de estas partículas tiene un gran número de átomos y moléculas.

Las fuerzas de van der Waals consisten en tres categorías conocidas como interacciones de *Keesom*, interacciones de *Debye* e interacciones de *London*. Las interacciones de Keesom se deben a interacciones entre dipolos permanentes, las de Debye se deben a interacciones de dipolos permanentes con dipolos inducidos y las de London se deben a interacciones entre dipolos inducidos. Las fuerzas de London siempre están presentes, ya que no requieren la existencia de polaridades permanentes o polaridades inducidas por cargas en las moléculas. Las fuerzas de London también se conocen como las *fuerzas de dispersión*, y son influenciadas por la presencia de otras partículas cercanas a los átomos, moléculas o grandes cuerpos sobre los que actúan.

Las fuerzas de van der Waals son las fuerzas de atracción más significativas, sin embargo también se pueden mencionar la gravedad y los movimientos brownianos.

Entre las fuerzas de repulsión se pueden mencionar la carga electrostática de las partículas y la hidratación.

El comportamiento del proceso de coagulación en un sistema específico estará gobernado por la magnitud relativa de las fuerzas atractivas y repulsivas entre las partículas. Generalmente es conveniente expresar estas fuerzas como energía potencial. Por convención, la energía potencial asociada con la repulsión es definida como positiva, mientras que la asociada con la atracción es negativa. Tanto la repulsión como la atracción varían con la

distancia, haciéndose cada vez más débiles hasta llegar a un punto en que las partículas no ejercen influencia sobre las demás⁽¹⁴⁾.

2.5 ESTABILIDAD COLOIDAL

La *estabilidad* de dispersiones coloidales describe la tendencia de pequeñas partículas a permanecer distribuidas uniformemente en una solución, es decir, a no sufrir fenómenos de *agregación*. Por el contrario, se habla de *inestabilidad* cuando las partículas tienden a juntarse.

La estabilidad puede ser *termodinámica* o *cinética*. Una diferenciación de estos conceptos se puede establecer a partir de un gráfico de energía libre en función de la separación de las superficies de las partículas, tal como se muestra en la Figura 2.1.

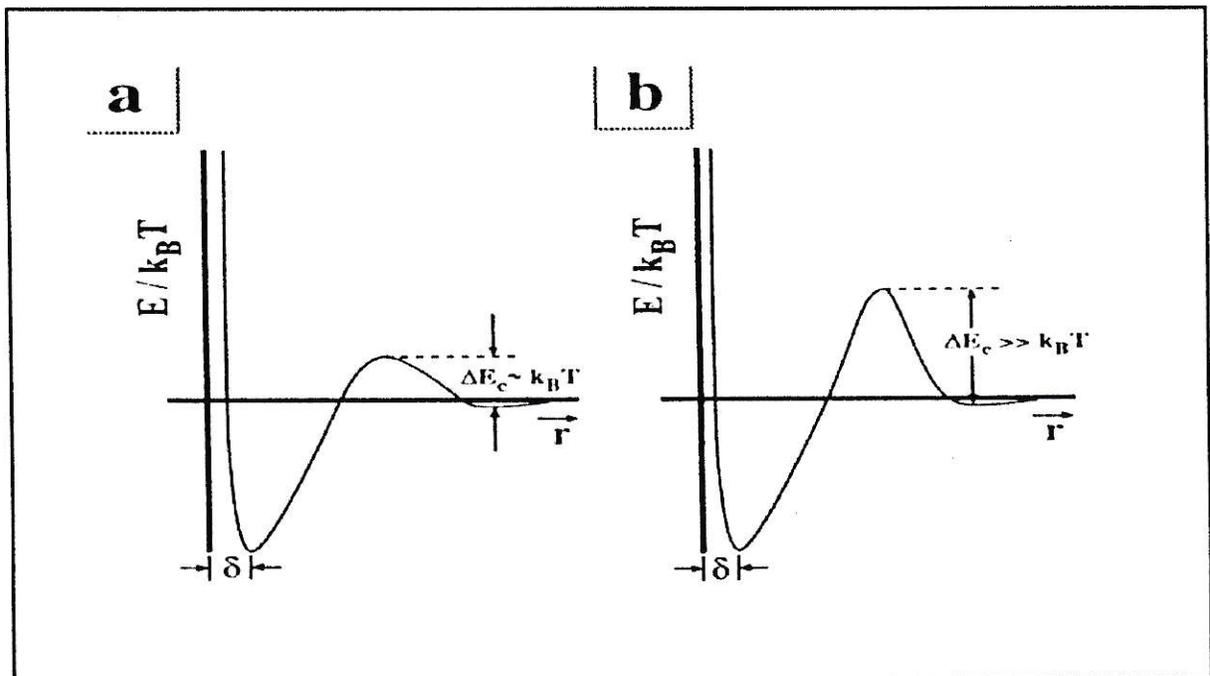


Figura 2.1. Representación gráfica de estabilidad coloidal. (a) Cinéticamente inestable, (b) cinéticamente estable

Cuando la energía de atracción es más fuerte que la de repulsión la resultante en energía es negativa, por lo que se obtiene un estado inicial de dispersión inestable con respecto a un estado final de agregación, es decir, el proceso de coagulación está favorecido termodinámicamente. En caso contrario cuando se obtiene como resultante una energía positiva, las partículas tienen menor energía que el agregado y por ende la coagulación está desfavorecida. También puede haber una situación intermedia en que la que atracción y repulsión tienen zonas de dominancia, en este caso la resultante de energía presenta máximos y mínimos. En este último caso se está en un estado metaestable, tal como se muestra en la Figura 2.1.

En la Figura 2.1 se observa un mínimo global de energía (termodinámicamente favorable) para la distancia $r = \delta$, es decir se logrará la coagulación si las dos partículas logran acercarse hasta esa distancia, sin embargo, primero se debe superar una barrera de energía (ΔE_c). En el caso a, ΔE_c es comparable con la energía térmica, por lo que la dispersión es cinéticamente inestable. En el caso b, ΔE_c es mucho mayor que $k_B T$, por lo que no se puede alcanzar la distancia de separación favorecida termodinámicamente y la dispersión es cinéticamente estable ⁽¹⁴⁾.

2.6 COAGULACIÓN – FLOCULACIÓN

El fenómeno de desestabilización y agregación de partículas coloidales puede ser visualizado como dos procesos interrelacionados: coagulación y floculación.

2.6.1 TEORÍA DE COAGULACIÓN

El término coagulación se deriva del latín *coagulare*, que significa juntar. Este proceso describe el efecto producido por la adición de un producto químico a una dispersión coloidal, que se traduce en la desestabilización de las partículas por una reducción de aquellas fuerzas que tienden a mantenerlas separadas. Operacionalmente, la coagulación se refiere a las

reacciones que ocurren cuando se agrega un coagulante al agua, dando origen a la formación de productos insolubles ⁽¹⁵⁾.

Cuando una partícula coloidal es sumergida en una solución, se desarrollan cargas eléctricas de signo contrario en la vecindad de ésta, para cumplir con la condición de electroneutralidad. Este equilibrio de la carga primaria en la partícula se da en la fase acuosa, por lo tanto, existe una doble capa eléctrica en cada interfase entre un sólido y el agua. La interfase está constituida por la partícula cargada y un exceso igual de iones con la carga contraria (contraiones) que se acumulan en el agua cerca de la superficie de la partícula ⁽¹⁴⁾.

Esta doble capa puede ser vista como un capacitor, en el que dos superficies conductoras cargadas (iones y contraiones) separadas por un dieléctrico, se encuentran bajo una diferencia de potencial. Sin embargo, este modelo no resulta adecuado debido a que los contraiones también están sujetos a difusión térmica, por lo que realmente existe es una doble capa difusa. Este último modelo es descrito por Gouy – Chapman y se describe brevemente a continuación.

La agitación del agua determina que los contraiones formen una capa difusa, que se proyecta hacia afuera desde la superficie de la partícula a la solución. Parte de la capa difusa está adsorbida a la superficie de la partícula coloidal y se mueve con ella, el límite de esta capa adsorbida es el plano de cizalle. La primera capa que se forma es altamente ordenada y compacta, con un espesor de unos pocos angstroms, en un plano muy próximo a la partícula llamado *plano de Helmholtz* o capa de Stern, aquí el potencial decae según lo descrito por el modelo del capacitor. La capa posterior se llama capa difusa, en donde el potencial decae en forma exponencial. En la Figura 2.2 se puede visualizar el modelo de la doble capa ⁽¹⁴⁾.

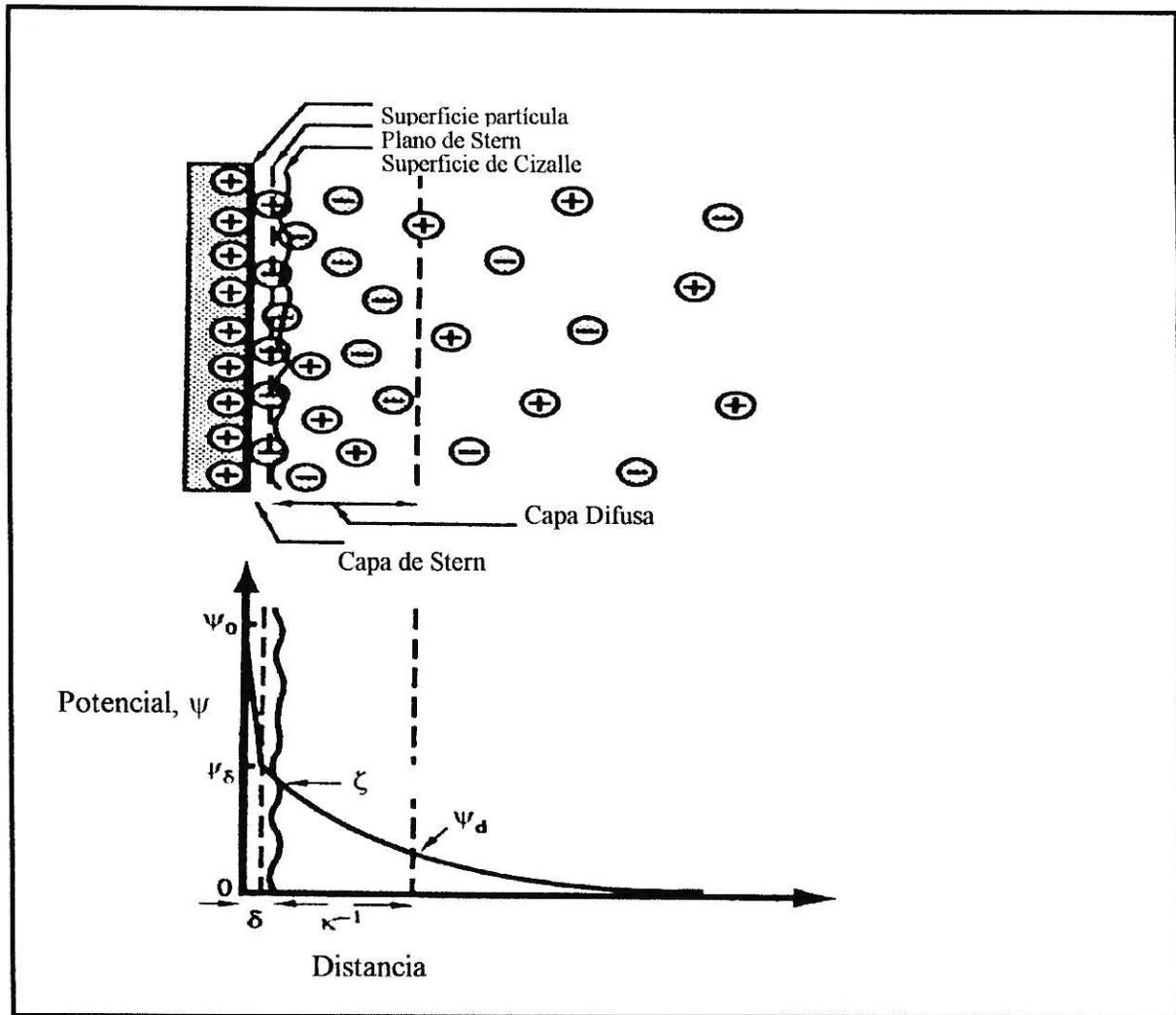


Figura 2.2. Modelo de la doble capa.

De la Figura se puede señalar que hay varios potenciales de interés:

- i) Potencial de superficie o Nernst (ψ_0)
- ii) Potencial de stern (ψ_δ)
- iii) Potencial zeta o del plano de cizalle (ζ)
- iv) Potencial en el límite de la capa difusa (ψ_d)

El potencial zeta es el factor más importante para comprender el carácter electrocinético y la estabilidad de los coloides. Además es el único potencial que puede ser calculado experimentalmente, generalmente por medio de electroforesis.

Cuando dos partículas coloidales se acercan una a otra, dos fuerzas opuestas entran en acción. La carga coloidal ocasiona que las partículas se rechacen, mientras que las fuerzas de Van der Waals acercan a las partículas entre sí, la resultante de energía presenta un máximo, denominado "barrera de energía".

Al acercarse dos partículas con suficiente energía, como para vencer la barrera de energía, las partículas se unen. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la barrera de energía es vencida en un número pequeño de choques, manteniéndose la estabilidad del sistema.

Cuando el potencial zeta se reduce hasta un valor igual a cero, denominado "punto isoeléctrico", los coloides se pueden aproximar entre sí a una distancia menor a la establecida por la barrera de energía. Dependiendo de los distintos iones que pueden rodear la partícula, el potencial zeta puede reducirse:

- i) Por neutralización de la carga neta, lo que puede lograrse por la adsorción de iones de la capa fija o a través del intercambio de iones por otros que tengan mayor estado de oxidación.
- ii) Por compresión de la doble capa. Al aumentar la concentración del electrolito se incorporan iones de signo contrario en la capa difusa, por lo que se comprime dicha capa y disminuye la magnitud de las fuerzas repulsivas y con ello el potencial zeta.

Esta compresión es aún más pronunciada cuando se utilizan contraiones polivalentes.

Cuando se ocupan polímeros en baja concentración para llevar a cabo la coagulación, se produce un fenómeno de puentes químicos. La teoría del puente químico, propuesto por La Mer supone la molécula de un polímero adherida a la superficie del coloide en uno o más sitios y el resto de la cadena permanece libre, con sitios de adsorción vacantes, los que pueden ser ocupados por otros coloides. De este modo se forma un "puente químico" entre las partículas, lo que permite el aumento de tamaño de ellas, facilitando su precipitación ⁽¹⁶⁾.

2.6.2 TEORÍA DE FLOCULACIÓN

La segunda fase de formación de partículas sedimentables, a partir de partículas desestabilizadas de tamaño coloidal, se conoce por floculación. Este término se deriva del latín, del verbo *floculare*, que quiere decir formar un flóculo que se asemeja a una pelusa de lana o a una estructura porosa muy fibrosa. Este proceso se refiere al transporte de las partículas en el líquido para permitir su contacto y su crecimiento mediante un mecanismo de formación de puentes químicos o enlaces físicos en una red tridimensional, porosa y suelta. Operacionalmente la floculación se refiere al proceso de crecimiento de las partículas coaguladas dando origen a un flóculo suficientemente grande y pesado capaz de sedimentar, es decir, es el fenómeno por el cual las partículas ya desestabilizadas chocan unas con otras para formar flóculos mayores.

La floculación es el proceso en el cual las partículas ya desestabilizadas entran en contacto, provocando el crecimiento de los flóculos o coágulos hasta que sean capaces de sedimentar con alguna facilidad.

Las especies coagulantes se adsorben rápidamente en la superficie de las partículas coloidales, que resultan completamente "revestidas" de coagulante. La atracción electrostática de partículas cargadas negativamente y los productos de la hidrólisis de carga positiva acentúan este proceso. El resultado neto es que las cargas eléctricas de las partículas se reducen. En este momento se considera que la suspensión está desestabilizada, y en consecuencia el proceso de floculación, en el cual las partículas pueden aglomerarse hasta producir agrupaciones de tamaño sedimentable, puede proseguir sin dificultad ⁽¹⁵⁾.

2.7 AGENTES COAGULANTES

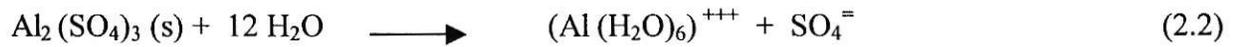
Los agentes coagulantes más ocupados son sales de Fe^{+3} , sales de Al^{+3} , polielectrólitos y polímeros de distinta naturaleza.

Tanto las sales como los polielectrólitos actúan como polímeros, además de la participación de la carga eléctrica que poseen. La diferencia radica en que los coagulantes

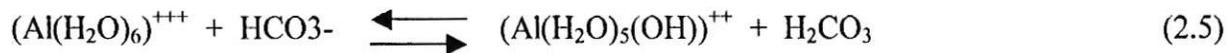
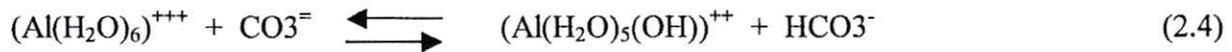
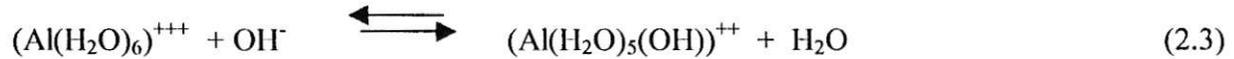
metálicos se polimerizan cuando son agregados al agua, a diferencia de los polielectrólitos que ya se encuentran polimerizados con anterioridad.

La adición de sales de Fe^{+3} o Al^{+3} por debajo del límite de solubilidad del hidróxido metálico origina monómeros, dímeros y complejos poliméricos hidroximetálicos. Al añadirlas en exceso del límite de solubilidad se forman polímeros coloidales hidroximetálicos y el hidróxido metálico.

Las reacciones para el aluminio son las siguientes ⁽¹⁷⁾:



Los iones de aluminio hidratado reaccionan primero con la alcalinidad.

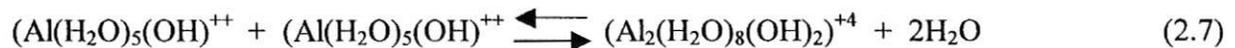


La especie $(\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH}))^{++}$ es inestable y por lo tanto se hidroliza fácilmente:



La última especie generada, es entonces, el hidróxido de aluminio insoluble que precipita entre pH 5 y 8.

Otra teoría enunciada por Stemm Morgan postula una polimerización de la especie generada en las reacciones del sulfato de aluminio con la alcalinidad, como se explica en las siguientes reacciones:



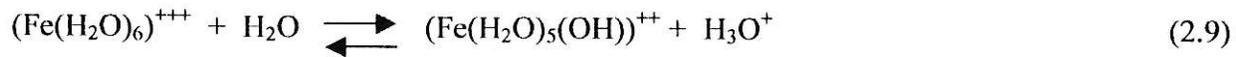
Las reacciones continúan en el tiempo formando compuestos como: $(Al_6(OH)_{15})^{+3}$ y $(Al_8(OH)_{20})^{+4}$, hasta formar $Al(OH)_3(H_2O)_3$ o $(Al(OH)_4)^-$, dependiendo del pH.

Finalmente estos iones son adsorbidos con facilidad por partículas del agua produciéndose su desestabilización.

Después de las reacciones con la alcalinidad el ión aluminio hidratado también reaccionará con el agua de la siguiente manera:



Al igual que en el caso del aluminio el ión metálico hidratado es ácido en el sentido dado por Brönsted, el equilibrio queda descrito por:



La base conjugada puede seguir transfiriendo protones generando hidróxidos, como se explica en la siguiente ecuación:



Los complejos hidroxilados tienden a polimerizarse, por lo tanto una secuencia de reacciones hidrolíticas, acompañadas probablemente de reacciones de deshidratación, conduce a una coordinación progresiva del ión férrico con iones hidróxido. Finalmente se forman polímeros coloidales hidroxilados y precipitados insolubles de óxido férrico hidratado. Debido a que los complejos catiónicos hidroxilados de Fe(III) prevalecen en soluciones ligeramente ácidas o neutras, se forman coloides de óxido férrico cargados positivamente en este rango de pH, sin embargo, la polimerización de los ferratos hidroxilo aniónicos $(Fe(OH)_4)^-$, producen coloides cargados negativamente bajo condiciones alcalinas ⁽¹⁷⁾.

Una vez analizados los aspectos más importantes de la coagulación química es necesario revisar los fenómenos electroquímicos que sustentan el proceso de electrocoagulación.

2.8 ELECTRÓLISIS

Electrólisis es el proceso en el cual la energía eléctrica se usa para provocar una reacción química no espontánea. Una celda electroquímica donde se lleva a cabo electrólisis recibe el nombre de celda electrolítica ⁽¹⁸⁾.

Una celda electrolítica contiene dos electrodos conectados a una batería o fuente de poder, inmersos en una solución. Uno de estos electrodos se llama ánodo y el otro cátodo. Cuando ocurre electrólisis, se produce una transferencia de electrones desde el ánodo al cátodo. Esta transferencia es posible gracias a que en el ánodo ocurre una oxidación y en el cátodo ocurre una reducción.

El paso de corriente a través de la solución corresponde al movimiento de cargas transportadas por los iones generados en las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción. Este movimiento de iones se conoce como *migración* o *conducción*. En la migración hay un movimiento de aniones y cationes al ánodo y cátodo, respectivamente ⁽¹³⁾. La movilidad que adquieren los iones al ser sometidos a un campo eléctrico, es característica de cada especie y se conoce con el nombre de *movilidad iónica*. Esta depende del tamaño del ion y de la viscosidad del disolvente. Se puede determinar según la siguiente expresión:

$$\lambda_0 = u * F \quad (2.11)$$

Donde:

λ_0 = conductividad equivalente a dilución infinita, $\text{m}^2 \text{S mol}^{-1}$

u = movilidad iónica, $\text{m}^2 \text{S C}^{-1}$

F = constante de Faraday, 96500 C mol^{-1}

La velocidad de migración de un ion depende de la movilidad iónica y del campo eléctrico aplicado, según la siguiente expresión ⁽¹³⁾:

$$v = u * X \quad (2.12)$$

Donde:

v = velocidad de migración o de arrastre, m s^{-1}

u = movilidad iónica, $\text{m}^2 \text{S C}^{-1}$

X = campo eléctrico, V m^{-1}

Otros procesos de transporte son *difusión* y *convección*. El primer proceso se produce por gradiente de concentración y se manifiesta sólo en torno al electrodo. La convección se debe a diferencias de temperatura, densidad, vibraciones o agitación⁽¹⁸⁾.

2.9 PRINCIPIOS FUNDAMENTALES IMPLICADOS EN ELECTRÓLISIS

Una de las leyes fundamentales que rige todo proceso electrolítico es la ley de Faraday de la electrólisis⁽¹³⁾. Faraday encontró que la velocidad de un proceso electroquímico es directamente proporcional a la intensidad de la corriente, es decir la masa del producto formado o del reactivo consumido es proporcional a la cantidad de electricidad transferida al electrodo y la masa molar de la sustancia. A intensidad constante, la ley de Faraday se expresa mediante la ecuación:

$$m = M * i * t / n * F \quad (2.13)$$

Donde:

m = masa de la sustancia oxidada o reducida, g.

M = masa molar de la sustancia, g mol^{-1} .

i = intensidad de la corriente, A.

t = tiempo durante el que se aplica la corriente, s.

n = número de electrones involucrados en la transferencia electrónica.

F = constante de Faraday, 96500 C mol^{-1} .

Un aspecto importante de conocer en un sistema electroquímico es la termodinámica de la transferencia electrónica. Si no existe un paso neto de corriente y bajo condiciones de equilibrio termodinámico, el potencial de electrodo para la reacción:



viene dado por la ecuación de Nernst ⁽¹³⁾:

$$E_e = E_e^0 - (RT/nF) \ln ([R]/[O]) \quad (2.15)$$

Donde:

E_e = potencial de equilibrio, V.

E_e^0 = potencial normal de electrodo, V.

T = temperatura absoluta, K.

[R] = concentración de la especie reducida, M.

[O] = concentración de la especie oxidada, M.

R = constante general de los gases, $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

La ecuación de Nernst predice si se producirá o no un paso neto de corriente y en que sentido. Sin embargo, la termodinámica no nos provee información acerca de la velocidad a la que se llevará a cabo la transferencia electrónica. Para ello es necesario tener en cuenta los aspectos cinéticos de la misma.

Para llevar a cabo una reacción electroquímica y un paso neto de corriente, es necesario aplicar un potencial superior al potencial de equilibrio termodinámico. A la diferencia entre el potencial aplicado y el de equilibrio se le denomina *sobrepotencial* ⁽¹⁹⁾, que corresponde entonces a la diferencia de potencial necesario para que un proceso dado transcurra a una velocidad determinada.

2.10 COMPONENTES DEL VOLTAJE DE CELDA

El voltaje total en una celda electrolítica viene dado por la siguiente expresión ⁽¹⁹⁾:

$$E_T = E_c^a + E_c^c + \eta_a + \eta_c + iR_s + iR_e \quad (2.16)$$

Donde :

E_c^a y E_c^c = potenciales de equilibrio del ánodo y cátodo, respectivamente.

η_a y η_c = sobrepotenciales del ánodo y cátodo, respectivamente.

i = intensidad de corriente.

R_s = resistencia eléctrica de la disolución electrolítica.

R_e = resistencia eléctrica del circuito eléctrico externo incluyendo la caída óhmica debida a los propios materiales electródicos y las conexiones eléctricas a los electrodos.

La contribución al voltaje total dada por E_c^a y E_c^c es constante para un sistema determinado. Mientras que η_a y η_c , pueden minimizarse seleccionando electrodos con altas densidades de intercambio. El término iR_s puede minimizarse con un aumento de la conductividad específica, ya que es inversamente proporcional a R_s . Finalmente, el término iR_e puede minimizarse utilizando conexiones con materiales de alta conductividad.

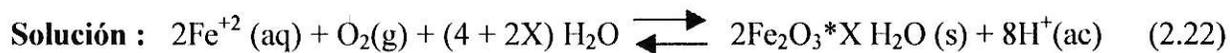
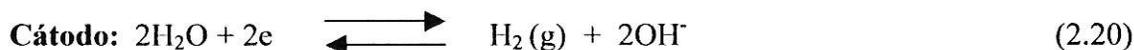
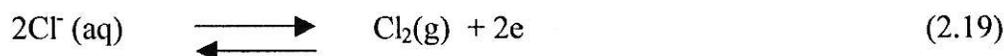
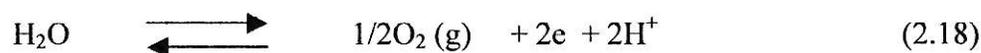
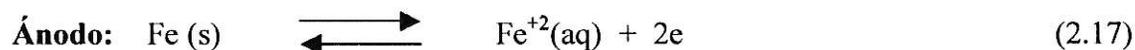
2.11 ELECTROCOAGULACIÓN

La electrocoagulación tiene una data de principios del siglo pasado, cuando se ocupaba para tratar aguas de desecho de barcos ⁽⁴⁾. Sin embargo, cayó en desuso hasta hace unos años atrás en que se empezó a utilizar para el tratamiento de aguas. La búsqueda de métodos más eficientes para tratar las aguas y así cumplir con las normativas ambientales, ha volcado nuevamente las miradas en esta técnica electroquímica.

Esta técnica puede ser definida como el proceso de desestabilización de contaminantes suspendidos, emulsionados o disueltos en un medio acuoso, como resultado de introducir corriente eléctrica en el medio. La corriente eléctrica provee la fuerza electromotriz para llevar a cabo las reacciones químicas⁽⁴⁾.

En este tipo de técnica se utilizan electrodos que aportan el ion iniciador de la coagulación, Fe (III) o Al (III), por lo que la fuente del coagulante difiere con respecto a la coagulación química.

Cuando el material de los electrodos es hierro, se produce una oxidación del metal luego de comenzada la electrólisis. La reacción más importante es la recién descrita, sin embargo también se producen otras reacciones dependiendo del contenido de la solución. Las más importantes se detallan a continuación:



Donde:

Fe = Hierro sólido

$\text{Fe}^{+2}(\text{aq})$ = iones ferroso en solución acuosa

Fe^{+3} = iones férrico en solución acuosa

$\text{Cl}^- (\text{aq})$ = iones cloruro en solución acuosa

$\text{Cl}_2(\text{g})$ = Cloro gaseoso

H_2O = Agua

H^+ = protones en solución acuosa

$\text{O}_2 (\text{g})$ = oxígeno gaseoso

$\text{H}_2 (\text{g})$ = hidrógeno gaseoso

OH^- = iones hidroxilo en solución acuosa

e = electrón

M^{+n} = iones metálicos con carga $+n$ en solución acuosa

M = Metal sólido

Cuando se utiliza electrodo de aluminio, se produce una oxidación electroquímica de Al^0 a Al^{+3} , el resto de las reacciones son similares a las recién descritas. Sin embargo, como en el presente trabajo se trabajará con electrodos de hierro, se considerarán las reacciones recién descritas.

En el transcurso de este proceso electrolítico las especies producidas por el ánodo entran a la solución reaccionando con las demás especies formando óxidos metálicos y precipitando los hidróxidos correspondientes. Esto sucede de manera análoga a como sucede en la coagulación química, pero en el caso de la electrocoagulación se ve favorecida la formación de los óxidos metálicos, ya que por la aplicación de energía se disminuye la barrera de activación.

La remoción de metales pesados puede ser por la vía de la adsorción en las partículas desestabilizadas, o bien por *electrodeposición* ⁽¹⁹⁾. Este fenómeno consiste en la electro-reducción y deposición catódica, de iones metálicos presentes en solución (ecuación 2.21).

La disolución del hierro puede ser dificultada, o reemplazada, por una descarga de aniones sin formación perceptible de película. Este fenómeno se conoce como *pasivación*, y provoca que el metal se comporte como si fuera insoluble. Se cree que la pasivación se debe a películas de óxidos no conductores, películas de compuestos orgánicos, líquidos viscosos, alquitranes adsorbidos en la superficie del metal ⁽²⁰⁾.

Una de las ventajas de la electrocoagulación sobre la coagulación química, es que no se necesita adicionar agentes coagulantes, por lo que se reducen los costos y no se alteran las propiedades físicas del agua tratada.

2.12 DISEÑO DE REACTORES

Para diseñar un reactor, primero hay que conocer el tipo de reactor que se desea proyectar. Existen tres tipos de reactores ideales: reactor discontinuo, reactor de flujo en pistón y reactor de mezcla completa. El primero como su nombre lo dice, opera en sistemas discontinuos, mientras que los dos restantes operan en sistema continuo. En el reactor de mezcla completa, el contenido está perfectamente agitado, y su composición en cada instante es la misma en todos los puntos del reactor. Mientras que en el reactor de flujo en pistón la composición del fluido varía con la coordenada de posición en la dirección de flujo, y no existe agitación ⁽²¹⁾.

Para calcular el volumen de un reactor, es necesario conocer la cinética de las reacciones involucradas, la conversión de los reactantes involucrados y el caudal de la alimentación. Estas variables se relacionan según la ecuación 2.23 y 2.24, para un reactor de flujo en pistón y un reactor de mezcla completa, respectivamente ⁽²¹⁾.

$$\tau = V / v_0 = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} dX_A / -r_A \quad (2.23)$$

$$\tau = V / v_0 = C_{A0} X_A / -r_A \quad (2.24)$$

Donde:

τ = tiempo espacial o de residencia, s

V = volumen del reactor, m³

v_0 = caudal de la alimentación, m³ s⁻¹

C_{A0} = concentración inicial del reactante A

X_A = conversión fraccional del reactante A, corresponde a la fracción del reactante convertido en producto

r_A = ecuación cinética para A

El comportamiento de los reactores nunca se ajusta exactamente a las situaciones idealizadas abordadas anteriormente. Para diseñar un reactor de flujo no ideal se debe conocer la dispersión del fluido. La expresión del modelo de dispersión, para reacciones de cualquier orden viene dada por la ecuación 2.25.

$$(D/uL) \frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{dC_A}{dz} - k\tau C_A^n = 0 \quad (2.25)$$

Donde:

D = coeficiente axial de dispersión

u = velocidad del fluido en el reactor

L = largo del reactor

Z = distancia adimensional

k = constante de velocidad

Cuando el número de dispersión (D/uL) tiende a cero, el reactor se aproxima a uno de pistón, y cuando este número tiende a infinito, el reactor se aproxima a uno de mezcla completa ⁽²¹⁾.

3.-

OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo son los siguientes:

3.1 OBJETIVO GENERAL

Optimizar las variables electroquímicas, químicas y de flujo involucradas en el proceso de electrocoagulación de aguas naturales y RILes, con objeto de lograr una mayor eficiencia en la remoción de cobre, plomo y cadmio.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1 Optimización de la metodología para la determinación de cobre, plomo y cadmio.
- 2 Optimización del diseño para el tratamiento de muestras.
- 3 Ensayos preliminares de electrocoagulación a distintas concentraciones de las especies en estudio, para un sistema batch.
- 4 Optimización de variables electroquímicas para mejorar la remoción individual de cada especie en estudio, para un sistema batch:

4.1 Dimensión de los electrodos

- 4.2 Distancia de los electrodos
- 4.3 Conductividad
- 4.4 Tiempo de electrólisis

- 5 Optimización de variables químicas para mejorar la remoción individual de cada especie en estudio, para un sistema batch:
 - 5.1 pH
 - 5.2 Fuerza iónica
 - 5.3 Materia orgánica

- 6 Estudio de la electrodeposición y caracterización de los flóculos formados en cuanto a su retención de metales.

- 7 Optimización de variables de flujo para mejorar la remoción individual de cada especie en estudio, para un sistema continuo:
 - 7.1 Velocidad volumétrica
 - 7.2 Tiempo de residencia
 - 7.3 Voltaje aplicado

- 8 Estudio de variables electroquímicas involucradas en el proceso de electrocoagulación, para un sistema continuo.
 - 8.1 Densidad de corriente
 - 8.2 Consumo específico de energía
 - 8.3 Desgaste de los electrodos

- 9 Estudio de variables químicas involucradas en el proceso de electrocoagulación, para un sistema continuo.

- 9.1 pH entrada y salida
 - 9.2 Generación de lodos
 - 9.3 Concentración de hierro disuelto
 - 9.4 Aplicación de electrocoagulación a distintas concentraciones de las especies en estudio
- 10 Aplicación de la técnica de electrocoagulación utilizando un RIL simulado certificado.
- 11 Proyección a escala industrial del proceso de electrocoagulación.

4.-

HIPÓTESIS

La hipótesis de trabajo está sustentada en los siguientes postulados:

1. La electrólisis llevada a cabo utilizando electrodos de hierro en soluciones conductoras, produce fenómenos conocidos como coagulación química inducida eléctricamente o electrocoagulación.
2. Por medio del proceso de electrocoagulación con electrodos de hierro, se obtiene como uno de los productos finales el ion Fe (III).
3. Como consecuencia de la electrocoagulación con electrodos de hierro, es posible la deposición de metales u otros compuestos en el cátodo.

Considerando los postulados recién señalados, la **hipótesis** de este trabajo es la siguiente: utilizando la técnica de electrocoagulación, es posible remover metales y partículas en suspensión, de un tipo de solución en particular (aguas naturales y RILes).

5.1 ASPECTOS GENERALES

En el presente capítulo se describen los reactivos, aparatos e instrumentos que se utilizaron en los diferentes experimentos. También se describen los procedimientos y configuraciones experimentales utilizadas para las dos formas de trabajo abordadas: sistema “batch” o por lotes y sistema continuo.

5.2 REACTIVOS

Todas las soluciones se prepararon con agua destilada desmineralizada obtenida por medio de un desionizador Nano Pure – Ultra, Pure Water System Barnstead.

La solución simulada (**solución línea base**) de 2 mg/L de K^+ , 102 mg/L de Ca^{+2} , 48 mg/L de Mg^{+2} , 94 mg/L de Na^+ , 192 mg/L de SO_4^{-2} , 250 mg/L de HCO_3^- y 182 mg/L de Cl^- , se preparó disolviendo 0,3443 g de $NaHCO_3$, 0,24 g de $MgSO_4$, 0,00382 g de KCl y 0,282 g de $CaCl_2$ y se llevó a 1L con agua destilada desmineralizada.

Una solución de 7,45 g/L de KCl en presencia de 80,2 mg/L de Hg^{+2} fue utilizada como electrolito soporte en las determinaciones voltamétricas. Se preparó disolviendo 7,45 g de KCl y tomando un volumen de 80,2 mL de solución estándar de 1000 mg/L de Hg^{+2} (Merck) en 1 L de agua destilada desmineralizada.

Soluciones estándares de 1000 mg/L de cobre, plomo y cadmio fueron preparadas a partir de Titrisol Merck. De estas soluciones se prepararon soluciones de diferentes concentraciones, mediante diluciones adecuadas con agua destilada desmineralizada.

Se utilizaron soluciones de 18,25 g/L de HCl y 20 g/L de NaOH (Merck), para el ajuste de pH. Para el estudio de fuerza iónica y conductividad se utilizó una solución de 58,5 g/L de NaCl.

En la determinación espectrofotométrica de hierro se utilizaron soluciones de 98 g/L de H₂SO₄ y 81 g/L de NaSCN, para formar el complejo FeSCN⁺². Una solución estándar de 1000 mg/L de hierro fue preparada a partir de Titrisol Merck. Mediante diluciones adecuadas de esta última se realizó la curva de calibración.

Se utilizó una sal sódica de ácido húmico de punto de fusión mayor a 300 ° C (Aldrich), en el estudio de materia orgánica.

Se utilizó una muestra sintética simulando un RIL real, para realizar la aplicación de la técnica de electrocoagulación. La muestra sintética corresponde a un estándar de residuo líquido, High-Purity Standards N° CWW-TM-C, fortificado con cobre, cadmio y plomo. La composición elemental del estándar se muestra en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Concentraciones de metales presentes en el estándar de residuo líquido.

Elemento	Concentración mg/L
Aluminio	0,500
Antimonio	0,150
Arsénico	0,150
Bario	0,500
Berilio	0,150
Boro	0,500
Cadmio	0,818
Cobalto	0,500
Cobre	2,73
Cromo	0,500
Estroncio	0,500
Hierro	0,500
Manganeso	0,500
Mercurio	0,010
Molibdeno	0,500
Níquel	0,500
Plata	0,150
Plomo	0,288
Selenio	0,150
Talio	0,150
Vanadio	0,500
Zinc	0,500

5.3 APARATOS E INSTRUMENTOS

Los experimentos de voltametría de redisolución anódica fueron realizados en un analizador voltamétrico BAS (bioanalytical systems) modelo CV – 50 W. Se emplearon tres electrodos: electrodo de film de mercurio sobre carbono vítreo como electrodo de trabajo, electrodo de plata / cloruro de plata como referencia y un alambre de platino como electrodo auxiliar.

Los experimentos espectrofotométricos fueron llevados a cabo, en un espectrofotómetro UV- visible Shimadzu modelo UV-1603. Se utilizaron celdas de vidrio de 1 cm de paso óptico.

Se utilizó una fuente de poder PHYWE de 220 V y 50 Hz, para los experimentos en el sistema continuo, y un potencióstato BAS (bioanalytical systems) para los experimentos en sistema “batch” o por lotes.

Se utilizaron electrodos de acero laminado grado SAE 1020, estructuras soldables A 42 – 27 ES, calidad comercial. La composición química de los electrodos se detalla en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Composición química de los electrodos.

Elemento	Composición
Hierro	> 99 %
Carbono	0,18 – 0,23 %
Manganeso	0,30 – 0,60 %
Fósforo	0,040 % máximo
Azufre	0,050 % máximo
Silicio	0,035 % máximo

Fuente: Gerdau Aza

5.4 CONFIGURACIÓN EXPERIMENTAL PARA ELECTROLIZAR EN SISTEMA BATCH

En el trabajo en batch se simuló el proceso en forma simplificada, para poder estudiar cada una de las variables que intervienen. Por lo que una configuración sencilla, fue suficiente para poder llevar a cabo los experimentos.

En este contexto, fue necesario utilizar un reactor o celda electrolítica, electrodos y una fuente de generación de electricidad. El reactor utilizado fue un vaso de precipitado de 600 mL, de 10 cm de altura y 3,5 cm de radio. Los electrodos, dos láminas de hierro rectangulares de 14 cm de altura, 6 cm de ancho, 0,8 mm de espesor y área efectiva de 54 cm^2 , fueron dispuestos en forma vertical en el fondo del reactor. Se utilizó un potencióstato como fuente de poder de corriente continua, con voltaje variable. La configuración experimental se muestra en la Figura 5.1.

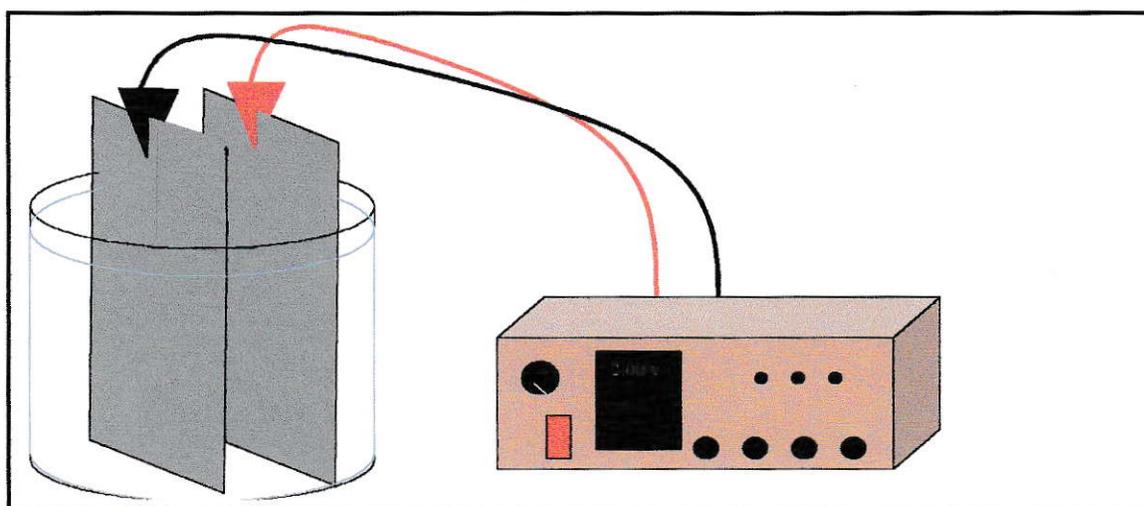


Figura 5.1. Configuración experimental utilizada en sistema batch.

5.4.1 PROCEDIMIENTO GENERAL PARA ELECTROLIZAR EN BATCH

Se electrolizó 400 ml de solución de línea base en presencia de 12 mg/L de cobre, 4 mg/L de cadmio y 4 mg/L plomo durante 10 minutos, aplicando una diferencia de potencial de 2 volt. Luego, se calentó la muestra a 35°C y se agitó suavemente durante 2,5 min. En seguida, se dejó sedimentar durante 8 minutos y se filtró al vacío para separar el sólido (flóculos formados) del filtrado (efluente tratado). Del filtrado se tomó una alícuota de 1 mL de muestra y se diluyó con 15 mL de electrolito soporte, para determinar las concentraciones de cobre, cadmio y plomo que quedaron en solución y así determinar el porcentaje de

remoción. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, aproximadamente 20 ° C.

5.4.1.1 Ensayos preliminares

Se realizaron electrólisis a $\text{pH} = 7,4$, de acuerdo al procedimiento general, pero se utilizaron concentraciones de cobre entre 4 y 12 mg/L.

5.4.1.2 Estudio de la influencia de la dimensión entre los electrodos sobre la eficiencia de la remoción.

Se realizaron electrólisis a $\text{pH} = 7,4$, de acuerdo al procedimiento general, pero se varió el ancho de los electrodos entre 2 y 6 cm, conservando siempre un largo de 9 cm.

5.4.1.3 Estudio de la influencia de la distancia entre los electrodos sobre la eficiencia de la remoción.

Se realizaron electrólisis a $\text{pH} = 7,5$, de acuerdo al procedimiento general, pero se varió la distancia entre los electrodos entre 1 y 4 cm.

5.4.1.4 Estudio de la influencia de la conductividad y fuerza iónica sobre la eficiencia de la remoción.

Se realizaron electrólisis a $\text{pH} = 7,5$, de acuerdo al procedimiento general, pero se agregaron cantidades crecientes de una solución de 58,5 g/L de NaCl en un rango de 1 a 60 mL. En cada caso se midió la conductividad resultante.

5.4.1.5 Estudio de la influencia del tiempo de electrólisis sobre la eficiencia de la remoción.

Se realizaron electrólisis a $\text{pH} = 7,4$, de acuerdo al procedimiento general, pero se varió el tiempo de electrólisis entre 2 y 12 minutos.

5.4.1.6 Estudio de la influencia del pH sobre la eficiencia de la remoción.

Se realizaron electrólisis de acuerdo al procedimiento general, pero se varió el pH entre 4 y 10.

5.4.1.7 Estudio de la influencia de la materia orgánica sobre la eficiencia de la remoción.

Se realizaron electrólisis a $\text{pH} = 7,5$, de acuerdo al procedimiento general, pero en presencia de 10 mg de ácido húmico, previa agitación de 5 minutos y filtración de la muestra con filtros de $0,45 \mu\text{m}$. Se repitió el mismo procedimiento, pero con tiempos de agitación de 10, 30 y 60 minutos, respectivamente.

5.4.1.8 Estudio de la electrodeposición y caracterización de los flóculos formados en cuanto a su retención de metales.

Se realizaron electrólisis a $\text{pH} = 7,4$, de acuerdo al procedimiento general, pero los flóculos obtenidos se diluyeron utilizando una solución de 18,25 g/L HCl hasta completar 50 mL. Con esta solución se procedió de igual manera que con el filtrado (ver 5.4.1) y así se obtuvo el porcentaje de metales que quedó en los flóculos. Finalmente por balance de masas se obtuvo la cantidad de metales electrodepositada.

5.4.2 DETERMINACIÓN DE COBRE, CADMIO Y PLOMO POR VOLTAMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA

Las curvas de calibración fueron evaluadas realizando un barrido entre -1100 y 300 mV, a una velocidad de barrido de 35 mV/s con una sensibilidad de $1 \mu\text{A/V}$; el tiempo de depósito fue de 180 segundos, el tiempo de reposo fue de 20 segundos y el intervalo

instrumental de registro fue de 1 mV. Las muestras fueron analizadas utilizando los mismos parámetros. Se hicieron curvas de calibración para las muestras provenientes del filtrado y de los flóculos.

5.5 CONFIGURACIÓN EXPERIMENTAL PARA ELECTROLIZAR EN SISTEMA CONTINUO

Se realizaron experimentos en sistema continuo para optimizar el proceso de electrocoagulación y para lograr una mejor comprensión de éste. Para llevar a cabo estos experimentos, se diseñó una configuración que permitiera la entrada y salida del flujo por la celda.

En este contexto, se utilizó un reactor o celda electrolítica, electrodos, una fuente de generación de electricidad y un sistema de bombeo. El reactor utilizado en los experimentos fue construido en plástico, con una abertura inferior para la alimentación, y un rebalse superior para la salida del efluente. Es un paralelepípedo, de base cuadrada de 2,7 cm de arista basal y 6,1 cm de altura, con el rebalse ubicado a una altura de 5,2 cm. Los electrodos, dos láminas de hierro rectangulares de 7 cm de altura, 2,7 cm de ancho, 0,8 mm de espesor, área efectiva de $14,04 \text{ cm}^2$ y separados por 1 cm, fueron dispuestos en forma vertical en el fondo del reactor. Para generar electricidad se utilizó una fuente de poder de corriente continua, con voltaje variable. Se empleó una bomba peristáltica para extraer el líquido y hacerlo pasar por el reactor. Para medir la intensidad de corriente se utilizó un amperímetro conectado en serie al circuito, y para medir voltaje se utilizó un voltímetro conectado en paralelo al circuito. La configuración experimental se muestra en la figura 5.2.

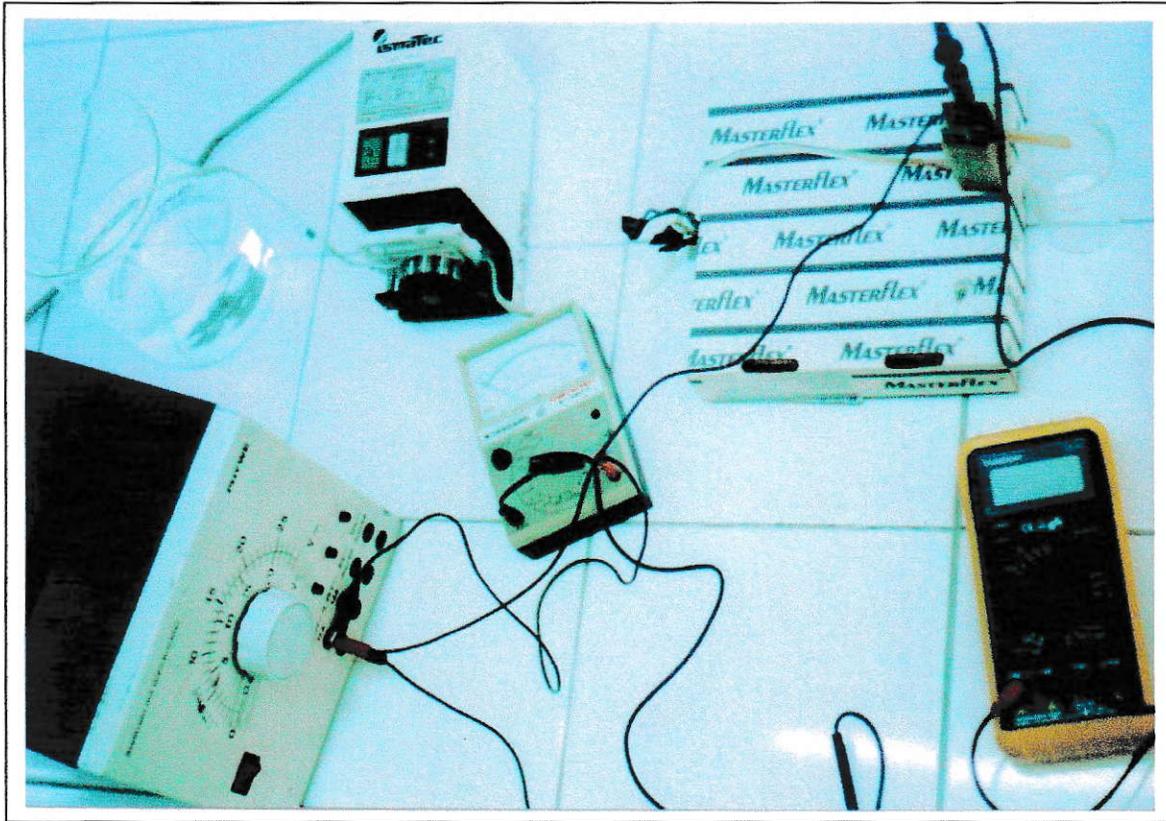


Figura 5.2. Configuración experimental utilizado en sistema continuo.

5.5.1 PROCEDIMIENTO GENERAL PARA ELECTROLIZAR EN SISTEMA CONTINUO

Se electrolizaron 36 mL de solución línea base con 12 mg/L de cobre y 4 mg/L de cadmio y plomo. Las muestras se recibieron a la salida de la celda y a continuación se centrifugaron durante 10 minutos. Después de esto fueron analizadas. Para cada pH se varió la velocidad volumétrica o caudal en 6,3; 10; 13 y 17 mL/min, y para cada velocidad volumétrica se varió el voltaje en 2, 4, 6, 8 y 10 volt. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, aproximadamente 20 °C.

5.5.1.1 Estudio de la densidad de corriente y consumo específico de energía

Se realizaron electrólisis de acuerdo al procedimiento general, pero se varió el voltaje entre 2 y 10 volt.

5.5.1.2 Estudio del desgaste de los electrodos

Se realizaron electrólisis de acuerdo al procedimiento general, pero se electrolizaron 1,6 litros de solución a $\text{pH} = 7$, a una diferencia de potencial de 6 volt y a una velocidad volumétrica de 6,3 mL/min. Después de la electrólisis se determinó la masa perdida por el ánodo.

5.5.1.3 Estudio de pH de salida y entrada

Se realizaron electrólisis de acuerdo al procedimiento general, pero se varió el pH de entrada entre 4 y 9.

5.5.1.4 Estudio de generación de lodos

Se realizaron electrólisis de acuerdo al procedimiento general, para luego cuantificar los lodos mediante filtración, con papel filtro de $0,45 \mu\text{m}$, muestras sin centrifugar. Una vez filtrado se pesó el sólido obtenido. Esta masa se determinó seca al aire y seca a 105°C , por lo que también fue posible determinar la humedad de los lodos.

5.5.1.5 Estudio de concentración de hierro disuelto

Se realizaron electrólisis de acuerdo al procedimiento general, para luego filtrar, con filtros de $0,45 \mu\text{m}$, las muestras previamente centrifugadas. Con el filtrado se hicieron las determinaciones.

5.5.1.6 Estudio de electrocoagulación a distintas concentraciones de metales

Se realizaron electrólisis de acuerdo al procedimiento general, pero se variaron las concentraciones entre 12 y 1 mg/L para cobre, y 4 y 0,5 mg/L para plomo y cadmio. Estas electrólisis se realizaron a pH = 7, a una diferencia de potencial de 4 y 6 volt y a una velocidad volumétrica de 6,3 mL/min.

5.5.1.7 Aplicación de la técnica de electrocoagulación utilizando un RIL simulado

Se realizaron electrólisis de acuerdo al procedimiento general, pero la muestra tratada fue el RIL simulado, estándar High-Purity. Estas electrólisis se realizaron a pH = 7, a una diferencia de potencial de 6 volt y a una velocidad volumétrica de 6,3 mL/min.

5.5.2 DETERMINACIÓN DE COBRE, CADMIO Y PLOMO POR VOLTAMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA

Las concentraciones utilizadas fueron las mismas que en batch, por lo que los parámetros electroquímicos fueron los mismos, salvo en el estudio de concentraciones menores en donde fue necesario evaluar las curvas de calibración y las muestras utilizando un barrido entre -1100 y 300 mV, una velocidad de barrido de 50 mV/s y una sensibilidad de 1 $\mu\text{A/V}$; el tiempo de depósito fue de 720 segundos, el tiempo de reposo fue de 30 segundos y el intervalo instrumental de registro fue de 1 mV.

5.5.3 DETERMINACIÓN DE HIERRO

Para la determinación de hierro se utilizó el método de tiocianato, basado en la formación de formación del complejo FeSCN^{2+} en medio ácido y evaluando las señales analíticas por espectrofotometría. Después de cada electrólisis, en sistema continuo, se centrifugaron las muestras, tal como se describe en el procedimiento general, y posteriormente se filtraron con filtros de 0,45 μm . Del filtrado se tomaron alícuotas de 1 mL que se diluyeron

a 10 mL con 4 mL de NaSCN y 5 ml de H₂SO₄. De estas soluciones se tomaron volúmenes suficientes para llenar cubetas de vidrio de 1 cm de paso óptico, y se leyeron, en un espectrofotómetro, las respectivas absorbancias a una longitud de onda de 450 nm.

5.6 Proyección industrial del proceso de electrocoagulación

Para realizar la proyección del proceso de electrocoagulación a escala industrial, se utilizaron los resultados obtenidos y las ecuaciones de diseño de reactores de flujo en pistón.

6.1 PARÁMETROS ANALÍTICOS

En los estudios de las diferentes variables involucradas en el proceso de electrocoagulación, tanto en batch como en continuo, fue necesario determinar los contenidos de iones metálicos con el objeto de evaluar la eficiencia de la remoción. Posteriormente, los correspondientes porcentajes de remoción fueron correlacionados con las variables estudiadas. En este contexto, en primer término fue necesario optimizar la determinación de cobre, plomo y cadmio por voltametría de redisolución anódica.

Los parámetros analíticos determinados para estos metales utilizando la técnica analítica señalada, tales como límite de detección (L.D.), límite de cuantificación (L.C.), desviación estándar del blanco (D.E.), sensibilidad de calibración (S), rango de trabajo y coeficiente de correlación de pearson (r), se esquematizan en la Tabla 6.1, utilizando 3 minutos de electrólisis y 20 segundos de reposo. En la Tabla 6.2, se muestran los mismos parámetros analíticos, pero cuando la electrólisis se realizó en 12 minutos y el tiempo de reposo en 30 segundos. En este último caso, el plomo fue determinado por el método de adición estándar, debido a que el electrolito soporte utilizado presentaba impurezas de plomo.

Tabla 6.1. Parámetros analíticos para plomo, cobre, cadmio utilizando la técnica de voltametría de redisolución anódica, a 3 minutos de electrólisis.

Analito	L.D. (mg/L)	L.C. (mg/L)	Rango de trabajo (mg/L)	D.E. blanco	S (mg/L) ⁻¹	r
Cobre	0,0129	0,0431	0,0431 – 0,675	6,759*10 ⁻⁸	1,5666*10 ⁻⁵	0,997
Plomo	0,0136	0,0452	0,0452 – 0,175	5,564*10 ⁻⁸	1,2301*10 ⁻⁵	0,999
cadmio	0,0144	0,0381	0,0381 – 0,150	5,745*10 ⁻⁸	1,5094*10 ⁻⁵	0,997

L.D.= criterio 3 σ

L.C. = criterio 10 σ

Tabla 6.2. Parámetros analíticos para plomo, cobre, cadmio utilizando la técnica de voltametría de redisolución anódica, a 12 minutos de electrólisis.

Analito	L.D. (mg/L)	L.C. (mg/L)	Rango de trabajo (mg/L)	D.E blanco	S (mg/L) ⁻¹	r
Cobre	0,00605	0,0202	0,0202 – 0,0318	2,862*10 ⁻⁷	1,4188*10 ⁻⁴	0,998
cadmio	0,00551	0,0184	0,0184 – 0,0291	7,265*10 ⁻⁸	3,9552*10 ⁻⁵	0,994

L.D.= criterio 3 σ

L.C. = criterio 10 σ

La determinación de hierro se realizó utilizando el método de tiocianato, basado en la formación de formación del complejo FeSCN²⁺ en medio ácido y evaluando las señales analíticas por espectrofotometría. Los parámetros analíticos determinados para este analito se muestran en Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Parámetros analíticos para hierro utilizando la técnica de espectrofotometría.

Analito	L.D. (mg/L)	L.C. (mg/L)	Rango de trabajo (mg/L)	D.E. blanco	S (mg/L) ⁻¹	r
hierro	0,0086	0,029	0,029 – 0,821	5,18*10 ⁻⁴	0,18002	0,9999

L.D.= criterio 3 σ

L.C. = criterio 10 σ

6.2 RESULTADOS DE ELECTROCOAGULACIÓN EN SISTEMA BATCH

Tal como se mencionó en la introducción, la gran mayoría de las investigaciones realizadas sobre electrocoagulación, se centran primordialmente en las eficiencias obtenidas frente a alguna condición aplicada. Por lo que para tener un conocimiento más profundo de las vías y variables que influyen en el proceso de electrocoagulación, y para poder proyectar hacia su aplicación en la purificación de agua y RILes, los primeros estudios de este proceso se llevaron a cabo utilizando un modelo simplificado tipo batch. En este contexto, la primera serie de experimentos se llevaron a cabo en la modalidad antes señalada, en la que se realizaron estudios de cada una de las variables que afectan el proceso de electrocoagulación.

Se utilizó el método univariable, para lo cual se varió una variable y se mantuvieron las demás constantes. Todos estos estudios se realizaron a 2 V, ya que a voltajes superiores se esperan altas remociones, lo que impediría observar los efectos de las variables en estudio. Se utilizó además una solución simulada, que contiene un valor medio de concentraciones de los macroconstituyentes de un agua natural (solución línea base), y según el estudio se trabajó con diferentes concentraciones de cobre, cadmio y plomo, pero siempre con concentraciones que superaron ampliamente la normativa ambiental ^(2,3), para así tener también una aproximación a un RIL. Se empleó esta solución simulada para mantener constantes las condiciones de trabajo. Los estudios del sistema batch se llevaron a cabo a temperatura ambiente, aproximadamente 20 ° C.

6.2.3 ENSAYOS PRELIMINARES DE ELECTROCOAGULACIÓN

Los ensayos preliminares se realizaron sólo con cobre, ya que éstos son de carácter exploratorio. En el primer ensayo preliminar, se estudió el efecto de la concentración de cobre en la celda de electrocoagulación a pH = 7,4, sobre el correspondiente porcentaje de remoción. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.1.

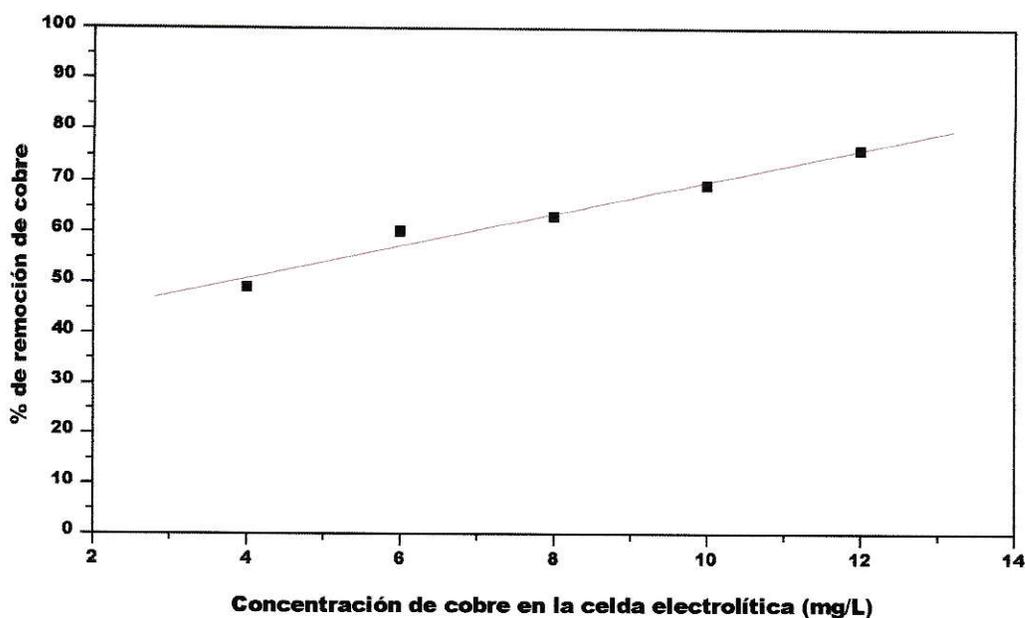


Figura 6.1. Efecto de la concentración de cobre en la celda electrolítica sobre el porcentaje de remoción de cobre. pH = 7,4; voltaje = 2V; tiempo de electrólisis = 10 minutos; distancia interelectródica = 1 cm; superficie efectiva de electrodos = 54 cm²; conductividad = 900 μS/cm.

Al observar la Figura 6.1, queda de manifiesto que hay una significativa relación lineal ($r = 0,9849$; $F = 96,8$; $p = 0,00223$) entre la concentración de cobre de la celda electrolítica y el porcentaje de remoción. Tomando en consideración que en todos los experimentos se mantuvo constante la intensidad de corriente, las dimensiones de los electrodos y las características físico-químicas de las soluciones, se puede suponer que la cantidad de coagulante electrogenerada (sustrato) se mantiene constante. En este contexto, la linealidad encontrada puede ser atribuida a la interacción analito – sustrato. Cuando hay menor cantidad de cobre (analito) la probabilidad de interacción con el sustrato es menor, ya que hay menor número de analito por sección transversal de paso, en tanto que al aumentar la concentración se incrementa la probabilidad de contacto, favoreciéndose la remoción.

6.2.4 ESTUDIO DE LA DIMENSIÓN DE LOS ELECTRODOS

La geometría de los electrodos juega un rol importante en electroquímica, por lo que es necesario conocer el efecto de esta variable sobre el proceso electroquímico en estudio, para lo cual se varió la superficie efectiva de los electrodos.

Los resultados del efecto de la superficie efectiva de los electrodos sobre el porcentaje de remoción de cobre se muestran en la Figura 6.2.

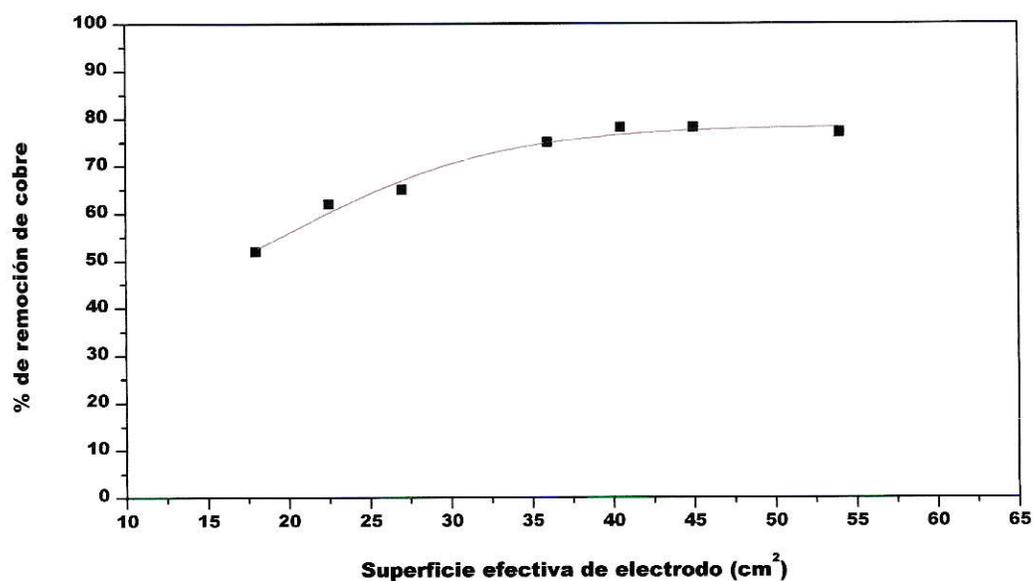


Figura 6.2. Efecto de la superficie efectiva de electrodo sobre el porcentaje de remoción de cobre. Cobre, 12 mg/L. pH = 7,4; voltaje = 2V; tiempo de electrólisis = 10 minutos; distancia interelectródica = 1 cm; conductividad = 900 μ S/cm.

En la Figura 6.2, se puede observar que la superficie efectiva y el porcentaje de remoción están significativamente relacionados con una función logística ($r = 0,9909$; $\chi^2 = 3,71$), es decir hay un aumento en la remoción al aumentar la superficie específica hasta

alcanzar una remoción constante sobre los 35 cm² de superficie, con una asíntota cercana al 80% de remoción, es decir con un porcentaje de remoción máxima y constante de 80 %.

A medida que se aumenta la superficie, aumenta también la cantidad de hierro obtenido, ya que hay una mayor cantidad de sitios de electrogeneración, por lo tanto se espera una mayor remoción de cobre. Sin embargo, se llega a un punto en que la cantidad de hierro coagulada es lo suficientemente significativa como para romper el equilibrio de transporte migracional, trayendo como consecuencia el decaimiento de la corriente y con ello la productividad del proceso. En este contexto, el sistema electroquímico en estudio se comporta como un capacitor de placas paralelas, en el que se cargan los electrodos. Cuando se llega a este punto, la corriente capacitiva adquiere mayor relevancia que la faradaica, por lo que se llega a un máximo de coagulante generado y por ende a una máxima remoción. Por otra parte, hay que considerar que bajo las condiciones de pH empleadas, el cobre precipita parcialmente, por lo que el aporte como especie hidroxilada no favorece una mayor remoción.

Considerando los resultados obtenidos, se estableció para el resto de los experimentos realizados en la modalidad batch, una superficie efectiva de 54 cm², para así asegurar una remoción óptima.

6.2.5 ESTUDIO DE LA DISTANCIA INTERELECTRÓDICA

La distancia interelectródica es una variable importante, ya que influye sobre el campo eléctrico y determina criterios de diseño de celdas.

Los resultados del efecto de la distancia entre los electrodos sobre la eficiencia de la remoción para plomo, cobre y cadmio se muestran en la Figura 6.3.

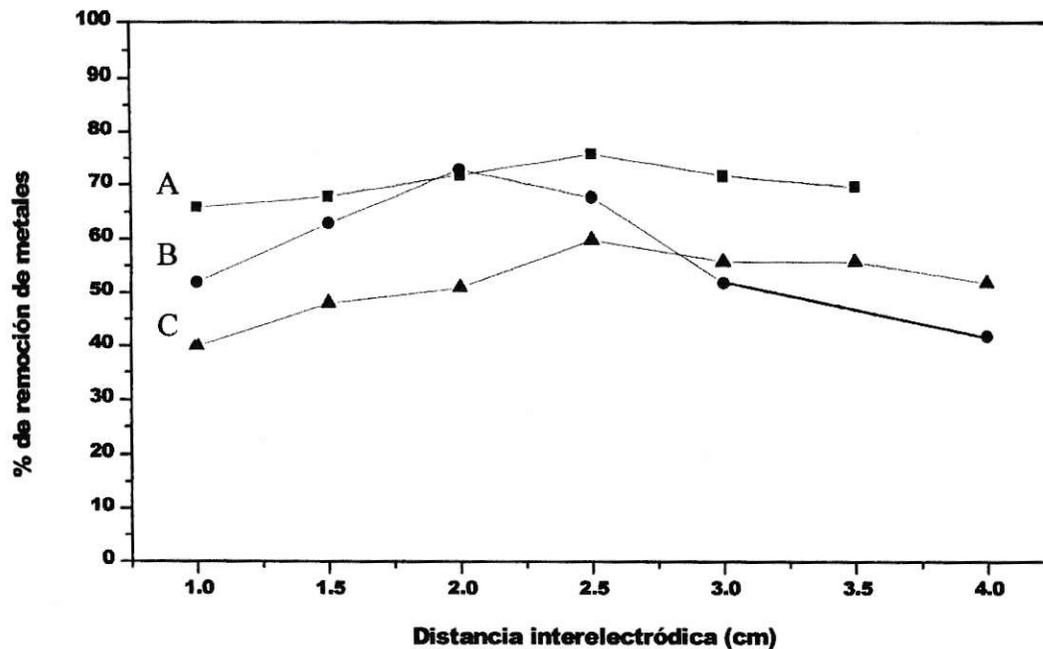


Figura 6.3. Efecto de la distancia interelectrónica sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio. (A) cobre, 12 mg/L; (B) plomo, 4 mg/L; (C) cadmio, 4 mg/L. Voltaje = 2V, tiempo de electrólisis = 10 minutos, superficie efectiva de electrodos = 54 cm², conductividad = 900 μ S/cm.

Los resultados obtenidos (Figura 6.3), muestran que al aumentar la distancia interelectrónica, hay un aumento gradual de la remoción de plomo y cadmio hasta alcanzar un máximo, para luego decaer. Esta misma tendencia, pero menos notoria, se observa para el cobre.

Como el voltaje permanece constante, la intensidad del campo eléctrico disminuye al aumentar la distancia, por lo tanto es posible constatar un aumento de la remoción al disminuir el campo eléctrico hasta un máximo para luego decaer a intensidades aún más bajas de campo eléctrico. Cuando la celda electrolítica es sometida a intensidades de campo cada vez más

intensas se produce una mayor velocidad de migración para los cationes inmersos en la solución, tal como se aprecia en la Figura 6.4. Tomando en consideración sólo esta variable, es esperable que a distancias menores la velocidad de migración sea muy significativa y por lo tanto la remoción, vía electrodepósito, de los metales mejoraría sustancialmente. Sin embargo cuando se aplica una diferencia de potencial, se genera un movimiento neto de electrones, que conduce a generar cargas parciales en los electrodos, lo cual podría generar un efecto contrapuesto.

El surgimiento de cargas parciales en los electrodos, trae consigo que haya una atracción electrostática entre los cationes a remover y la superficie del electrodo cargado negativamente (cátodo). En este contexto, se produce una competencia por atrapar el catión metálico que se requiere remover, entre el agente coagulante generado y el cátodo. Mientras más intenso es el campo eléctrico, es decir mientras más cercanos están los electrodos, hay una baja remoción debido a que la atracción electrostática es muy fuerte. Después al disminuir la intensidad del campo eléctrico, decae la atracción ejercida por el cátodo, aumentando con ello la remoción del metal. Finalmente a mayores distancias que el óptimo, la remoción decae debido a que la distancia a recorrer por el agente coagulante es mayor.

Teniendo en cuenta lo anterior, es posible postular que a distancias pequeñas podría haber un aumento de la remoción vía electrodepósito, sin embargo a distancias mayores la remoción podría ser primordialmente por floculación.

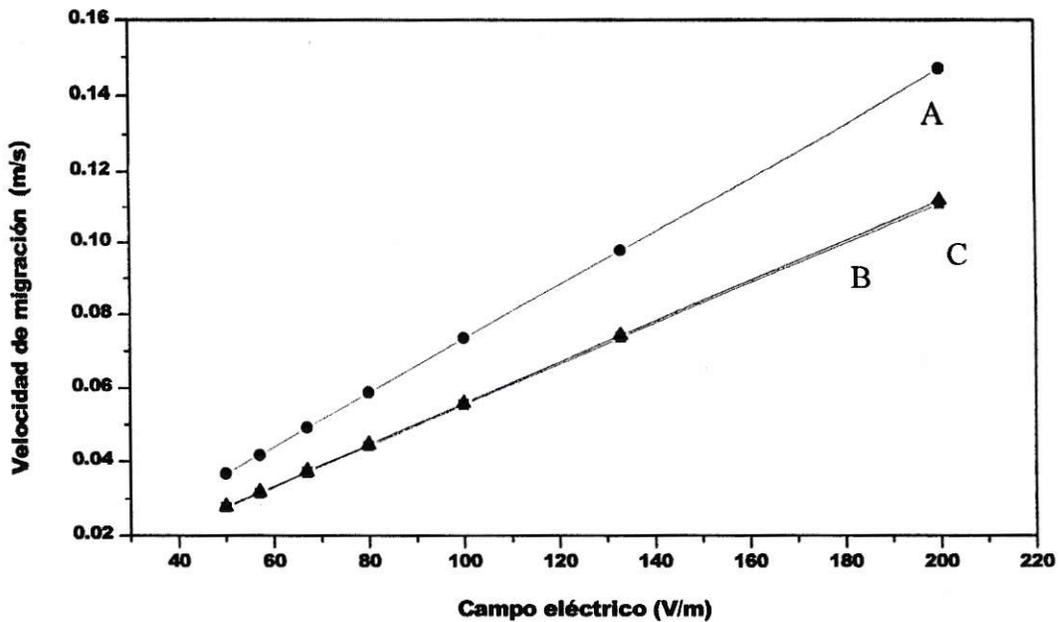


Figura 6.4. Gráfico velocidad de migración versus campo eléctrico. (A) plomo, (B) cobre, (C) cadmio. Gráfico teórico construido a partir de las ecuaciones 2.11 y 2.12, y las respectivas conductividades equivalentes a dilución infinita⁽²²⁾.

Considerando los resultados obtenidos se prosiguió el estudio en sistema batch con una distancia interelectródica de 2,5 cm, ya que representa una distancia óptima para cobre y cadmio. Pese a que esta distancia no es óptima para plomo, representa de todas maneras una distancia en la que se obtienen una buena remoción para este analito, es decir se optó por una distancia que conjugara adecuadamente buenos resultados para los tres analitos estudiados.

6.2.6 ESTUDIO DE LA CONDUCTIVIDAD Y FUERZA IÓNICA

Tanto la conductividad como la fuerza iónica fueron abordadas en un mismo punto ya que la conductividad fue regulada agregando NaCl, por lo que necesariamente varió la fuerza

iónica. Los resultados del efecto de la conductividad y fuerza iónica sobre la eficiencia de la remoción para plomo, cobre y cadmio se muestran en la Figura 6.5.

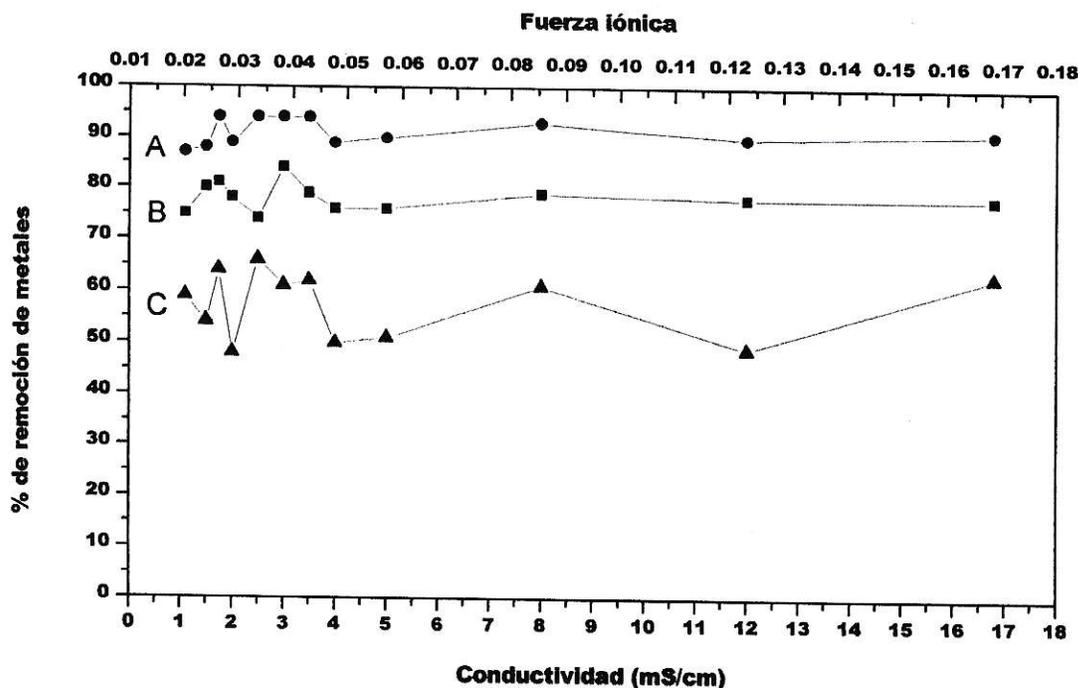


Figura 6.5. Efecto de la conductividad y la fuerza iónica sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio. (A) plomo, 4 mg/L; (B) cobre, 12 mg/L; (C) cadmio, 4 mg/L. Voltaje = 2V; pH = 7,5; tiempo de electrólisis = 10 minutos; distancia interelectródica = 2,5 cm; superficie efectiva de electrodos = 54 cm².

Para los tres metales analizados no se observan cambios significativos al aumentar la fuerza iónica y la conductividad. No existe efecto, ya que la coagulación es llevada a cabo por el Fe (III). La contribución de Na⁺ en la compresión de la doble capa eléctrica es insignificante, ya que la concentración crítica requerida para llevar a cabo la coagulación varía inversamente con la sexta potencia de la carga de los iones en solución⁽¹⁴⁾.

A las concentraciones estudiadas, el comienzo de precipitación de cobre es a pH = 6,5, el de cadmio a pH = 9,0 y el de plomo a pH = 9,2, por lo que cabría esperar una mayor

remoción de cobre. Sin embargo al observar la Figura 6.5, se hace evidente que la más alta remoción corresponde al plomo, seguido de cobre y finalmente de cadmio. Este comportamiento puede ser atribuido a las distintas movilidades iónicas. Estas fueron calculadas según la ecuación 2.11 y las respectivas conductividades equivalentes a dilución infinita ⁽²²⁾, y corresponden a $5,55 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{S C}^{-1}$ para cobre, $5,60 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{S C}^{-1}$ para cadmio y $7,36 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{S C}^{-1}$ para plomo. Tal como se puede apreciar, el plomo tiene la más alta movilidad, por lo que, para campo eléctrico, concentración y conductividad constante, va a tener la mayor velocidad de migración y por lo tanto una mayor remoción. El cobre y el cadmio tienen movilidades semejantes, por lo que, para campo eléctrico, concentración y conductividad constante implicaría remociones similares, sin embargo el cobre está más concentrado por lo que la probabilidad de contacto con el coagulante es mayor y por lo tanto su remoción es mayor.

Pese a no contribuir en un mejoramiento de la remoción, aumentar la conductividad puede provocar una disminución de la resistencia de la solución, y con ello una disminución de la caída óhmica de la solución por lo que para una corriente constante se disminuiría el voltaje consumido, tal como ha sido reportado en otras investigaciones ^(8,23). Esto es importante, ya que con ello se reducirían el consumo de energía y el costo operacional. Sin embargo, en el presente estudio no fue posible constatar este hecho, ya que se trabajó con potencial constante.

La adición de cloruros también pueden impedir la pasivación electroquímica de los electrodos, ya que son agentes de corrosión anódica ⁽²⁰⁾. Es de interés realizar en el futuro un estudio de este efecto en el proceso de electrocoagulación, ya que la pasividad de los electrodos es uno de los factores que más influyen en la disminución de su vida útil.

6.2.7 ESTUDIO DEL TIEMPO DE ELECTRÓLISIS

El tiempo de electrólisis es otra variable que influye directamente en cualquier proceso electroquímico, ya que la velocidad de éste es proporcional al tiempo.

Los resultados del efecto del tiempo de electrólisis sobre la eficiencia de la remoción para cobre se muestran en la Figura 6.6.

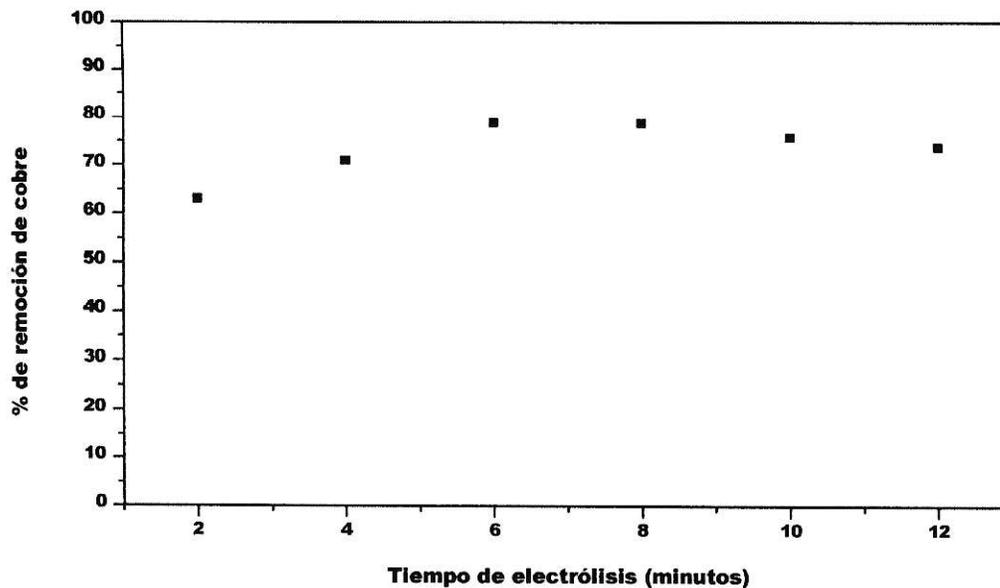


Figura 6.6. Efecto del tiempo de electrólisis sobre el porcentaje de remoción de cobre. Cobre, 12 mg/L; voltaje = 2V; pH = 7,4; distancia interelectródica = 2,5 cm; superficie efectiva de electrodos = 54 cm²; conductividad = 900 μ S/cm.

Los resultados obtenidos en el estudio del tiempo de electrólisis muestran que al aumentar el tiempo se obtuvo un aumento gradual del abatimiento de cobre hasta alcanzar una remoción máxima y constante de 80% a los 6 minutos. Esta tendencia encontrada es semejante a la encontrada en el estudio de la dimensión de los electrodos. Los resultados obtenidos al analizar esta variable son semejantes a lo expuesto en ese punto, ya que mientras dominan los procesos faradaicos se produce más hierro al aumentar el tiempo de electrólisis, sin embargo se llega a un tiempo de electrólisis en que se produce un máximo de hierro y la corriente capacitiva comienza a tener más importancia. Tal como se mencionó en ese punto, hay que

tener en cuenta que al pH trabajado, el aporte como especie hidroxilada no favorece una mayor remoción.

Cabe señalar que tanto en el estudio de la dimensión electródica, como en el estudio del tiempo de electrólisis, se obtiene una remoción máxima y constante de 80 %, revelándose así la existencia de un valor crítico para la remoción de cobre, bajo las condiciones estudiadas. Una consecuencia importante de lo anterior, es el hecho de que los procesos capacitivos adquieren relevancia tanto al aumentar el tiempo de electrólisis, como al aumentar la superficie efectiva de los electrodos.

Considerando los resultados aquí expuestos, se estableció para el resto de los experimentos realizados en la modalidad batch, un tiempo de electrólisis de 10 minutos, para así asegurar una remoción adecuada, y para seguir trabajando con el tiempo de electrólisis definido a priori.

6.2.8 ESTUDIO DEL pH

El pH es una variable fisicoquímica relevante en la coagulación química, por lo que es absolutamente necesario un estudio de su efecto en electrocoagulación.

Los resultados del efecto del pH sobre la eficiencia de la remoción para plomo, cobre y cadmio se muestran en la Figura 6.7.

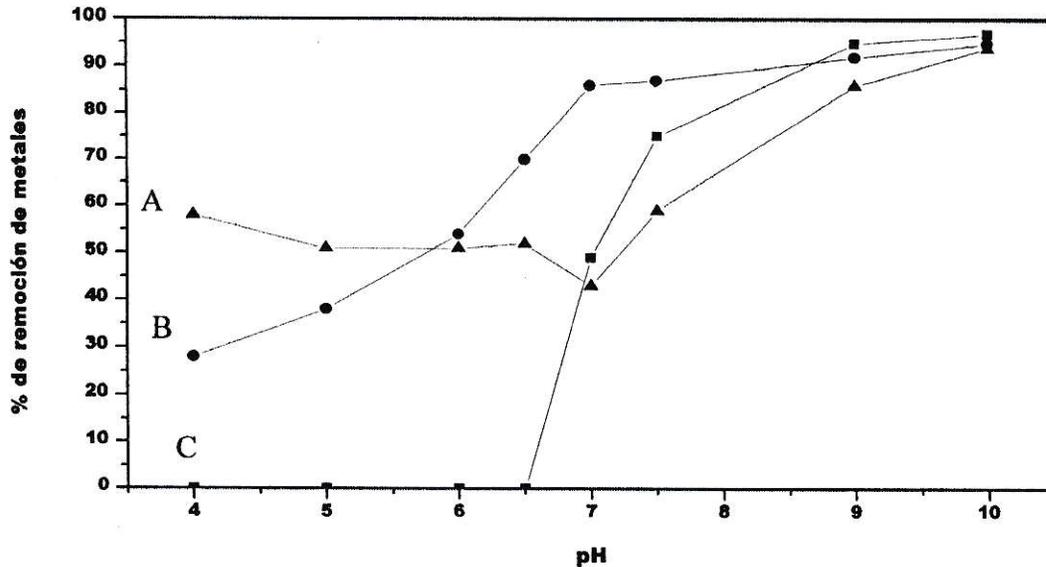


Figura 6.7. Efecto del pH sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio. (A) cadmio, 4 mg/L; (B) plomo, 4 mg/L; (C) cobre, 12 mg/L. Voltaje = 2 V, tiempo de electrólisis = 10 minutos, distancia interelectródica = 2,5 cm, superficie efectiva de electrodos = 54 cm², conductividad = 1100 μ S/cm.

De los resultados de la Figura 6.7, se puede observar que los tres metales presentan un aumento gradual del porcentaje de remoción en función del pH. En el rango ácido la oxidación química de Fe^{+2} a Fe^{+3} está desfavorecida, así como también la formación del hidróxido de hierro y sus especies hidroxiladas causantes de la coagulación, por lo que las remociones son bajas. En tanto que a pH superiores se ve favorecida, por una parte la oxidación química de Fe^{+2} a Fe^{+3} , y la polimerización de los complejos hidróxidos, ya que una secuencia de reacciones hidrolíticas, acompañadas probablemente de reacciones de deshidratación, conduce a una coordinación progresiva del ión férrico con iones hidróxido. Finalmente se forman polímeros coloidales hidroxilados y precipitados insolubles de óxido férrico hidratado ⁽¹⁷⁾. A pH alcalinos la remoción de los metales aumenta considerablemente, llegando prácticamente

al 100 % de remoción, debido a lo explicado anteriormente y al comienzo de precipitación de los propios analitos ⁽²⁴⁾, que en presencia del coagulante se aglomeran fácilmente.

A partir de pH = 7, se observa que la más alta remoción corresponde al plomo, seguido de cobre y finalmente de cadmio, debido a lo ya expuesto en el punto 6.2.6.

Para valores de pH cercanos a la neutralidad la eficiencia del proceso mejora sustancialmente por lo que se seleccionó un pH de trabajo 7,5 para los estudios posteriores. No se seleccionó un pH superior, porque en zonas más alcalinas la remoción es casi total y no se podrían estudiar bien el resto de las variables en estudio.

6.2.9 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA MATERIA ORGÁNICA

Si bien es cierto que la materia orgánica no es una variable considerada en los estudios electroquímicos, se quiso incluir en este estudio para tener una primera aproximación de lo que sucedería si algún efluente a tratar tuviera entre sus componentes una cantidad apreciable de materia orgánica. En este contexto, se realizó este estudio mezclando ácido húmico con la solución línea base y los metales, por tiempos determinados. Antes de electrolizar se filtró la mezcla con filtro de 0,45 μm , para así obtener la fracción disuelta. Siempre se mezcló la misma cantidad de ácido húmico, pero se varió el tiempo de mezcla para asegurar distintos tiempos de contacto con los analitos. El tiempo de contacto cero se tomó como aquel en que se llevó a cabo una electrólisis bajo las mismas condiciones, pero en ausencia de materia orgánica. En este estudio se pretendió hacer sólo una aproximación, ya que la materia orgánica es una matriz mucho más compleja que el ácido húmico.

Los resultados del efecto de la materia orgánica sobre la eficiencia de la remoción para plomo, cobre y cadmio se muestran en la Figura 6.8.

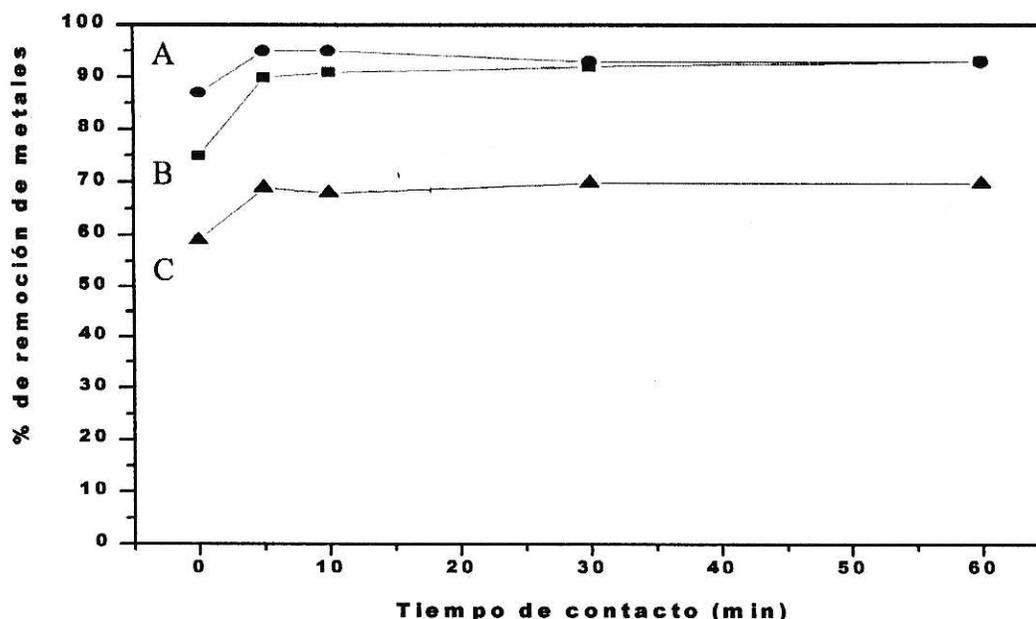


Figura 6.8. Efecto de la materia orgánica sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio. (a) plomo, 4 mg/L; (b) cobre, 4 mg/L; (c) cadmio, 4 mg/L. Voltaje = 2V; pH = 7,5; tiempo de electrólisis = 10 minutos; distancia interelectródica = 2,5 cm; superficie efectiva de electrodos = 54 cm²; conductividad = 1100 μ s/cm.

En la Figura 6.8 se observa que para los tres analitos hay un aumento del porcentaje de remoción entre un tiempo cero y los 5 minutos. Esto se debe a que estos cationes son atrapados por el ácido húmico, formando compuestos pocos solubles ^(25,26). A tiempos superiores a los 5 minutos, se mantuvo constante la remoción para los tres cationes estudiados, debido fundamentalmente a que la concentración de los analitos y la cantidad de ácido húmico no varió, y el proceso de formación de compuestos poco solubles entre los metales y el ácido húmico es rápido.

Nuevamente se observa que el plomo es el que tiene la más alta remoción, seguida del cobre y del cadmio, debido a lo explicado en el punto 6.2.6.

6.2.10 ESTUDIO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS FLÓCULOS FORMADOS

Otro aspecto de interés, es dilucidar el mecanismo de remoción por el que se lleva a cabo el proceso de electrocoagulación, esto es discriminar si la remoción de los metales estudiados es por vía electrodepósito o por aglomeración en los flóculos. Para realizar este estudio se trabajó sólo con cobre, ya que presenta la primera opción de depositarse en el cátodo, al ser el oxidante más fuerte de los cationes estudiados.

Los resultados del estudio de la electrodeposición y caracterización de los flóculos, para cobre a distintas distancias interelectródicas, se muestran en las Figuras 6.9 y 6.10, respectivamente.

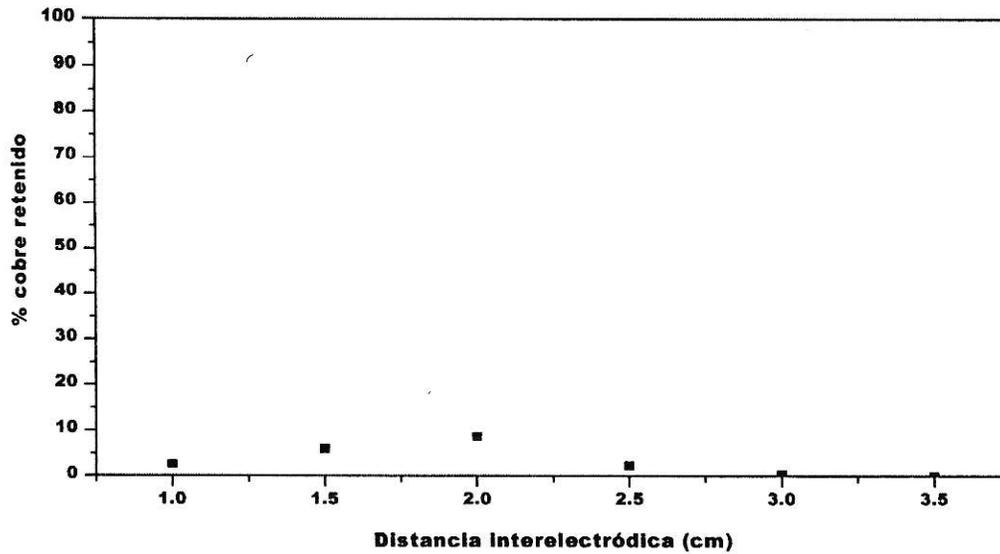


Figura 6.9. Efecto de la distancia interelectródica en la electrodeposición de cobre. Cobre, 12 mg/L; voltaje = 2 V; pH = 7,5; tiempo de electrólisis = 10 minutos; superficie efectiva de electrodos = 54 cm²; conductividad = 900 μS/cm.

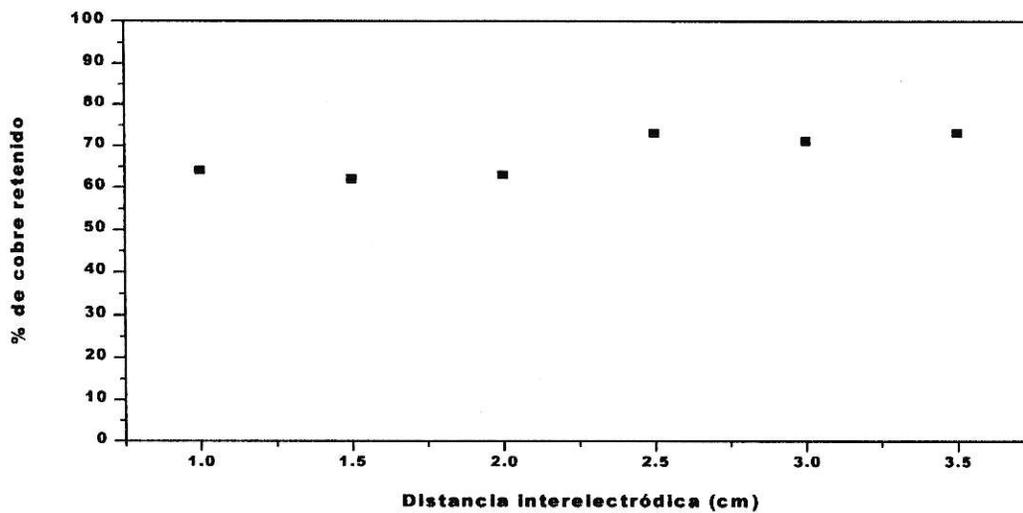


Figura 6.10. Efecto de la distancia interelectródica en el porcentaje de retención de cobre en los flocúlos. Cobre, 12 mg/L; voltaje = 2 V; pH = 7,5; tiempo de electrólisis = 10 minutos; superficie efectiva de electrodos = 54 cm²; conductividad = 900 μS/cm.

De las Figuras 6.9 y 6.10, se puede observar que el receptor más importante de cobre son los flóculos, ya que las reacciones electroquímicas más importantes son la oxidación del hierro y la reducción del agua. Sin embargo, a distancias menores que el óptimo de remoción (2,5 cm) se observa que el porcentaje de cobre en flóculos es menor que a distancias superiores y a su vez el porcentaje de cobre electrodepositado es más significativo a distancias menores. A distancias pequeñas el campo eléctrico es más intenso y por ende los electrodos estarán más polarizados y la atracción electrostática del cátodo hacia los analitos será mayor, por lo que el cobre electrodepositado es mayor.

Los resultados obtenidos son plenamente concordantes con el postulado mencionado en el punto 6.2.5, en el que se señaló que a distancias menores podría haber un aumento del cobre electrodepositado. Sin embargo la cantidad de cobre electrodepositado es poco significativa. Sobre la base de estos resultados, es esperable una conducta similar para cadmio y plomo, considerando que son menos oxidantes que el Cu (II).

Los resultados del estudio de la electrodeposición y caracterización de los flóculos, para cobre a distintas dimensiones de electrodos, se muestran en las Figuras 6.11 y 6.12, respectivamente.

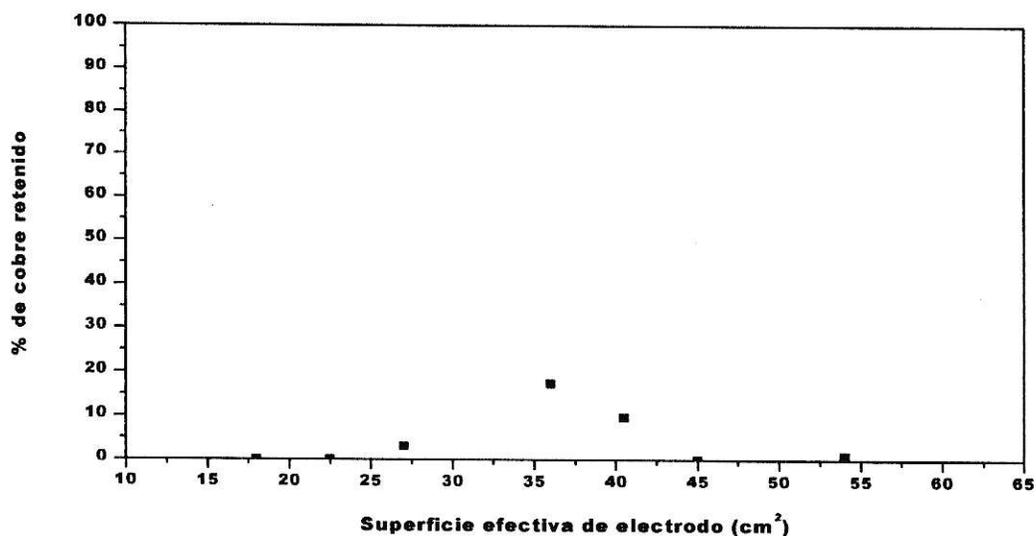


Figura 6.11. Efecto de la superficie efectiva de electrodo en la electrodeposición de cobre. Cobre, 12 mg/L; voltaje = 2 V; pH = 7,5; tiempo de electrólisis = 10 minutos; distancia interelectródica = 2,5 cm; conductividad = 900 μ S/cm.

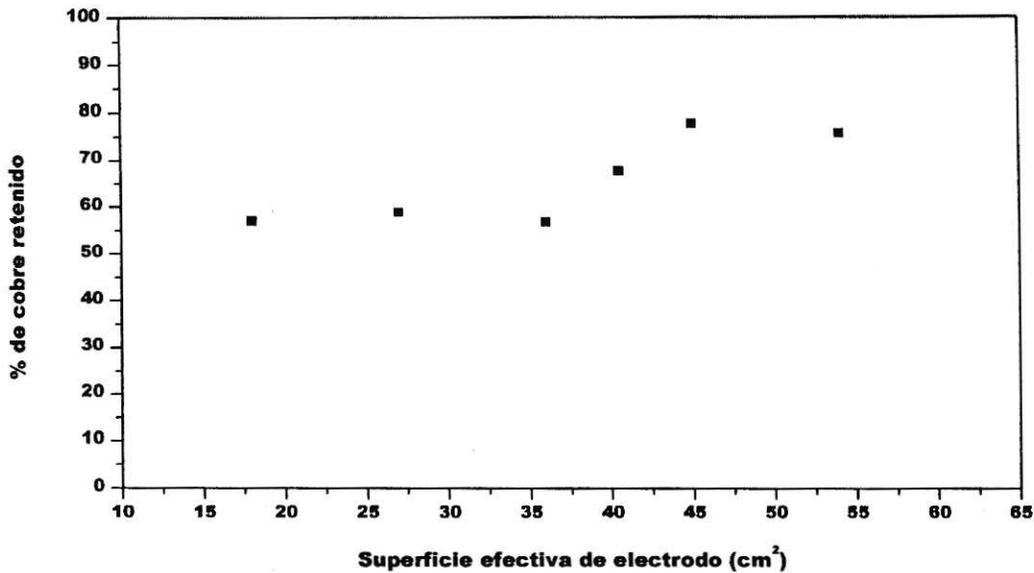


Figura 6.12. Efecto de la superficie efectiva de electrodo en el porcentaje de cobre retenido en los flocúlos. Cobre, 12 mg/L; voltaje = 2 V; pH = 7,5; tiempo de electrólisis = 10 minutos; distancia interelectródica = 2,5 cm; conductividad = 900 μ S/cm.

Nuevamente se encontró que la mayor cantidad de cobre removido de la solución queda en los flocúlos y no depositado electroquímicamente. Sin embargo es posible observar en la Figura 6.11 que el cobre electrodepositado aumenta con la superficie efectiva hasta alcanzar un máximo a los 35 cm² para luego decaer a superficies mayores. Esto puede explicarse basándose en la discusión del punto 6.2.4, ya que en el rango de superficies pequeñas hay una velocidad migracional significativa que permite al cobre alcanzar el cátodo y reducirse, mientras que a superficies mayores la migración se hace menos significativa lo que implica que el cobre no pueda alcanzar el cátodo. Por esta misma razón el porcentaje de cobre retenido en los flocúlos aumenta a partir de los 35cm², tal como puede apreciarse en la Figura 6.12.

6.3 RESULTADOS DE ELECTROCOAGULACIÓN EN SISTEMA CONTINUO

El estudio de electrocoagulación en sistema batch, si bien es un modelo simplificado, permitió obtener valiosa información a objeto de adquirir mayor conocimiento del proceso. Una vez analizados los fenómenos químicos y electroquímicos más relevantes involucrados en el proceso, es necesario conocer su comportamiento en un sistema continuo, ya que se asemeja más a un comportamiento a escala industrial. En este contexto, se plantean como objetivos, una comprensión más exhaustiva del proceso de electrocoagulación y una optimización de las variables estudiadas en sistema continuo, para su proyección en sistemas de tratamiento de agua naturales y RILes.

Para llevar a cabo los objetivos recién planteados, se trabajó variando el voltaje y la velocidad volumétrica o caudal, para distintos pH, por lo que se estudiarán sus efectos sobre las otras variables consideradas. Se utilizará el método univariable, donde sólo una de ellas se varía y las otras se mantienen constantes. Todos los estudios del sistema continuo se llevaron a cabo a temperatura ambiente, aproximadamente 20 ° C.

6.3.1 ESTUDIO DEL EFECTO DEL pH SOBRE EL PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE COBRE, PLOMO Y CADMIO

De acuerdo a ensayos preliminares realizados, en los que fue posible observar los efectos de diferentes variables, se encontró que a voltajes mayores a 6 volt hay una remoción cercana al 100 %, por lo que se utilizaron voltajes de 4 y 6 volt para realizar el presente estudio. Se utilizó la menor velocidad volumétrica estudiada (6,3 mL/min), ya que en estas condiciones la solución base que contiene los analitos tiene un mayor tiempo de residencia en la celda electrolítica. Los resultados del estudio del efecto de pH sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio se muestran en las Figuras 6.13 y 6.14.

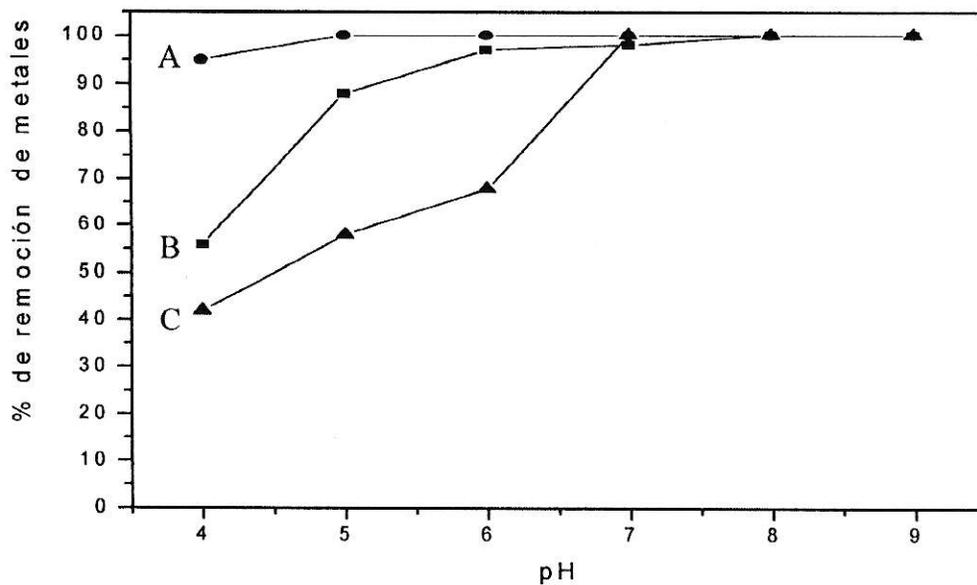


Figura 6.13. Efecto del pH sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio. (A) plomo, 4 mg/L; (B) cobre, 12 mg/L; (C) cadmio, 4 mg/L. Velocidad volumétrica = 6,3 mL/min, voltaje = 4 V, distancia interelectródica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

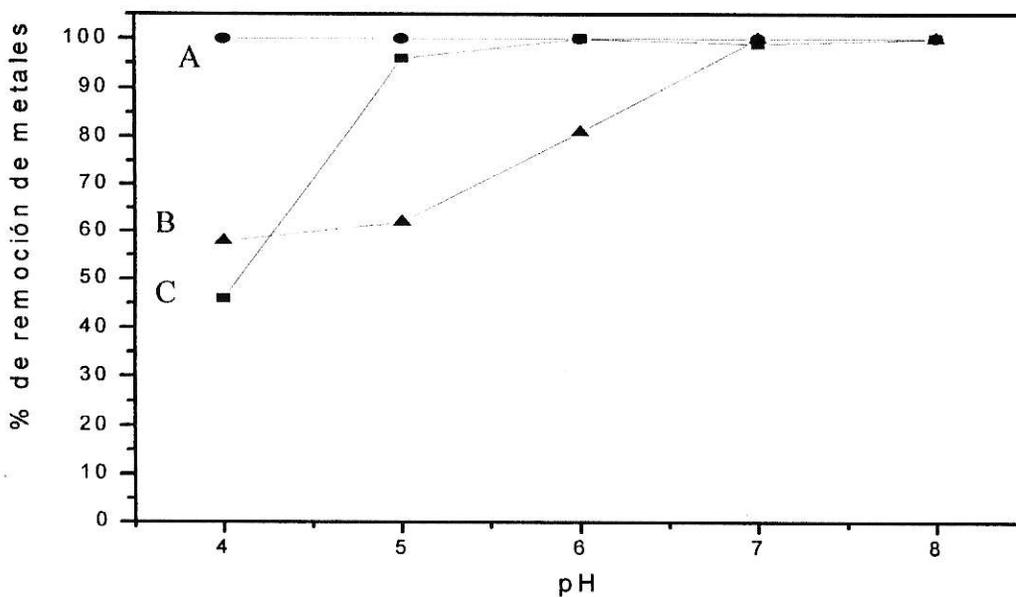


Figura 6.14. Efecto del pH sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio. (A) plomo, 4mg/L; (B) cadmio, 4 mg/L; (C) cobre, 12 mg/L. Velocidad volumétrica = 6,3 mL/min, voltaje = 6 V, distancia interelectródica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

Al observar las Figuras 6.13 y 6.14 es posible constatar un aumento de la remoción de los tres metales al aumentar el pH. Sobre pH 7 se encuentra una remoción máxima y constante del orden de 100 % de remoción. Estos resultados son concordantes con los esperados, ya que a pH ácidos se desfavorece la oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3} , y la formación de especies hidroxiladas de Fe (III) causantes de la coagulación. En tanto que a pH superiores se ve favorecida la polimerización de los complejos hidróxidos, ya que una secuencia de reacciones hidrolíticas, conducen a una coordinación progresiva del ión férrico con iones hidróxido. Finalmente se forman polímeros coloidales hidroxilados y precipitados insolubles de óxido férrico hidratado ⁽¹⁷⁾.

Se encontró que la remoción de plomo fue mayor que la de cobre y esta a su vez que la de cadmio. El comienzo de precipitación de cobre, ocurre primero que el de plomo y cadmio, por lo que cabría esperar una mayor remoción de cobre. Sin embargo, esto no ocurre, debido fundamentalmente a la mayor migración que presenta el plomo, como consecuencia de una mayor movilidad iónica. Tanto cobre como cadmio presentan movilidades parecidas, sin embargo la mayor concentración del cobre le permite una mayor interacción con el coagulante, lo que trae como consecuencia que tenga una mejor remoción que el cadmio.

Los resultados obtenidos son similares a los obtenidos en el sistema batch, lo que demuestra que el efecto de alterar una característica fisicoquímica como el pH, es igualmente significativo en los dos sistemas estudiados. Por lo tanto, se puede concluir que el pH es una variable fundamental en el proceso de electrocoagulación, ya que determinará en gran medida las reacciones de polimerización de ión Fe (III) conducentes a la coagulación.

6.3.2 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA VELOCIDAD VOLUMÉTRICA SOBRE EL PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE COBRE, PLOMO Y CADMIO

De acuerdo a los resultados obtenidos en el punto anterior, el estudio del efecto de la velocidad volumétrica sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio se llevó a cabo a pH = 7. Este mismo estudio se realizó a pH = 6. Los resultados de estos estudios se muestran en las Figuras 6.15 y 6.16.

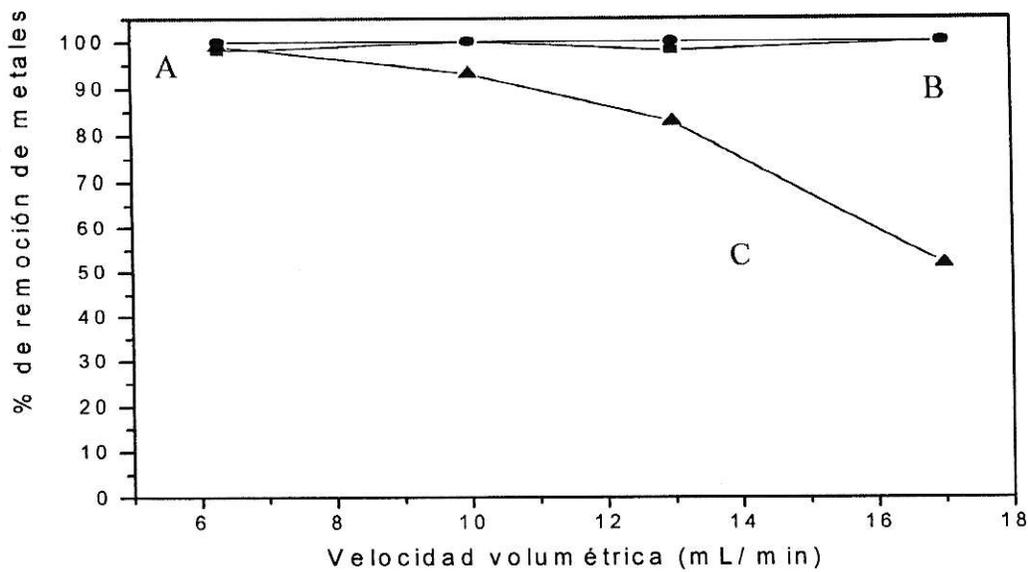


Figura 6.15. Efecto de la velocidad volumétrica sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio. (A) plomo, 4 mg/L; (B) cobre, 12 mg/L; (C) cadmio, 4 mg/L. pH = 7, voltaje = 4 V, distancia interelectródica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

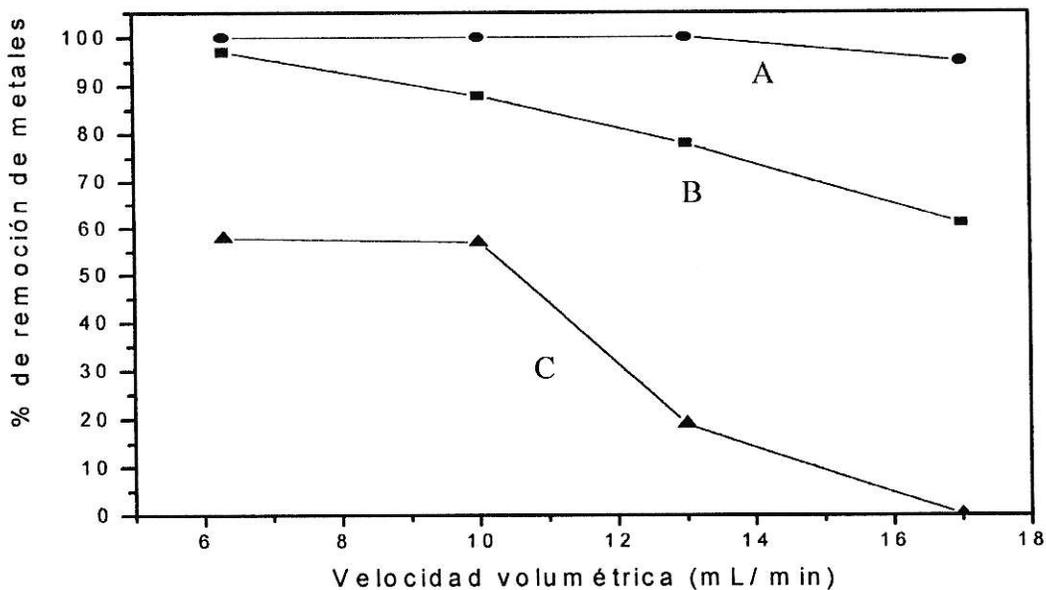


Figura 6.16. Efecto de la velocidad volumétrica sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio. (A) plomo, 4 mg/L; (B) cobre, 4 mg/L; (C) cadmio, 4 mg/L. pH = 6, voltaje = 4 V, distancia interelectródica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

En la Figura 6.15 se observa claramente que la remoción de cadmio decae al aumentar la velocidad volumétrica, sin embargo para plomo y cobre se encuentra que su remoción es independiente de esta variable. Con el fin de verificar el efecto de la velocidad volumétrica sobre el porcentaje de remoción, se realizó este mismo experimento a $\text{pH} = 6$ (Figura 6.16), donde fue posible apreciar que la remoción de plomo y de cobre también disminuye al aumentar la velocidad volumétrica. Este comportamiento se debe a que un aumento de la velocidad volumétrica disminuye el tiempo de residencia del analito en la celda electrolítica, trayendo como consecuencia que se desfavorezca la interacción con el coagulante, disminuyendo así la remoción.

6.3.3 ESTUDIO DEL EFECTO VOLTAJE SOBRE EL PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE COBRE, PLOMO Y CADMIO

Considerando los resultados obtenidos se utilizó una velocidad volumétrica de 6,3 mL/min a $\text{pH} = 7$ para llevar a cabo el estudio del efecto del voltaje sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio. Este mismo estudio se realizó a $\text{pH} = 6$. Los resultados de estos estudios se muestran en las Figuras 6.17 y 6.18.

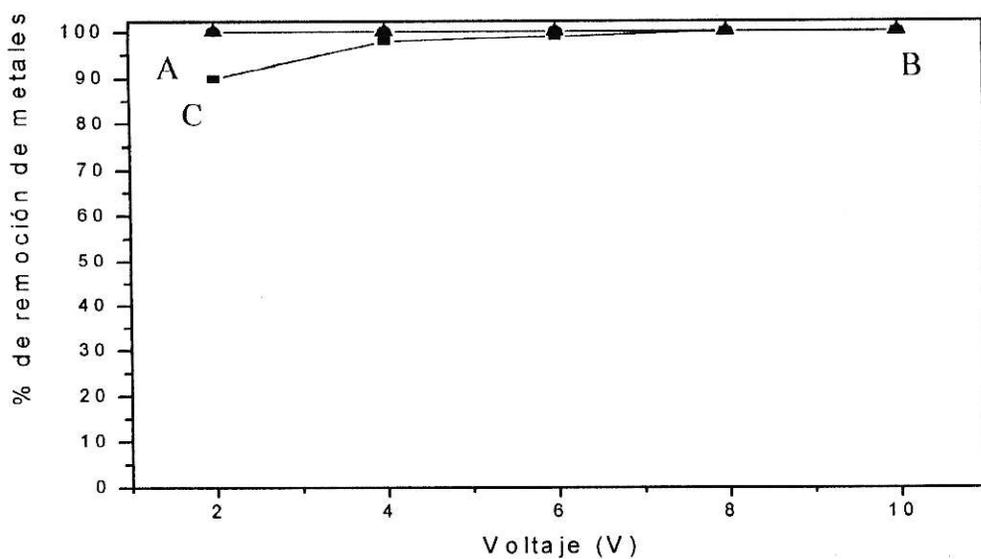


Figura 6.17. Efecto del voltaje sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio. (A) plomo, 4 mg/L; (B) cadmio, 4 mg/L; (C) cobre, 12 mg/L. Velocidad volumétrica = 6,3 mL/min, pH = 7, distancia interelectródica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

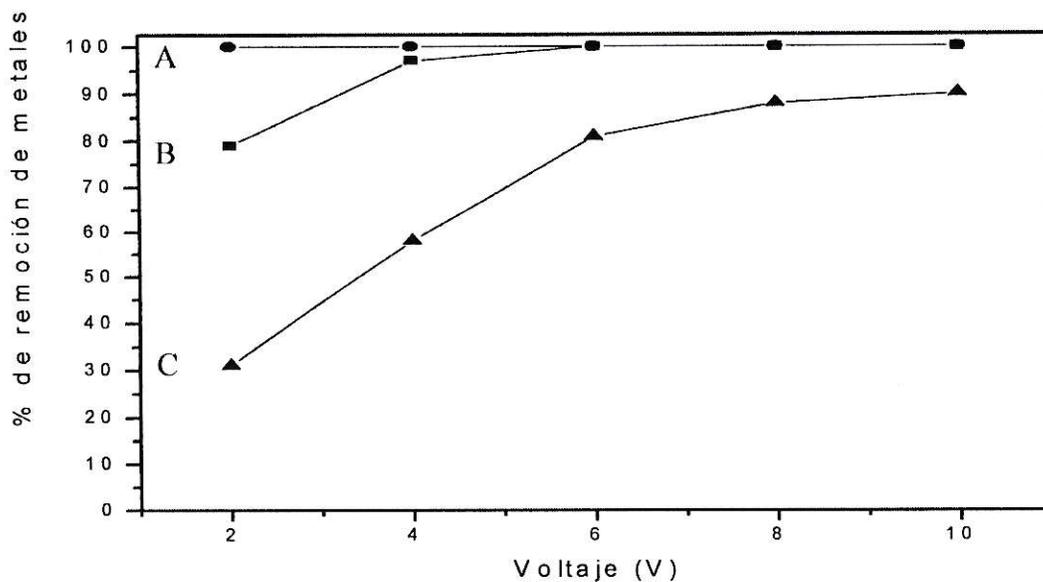


Figura 6.18. Efecto del voltaje sobre el porcentaje de remoción de cobre, plomo y cadmio. (A) plomo, 4 mg/L; (B) cobre, 12 mg/L; (C) cadmio, 4 mg/L. Velocidad volumétrica = 6,3 mL/min, pH = 6, distancia interelectródica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

Los resultados obtenidos a $\text{pH} = 7$ (Figura 6.17) dejan de manifiesto que la remoción de cadmio y plomo, en estas condiciones, es independiente del voltaje, y que la remoción de cobre aumenta cuando el voltaje aumenta de 2 a 4 volt, para luego permanecer constante. Con el fin de verificar el efecto del voltaje sobre el porcentaje de remoción, se realizó este mismo experimento a $\text{pH} 6$ (Figura 6.18), donde fue posible apreciar que la remoción de cadmio y cobre aumenta en función del voltaje. Esto se debe a que el aumento de la diferencia de potencial, genera una mayor intensidad de corriente que pasa por los electrodos, produciéndose de esta manera una mayor cantidad de coagulante y por lo tanto una mejor remoción. En estas condiciones de trabajo el plomo está totalmente removido, no pudiéndose observar la dependencia con el voltaje, sin embargo a pH menores es esperable que aumente su remoción a medida que aumente el voltaje.

Considerando los resultados obtenidos, en primera instancia, se encuentra que: una velocidad volumétrica de 6,3 mL/min, un pH superior a 6 y un voltaje superior a 4 volt sería óptimo para una mayor eficiencia del proceso de electrocoagulación. Sin embargo es necesario optimizar y considerar otras variables.

6.3.4 ESTUDIO DEL EFECTO DEL pH SOBRE LA CONCENTRACIÓN DE HIERRO DISUELTO

Un aspecto importante en el tratamiento de aguas, es cuan limpio sale el efluente después del tratamiento. En la electrocoagulación, junto con la remoción de los contaminantes se genera hierro, como consecuencia de la diferencia de potencial a la que son sometidos los electrodos. En este contexto, se midió la concentración de hierro disuelto que se produjo a la salida de la celda, para distintos pH , velocidad volumétrica y voltajes. En el estudio del efecto de la velocidad volumétrica sobre la concentración de hierro disuelto, se encontraron resultados muy dispersos.

El estudio del efecto del pH sobre la concentración de hierro se llevó a cabo utilizando la velocidad volumétrica previamente seleccionada (6,3 mL/min), y voltajes de 4 y 6 volt. Los resultados obtenidos muestran que las concentraciones más altas se produjeron a $\text{pH} 4$ y 5 , con

valores de $4,5 \pm 1$ mg/L para pH = 4 y $4,0 \pm 0,3$ mg/L para pH = 5. A pH = 6 se obtuvieron concentraciones de $2,2 \pm 0,05$ mg/L, a pH = 7 se obtuvo una concentración de $1,3 \pm 0,2$ y a pH = 8 se obtuvieron concentraciones de $1,7 \pm 0,04$ mg/L. Esta disminución de la concentración de hierro disuelto al aumentar el pH, se debe a que a pH ácido la precipitación del hierro está desfavorecida, quedando disuelto una cantidad apreciable del hierro electro-generado, mientras que a pH alcalinos se favorece su precipitación.

6.3.5 ESTUDIO DEL EFECTO DEL VOLTAJE SOBRE LA CONCENTRACIÓN DE HIERRO DISUELTO

El estudio del efecto del voltaje sobre la concentración de hierro se llevó a cabo utilizando la velocidad volumétrica previamente seleccionada (6,3 mL/min) y a pH 6 y 7. A pesar de la dispersión de los resultados obtenidos, fue posible observar que la concentración de hierro disuelto aumenta ligeramente en función del voltaje. Esto se debe a que un aumento del voltaje favorece la electro-oxidación del electrodo, generándose más coagulante y más hierro disuelto. Las pequeñas concentraciones obtenidas para estas condiciones de pH, indican que gran parte del hierro electro-generado se utiliza eficientemente en la remoción de los metales.

Considerando estos resultados, no resulta conveniente trabajar a pH ácido y moderadamente ácido, ya que la concentración de hierro disuelto, según lo establecido en el Decreto N° 90 ⁽³⁾, no debe ser superior a 2 mg/L en su modalidad más estricto, por lo que es necesario minimizar su concentración, trabajando a pH cercanos a la neutralidad o medianamente alcalinos. Tampoco es conveniente trabajar a grandes diferencias de potencial, ya que se aumenta la concentración de hierro disuelto.

6.3.6 ESTUDIO DEL EFECTO DEL pH DE ENTRADA SOBRE EL pH DE SALIDA

Un aspecto importante de un agua natural y un RIL, son sus características fisicoquímicas que determinarán en gran medida su posterior relación con el ambiente una vez que sea vertido a algún cauce natural o simplemente a la red de alcantarillado. Una de las

variables fisicoquímicas que tiene mayor relevancia, es sin duda alguna el pH, ya que influye notablemente en la precipitación química de especies que se encuentren tanto en el RIL como en los cauces en que se vierta, en la sorción y desorción de metales en los sedimentos, en la solubilidad de especies tóxicas, entre muchas otras. En suma es una variable que requiere un control y cuidado especial, por lo que es de sumo interés conocer el efecto de las distintas variables en estudio sobre el pH de salida del RIL tratado.

En este contexto se realizó el estudio del efecto del pH de entrada sobre el pH de salida utilizando la velocidad volumétrica previamente seleccionada (6,3 mL/min), y voltajes de 4 y 6 volt. Los resultados de este estudio se muestran en la Figura 6.19.

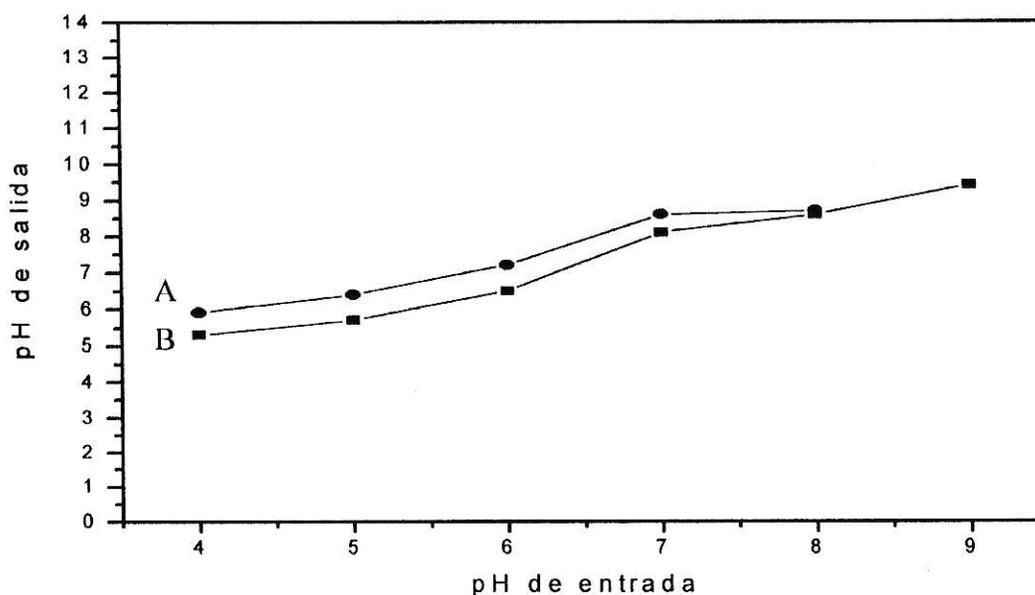


Figura 6.19. Efecto del pH de entrada sobre el pH de salida. (A) 6 V, (B) 4 V. Velocidad volumétrica = 6,3 mL/min, distancia interelectródica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

En la Figura 6.19 se observa claramente que el pH de salida aumenta en función del pH de entrada para los dos voltajes en estudio. Esto se debe a que junto con la electro-oxidación del electrodo se producen reacciones parásitas como la electrólisis del agua. Producto de la

electrólisis, el agua puede experimentar oxidación anódica para formar oxígeno y protones (ecuación 2.11), lo que llevaría a bajar el pH del medio, sin embargo como la reacción anódica más importante es la oxidación de los electrodos, la electrólisis del agua conduce primordialmente a formar hidrógeno gaseoso e iones hidroxilo en el cátodo (ecuación 2.13), los que suben el pH del medio.

6.3.7 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA VELOCIDAD VOLUMÉTRICA SOBRE EL pH DE SALIDA

El estudio del efecto de la velocidad volumétrica sobre el pH de salida se llevó a cabo en las condiciones de pH 6 y 7, y a una diferencia de potencial de 4 volt. Los resultados de este estudio se muestran en la Figura 6.20.

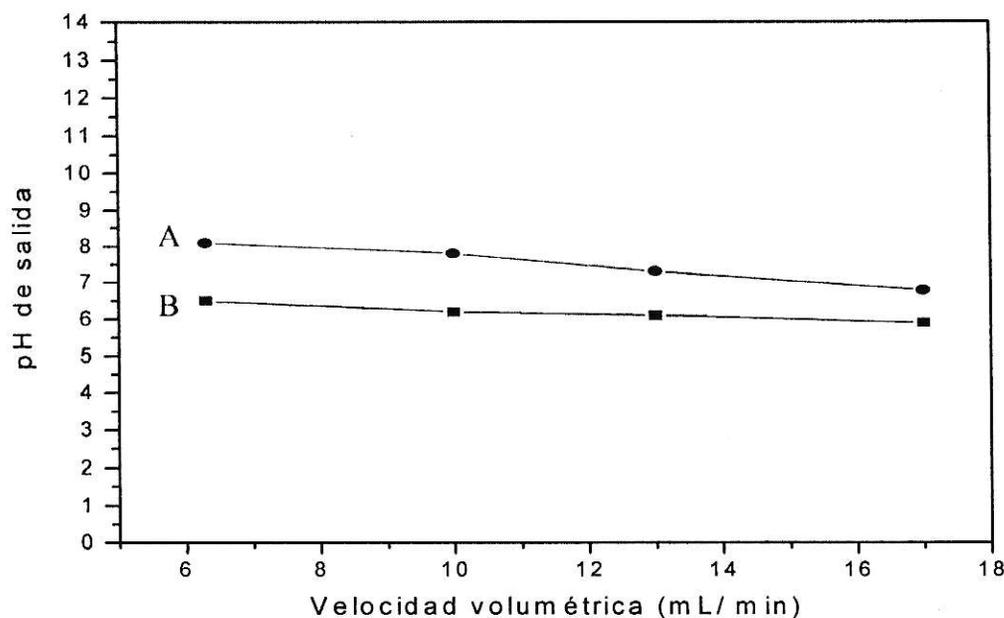


Figura 6.20. Efecto de la velocidad volumétrica sobre el pH de salida. (A) pH = 7, (B) pH = 6. Voltaje = 4 V, distancia interelectródica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

Los resultados obtenidos en el estudio del efecto de la velocidad volumétrica (Figura 6.20), permiten constatar una ligera disminución del pH de salida al aumentar la velocidad volumétrica, para los voltajes estudiados. Este comportamiento se debe a que un aumento de la velocidad volumétrica trae consigo una disminución del tiempo de residencia, y esto a su vez desfavorece las reacciones electroquímicas, entre ellas la reducción del solvente. Como esta última reacción disminuye, se generan menos iones hidroxilo, lo que trae como consecuencia que el pH baje levemente.

6.3.8 ESTUDIO DEL EFECTO DEL VOLTAJE SOBRE EL pH DE SALIDA

El estudio del efecto del voltaje sobre el pH de salida se llevó a cabo utilizando la velocidad volumétrica previamente seleccionada (6,3 mL/min) y condiciones de pH de 6 y 7. Los resultados de este estudio se muestran en la Figura 6.21.

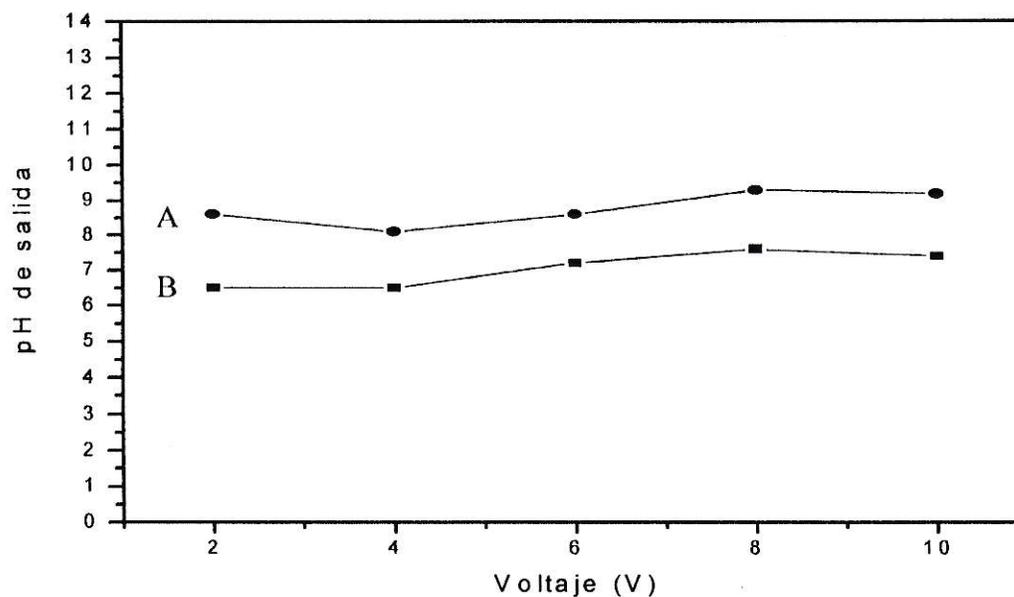


Figura 6.21. Efecto del voltaje sobre el pH de salida. (A) pH = 7, (B) pH = 6. Velocidad volumétrica = 6,3 mL/min, distancia interelectródica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

Los resultados del estudio del efecto del voltaje (Figura 6.21), muestran un ligero aumento del pH de salida en función del voltaje, para los dos pH de entrada estudiados. Esto se debe a que cuando se produce un aumento del voltaje, también se incrementa la corriente que circula por el circuito por lo que se favorecen las reacciones electroquímicas, entre ellas la electrólisis del agua. Como ya se mencionó anteriormente la electrólisis del agua genera iones hidroxilo, causantes del aumento del pH.

En general, se considera a la electrólisis del agua como una reacción secundaria no deseada, por lo que sería conveniente evitarla o al menos minimizarla. Esto último se puede lograr utilizando cátodos con altos sobrepotenciales para el hidrógeno ⁽¹⁹⁾. Sin embargo, se sabe que el hidrógeno gaseoso tiene un efecto directo en la electroflotación de las partículas desestabilizadas y en los flóculos formados ^(9,10), por lo que una eliminación completa de la reducción catódica del agua tampoco es conveniente. En vista de lo anteriormente expuesto, es necesario un estudio que permita encontrar un compromiso entre una adecuada electroflotación y un material catódico con alto sobrepotencial para el hidrógeno.

Considerando los resultados de este punto se puede señalar que no es conveniente trabajar a pH alcalinos, ni a voltajes superiores a 6 volt, ya que en ambos casos aumenta el pH de salida. Esto último no es deseable, ya que la normativa ambiental en materia de RILes establece rangos de pH entre 6 y 8,5 ⁽³⁾, y entre 5,5 y 9 ⁽²⁾, por lo que para valores superiores sería necesario bajar el pH, incurriendo en más insumos para su control. La velocidad volumétrica no tiene un efecto tan significativo, por lo que una velocidad volumétrica de 6,3 mL/min sigue siendo adecuada.

6.3.9 ESTUDIO DEL EFECTO DEL pH SOBRE LA INTENSIDAD Y DENSIDAD DE CORRIENTE

Las variables eléctricas, intensidad y densidad de corriente, son importantes dentro del proceso de electrocoagulación, ya que sustentan las bases para una proyección eficiente. Por lo recién expuesto, es necesario realizar un estudio del efecto de las distintas variables sobre la intensidad y densidad de corriente.

El estudio del efecto del pH sobre la intensidad y la densidad de corriente se llevó a cabo utilizando velocidades volumétricas comprendidas entre 6,3 y 17 mL/min y valores de voltaje de 4 y 6 volt, presentándose los valores promedio de intensidad y densidad de corriente para las distintas velocidades volumétricas. Los resultados de este estudio se muestran en la Figura 6.22.

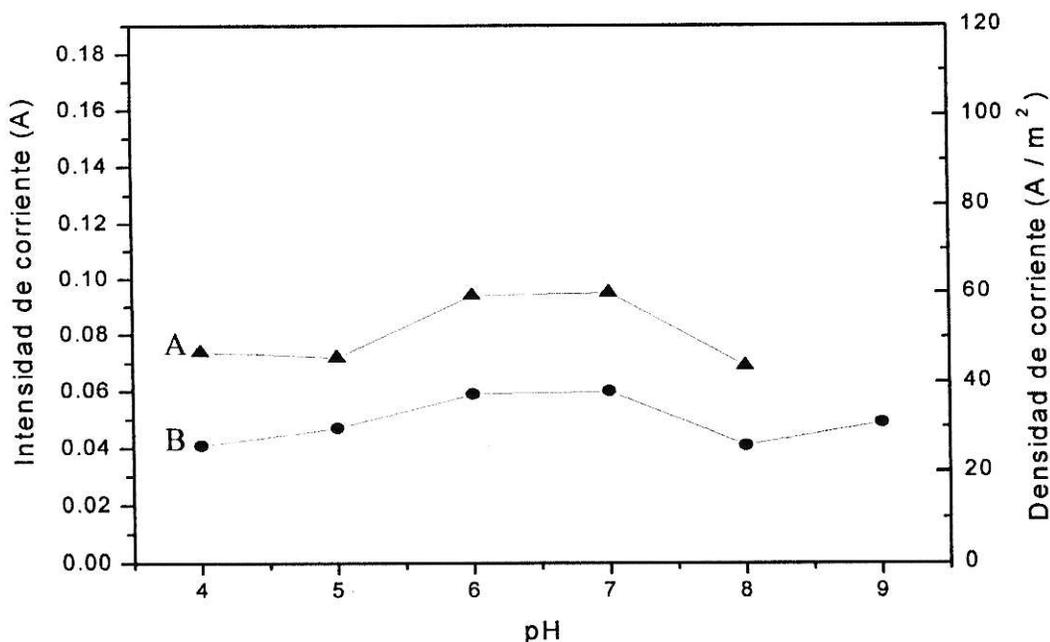


Figura 6.22. Efecto del pH sobre la intensidad y densidad de corriente. (A) 6 V, (B) 4 V. Distancia interelectrónica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

Los resultados del estudio del efecto del pH (Figura 6.22), muestran que esta variable no tiene un efecto significativo sobre la intensidad y densidad de corriente. Podría haberse esperado un aumento de la intensidad de corriente a pH ácido, debido a la mayor movilidad de los protones, sin embargo esto no fue observado.

6.3.10 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA VELOCIDAD VOLUMÉTRICA SOBRE LA INTENSIDAD Y DENSIDAD DE CORRIENTE

El estudio del efecto de la velocidad volumétrica sobre la intensidad y densidad de corriente se llevó a cabo a pH 6 y 7, y voltaje de 4 volt. Los resultados de este estudio se muestran en la Figura 6.23.

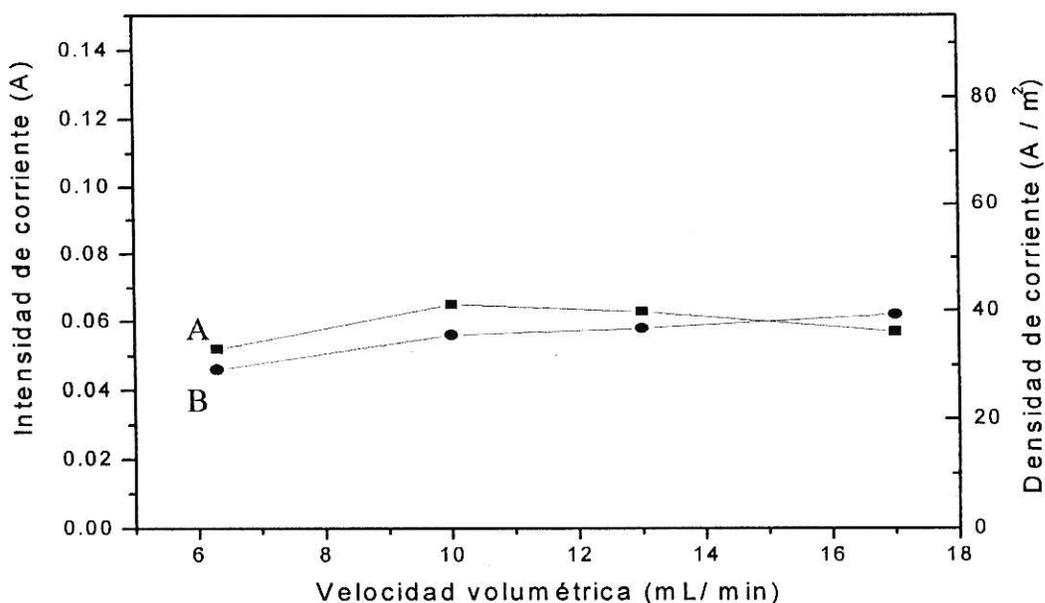


Figura 6.23. Efecto de la velocidad volumétrica sobre la intensidad y densidad de corriente. (A) pH = 6, (B) pH = 7. Voltaje = 4 V, distancia interelectródica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

No se observa un efecto significativo de la velocidad volumétrica sobre la intensidad y densidad de corriente (Figura 6.23). Esto se debe a que un cambio en la corriente es esperable ante una variación fisicoquímica de la solución, como pudiera ser un aumento de la conductividad, o ante una alteración de alguna variable eléctrica del circuito, y en este caso no

ocurrió cambio alguno. No obstante lo anterior, es necesario tener una visión integral del comportamiento de las distintas variables frente a algún cambio realizado.

6.3.11 ESTUDIO DEL EFECTO DEL VOLTAJE SOBRE LA INTENSIDAD Y DENSIDAD DE CORRIENTE

Para llevar a cabo el estudio del efecto del voltaje sobre la intensidad y densidad de corriente se consideraron valores promedio de velocidad volumétrica, ya que según lo encontrado no hay un efecto significativo de la velocidad volumétrica. Se consideró además un rango de pH comprendido entre 4 y 8. Los resultados de este estudio se muestran en la Figura 6.24.

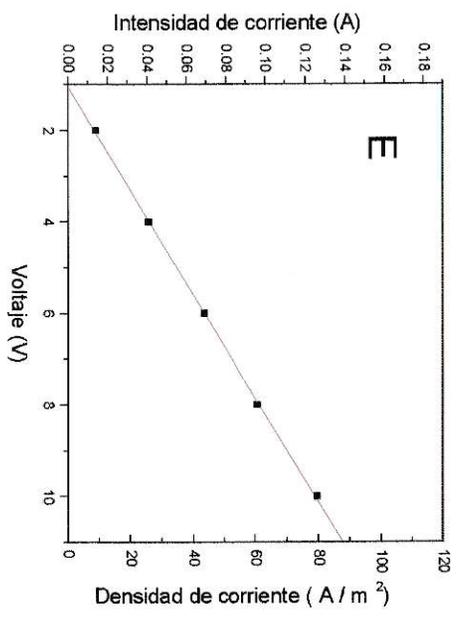
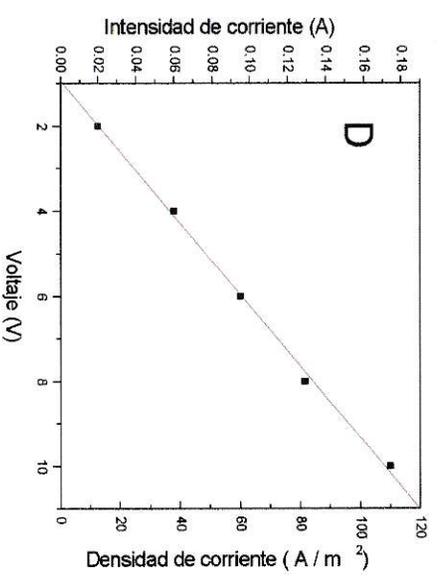
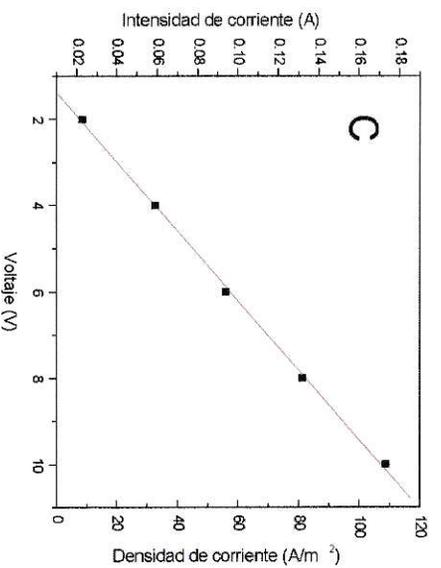
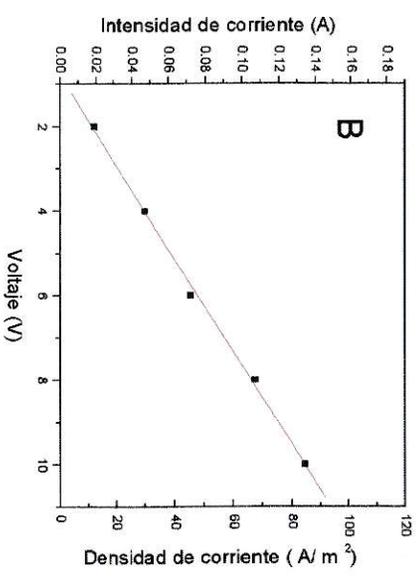
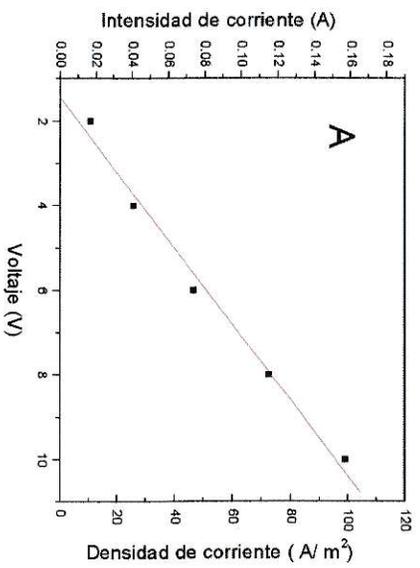


Figura 6.24. Efecto del voltaje sobre la intensidad y densidad de corriente. (A) pH = 4, (B) pH = 5, (C) pH = 6, (D) pH = 7, (E) pH = 8. Distancia interelectródica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

Para confirmar la existencia de alguna relación significativa entre las variables estudiadas, se siguieron tres criterios estadísticos: cálculo de coeficiente de correlación de Pearson, cálculo del estadístico F y determinación de su respectiva significancia, p⁽²⁷⁾. En la Tabla 6.4 se muestran los resultados de los tres criterios estadísticos obtenidos al realizar un ajuste de mínimos cuadrados con los resultados de la Figura 6.24.

Tabla 6.4. Resultados de criterios estadísticos de la Figura 6.24.

Criterio estadístico	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
r	0,9943	0,9988	0,9995	0,9989	0,9998
F	258,9	1212,9	3002,8	1320,1	8649,0
P	5,22*10 ⁻⁴	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001

Al observar la Figura 6.24 y la Tabla 6.4, queda de manifiesto que hay una significativa relación lineal entre el voltaje aplicado y la intensidad de corriente registrada. Esto es plenamente concordante con el hecho de que el hierro es un muy buen conductor eléctrico y como tal es un material óhmico, es decir tiene una relación lineal entre el voltaje y la corriente. Además la solución electrolítica posee una conductividad adecuada que permite el paso de la corriente entre los electrodos.

Considerando los resultados obtenidos es posible señalar que no es conveniente trabajar a grandes voltajes, ya que aumenta la intensidad de corriente y con ello el consumo energético. El pH y la velocidad volumétrica no tienen mayor efecto sobre la intensidad y densidad de corriente.

6.3.12 ESTUDIO DEL EFECTO DEL pH SOBRE EL CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGÍA

El consumo específico de energía, es sin duda alguna la variable más importante para optimizar un proceso, ya que determinará en gran medida los costos operacionales en que se deberá incurrir. Con el objeto de no elevar en demasía los costos, una buena optimización del proceso deberá tender a una minimización del consumo específico de energía.

El estudio del efecto del pH sobre el consumo específico de energía, se llevó a cabo en las condiciones seleccionadas previamente, es decir a una velocidad volumétrica de 6,3 mL/min, y voltajes de 4 y 6 volt. Los resultados de este estudio se muestran en la Figura 6.25.

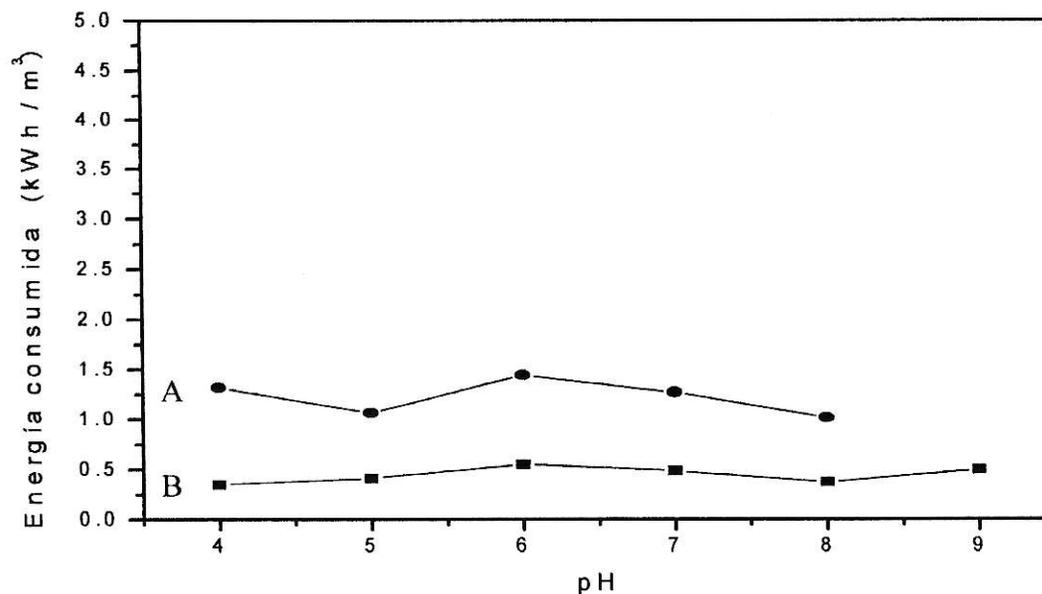


Figura 6.25. Efecto del pH sobre el consumo específico de energía. (A) 6 V, (B) 4 V. Velocidad volumétrica = 6,3 mL/min, distancia interelectródica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

Al observar la Figura 6.25, es evidente que el consumo específico de energía es independiente del pH. Este comportamiento es análogo al descrito para la intensidad y densidad de corriente en el punto anterior, ya que el consumo específico de energía depende directamente de la intensidad de corriente, para una velocidad volumétrica dada.

6.3.13 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA VELOCIDAD VOLUMÉTRICA SOBRE EL CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGÍA

El estudio del efecto de la velocidad volumétrica sobre el consumo específico de energía se llevó a cabo a pH 6 y 7, y rangos de voltajes comprendidos entre 2 y 10 volt. Los resultados de este estudio se muestran en las Figuras 6.26 y 6.27.

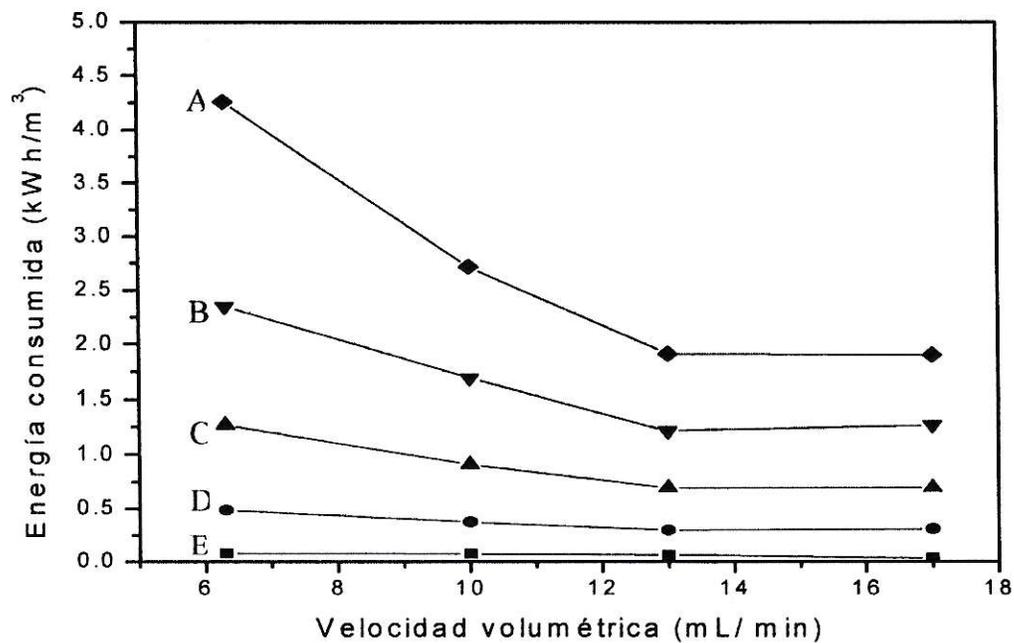


Figura 6.26. Efecto de la velocidad volumétrica sobre el consumo específico de energía. (A) 10 V, (B) 8 V, (C) 6 V, (D) 4 V, (E) 2 V. pH = 7, distancia interelectrónica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

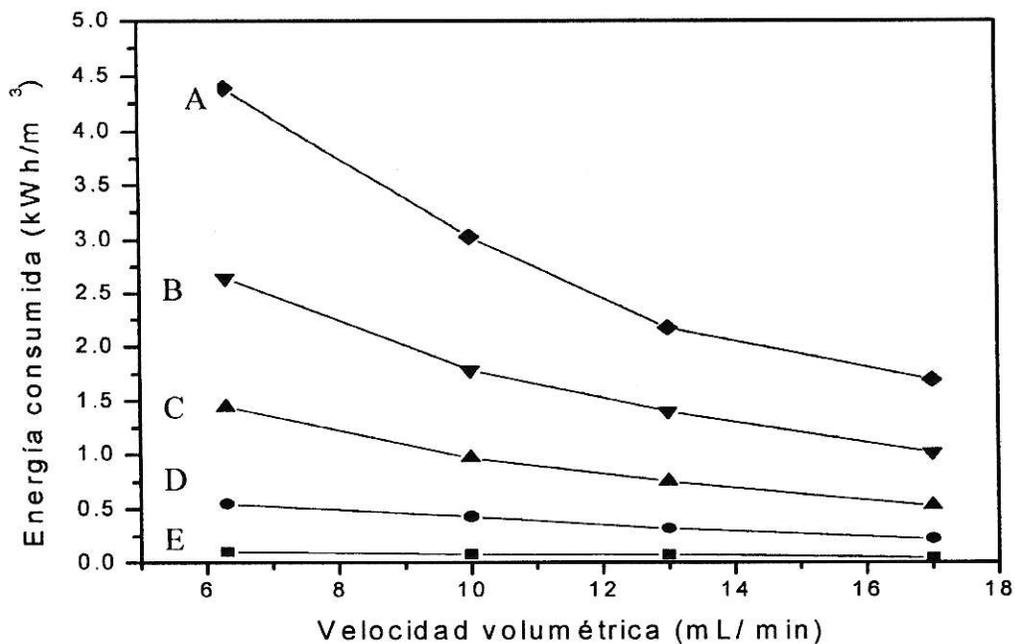


Figura 6.27. Efecto de la velocidad volumétrica sobre el consumo específico de energía. (A) 10 V, (B) 8 V, (C) 6 V, (D) 4 V, (E) 2 V. pH = 6, distancia interelectródica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

Los resultados del efecto de la velocidad volumétrica sobre el consumo específico de energía (Figuras 6.26 y 6.27), muestran que cuando aumenta la velocidad volumétrica para voltajes mayores a 4 volt el consumo específico de energía disminuye significativamente, mientras que a 4 volt disminuye ligeramente y a 2 volt permanece constante. Según los resultados obtenidos en el estudio de la corriente, la potencia consumida permanece constante al aumentar la velocidad volumétrica, a un voltaje dado. Sin embargo, el consumo específico de energía disminuye, ya que se electrocoagula el mismo volumen en un menor tiempo.

6.3.14 ESTUDIO DEL EFECTO DEL VOLTAJE SOBRE EL CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGÍA

Para llevar a cabo el estudio del efecto del voltaje sobre el consumo específico de energía, se utilizó una velocidad volumétrica de 6,3 mL/min y un rango de pH comprendidos entre 4 y 8. Los resultados de este estudio se muestran en la Figura 6.28.

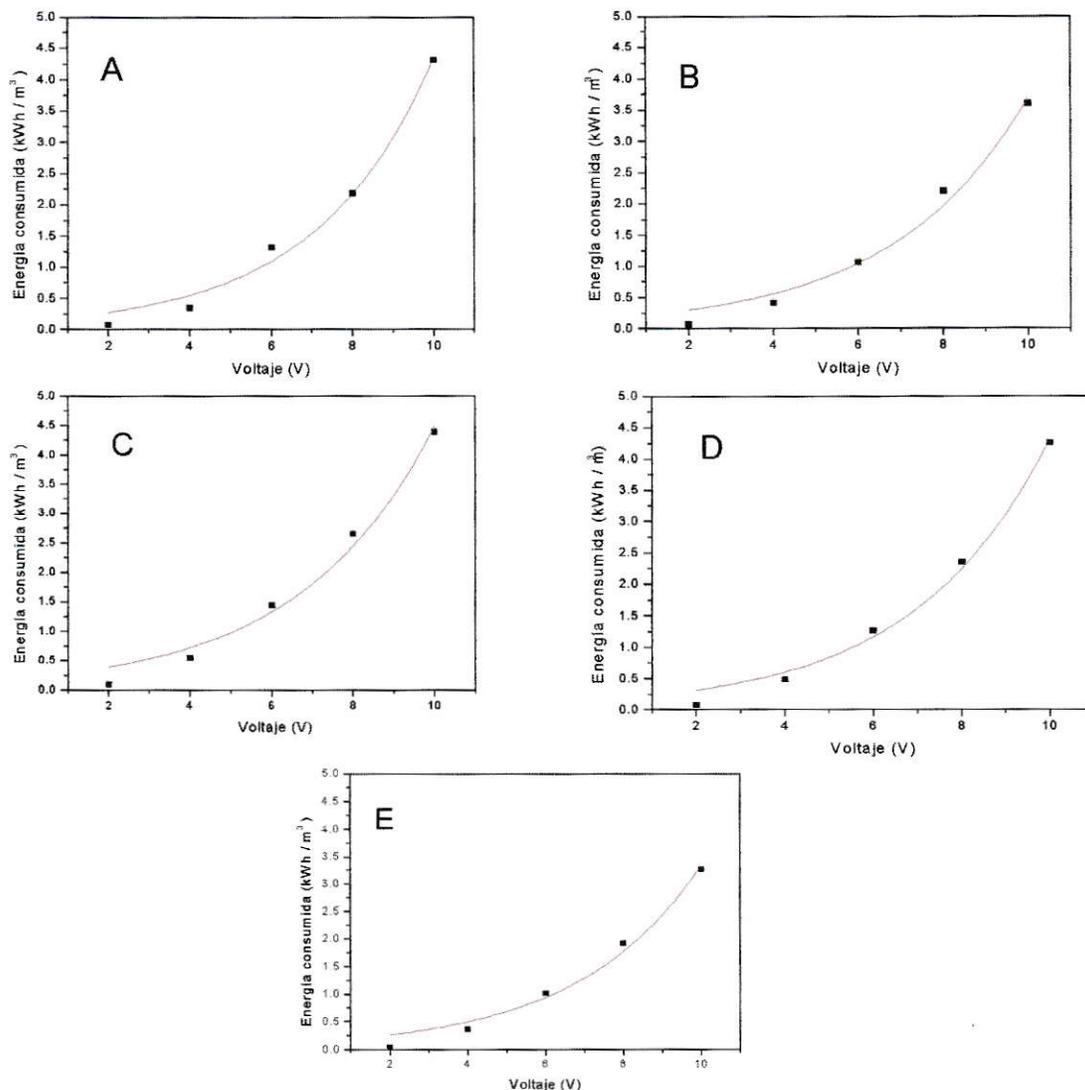


Figura 6.28. Efecto del voltaje sobre el consumo específico de energía. (A) pH 4, (B) pH 5, (C) pH 6, (D) pH 7, (E) pH 8. Velocidad volumétrica = 6,3 mL/min, distancia interelectródica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

Para confirmar la existencia de alguna relación significativa entre las variables estudiadas, se siguieron los tres criterios estadísticos descritos anteriormente: cálculo de coeficiente de correlación de Pearson, cálculo del estadístico F y determinación de su respectiva significancia, p ⁽²⁷⁾. En la Tabla 6.6 se muestran los resultados de los criterios estadísticos obtenidos al realizar un ajuste de mínimos cuadrados con los resultados de la Figura 6.28, pero en escala logarítmica.

Tabla 6.6. Resultados de criterios estadísticos de la Figura 6.28.

Criterio Estadístico	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
r	0,9962	0,9998	0,9996	0,9994	0,9969
F	391,63	12821,19	4080,52	2497,92	494,88
p	2,8195*10 ⁻⁴	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	1,9887*10 ⁻⁴

Al observar la Figura 6.28 y la Tabla 6.6, queda de manifiesto que hay una significativa relación de potencia entre el voltaje y el consumo específico de energía. Anteriormente se encontró que la intensidad de corriente dependía linealmente del voltaje, pero en este caso cada valor de corriente se amplifica por un múltiplo creciente de 2 y se divide por una constante, por lo que necesariamente debe haber un crecimiento neto distinto al lineal. La ecuación resultante para pH = 7 y velocidad volumétrica 6,3 mL/min, corresponde a:

$$E = 0.0151 * V^{2.455} \quad (6.1)$$

E = consumo específico de energía, kWh m⁻³

V = voltaje, V

6.3.15 ESTUDIO DEL EFECTO DEL VOLTAJE A DIFERENTES pH SOBRE LA GENERACIÓN DE LODOS

Uno de los subproductos que inevitablemente se generan en el proceso de electrocoagulación, y en el tratamiento de aguas en general, son los lodos. Por lo que es necesario realizar un estudio para verificar los efectos de las distintas variables en estudio sobre la generación de lodos. Una adecuada optimización tenderá a minimizar la cantidad de lodos generados.

En este contexto se realizó este estudio a pH 7 y 8, ya que representan zonas de pH en que se obtiene una buena coagulación. Los resultados se muestran en la Figura 6.29.

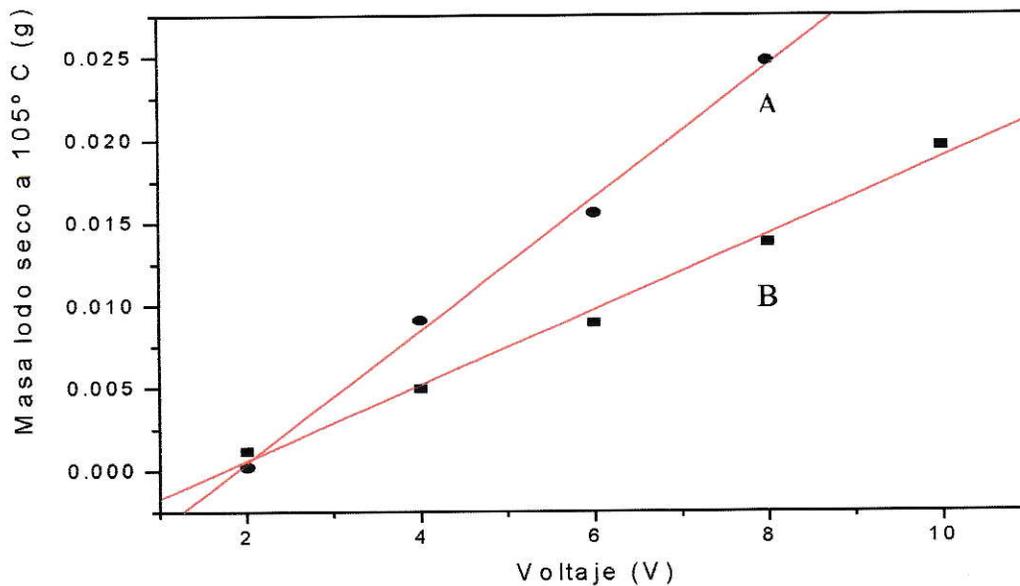


Figura 6.29. Efecto del voltaje sobre la masa de lodo seco generado. (A) pH 8, (B) pH 7. Velocidad volumétrica = 6,3 mL/min, distancia interelectródica = 1.5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

Para confirmar la existencia de alguna relación significativa entre las variables estudiadas, se siguieron los tres criterios estadísticos descritos anteriormente: cálculo de coeficiente de correlación de Pearson, cálculo del estadístico F y determinación de su respectiva significancia, p ⁽²⁷⁾. En la Tabla 6.7 se muestran los resultados de criterios estadísticos obtenidos al realizar un ajuste de mínimos cuadrados con los resultados de la Figura 6.29.

Tabla 6.7. Resultados de criterios estadísticos de la Figura 6.29.

pH	r	F	p
7	0,9979	359,94	3,19*10 ⁻⁴
8	0,9959	496,36	0,00201

Al observar la Figura 6.29 y la Tabla 6.7, queda de manifiesto que hay una significativa relación lineal entre el voltaje y la masa de lodo seco generado para los dos pH estudiados. Esto se debe a que al aumentar el voltaje se produce más coagulante desde los electrodos y por ende mayor precipitación. También se observa que la cantidad de lodo generado es significativamente mayor a pH = 8 que a pH = 7. Esto último se debe a que aumenta la precipitación del hidróxido de hierro al aumentar el pH, así como también aumenta la precipitación de los óxidos e hidróxidos de los analitos, aunque el aporte de estos últimos es menos significativo.

En otros estudios de electrocoagulación ⁽²⁸⁾, se ha encontrado que los iones metálicos presentes en los efluentes, tienden preferentemente a formar óxidos antes que hidróxidos. Este hecho es sumamente ventajoso, ya que debido al carácter hidrofóbico de los óxidos, se obtiene una rápida sedimentación y se genera menos volumen de lodos.

Una característica importante de los lodos, es su porcentaje de humedad, ya que determinará en gran medida el tipo de tratamiento posterior que se deberá realizar para su deshidratación y disposición final. A pH = 7 se encontró un porcentaje de humedad entre 99 y 95 %. A pH = 8 se encontró un porcentaje de humedad entre 99 y 92 %. En los dos pH estudiados, se encontró que el porcentaje de humedad disminuye en función del voltaje.

6.3.16 ESTUDIO DEL EFECTO DEL VOLTAJE A DIFERENTES VELOCIDADES VOLUMÉTRICAS SOBRE LA GENERACIÓN DE LODOS

En la Figura 6.30 se presenta el efecto del voltaje sobre la masa de lodo seco a distintas velocidades volumétricas.

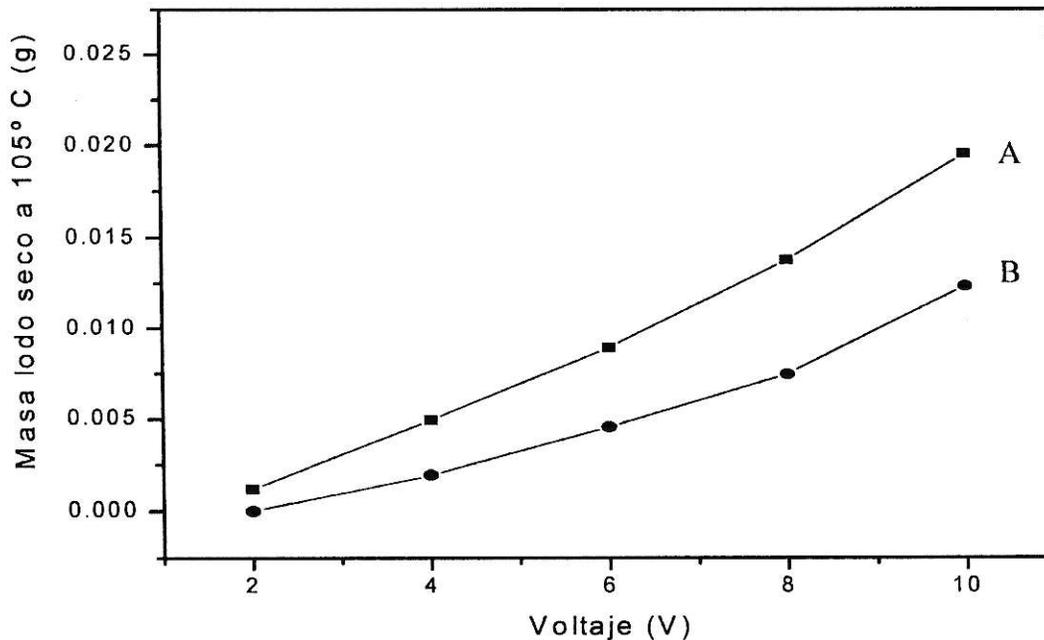


Figura 6.30. Efecto del voltaje a distintas velocidades volumétricas sobre la masa de lodo seco generado. (A) 6.3 mL/min, (B) 13 mL/min. pH = 7, distancia interelectródica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

Al observar la Figura 6.30 se encuentra que la masa de lodo aumenta con el voltaje, según lo explicado anteriormente. También se observa que al aumentar la velocidad volumétrica disminuye la masa de lodo generado. Esto último se debe a que un aumento de velocidad trae consigo una disminución del tiempo de residencia, lo que desfavorece la

electro-oxidación del hierro. Si existe menos hierro se produce menos coagulante y menos lodo.

Considerando todas las variables estudiadas es posible proponer un pH óptimo de trabajo en pH = 7, ya que presenta excelente remoción de los tres metales de interés, el pH de salida no es tan alcalino, y la masa de lodo generado es significativamente menor que a pH mayores. Se propone también una velocidad volumétrica de 6,3 mL/min, ya que presenta la mejor remoción, y un voltaje óptimo entre 4 y 6 volt, ya que a voltajes superiores aumenta el consumo específico de energía y la masa de lodo generada.

En cuanto a la mineralogía de los lodos, no fue posible su identificación, encontrándose, sólo que son altamente amorfos. Según lo encontrado en literatura ⁽²⁹⁾, se formarían principalmente goetita, hematita, trazas de siderita y pequeñas cantidades de hidróxidos y oxihidratos amorfos.

6.3.17 ESTUDIO DE ELECTROCOAGULACIÓN A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE METALES

Es importante conocer la eficiencia del proceso para diferentes concentraciones de los analitos, si se quiere tener un proceso óptimo para cualquier tipo de RIL. En este contexto se realizó un estudio a diferentes concentraciones de metales utilizando las variables optimizadas en el punto anterior, es decir 6,3 mL/min de velocidad volumétrica, pH 7 y voltajes de 4 y 6 volt. Los resultados de este estudio se muestran en las Tablas 6.8, 6.9 y 6.10.

Tabla 6.8. Porcentajes de remoción, para 3 y 1 mg/L de cobre. Velocidad volumétrica = 6,3 mL/min, pH = 7, distancia interelectródica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

Cobre	Concentración inicial mg/L	Concentración final mg/L	% de remoción
4 volt	3	0,27	91
6 volt	3	0,21	93
4 volt	1	0,27	73
6 volt	1	0,23	77

Tabla 6.9. Porcentajes de remoción, para 1 y 0,5 mg/L de plomo. Velocidad volumétrica = 6,3 mL/min, pH = 7, distancia interelectródica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

Plomo	Concentración inicial mg/L	Concentración final mg/L	%de remoción
4 volt	1	0,01	99
6 volt	1	0,02	98
4 volt	0,5	0,015	97
6 volt	0,5	0,005	99

Tabla 6.10. Porcentajes de remoción, para 1 y 0,5 mg/L de cadmio. Velocidad volumétrica = 6,3 mL/min, pH = 7, distancia interelectródica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

Cadmio	Concentración inicial mg/L	Concentración final mg/L	% de remoción
4 volt	1	0,03	97
6 volt	1	0,01	99
4 volt	0,5	0,04	92
6 volt	0,5	0,005	99

Los resultados obtenidos indican que baja la remoción de cobre y cadmio, cuando se disminuye la concentración de éstos en la celda electrolítica, para un voltaje de 4 volt. Esto se debe a que cuando hay menor cantidad de analito la probabilidad de interacción con el coagulante es menor, ya que hay menor número de analito por sección transversal de paso. Debido a su alta movilidad, la remoción del plomo no decae al disminuir su concentración en la celda electrolítica. Para una diferencia de potencial de 6 volt, se encuentra que la remoción de plomo y cadmio, no se ve afectada por la disminución de la concentración, sin embargo para cobre se observa una drástica disminución de aquella. Esto se debe a que la concentración de cobre en la celda electrolítica se bajó 3 veces, mientras que la concentración de plomo y cadmio se redujo 2 veces.

6.3.18 ESTUDIO DEL DESGASTE DE LOS ELECTRODOS

La vida útil de los electrodos y el consumo específico de energía, constituyen los costos operacionales más importantes del proceso. Según lo expuesto, resulta muy importante realizar un estudio del desgaste de los electrodos. Este estudio se realizó utilizando las condiciones óptimas de trabajo, y un voltaje de 6 volt. Se hicieron pasar 1.6 litros por la celda, por lo que la electrólisis tardó 4 horas.

Antes de realizar la electrólisis se pesaron las láminas que se utilizaron. Una vez terminada la electrólisis, se pesaron nuevamente los electrodos. Se encontró que hubo un desprendimiento de 368,5 mg de material electrodico desde el ánodo (aproximadamente 365 mg de hierro), y hubo un depósito de 117 mg de materia en el cátodo. La intensidad de corriente aumentó levemente en las primeras 2 horas de experimento, para luego permanecer constante. Con estos resultados sólo fue posible conocer el desgaste del ánodo que sufre durante 4 horas de electrólisis, pero para poder tener una tendencia es necesario hacer un seguimiento al desgaste mucho más prolongado, lo que fue imposible hacer en este trabajo.

Pese a lo recién expuesto, se puede destacar que la cantidad que se disolvió del ánodo es cuantitativamente apreciable, por lo que para un proceso a escala industrial, es necesario tener en cuenta el desgaste de los electrodos. Para que este desgaste sea homogéneo en los electrodos utilizados, convendría alternar la polaridad de los electrodos cada cierto tiempo.

6.3.19 APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE ELECTROCOAGULACIÓN

Para tener una idea real de la acción de la electrocoagulación, es necesario realizar un experimento del mismo tipo a los realizados a lo largo de este trabajo, pero utilizando una matriz sintética próxima a un RIL real. Con la realización de este experimento se podrá ver la aplicación real del proceso de electrocoagulación.

La aplicación de la técnica de electrocoagulación se llevó a cabo a una velocidad volumétrica de 6.3 mL/min y a un voltaje de 6 volt. Se utilizó para este experimento un RIL

simulado certificado, que fue ajustado a pH = 7. Los resultados de la aplicación se muestran en la Tabla 6.11.

Tabla 6.11. Porcentajes de remoción, para un RIL simulado de 2,73 mg/L de cobre, 0,288 mg/L de plomo y 0,818 mg/L de cadmio. Velocidad volumétrica = 6,3 mL/min, pH = 7, voltaje = 6 V, distancia interelectrónica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

Analito	Concentración inicial mg/L	Concentración final mg/L	% de remoción	Límites máx 1 mg/L	Límites máx 2 mg/L
cobre	2,73	0,235	91	1	3
Plomo	0,288	0,00288	99	0,05	0,5
cadmio	0,818	0,00818	99	0,01	0,3

Límites máximos 1: límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua fluviales (decreto 90)

Límites máximos 2: límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua fluviales considerando la capacidad de dilución del receptor (decreto 90)

Los resultados presentados en la Tabla 6.11, muestran una buena remoción para los tres metales analizados. Esto demuestra que el proceso de electrocoagulación estudiado en este trabajo puede ser utilizado sin problemas en un RIL real. Las concentraciones finales obtenidas para cada analito son más bajas que las que contempla la normativa ambiental para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua fluviales con y sin capacidad de dilución, por lo que se cumple adecuadamente con la normativa.

6.4 PROYECCIÓN INDUSTRIAL DEL PROCESO DE ELECTROCOAGULACIÓN

La investigación de tecnologías para el tratamiento de residuos líquidos, requiere en primera instancia un estudio de laboratorio en el que se simulen adecuadamente las variables involucradas, requiere en una etapa posterior una aplicación real y finalmente es deseable proyectar los resultados de laboratorio a escala industrial. Los resultados de las dos primeras

etapas, se presentaron y discutieron en los apartados anteriores, faltando presentar solamente la última etapa.

Para llevar a cabo la proyección, fue necesario considerar las condiciones óptimas establecidas basándose en los resultados obtenidos. A $\text{pH} = 7$, la remoción de cobre como de plomo es prácticamente de 100 %, mientras que la remoción de cadmio depende tanto del voltaje como de la velocidad volumétrica, por lo tanto el cadmio es el limitante.

Para proyectar adecuadamente un reactor electrolítico, fue necesario estudiar la cinética de remoción del cadmio. Esto se logró a partir de la Figura 6.15, graficando el logaritmo de la concentración remanente de cadmio versus tiempo, tal como se muestra en la Figura 6.31.

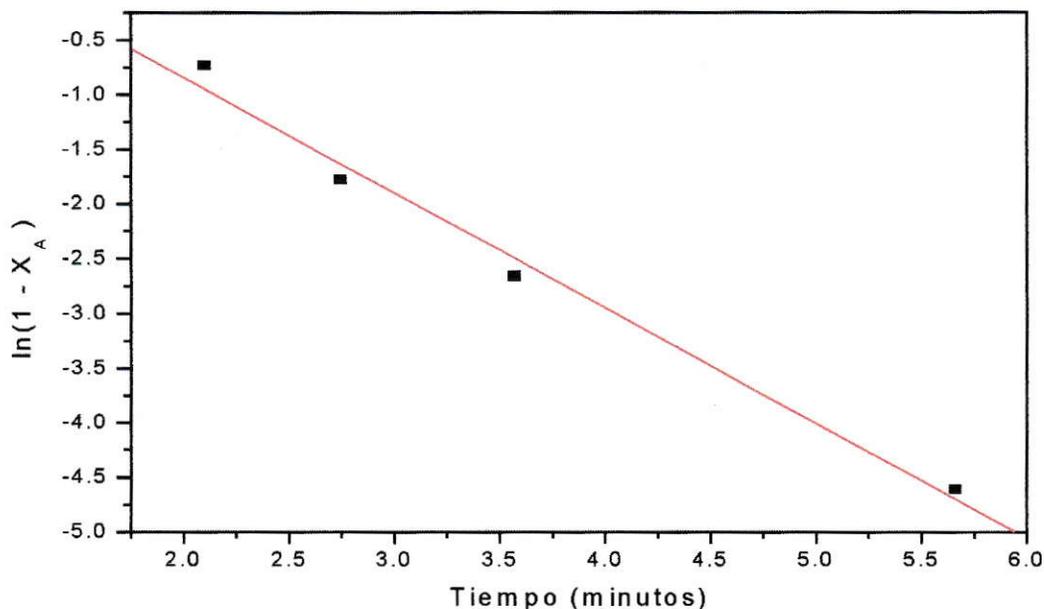


Figura 6.31. Estudio cinético de la remoción de cadmio. Pendiente gráfico = -1,053. $\text{pH} = 7$, voltaje = 4 V, distancia interelectródica = 1,5 cm, conductividad = 1100 mS/cm.

Al observar la Figura 6.31, queda de manifiesto que hay una significativa relación lineal ($r = -0,9936$; $F = 155,3$; $p = 0,0064$), por lo que se trata de una cinética de primer orden.

La constante de velocidad es igual a (-) pendiente, por lo que la constante encontrada para 4 volt es de $1,053 \text{ min}^{-1}$. Para 2 volt también se encontró una cinética de primer orden, sin embargo como a 4 volt hay una adecuada remoción, se considerará la constante encontrada para este voltaje. A voltajes superiores la remoción se aproxima al 100 %, sin embargo tanto el consumo de energía (ecuación 6.1) como el volumen de lodos aumentan considerablemente.

Dadas las condiciones de trabajo empleadas en este estudio, el reactor de flujo en pistón es el más indicado. Sin embargo, en la práctica los reactores se encuentran entre uno de flujo pistón y uno de mezcla completa, por lo que para realizar un diseño adecuado se debe determinar el número de dispersión. En este trabajo, no fue posible determinar el número de dispersión, ya que se requiere utilizar un trazador radioactivo para su determinación. En este contexto, se resolvió la ecuación 2.23 para una cinética de primer orden, considerando constante la densidad del líquido. Se obtuvo la siguiente expresión:

$$k\tau = -\ln(1-X_A) \quad (6.2)$$

Para las condiciones dadas, esto es concentración de cobre, 12 mg/L; concentración de plomo, 4 mg/L y concentración de cadmio, 4mg/L; con una remoción de 99.8% de cadmio, se cumple adecuadamente la normativa, ya que como se mencionó anteriormente la remoción de plomo y cobre, son prácticamente de 100%. Al reemplazar $X_A = 0.998$ y $k = 1,053 \text{ min}^{-1}$ en la ecuación 6.2, se obtuvo un τ de 5.9 minutos.

Un caudal típico de una industria es de $100 \text{ m}^3/\text{h}$. Para dimensionar el volumen del reactor, considerando las condiciones dadas anteriormente, basta reemplazar este valor y el encontrado para τ , en la ecuación $\tau = V / v_0$, de donde se obtiene un volumen de $9,83 \text{ m}^3$. El voltaje utilizado fue de 4 volt, equivalente a una densidad de corriente de 40 A/m^2 . Al reemplazar el valor de 4 volt en la ecuación 6.1, se obtuvo un consumo específico de energía de $0,454 \text{ kWh/m}^3$. Se reemplazó directamente en la ecuación 6.1, ya que para ese voltaje la energía consumida es independiente de la velocidad volumétrica, según lo encontrado en el apartado 6.3.12. El mismo procedimiento se llevó a cabo para distintos caudales. Estos resultados se muestran en la Tabla 6.12.

Tabla 6.12. Escalamiento de reactor electrolítico para una remoción del 99,8% de cadmio, a distintos caudales

Parámetro	10 m ³ /h	50 m ³ /h	100 m ³ /h	500 m ³ /h
Tiempo de residencia	5,9 minutos	5,9 minutos	5,9 minutos	5,9 minutos
Volumen reactor	0,983 m ³	4,92 m ³	9,83 m ³	49,2 m ³
Consumo de energía	0,454 kWh/m ³	0,454 kWh/m ³	0,454 kWh/m ³	0,454 kWh/m ³

Tal como era de esperarse, para una remoción dada, aumenta el volumen del reactor en función del caudal. Por otra parte, un consumo específico de energía de 0,454 kWh/m³, es sumamente conveniente, ya que reduce considerablemente los costos operacionales del proceso.

Para diseñar un reactor electrolítico de escala industrial, hay que tener en cuenta que a parte del reactor mismo, de los electrodos y de la fuente de poder, son necesarios otros implementos y accesorios, dentro de los que se destacan:

- Bombas de impulsión, para impulsar el RIL hacia la celda.
- Medidores de flujo, para medir el caudal.
- Bombas dosificadoras de ácido, para ajustar el pH de entrada y el de salida.
- Controladores de pH, para chequear el pH.
- Sedimentador, para separar los lodos del RIL tratado.
- Filtro prensa o filtro banda, para deshidratar los lodos.
- Bombas de retiro de lodos.

Es importante señalar que esta proyección constituye una primera aproximación, ya que como se mencionó anteriormente se requiere conocer experimentalmente la dispersión del fluido de interés, lo que no fue posible llevar a cabo en este trabajo. También es necesario

contar con un mayor número de experimentos para modelar con mayor exactitud el proceso a escala de laboratorio. Pese a lo anterior, con los resultados obtenidos se puede pensar en una futura proyección, ya que se encontró un adecuado modelo cinético.

A través de este estudio sistemático, se ha buscado conocer más en profundidad, las vías y variables que influyen en el proceso de electrocoagulación, basados en estudios realizados a nivel de laboratorio. En este contexto, el método univariable fue el escogido para llevar a cabo la investigación, ya que de otro modo no hubiera sido posible abarcar de manera satisfactoria las distintas variables involucradas en el proceso, sin tener que recurrir a procedimientos matemáticos.

Tanto en sistema batch como en continuo, se encontró que la remoción de plomo fue mayor que la de cobre, y ésta a su vez mayor que la de cadmio. Este comportamiento puede atribuirse a una mayor movilidad iónica del plomo con respecto a los restantes analitos. Tanto cobre como cadmio poseen movilidades iónicas semejantes, sin embargo debido a la mayor concentración de cobre utilizado en estos experimentos, se vio favorecida la probabilidad de contacto con el coagulante, aumentando así su remoción.

En lo relativo a la dimensión de los electrodos, en el estudio realizado en sistema batch, se encontró que existe una superficie efectiva crítica, en la que se alcanza un máximo de remoción. A superficies mayores a la crítica, adquieren mayor relevancia los procesos capacitivos en desmedro de los faradaicos, permaneciendo constante la remoción. En el estudio del tiempo de electrólisis se encontró una remoción máxima y constante igual a la encontrada en el estudio de la dimensión de los electrodos, atribuida también a la mayor relevancia de los procesos capacitivos después de un tiempo crítico.

La concentración de los analitos en la celda de electrocoagulación, tanto en sistema batch como en sistema en continuo, influye notablemente en la eficiencia de la remoción de cobre y cadmio, ya que a una mayor concentración de analito se aumenta la probabilidad de

contacto con el coagulante. Debido a su mayor movilidad, el plomo no experimentó cambios significativos al disminuirse su concentración.

En cuanto al efecto de la distancia interelectródica, en el estudio realizado en sistema batch, se encontraron distancias óptimas, en las que se obtienen las mayores remociones para cada analito. Para plomo la distancia óptima encontrada fue de 2 cm, mientras que para cadmio y cobre fue de 2.5 cm. A partir de estos resultados, se concluye que no conviene trabajar a distancias mayores, para un voltaje dado, ya que se disminuye la intensidad del campo eléctrico. A distancias muy pequeñas tampoco es conveniente trabajar, ya que la carga parcial formada en el cátodo ejerce una atracción electrostática hacia el analito, impidiendo su aglomeración en el flóculo. Esto último se corroboró en el estudio de la electrodeposición y caracterización de los flóculos formados, realizado en sistema batch, en donde se encontró que la remoción de cobre se llevó a cabo predominantemente por adsorción en los flóculos, siendo poco significativa la electrodeposición del metal, salvo a pequeñas distancias.

En el estudio del pH, tanto en sistema batch como en continuo, se encontró que a pH ácido la remoción de los tres analitos es significativamente menor que a pH neutro y alcalino. Esto se debe a que un aumento del pH provoca un incremento del grado de polimerización del Fe(III) y de la formación de las especies causantes de la coagulación. Por lo tanto, se puede concluir que el pH es una de las variables químicas más significativas, ya que determina en gran medida la eficiencia del proceso, para un voltaje dado.

En los distintos estudios realizados en sistema en continuo, se encontró que la velocidad volumétrica tiene distintos efectos, dependiendo de la variable estudiada. El efecto más significativo se presenta sobre la remoción de los tres analitos. La remoción se ve desfavorecida al aumentar la velocidad, ya que se disminuye el tiempo de residencia, disminuyéndose de esta manera la interacción entre el analito y el coagulante. En este contexto, se encontró una cinética de primer orden para la remoción de cadmio a pH = 7, con una constante de velocidad de 1.053 min^{-1} . El efecto de la velocidad volumétrica es fuertemente dependiente del pH, encontrándose una total independencia de la remoción con aquella a pH = 8 y superiores.

Según los resultados obtenidos en sistema en continuo, se encontró que el voltaje es fundamental en la remoción, ya que influye directamente en la velocidad del proceso anódico

de generación de Fe(II), ion precursor del Fe(III). También influye notablemente en la generación de lodos, en el consumo específico de energía y en menor medida en el pH de salida.

Considerando todos los resultados obtenidos, se puede concluir que tanto las variables químicas como las electroquímicas, influyen en la eficiencia de la electrocoagulación, especialmente el pH y el voltaje.

Las variables que se analizaron tanto en sistema batch como en sistema continuo, presentaron tendencias absolutamente concordantes entre sí, demostrando que el sistema simplificado fue adecuado para llevar a cabo la primera serie de experimentos. En ambos sistemas, se utilizó una solución simulada con una matriz relativamente simple. En este contexto, una vez optimizadas las variables del sistema en continuo, se llevó a cabo una aplicación del proceso de electrocoagulación en un RIL simulado, con una matriz próxima a la de un RIL real. Este experimento dio excelentes resultados, por lo que se puede concluir que la optimización llevada a cabo a lo largo del presente trabajo, permite la remoción de cobre, plomo y cadmio en una matriz compleja.

Los resultados obtenidos con la proyección del proceso de electrocoagulación muestran que para un caudal de $100 \text{ m}^3/\text{h}$ se requiere un reactor de 9.83 m^3 de capacidad para llevar a cabo la remoción de un 99.8 % de cadmio y la remoción total de cobre y plomo. Cabe señalar que a partir de experimentos de laboratorio pudo realizarse una proyección a escala industrial. Sin embargo, debido a la imposibilidad de conocer el grado de dispersión del fluido, y a la carencia de un mayor número de experimentos para modelar el proceso con mayor precisión, esta proyección constituye sólo una primera aproximación.

Una vez realizados todos los experimentos propuestos, es posible concluir que el objetivo general propuesto fue ampliamente cumplido, ya que una adecuada optimización de las variables más relevantes del proceso de electrocoagulación para la remoción de cobre, plomo y cadmio, pudo llevarse a cabo. Los objetivos específicos propuestos fueron logrados con excelentes resultados, ya que los efectos de las variables involucradas en la electrocoagulación pudieron ser descritos y explicados adecuadamente. La hipótesis postulada fue probada satisfactoriamente, gracias a los resultados obtenidos. Es importante concluir que este trabajo constituye un aporte a la investigación y desarrollo de un proceso limpio y

eficiente, como la electrocoagulación. Mediante la realización de este trabajo, se puede señalar que la electrocoagulación constituye una alternativa viable para el abatimiento de cobre, plomo y cadmio tanto en aguas naturales como en RILes de nuestro país.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Ley Número 19300.- Santiago, 10 de Marzo 1994. Ley sobre Bases Generales del Medio Ambiente.
- 2) Decreto Número 609.- Santiago, 7 de Mayo de 1998. Ministerio de Obras Públicas. Norma la emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado.
- 3) Decreto Número 90.- Santiago, 30 de Mayo de 2000. Ministerio Secretaría General de la Presidencia. Norma la emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a aguas marinas y continentales superficiales.
- 4) <http://www.kaselco.com>
- 5) Ibáñez, Jorge G; Singh, M. M; Szafran, Z. 1998. Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 4: Color removal of simulated wastewater by electrocoagulation – electroflotation, *Journal of Chemical Education* **75**: 1040-1041.
- 6) Ibáñez, Jorge G; Takimoto, M. M; Vásquez, R. C; Basak, Sanjay; et al. 1995. Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment: Electrocoagulation of oily wastewater, *Journal of Chemical Education* **72**: 1050 -1053.
- 7) Ibáñez, Jorge G; Singh, M. M; Pike R. M; Szafran, Z. 1997. Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 2: Microscale indirect electrolytic of organic wastes, *Journal of Chemical Education* **74**: 1449 – 1450.
- 8) Chen, Goucha; Chen, Xueming; Yue, Po Lock. 2000. Electrocoagulation and Electroflotation of Restaurant Wastewater, *Journal of Environmental Engineering* **126**: 858 – 863.
- 9) Monte Alegre, Arnulfo; Martínez, Sergio A. 1993. Tratamiento eletrolítico de efluentes de refinaria de petróleo (parte I), *Revista DAE – SABESP* N° 171: 11 – 15.

- 10) Monte Alegre, Arnulfo; Martínez, Sergio A. 1993. Uso de electrólise na depuração de correntes líquidas contendo óleo e graxas emulsificados (parte II), *Revista DAE – SABESP* Nº 173: 7 – 13.
- 11) Superintendencia de Servicios Sanitarios, Diagnóstico de los Residuos Industriales Líquidos en Chile. República de Chile, División de Estudios y Normas, Diciembre 1999.
- 12) Nalco, Manual del agua Tomo 2, México, 1989.
- 13) J. O'M. Bockris; A. K. N. Reddy; *Modern Electrochemistry*, **Plenum / Rosetta Editions**, Nueva York, 1973.
- 14) Hiemenz, Paul C; Rajagopalan, Raj; *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, **Ed. Marcel Dekker**, 1997.
- 15) Chehade Fortuño, Jaime; Análisis de sistemas de mezcla rápida de coagulantes para una planta de Tratamiento de agua potable, Memoria para optar al título de Ingeniero Civil, Universidad de Chile, Santiago, 1988.
- 16) Gutiérrez Arrivillaga, Carlos; Floculador helicoidal, Memoria para optar al título de Ingeniero Civil, Universidad de Chile, Santiago, 1982.
- 17) Guerrero, Leonel; Coagulación – Floculación, Universidad Técnica Federico Santa María, Departamento de Procesos Químicos.
- 18) Levine, I; *Fisicoquímica*, **McGraw-Hill**, Madrid, 1991.
- 19) Ochoa Gómez, José Ramón; *ELECTROSÍNTESIS Y ELECTRODIÁLISIS*, Fundamentos, aplicaciones tecnológicas y tendencias; **McGraw-Hill**, Madrid, 1996.
- 20) Mantell, C. L; *Ingeniería Electroquímica*, **Ed. Reverté**, 1962.
- 21) Levenspiel, Octave; *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, **Ed. Reverté**, Barcelona, 1974.
- 22) Lide, David; *Handbook of Chemistry and Physics*, 71ª edición, 1990 – 1991.
- 23) Donini, J. C; Kan, J; Szykarczuk, J; Hassan, T. A; Kar, K. L. 1994. The Operating Cost of Electrocoagulation, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **72**: 1007-1012.
- 24) Burriel, F; Lucena, F; Arribas, S; Hernández, J; *Química Analítica*, **Editorial Paraninfo**, Madrid, 2000.

- 25) Sauve, S; McBride, M; Norvell, W; Hendershot, W. 1997. Copper solubility and speciation of *in situ* contaminated soils: effects of copper level, pH and organic matter, *Water, Air, and Soil Pollution* **100**: 133–149.
- 26) Sauve, S; McBride; Hendershot, W. 1998. Soil Solution Speciation of Lead(II): Effects of Organic Matter and pH, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **62**: 618–621.
- 27) Taucher, Erica, Bioestadística, **Editorial Universitaria**, Santiago, 2ª edición, 1999.
- 28) Renk, R.R. 1989. Treatment of Hazardous Wastewaters by Electrocoagulation. Proceedings Ninth National Symposium on Food Processing Wastes, Denver, Colorado, Página 264. EPA-600/2-78.
- 29) Panayotova, M.I. 1998. Kinetics of sulfate sorption processes onto gibbsite, goethite and siderite. *Environmental & innovation in mining and mineral technology*.