UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO





PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA

"EVALUACIÓN DE REACTORES DE ELECTROCOAGULACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA DE PURGA DE TORRES DE ENFRIAMIENTO"

> T E S I S QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA AMBIENTAL P R E S E N T A :

I. Q. JUAN RODRÍGUEZ GONZÁLEZ.

TUTOR: Dr. ALFONSO DURÁN MORENO.



MÉXICO, D.F.

NOVIEMBRE 2014

JURADO ASIGNADO

- Presidente: Dr. Pedro Martínez Pereda
- Secretario: Dr. Alfonso Durán Moreno
- Vocal: Dr. Ignacio Monje Ramírez
- 1^{er} Suplente: M. en I. José Luis Martínez Palacios
- 2^{do} Suplente: Dra. Marisela Bernal González

Lugar donde se realizó la tesis:

En el Laboratorio 301, Conjunto "E" de la Facultad de Química, Ciudad Universitaria, UNAM, México D.F.

TUTOR DE TESIS: Dr. Alfonso Durán Moreno

DEDICATORIA

A mis **AMIGOS** en especial a **Gonzalo** (Sensei), **Goyis** (Uvita) y **Rubiña** por el apoyo, consejos, cariño e ímpetu que me dieron para seguir adelante para alcanzar mis metas; además por permitirme formar parte de sus vidas, por todo lo que implico **jiGRACIAS!!**

A **DIOS** por darme fortaleza, sabiduría, vida y la oportunidad de hacer realidad uno más de mis sueños.

A mis **PADRES** por el buen ejemplo y haber confiado en mí a pesar de mis errores.

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM),** por la formación y oportunidad de abrirme las puertas del conocimiento y saber.

Al **Dr. Alfonso Durán Moreno** por acceder ser mi director de Tesis, compartir sus conocimientos y el apoyo que me brindó durante mi estancia en la maestría. Al consejo **Nacional de Ciencia y Tecnología (***CONACyT***)**, por la beca otorgada para realizar los estudios de maestría.

A cada uno de los integrantes del **comité tutoral**, por depositar un granito de arena con sus conocimientos y comentarios acertados en el trabajo de investigación.

A la **M. en I. Ma. Rafaela Gutiérrez Lara** por el apoyo y asesoría brindado durante la etapa experimental del proyecto de investigación.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	V
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABLAS	x
ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA	XII
RESUMEN	XV
ABSTRACT	XVI
INTRODUCCIÓN	1
IUSTIFICACIÓN	
HIPÓTESIS	3
OBIETIVOS DEL PROYECTO	3
	тт л
OBJETIVO GENERAL	4 4
	5
1 ANTECEDENTES	5
	-
1.1 PROBLEMATICA DE LA CONTAMINACION DEL AGUA DE PURGA EN TORRES DE ENFRIAMIENTO EN MEXICO 1.2 Tecnol ocías existentes para la remoción de sílice	5 6
1.2 TECNOLOGIAS EXISTENTES LARA LA REMOCIÓN DE SILICE	6
1.2-2 Ablandamiento auímico	
1.2-3 Intercambio iónico	
1.2-3 Ósmosis inversa	
1.2-4 Electrocoagulación	
1.2-4.a Mecanismos y reacciones principales	
1.2-4.b Conceptos generales del diseño de una celda electroquímica	23
1.2-4.c Parámetros que afectan al proceso de electrocoagulación	24
1.2-5 Comparación del proceso de electrocoagulación y coagulación química	
1.2-6 Combinación del proceso de electrocoagulación con otras tecnologías de tratamiento	
1.5 QUIMICA DE LA SILICE CONTENIDA EN AGUA DE PURGA DE TORRES DE ENFRIAMIENTO 1.4 DICEÑO DE EXPERIMENTOS	
1.4 DISENO DE EXPERIMENTOS	
1.4-1 Diseño ²²	36
1.4-2 Diseño 2 ³	
2 ΜΕΤΟΡΟΙ Ο ΓΙΑ ΕΥΡΕΡΙΜΕΝΤΑΙ	37
2. METODOLOGIA EXTERIMENTAL	
2.1 MATERIAL, EQUIPO, INSTRUMENTACIÓN Y REACTIVOS	
2.1-1 Equipos	
2.1-2 Keactivos	
2.2 CAKACI EKIZACION FISICOQUIMICA DEL AGUA DE PUKGA	
2.3 DISENO DE CELDA ELECTROQUIMICA	40 10
2.5-1 Reactor tubular de fluio nistán	40 17
2.4 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	

ELECTROCOAGULACIÓN

2.5 Evaluación electroquímica	
2.6 CARACTERIZACIÓN DE LODOS	
2.6-1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplado a un detector de energía dispersiva de electrones (EDS)	
2.6-2 Espectroscopía de transformada de Fourier de infrarrojo (FT-IR)	45
CAPÍTULO III	
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
3.1 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL AGUA DE PURGA	
3.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	47
3.3 Evaluación electroquímica	
3.3-1 Reactor de electrocoagulación de placas paralelas	
3.3-2 Reactor tubular de flujo pistón	61
3.4 CARACTERIZACIÓN DEL REACTOR DE ELECTROCOAGULACIÓN	66
3.4-1 Caracterización del electrodo	
3.4-2 Eficiencia de corriente (rendimiento farádico)	
3.4-3 Efecto del electrolito en el proceso de electrocoagulación y consumo de energía	
3.5 CARACTERIZACIÓN DE LODOS	76
3.5-1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplado a un detector de energía dispersiva de electrones (EDS)	
3.5-2 Espectroscopía de transformada de Fourier de infrarrojo (FT-IR)	
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
BIBLIOGRAFÍA	
ANEXOS	90
ANEXO A. MÉTODOS ANALÍTICOS.	
A.1 Determinación de sílice total	
ANEXO B. CÁLCULO DE DISEÑO DE CELDA ELECTROQUÍMICA	94
B.1 Reactor de electrocoagulación de placas paralelas	
B.1 Reactor de electrocoagulación tubular tipo flujo pistón utilizando un electrodo en forma de hélice circular	
ANEXO C. RESULTADOS EXPERIMENTALES.	
C.1 Diseño factorial 2 ³	
C.2 Reactor de electrocoagulación utilizando electrodos en forma rectangular (placas paralelas)	
C.3 Reactor de electrocoagulación tipo flujo pistón que utiliza un electrodo en forma de hélice circular	
C.4 Cálculos de dosis de coagulante y energía	
C.5 Costo de operación de la celda de electrocoagulación	
ANEXO D. FICHA DE SEGURIDAD	
D.1 Propiedades físico-químicas del aluminio	

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. (a) Distribución de agua industrial de refinería; (b) Reducción de la eficiencia de la transferencia de o	calor vs
espesor de la incrustación (PEMEX, (2006) y CONNUE, (2009))	1
Figura 2. Principales problemas en sistemas de enfriamiento: (a) Formación de depósitos; (b) Formación de bio	películas;
(c) Corrosión en equipos de enfriamiento	5
Figura 3. Proceso de desestabilización y compresión de la capa difusa (Metcalf y Eddy, 2003)	7
Figura 4. Esquema conceptual de la doble capa eléctrica (Crittenden, 2005)	8
Figura 5. Proceso de desestabilización de partículas coloidales por la adición de coagulantes químicos (Metcalf	y Eddy,
2003)	9
Figura 6. Diagrama de distribución de Al-H ₂ O considerando especies monoméricas en función del pH (Lettern	nan et
al., 1999)	10
Figura 7. Diagrama de solubilidad de las especies de Al (III) en función del pH (Letterman et al., 1999)	11
Figura 8. Etapas de ablandamiento químico	
Figura 9. Desmineralización de agua	14
Figura 10. Esquema de ósmosis inversa (Metcalf y Eddy, 2003)	15
Figura 11. (a) Membrana semipermeable en ósmosis inversa; (b) Sistema HERO (WHO, 2006)	16
Figura 12. Esquema de reacciones típicas durante el tratamiento de electrocoagulación (Holt et al., 2005)	18
Figura 13. Esquema de los procesos que tienen lugar en una reacción electroquímica general	20
Figura 14. Curva corriente-potencial para una cinética Butler-Volmer	
Figura 15. Conexión de electrodos: (a) Monopolar; (b) Bipolar (Mollah et al., 2001)	
Figura 16. Configuración de electrodos en celdas para la dosificación de aluminio: (a) Canal individual; (b) Mu	iltiples
canales	
Figura 17. Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema agua-aluminio a 25°C (Pourbaix, 1974)	
Figura 18. Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema agua-aluminio a 25°C, 1 bar y 10-6 M	
Figura 19 Configuración de flujo en una celda electroquímica: (a) Flujo horizontal; (b) Flujo vertical (Chen, 2	004)32
Figura 20. (a) Domino experimental para tres factores continuos en variables codificadas; (b) Factores utilizad	os en el
diseño factorial 2 ³ ; (c) Matriz de experimentos para el diseño factorial 2 ³	
Figura 21. Diagrama de flujo	
Figura 22. Sistema experimental del proceso de electrocoagulación que opera por lotes	
Figura 23. Reactor de electrocoagulación que opera en regimen continuo	
Figura 24. Reactor de electrocoagulación de flujo pistón en regimen continuo	
Figura 25. Superficie-respuesta para la remocion de silice en una celda de electrocoagulacion	
Figura 26. Diagrama de Pareto para la reducción de silice A: Intensidad de corriente, B: pH, C: Conductividad	l
Figura 27. Comportamiento del pH del electrolito en funcion del tiempo, 1: – TA, – 2A	
Figura 28. Reduccion de silice en funcion del tiempo; para 1 A; pH: 9, -7.5, -6.	
Figura 29. Remocion de silice en funcion de la carga electrica y concentracion de coagulante estimado para 1 A	4;
pH: $-9, -7.5, -8.6$	
Figura 30. Reduccion de silice en funcion del tiempo; para 2 A; pH: -9 , -7.5 , -6	51
Figura 51. Remocion de silice en funcion de la carga electrica y concentración de coagulante estimado para 2 A	.;
$p_{\text{H}} = 9, -7.5, -7$	
Figura 52. Reaucción de suice en función de la entre dístrica y superior de suice en función de la entre dístrica y superior	
riguru 55. Remocion de suice en juncion de la carga electrica y concentracion de coagulante estimado para 37	1,
μ_{Π} : - 9, - 7.5, - 0	
r_{1} riguru 54. Keuuccion ue uurezu totui en funcion uei tiempo para 1 A; pH: $-$ 9, $-$ 7.5, $-$ 6	

ELECTROCOAGULACIÓN

Figura 35. Remoción de dureza total en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante estimado para 1 A	1;
<i>pH</i> : -− <i>9</i> , − <i>−7.5</i> , − <i>−6</i>	54
<i>Figura 36. Reducción de dureza total en función del tiempo para 2 A; pH:</i> ■ <i>9, </i> ● <i>7.5, </i> ▲ <i>6</i>	55
Figura 37. Remoción de dureza total en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante estimado para 2 A	ł;
<i>pH</i> : -● <i>−7.5,</i> − <i>−6</i>	55
Figura 38. Reducción de dureza total en función del tiempo para 3 A; pH: ■ 9, ● 7.5, ▲ 6	56
Figura 39. Remoción de dureza total en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante estimado para 3 A	Α;
<i>pH</i> : − 9, − 7.5, − 6	56
Figura 40. Reducción de alcalinidad en función del tiempo para 1 A; pH:9, 7.5,6	57
Figura 41. Remoción de alcalinidad en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante estimado para 1 A;	;
<i>pH</i> : − 9, − 7.5, − 6	58
Figura 42. Reducción de alcalinidad en función del tiempo para 2 A; pH:──9, ── 7.5, ──6	58
Figura 43. Remoción de alcalinidad en función de la carga eléctrica y dosis de coagulante estimado para 2 A;	
<i>pH</i> : −− <i>9</i> , −− 7.5, − − 6	59
Figura 44. Reducción de alcalinidad en función del tiempo para 3 A; pH:—■—9, —●— 7.5, —▲—6	59
Figura 45. Remoción de alcalinidad en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante estimado para 3 A;	;
<i>pH</i> : −− <i>9</i> , −− 7.5, −−6	60
Figura 46. Reducción de sílice en función de la altura del reactor de electrocoagulación de flujo pistón para un pH de	
7.5; I: ■ 2, ● 3	61
Figura 47. Porcentaje de remoción de sílice en función de carga eléctrica, dosis de coagulante obtenido en cada punto	de
muestreo del reactor de electrocoagulación para un pH de 7.5; e I:2 A	62
Figura 48. Porcentaje de remoción de sílice en función de carga eléctrica, dosis de coagulante obtenido en cada punto	de
muestreo del reactor de electrocoagulación para un pH de 7.5; e I:3 A	62
Figura 49. Reducción de dureza total en función de la altura del reactor de electrocoagulación de flujo pistón para un	
<i>pH</i> de 7.5; I:— ■ −2, — ● −3	63
Figura 50. Porcentaje de remoción de dureza total en función de carga eléctrica, dosis de coagulante obtenido en cada	
punto de muestreo del reactor de electrocoagulación para un pH de 7.5; e I: 2 A	64
Figura 51. Porcentaje de remoción de dureza total en función de carga eléctrica, dosis de coagulante obtenido en cada	
punto de muestreo del reactor de electrocoagulación para un pH de 7.5: e I: -3 A	65
Figura 52. Voltametría cíclica para el sistema electrodo de aluminio-electrolito: — AP-NaCl. — AP-RMH	
→ AP-RIAMA	66
<i>Figura 53. Voltametría cíclica para el electrodo de aluminio-agua de purga:</i> — VC-Al-AP	67
Figura 54. Potencial en función de la densidad de corriente	69
Figura 55 Potencia en función de la densidad de corriente	69
Figura 56. Rendimiento farádico para los dos sistemas de reactores de electrocoagulación aue utiliza electrodos en	
forma de: — nlacas rectangulares. — hélice circular.	70
Fioura 57 Dosis específica del ánodo de aluminio en una solución electrolítica en función de la densidad de corriente	a.
nH: $-$ 7.5	71
Figura 58 Dosis de aluminio en función de la densidad de corriente nara el sistema de electrocoagulación con: —	, 1
electrodos de nlacas naralelas u 🔶 electrodo en forma de hélice circular (esniral) nara un nH de 7.5	72
Figura 59 Conductividad en función del tiemno de electrólisis, con una intensidad de corriente constante de 3 A nar	a.
$nH^{-1}-6 \rightarrow 75 \rightarrow 9$	73
Figura 60 Potencial en función del tiempo nara un nH de 75 e I $$ 1 A $$ 2 A u $-$ 3 A	74
Figura 61 Caída de notencial en función del tiemno nara una intensidad de corriente de 3 A nH de 75 u masa de	, <u>T</u>
NaCl: $m = 1 \circ a = 1 \circ a = 2 \circ a = 3 \circ a$	71
Figura 62 Tiempo de sedimentación de los lodos generados en el proceso de electrocoggulación, con pU de 75 e	/±
intensidad de corriente de 3 A	76
Eiguna 63. Draducción de lados de electrocogoulación para cada una de las ennerionaises	70
1 izuru 03. 1 rouuccion ue touos ue electrocouzulucion puru cuuu unu ue lus experiencius	//

Figura 64. Imagen de SEM para los lodos generados con un contenido inicial de 140 mg/L de sílice utilizando un	
sistema de electrodos Al-Al: (a) pH=7.5 y (b) pH=970	3
Figura 65. Espectro de análisis elemental (EDS) para los lodos generados por electrocoagulación bajo condiciones de	
operación de pH de 7.5 e intensidad de corriente de 2 A7	9
Figura 66. Espectro de análisis elemental (EDS) para los lodos generados por electrocoagulación bajo condiciones de	
operación de pH de 7.5 e intensidad de corriente de 3 A7	9
Figura 67. Espectro FT-IR para los lodos generados para el sistema de electrodos Al-Al usando como electrolito NaCl	
m: - 0 g - 1 g y - 2 g8)
Figura 68. Esquema de espectrofotómetro9	1
Figura 69. Curva de Calibración del SiO ₂ 9.	2
Figura 70. Contorno en la superficie de respuesta estimada90	3

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparación entre los sistemas por lotes y continuo (Holt, 2005)	24
Tabla 2 Comparación del área específica	25
Tabla 3. Parámetros analíticos	39
Tabla 4. Especificación de parámetros de calidad de agua de repuesto en torres de enfriamiento	40
Tabla 5. Factores controlables del diseño de experimentos	43
Tabla 6. Variables de respuesta estudiadas en el diseño de experimentos	43
Tabla 7. Calculo de efectos 2 ³	44
Tabla 8. Caracterización fisicoquímica del agua cruda de torre de enfriamiento	46
Tabla 9. Vibraciones del espectro FT-IR que corresponden a la longitud de onda y región de bandas observadas	80
Tabla 10. Tabla de estandarización de curva de calibración	92
Tabla 11. Diseño factorial de experimentos 2 ³	97
Tabla 12. Reducción de sílice utilizando electrodos de aluminio de forma rectangular en un reactor de	
electrocoagulación por lotes	97
Tabla 13. Resultados obtenidos del comportamiento del pH en función del tiempo, para 1 A y 2 A	98
Tabla 14. Reducción de sílice en función del tiempo a diferentes pH e intensidad de corriente	99
Tabla 15. Reducción de dureza total en función del tiempo para diferentes pH e intensidad de corriente	99
Tabla 16. Reducción de alcalinidad en función del tiempo para diferentes pH e intensidad de corriente	99
Tabla 17. Porcentaje de remoción de sílice en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante para difere	entes
intensidades de corriente y pH	.100
Tabla 18. Porcentaje de remoción de sílice en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante para difere	entes
intensidades de corriente y pH	.100
Tabla 19. Porcentaje de remoción de dureza total en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante par	a
diferentes intensidades de corriente y pH	.101
Tabla 20. Porcentaje de remoción de dureza total en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante par	a
diferentes intensidades de corriente y pH	.101
Tabla 21. Porcentaje de remoción de la alcalinidad en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante pa	ıra
diferentes intensidades de corriente y pH	.102
Tabla 22. Porcentaje de remoción de la alcalinidad en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante pa	ıra
diferentes intensidades de corriente y pH	.102
Tabla 23. Porcentaje de remoción de la alcalinidad en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante pa	ıra
diferentes intensidades de corriente y pH	.102
Tabla 24. Reducción de sílice en función y dureza total obtenida en un reactor de electrocoagulación tipo flujo pistó	n
para 2 y 3 A de intensidad de corriente y pH constante de 7.5	.103
Tabla 25. Porcentaje de remoción de sílice en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante para 2 y 3	Α
de intensidades de corriente	.103
Tabla 26. Porcentaje de remoción de dureza total en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante par	·a 2
y 3 A de intensidad de corriente	.103
Tabla 27. Rendimiento farádico del reactor de electrocoagulación que utiliza electrodos rectangulares para intensida	ıd de
corriente de 1 A y 2 A	.104
Tabla 28. Rendimiento farádico del reactor de electrocoagulación que utiliza electrodos rectangulares para intensida	ıd de
corriente de 3 A	.104
Tabla 29. Rendimiento farádico del reactor de electrocoagulación que utiliza electrodo en forma de hélice circular y	
opera con una intensidad de corriente de 1 A y 2 A	.105
Tabla 30 Rendimiento farádico del reactor de electrocoagulación que utiliza electrodo en forma de hélice circular u	
Tuom oor renammento junanteo uer reactor de creetrocom gameiori que anniza electrono en jorna de nence en cum g	

abla 31. Efecto del tiempo de electrólisis sobre el costo de operación en un reactor de electrocoagulación con electrodos	
ctangulares	6
abla 32. Efecto del tiempo de electrólisis sobre el costo de operación en un reactor de electrocoagulación con electrodos	
ctangulares	7
abla 33. Efecto del tiempo de electrólisis sobre el consumo de energía y consumo del electrodo de forma hélice en un	
actor de electrocoagulación de flujo pistón10	7
abla 34. Efecto del tiempo de electrólisis sobre el costo de operación en un reactor de flujo pistón con electrodo de hélic	е
rcular	7

ELECTROCOAGULACIÓN

ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA ABREVIATURAS

SOCIEDADES Y ORGANISMOS

CFE: Comisión Federal de Electricidad CONAGUA: Comisión Nacional del Agua CONNUE: Comisión Nacional para el Uso Eficiente de la Energía **PEMEX:** Petróleos Mexicanos SEMARNAT: Secretaría del Medio Ambiente y **Recursos Naturales** SUSTANCIAS QUÍMICAS HCI: Ácido clorhídrico HF: Ácido fluorhídrico C₂H₂O₄.2H₂O: Ácido oxálico dihidratado H₂SO₄: Ácido sulfúrico KHC₈H₄O₄: Biftalato de potasio CaCO₃: Carbonato de cálcio anhidro seco Na₂CO₃: Carbonato de sódio anhidro Al³⁺: Catión de aluminio (NH₄Cl): Cloruro de amonio [FeCl₃ 6H₂O]: Cloruro férrico hidratado (MgCl₂)·6H₂O: Cloruro de magnesio hexahidratado KCI: Cloruro de potasio NaCl: Cloruro de sodio **DVD:** Divinilbenceno CO2: Dióxido de carbón Na₂HPO₄: Fosfato disódico anhidro KH2PO4: Fosfato monopotásico Al(0H)3: Hidróxido de aluminio NH4OH: Hidróxido de amonio NaOH: Hidróxido de sódio [Al(OH)₄-]: Ión aluminato NET: Negro de eriocromo-T KNO3: Nitrato de potasio

H₂O₂: Peróxido de hidrógeno [Fe2 (SO4)3]: Sulfato férrico (MgSO₄)·7H₂O: Sulfato de magnésio heptahidratado Na₂SO₄: Sulfato de sodio Na₂SO₃: Sulfito de sodio Na₂S₂O₃ 5H₂O: Tiosulfato de sodio pentahidratado Na₃B₄O₇.10H₂O: Tetraborato de sodio decahidratado SiF4: Tetrafluoruro de silicio C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈ 2H₂O: EDTA, Sal disódica dihidratado [Al₂ (SO₄)₃18H₂O]: Sulfato de aluminio hidratado [FeSO₄7 H₂O]: Sulfato ferroso hidratado TRATAMIENTO DE AGUAS EC: Electrocoagulación EF: Electroflotación **HERO:** High-Efficiency Reverse Osmosis **OI:** Ósmosis inversa PTAR: Planta de Tratamiento de Agua Residual pH: Potencial de hidrógeno TE: Torre de enfriamiento UDA's: Unidad Desmineralizadora de Agua UHLA: Ultra-High lime with aluminum QUÍMICA DEL AGUA DQO: Demanda Química de Oxigeno SiO₂: Dióxido de silicio (Sílice) GyA: Grasas y Aceites **SDT:** Sólidos Disueltos Totales SS: Sólidos Suspendidos SST: Sólidos Suspendidos Totales ST: Sólidos Totales SVT: Sólidos Volátiles Totales

NOMENCLATURA

А	Área del electrodo, cm², m².
a ₀ ,	Actividades de las especies oxidadas.
a _R	Actividad de especies reducidas.
a	Costo de energía eléctrica, \$·kW-1h-1.
b	Costo del electrodo de aluminio \$·kg-1.
C _{Al}	Concentración teórica de Al ³⁺ , g· m ⁻³ .
C _{energía}	Consumo de energía, kW· h·m- ³ .
Celectrodo	Consumo electrodo, kg·m- ³ .
C_{0i}	Concentración de la especie oxidada, mol· L-1.
C_{Ri}	Concentración de la especie reducida, mol· L-1.
D	Coeficiente de dispersión, m ² ·s ⁻¹ .
E _{eq}	Potencial de equilibrio, V.
E ⁰	Potencial estándar de reducción, V.
F	Constante de Faraday, 96,485 C·mol ⁻¹ .
G	Gradiente de velocidad, s ⁻¹ .
g	Gramos, g.
Ι	Corriente eléctrica, A.
Ī	Matriz identidad.
i	Densidad de corriente, A· cm ⁻² , mC ·s ⁻¹ · cm ⁻²
i_L	Densidad de corriente límite, A \cdot m ⁻² .
L	Longitud del reactor, m.
$M_{\rm w}$	Peso molecular de la substancia, g·mol-1.
m	Cantidad de metal disuelto, g.
mg	Miligramos, mg.
Nd	Número de dispersión, adimensional.
n	Número de electrones involucrados en la reacción oxido-reducción (REDOX).
\overline{n}	Vector normal a la superficie del volumen de control.
P y P ₀	Presión y Presión atmosférica, Pa.
Q	Flujo volumétrico, Lh ⁻¹ .

ELECTROCOAGULACIÓN

q	Carga eléctrica, C.
R	Constante universal de los gases, 0.082 atm [.] L [.] mol ^{-1.} K ⁻¹
SiO ₂	Concentración de sílice, mol·m-3.
Т	Temperatura, °C, K, R.
TRH	Tiempo de Retención Hidráulico, s, min.
t	Tiempo de residencia, s, min.
t _{EC}	Tiempo de electrólisis, s.
\overline{t}	Tiempo de residencia promedio, min.
U	Potencial de celda, V.
V	Volumen de solución, m ³
V _R	Volumen del reactor, m ³ .
\overline{v}	Vector velocidad, m·s ⁻¹

Letras griegas

σ	Conductividad, mS ·cm ⁻¹ .
Δb	Distancia entre electrodos, cm, m.
$\beta_{\scriptscriptstyle A}$	Parámetro anódico de Tafel.
β_{c}	Parámetro catódico de Tafel.
η	Sobrepotencial del electrodo, V.
η_a, η_c	Sobrepotencial anódico y catódico respectivamente, V.
$egin{array}{ll} \eta_a, \eta_c \ \eta_{SUP} \end{array}$	Sobrepotencial anódico y catódico respectivamente, V. Potencial de superficie, V.
η_a,η_c η_{SUP} μ	Sobrepotencial anódico y catódico respectivamente, V. Potencial de superficie, V. Viscosidad dinámica, kgm ⁻¹ s ⁻¹
η_a,η_c η_{SUP} μ ho	Sobrepotencial anódico y catódico respectivamente, V. Potencial de superficie, V. Viscosidad dinámica, kgm ⁻¹ s ⁻¹ Densidad del fluido, kg·m ⁻³

RESUMEN

En el presente trabajo, se evaluaron dos reactores de electrocoagulación que utilizaron diferente geometría en sus electrodos, placas de aluminio y hélice circular, para la remoción de sílice, dureza total y alcalinidad presente en agua de purga de torres de enfriamiento de refinería.

Se investigó el efecto que tiene la adición de una sal como el cloruro de sodio (NaCl) en la caída de potencial, consumo del electrodo, costo de energía y costo de operación, en los dos reactores de electrocoagulación. Se obtuvo un mayor rendimiento farádico en ambos sistemas cuando se opera con una intensidad de corriente de 2 A.

Se determinaron las mejores condiciones de operación utilizando un diseño de experimentos factorial 2³ en un reactor electroquímico por lotes, el cual utilizó cinco electrodos de aluminio con geometría rectangular y área anódica de 532 cm². Se evaluaron los parámetros analíticos de reducción y porcentaje de remoción de sílice, dureza total y alcalinidad a pH de 7.5, 9 y 6.

En un reactor de electrocoagulación que utilizó cinco electrodos de geometría rectangular, el cual operó a condiciones de pH de 7.5, tiempo de electrólisis de 10 y 8 minutos e intensidad de corriente de 2 A y 3 A, permite obtener reducciones de concentración de sílice de 7 mg/L (95%) y 8.9 mg/L (93.5%) respectivamente. Mientras que en el reactor de electrocoagulación que utiliza un electrodo en forma de hélice circular con un área anódica de 678 cm², en un tiempo de electrólisis de 17 minutos e intensidad de corriente de 3 A, permite obtener reducciones de concentración de sílice de 5 mg/L (96.4%). Sin embargo la adición de cloruro de sodio, permite obtener reducciones en la concentración de sílice menores a 12 mg/L en menos de 12 minutos, debido a una mayor transferencia de electrones y masa dentro del sistema.

Asimismo se calculó el costo de operación de los dos reactores de electrocoagulación y se obtuvo que utilizando cinco electrodos con geometría rectangular el costo de operación es de 4.31 \$/m³ mientras que si se utiliza un electrodo en forma de hélice circular el costo de operación es de 4.77 \$/m³.

Finalmente, se caracterizó y cuantificaron los lodos generados en el proceso de electrocoagulación utilizando las siguientes técnicas: Microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplado a un detector de energía dispersiva de electrones (EDS) y Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR).

Palabras clave: Agua de purga de torre de enfriamiento; electrocoagulación; remoción de sílice; agua de repuesto.

ABSTRACT

In the present work, we have evaluated two reactors of electrocoagulation that used different geometry in its electrodes, aluminum plates and circular helix, for the removal of silica, total hardness and alkalinity present bleed in water cooling towers of refinery.

We investigated the effect of the addition of a salt such as sodium chloride (NaCl) in the fall in potential, the electrode consumption, cost of energy and cost of operation, in the two reactors of electrocoagulation. It was obtained a greater performance faradic in both systems when operating with a current of 2 A.

It was determined the best conditions of operation using a factorial design of experiments 2³ electrochemical reactor in a batch, which utilized five aluminum electrodes with rectangular geometry and anodic area of 532 cm². We evaluated the analytical parameters for reduction and removal percentage of silica, total hardness and alkalinity at a pH of 7.5, 9 and 6.

In a reactor of electrocoagulation that used five rectangular geometry of electrodes, which operated to conditions of pH of 7.5, electrolysis time of 10 and 8 minutes and current rating of 2 A and 3 A, allows you to obtain reductions of silica concentration of 7 mg/L (95 %) and 8.9 mg/L (93.5 %) respectively. While in the reactor of electrocoagulation that uses an electrode in the form of circular helix with a anode area of 678 cm², in a time of 17 minutes of electrolysis and current rating of 3 A, allows you to obtain reductions of 5 mg/L (96.4 %). However the addition of sodium chloride, allows reductions in the concentration of silica under 12 mg/L in less than 12 minutes, due to a greater transfer of electrons and mass within the system.

Also there was calculated the cost of operation of two reactors of electrocoagulation and it was obtained that using five electrodes with rectangular geometry the operation cost is 4.31 \$/m3 while if one uses an electrode in the shape of circular helix the operation cost is 4.77 \$/m3.

Finally proceeded to characterize and was quantified the sludge generated in the reactor of electrocoagulation using the following analytical techniques as: Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled to an energy dispersive detector by electrons (EDS) and Fourier Transform Spectroscopy Infrared (FT-IR) was done.

Key words: Water cooling tower blowdown; electrocoagulation; silica removal; replacement water

INTRODUCCIÓN

En la industria de refinación del petróleo, el agua es de vital importancia para la obtención de productos con alto valor agregado. Petróleos Mexicanos (PEMEX), estima una demanda promedio de 1.72 m³ de agua/kg de crudo procesado del cual, solamente 10.5% del agua es reutilizada y 3.75 m³/s de agua es descargada (PEMEX, 2006).

El mayor consumo de agua se tiene en los sistemas de enfriamiento debido a la transferencia de calor de una corriente (ver Figura 1-a). Esta transferencia de calor ocurre en torres de enfriamiento que, generalmente, se lleva en sistemas abiertos de recirculación de agua, donde hay una disipación de calor por evaporación, incrementando así la concentración de especies contaminantes como: sílice (SiO₂), calcio (Ca), magnesio (Mg), sulfatos (SO₄), sólidos disueltos totales (SDT), sólidos suspendidos (SS) y formación de biopelículas, debida a la presencia de microorganismos y algas, ocasionando una baja eficiencia en la transferencia de calor continúo en los equipos de enfriamiento debido a problemas de corrosión, ensuciamiento e incrustación de sales insolubles tal como se indica en la Figura 1-b.

Actualmente, el incremento de la concentración de estas especies contaminantes y las regulaciones ambientales de agua son cada vez más estrictos y con tendencias en el sentido de reutilizar y minimizar descargas de agua residual y evitar fugas de agua potable.



Figura 1. (a) Distribución de agua industrial de refinería; (b) Reducción de la eficiencia de la transferencia de calor vs espesor de la incrustación (PEMEX, (2006) y CONNUE, (2009))

Bajo esta temática, se han evaluado diferentes tecnologías para el tratamiento y acondicionamiento de agua de torres de enfriamiento a niveles que permita su recirculación y/o reúso bajo un esquema de responsabilidad ambiental.

Dentro de las tecnologías evaluadas se encuentran: coagulación química, ósmosis inversa, ablandamiento químico modificado (UHLA, por sus siglas en inglés) e intercambio iónico; sin embargo, debido a que el agua de enfriamiento tiene altas concentraciones de sílice (SiO₂), estos procesos siguen representando altos costos de inversión y de operación lo que hace que sean tecnologías poco rentables, además de generar grandes cantidades de lodos.

Por tal razón, el presente trabajo de investigación consistió en implementar y evaluar una tecnología electroquímica que es el proceso de electrocoagulación, con el fin de tratar y acondicionar el agua de purga de torres de enfriamiento de una refinería para su recirculación como agua de proceso y servicio.

Este proceso de electrocoagulación ha mostrado tener un alto potencial y versatilidad en la remoción de una amplia gama de impurezas, esto se debe en gran medida a que presenta varias ventajas tales como:

- i. No requiere el uso de agentes químicos (aniones y sales) para la formación de coagulantes, permitiendo eliminar el problema de neutralizar el exceso de químicos, teniendo como resultado una producción de hasta un 50% menos de lodos, además de un agua con menor concentración de solidos disueltos –turbiedad- (Phutdhawong *et a.l.*, 2000, Mollah *et al.*, 2001, Tsouris *et al.*, 2001).
- Remueve las partículas coloidales, debido a que el campo eléctrico aplicado incrementa su movimiento facilitando la coagulación (Mollah *et al.*, 2001).
- iii. Proceso de fácil operación y mantenimiento debido a que requiere de equipos relativamente simples lo que coadyuva a tener unidades más compactas (Rajeshwar e Ibanez, 1997).
- iv. Los "flocs" generados por EC en comparación con los producidos por coagulación química tienden a ser mucho más largos, contienen menos agua superficial, son ácido-resistentes y más estables, por lo que son separados fácilmente por procesos secundarios como la filtración.
- v. Las burbujas de gas producidas durante la electrólisis permiten transportar los contaminantes a la superficie de la solución, para posteriormente removerse por procesos convencionales como sedimentación y/o filtración.

Es por ello que, se propuso la evaluación electroquímica de dos sistemas de reactores con diferente geometría en sus electrodos (ánodo y cátodo) para la remoción de sílice, tanto en régimen por lotes como en régimen continuo.

JUSTIFICACIÓN

Actualmente, existen muchas tecnologías para el acondicionamiento de agua de purga en torres de enfriamiento que contiene altos niveles de sílice, dureza total y alcalinidad; sin embargo, estas tecnologías siguen representando un alto costo de inversión, mantenimiento y operación que reviste en ser tecnologías poco rentables. Por lo tanto, se propone evaluar el proceso de electrocoagulación como tecnología alternativa para acondicionar el agua de purga en torres de enfriamiento de refinería a niveles que permita su reúso y/o recirculación como agua de repuesto.

En el proceso de electrocoagulación, se han evaluado diferentes geometrías del electrodo de sacrificio como son: placas paralelas, tubos concéntricos y hélice circular, para diferentes tipos de agua residual, pero existen pocos estudios que reporten los niveles de remoción de sílice, dureza total y alcalinidad, utilizando como ánodo de aluminio placas paralelas y hélice circular. Por tal razón, suponemos que utilizando dos diferentes tipos de geometrías del electrodo, tales como, placas y hélice circular se pueden obtener altos porcentajes de remoción para la sílice, dureza total y alcalinidad, permitiendo obtener niveles de concentración óptimos para la recirculación del agua tratada como repuesto o servicio en la industria.

HIPÓTESIS

Si la oxidación electrolítica del ánodo de aluminio genera cationes Al³⁺ para formar hidróxidos en solución acuosa, entonces al aplicar una corriente eléctrica se efectuaran mecanismos de coagulación, floculación que permitirá la remoción de las impurezas en el agua de purga en torres de enfriamiento.

OBJETIVOS DEL PROYECTO

Objetivo general

Diseñar y evaluar a escala laboratorio un dispositivo experimental basado en el proceso de electrocoagulación utilizando electrodos de aluminio de diferente geometría para la remoción de sílice presente en agua de purga de torres de enfriamiento de refinería.

Objetivos particulares

a). A partir de un reactor de electrocoagulación por lotes y en continuo a escala laboratorio evaluar la formación de cationes polivalentes que provoquen el proceso de coagulación para la remoción de sílice, dureza total y alcalinidad.

b). Determinar experimentalmente los efectos de las variables operacionales y parámetros analíticos durante el proceso de electrocoagulación para determinar las mejores condiciones de tratamiento.

c). Determinar experimentalmente la eficiencia del reactor de electrocoagulación en un sistema continuo acoplando a una unidad de sedimentación de flóculos rectangular y cilíndrica.

d). Realizar una estimación beneficio-costo del proceso de electrocoagulación con los resultados experimentales.

e). Realizar la caracterización fisicoquímica de los lodos generados en el proceso de electrocoagulación por microscopia electrónica de barrido (SEM) acoplado a un detector de energía dispersiva de electrones (EDS) y espectroscopia de transformada de fourier de infrarrojo (FT-IR).

CAPÍTULO I

1. ANTECEDENTES

1.1 Problemática de la contaminación del agua de purga en torres de enfriamiento en México

Dentro de los problemas generales que se presentan en torres de enfriamiento asociados a la calidad del agua están: la formación de depósitos, sales insolubles de calcio (carbonatos, fosfatos), corrosión debida a las altas concentraciones de amonio, cloruros, sulfatos y genéricamente, los sólidos disueltos totales (SDT) además de la formación de biopelículas con microorganismos y algas, que se acentúa por la presencia de materia orgánica como nitrógeno y fósforo presentes en aguas residuales. En la Figura 2, se muestran los problemas típicos que se tienen en los sistemas de enfriamiento.



Figura 2. Principales problemas en sistemas de enfriamiento: (a) Formación de depósitos; (b) Formación de biopelículas; (c) Corrosión en equipos de enfriamiento

Dentro de las principales tecnologías que se han evaluado y probado satisfactoriamente, para el acondicionamiento de agua y remoción de una gran cantidad de contaminantes presentes en agua de repuesto y de purga en torres de enfriamiento son las siguientes (WHO, 2006):

- Coagulación-Floculación convencional,
- Precipitación química con Ultra Alto Cal-Aluminio (UHLA, Ultra-High lime with aluminum, por sus siglas en inglés),
- Electrodiálisis,
- Intercambio iónico y
- Ósmosis inversa de alta eficiencia (HERO, High-Efficiency Reverse Osmosis, por sus siglas en inglés).

Sin embargo, estas tecnologías representan altos costos de inversión, operación y mantenimiento, así como generación y disposición de residuos o lodos tóxicos, lo que convierte este tipo de tecnologías poco rentables. Ante esta situación, se ha visto la necesidad de buscar y evaluar nuevos sistemas de tratamiento alternativos que sean eficientes, económicos, de fácil implementación y sobre todo, que sean capaces de solucionar los problemas de dureza total, alcalinidad, sólidos suspendidos, sulfatos y sílice presente en agua de purga, permitiendo un ahorro significativo en agua de repuesto y por consiguiente un incremento en los ciclos de concentración.

1.2 Tecnologías existentes para la remoción de sílice

Dentro de las tecnologías más utilizadas para la remoción de estas sales, principalmente la de sílice, son la coagulación química, ablandamiento químico, intercambio iónico y ósmosis inversa de alta eficiencia HEROTM. A continuación, se mencionan los fundamentos de cada una de las tecnologías antes mencionadas.

1.2-1 Coagulación química

El agua puede contener una variedad de impurezas, solubles e insolubles; entre estas últimas destacan las partículas coloidales, las sustancias húmicas y los microorganismos en general. Tales impurezas coloidales presentan una carga superficial *negativa*, que impide que las partículas se aproximen unas a otras debido a que están en equilibrio las fuerzas de repulsión y atracción electrostática. Para que estas impurezas puedan ser removidas, es preciso alterar algunas características del agua, a través de los procesos de coagulación, floculación, sedimentación (o flotación) y filtración.

El principio de coagulación química, consiste en la desestabilización de partículas coloidales, disueltas o suspendidas, debido a la adición de coagulantes metálicos (sales) produciendo la reducción de las fuerzas de repulsión entre ellas (fuerzas electrostáticas) permitiendo así la formación de flóculos tal que, su peso específico, sea mayor al agua y puedan ser removidas por tratamientos secundarios como la sedimentación, la filtración o la precipitación.

En la Figura 3, se puede observar la compresión de la capa difusa y desestabilización de las partículas coloidales debido a la adición de un coagulante metálico que reduce las cargas eléctricas presentes en la superficie de cada partícula, permitiendo la aglomeración y la formación de flóculos. En dicho esquema, también se puede observar que en la superficie de la partícula coloidal presenta una carga negativa mientras que, alrededor de ella, se tiene un cúmulo de iones positivos en la región de interfase sólido-líquido, formando así, la *doble capa eléctrica*, también denominada *capa compacta*. El potencial en la superficie de la partícula se conoce como el potencial de Nerst, mientras que el potencial electrostático correspondiente al plano de corte se refiere como *potencial Zeta o potencial electrocinético*, que tiene lugar cuando se aplica una diferencia de

potencial apropiada, teniendo como resultado la separación de la superficie de las capas rígidas y difusas. Cuando la repulsión sobrepasa la atracción interpartícula, existe una barrera energética de potencial que impide el contacto entre las partículas y evita su agregación, esto ocurre cuando el potencial zeta es superior a la fuerza iónica. Por el contrario, la adición de coagulante hace que la fuerza iónica aumente y el potencial zeta decrezca, con lo que la barrera de potencial es menor y el contacto ocurre más fácilmente favoreciendo la coagulación (Igarashi y Nishizawa, 1993). Se ha reportado que la coagulación se produce cuando el potencial zeta se reduce a cero o valores ligeramente negativos.



Figura 3. Proceso de desestabilización y compresión de la capa difusa (Metcalf y Eddy, 2003)

En la Figura 4 se muestra un esquema de la configuración de la doble capa eléctrica y distribución de cargas en la capa difusa. La interfase en la carga superficial ha sido explicada a partir de los modelos de Helmholtz, Goy y Chapman (Scholtz, 2010). Stern combino estos modelos y desarrollo dos modelos que describen cada región con propiedades claramente diferenciadas: Una primera región más próxima a la superficie, formada por iones firmemente ligados a esta y relativamente de poco espesor, denominada *capa rígida (Stern o Helmholtz)*, y una segunda capa más extendida, en donde el efecto térmico permite un más acusado movimiento iónico, denominada *capa difusa (Gouy-Chapman)* y que realmente constituye una atmosfera iónica.



Distancia a la superficie de la partícula, À

Figura 4. Esquema conceptual de la doble capa eléctrica (Crittenden, 2005)

El proceso de coagulación involucra dos fenómenos:

a) *Químico*. Que consiste en las reacciones químicas que ocurren cuando el coagulante interactúa con el agua para dar inicio a la formación de especies hidrolizadas con carga positiva. Por lo general, este proceso depende de la concentración del coagulante y el pH final de la mezcla.

b) *Físico*. Se caracteriza por el transporte de especies hidrolizadas para que hagan contacto con las impurezas del agua de tal forma que las partículas se aglomeran.

En resumen, la coagulación sigue tres etapas sucesivas que son:

- i. formación de coagulante,
- ii. desestabilización de partículas contaminantes y
- iii. aglomeración de los coagulantes como flóculos.

De acuerdo a lo anterior, la figura 5 ilustra las etapas que tiene el proceso de coagulación química:



Figura 5. Proceso de desestabilización de partículas coloidales por la adición de coagulantes químicos (Metcalf y Eddy,

2003)

Cabe mencionar que el proceso de coagulación química depende, principalmente, de la naturaleza del agua (impurezas del tipo: físico, químico y biológico) como son: pH, alcalinidad, color verdadero, turbiedad, temperatura, movilidad electroforética, conductividad, sólidos disueltos totales, tamaño y distribución de partículas en estado coloidal y en suspensión, entre otros.

Los coagulantes metálicos más utilizados en la etapa de coagulación-floculación son el sulfato de aluminio al 10% [Al₂ (SO₄)₃ 18H₂O], cloruro férrico [FeCl₃ 6H₂O], sulfato ferroso [FeSO₄ 7 H₂O] y sulfato férrico [Fe₂ (SO₄)₃], que nos permite la formación de carbonatos y adicionalmente se agregan polímeros que pueden ser catiónicos o aniónicos, este último nos ayuda a precipitar los lodos formados.

Es importante mencionar que cada coagulante metálico es sensible al pH y a la alcalinidad del agua. Si el pH del agua, no se encuentra dentro del intervalo de formación de especies coagulantes, la concentración de estos tiende a ser menor además de que la sensibilidad del floculo será mayor a cambios de pH, lo que trae como consecuencia una baja remoción de contaminantes. Por ello, se recomienda verificar que el mezclado sea el adecuado ya que es deficiente la dispersión de reactivos; sucede lo contrario cuando se tiene un exceso de energía y disminución del efecto de coagulación.

Por tal razón, se recomienda mantener constante el pH para una óptima formación de flóculos y remoción de contaminantes. A continuación, se muestra un diagrama de formación de especies monoméricas de aluminio (α) en función del pH en el cual se puede observar que en el intervalo de 6 a 7 unidades de pH se tiene la formación del coagulante [Al (OH)₃].





En la figura anterior, se puede concluir que la hidrólisis depende de la concentración total del metal en función del pH. Además, se observa un incremento de la especie dominante del catión de aluminio (Al³⁺) y el ión aluminato [Al (OH)₄-] en relación con las otras especies.

Por otra parte, la solubilidad está determinada por un equilibro termodinámico que existe entre la especie de aluminio en la solución y el pH. La solubilidad mínima (0.03 mg Al/L) ocurre a pH de 6.3, en el cual puede tener un incremento en la solubilidad en la solución ya sea en medio ácido o alcalino Letterman *et al.*, (1999).



Figura 7. Diagrama de solubilidad de las especies de Al (III) en función del pH (Letterman et al., 1999)

Las especies polinucleares como Al₁₃[AlO₄Al₁₂(OH)⁷⁺₂₄] son efectivas en la desestabilización de coloides debido a que presentan una carga positiva y tamaño grande (Duan J., 2003). El efecto de los aniones depende de la electronegatividad y tendencia a reaccionar con el ion metálico que tienen carga positiva obteniendo precipitados de hidróxidos metálicos.

1.2-2 Ablandamiento químico

El ablandamiento químico es una de las técnicas utilizadas que permite la remoción de dureza total principalmente el calcio y magnesio, reduciendo significativamente la materia orgánica coloidal, turbiedad y el contenido bacteriano. El ablandamiento químico consiste en la adición de sustancias como: cal, carbonato de sodio y sosa cáustica (hidróxido de sodio), que permite la formación de compuestos insolubles, que posteriormente son separados del agua por procedimientos convencionales como son: decantación y filtración. El siguiente esquema muestra las secciones que integran las etapas de ablandamiento en una refinería.



Figura 8. Etapas de ablandamiento químico

El utilizar cal permite la precipitación de la mayor parte de la dureza como carbonato de calcio e hidróxido de magnesio aprovechando la alcalinidad presente en el agua. El carbonato de sodio es agregado como una fuente adicional de alcalinidad para eliminar la dureza derivada de los sulfatos y cloruros.

1.2-3 Intercambio iónico

El intercambio iónico se define como una reacción química reversible, que da lugar cuando el ión de una disolución; llamado contraión, se intercambia por otro ión de igual signo. El intercambiador de iones es considerado como un electrolito inmovilizado o fijo sobre un sólido poroso denominado matriz, que es insoluble. El ión fijo proporciona la característica del intercambiador; es decir, si es una resina aniónica de base fuerte o base débil o resina catiónica de base fuerte. Lo descrito anteriormente se puede representar mediante la siguiente ecuación química.

$$A^- + B^- \leftrightarrow B^- + A^-$$
 Rx. 1

Donde, A^- representa el contraión fijo o inmovilizado en la matriz polimérica, B^- representa el ión de la disolución; cuando se lleva el intercambio iónico, ahora el ión de la disolución queda fijo en la matriz polimérica representado ahora por B^- , mientras, el ión de la matriz polimérica queda en solución, representado por A^- .

Los intercambiadores iónicos deben tener ciertas características como: alta capacidad, alta selectividad y una rápida cinética de adsorción. La mayoría de las resinas comerciales de las denominadas aniónicas de base fuerte, cuando son analizadas para el tratamiento de agua residual muestran alta capacidad, pero una baja selectividad hacia algunos iones metálicos. En cambio, las resinas quelatantes a base de poliestireno, presentan alta selectividad hacia los metales; sin embargo, limitan su uso por el alto costo de estos materiales y porque presentan una cinética lenta durante el proceso de intercambio iónico, debido al carácter hidrofóbico de la cadena polimérica del estireno y/o del grupo quelatante presente (Horak *et al.*, 2001; Chien Wang *et al.*, 2002).

De acuerdo a lo anterior los intercambiadores iónicos son materiales sólidos, que pueden contener cationes, aniones o grupos quelatantes Hay tres formas de generar estos materiales (Shishir et al., 2003).

- i. Polimerizar un monómero previamente funcionalizado
- ii. Injertar un polímero previamente preparado con algún grupo funcional
- iii. Modificar un polímero entrecruzado a través de una reacción química

El copolímero comercialmente más usado en resinas de intercambio es el estireno (St) divinilbenceno (DVB); el cual presenta más estabilidad térmica y mecánica que otros copolímeros, arriba de 150 °C. La ventaja que ofrecen las resinas de intercambio iónico es que no requieren de un tratamiento preliminar. Por lo que es un método de separación versátil, que puede permitir la separación y purificación de aminoácidos, la sorción de gases tóxicos, separación o recuperación de iones metálicos y también puede actuar como agente de secado y agentes blanqueadores. Otra ventaja es que pueden regenerarse a través de un proceso de intercambio de iones, permitiendo su utilización otra vez en el proceso (Won-Keun *et al.*, 2000; Comelia *et al.*, 2005).

Adicionalmente, el intercambiador iónico se ha empleado para remover una gran variedad de contaminantes como el caso del cromo, arsénico, dureza total de carbonatos, hierro, minerales, sílice y metales. Actualmente, una de las aplicaciones más importantes a nivel industrial es la desmineralización o desionización del agua, que se lleva a cabo normalmente en dos columnas consecutivas, una catiónica y otra aniónica. En la primera se sustituyen los cationes por H⁺ y en la segunda los aniones por OH. El agua queda, en principio, neutra desde el punto de vista ácido-base, las resinas se regeneran, respectivamente con HCl y NaOH (Marcilla Gomis, A., 1998). Cabe mencionar, que las resinas de intercambio de aniones básicos se deben cargar fuertemente para extraer la sílice de manera eficaz, ya que la sílice disuelta posee una fuerza iónica muy baja. El siguiente esquema muestra un ciclo típico de una unidad de desmineralización.



Figura 9. Desmineralización de agua

Nota: Dos etapas de una columna de intercambio que muestran la formación de las capas de aniones a medida que la columna se aproxima al consumo. La sílice es la primera impureza que penetra la resina consumida.

En muchos casos, la capacidad de los intercambiadores iónicos ha disminuido a casi la mitad debido a un aumento de los sólidos disueltos totales en el agua a tratar, además de la degradación o ensuciamiento de las resinas y/o combinación de ambos factores. Conjuntamente con la disminución de la capacidad se da el aumento de los costos de los regenerantes químicos (especialmente los ácidos y la sosa cáustica), así como el aumento de dosis de los mismos para aumentar la calidad del agua.

1.2-3 Ósmosis inversa

La ósmosis inversa es el fenómeno reversible de la ósmosis natural o directa para la generación de agua pura en procesos industriales y consumo humano. El agua de alimentación que contiene una mayor concentración de sales e impurezas pasa por una membrana semipermeable permitiendo que el líquido sea purificado a través de ella mientras que los contaminantes son rechazados por otro lado. La alta presión diferencial, depende de la concentración de sólidos solubles, mientras que, el aumento de sólidos disueltos totales (SDT) en el agua de alimentación pasa a través de la membrana proporcionando una fuerza impulsora haciendo que el agua fluya, de la solución concentrada a la solución diluida.

A continuación, se muestra un esquema del proceso de ósmosis inversa.



Figura 10. Esquema de ósmosis inversa (Metcalf y Eddy, 2003)

Este tratamiento, tiene aplicación para la eliminación de impurezas iónicas tales como: nitratos, fosfatos, sulfatos, iones metálicos, coloides, compuestos orgánicos y también de microorganismos, se lleva a cabo con facilidad mediante membranas de acetato de celulosa y de poliamidas. Las de acetato de celulosa se emplean para caudales grandes por unidad de superficie, mientras que las de poliamidas son apropiadas para soportar caudales menores. Sin embargo, es afectada por la presencia de turbiedad, hierro, manganeso, sílice y dureza total. Por tal razón, su aplicación requiere de tres sistemas para la dosificación de químicos como lo son:

- Ajustador de pH: que evita la formación de precipitados en la superficie de las membranas, debido a la polarización de ciertos compuestos o a la presencia de carbonatos y sulfatos en el agua
- Secuestrante de cloro residual
- Inhibidor de incrustación y
- Dispersante de sílice (Metcalf y Eddy, 2003)

Dentro de las ventajas competitivas que presenta el proceso de ósmosis inversa son:

- ✓ Disminución apreciable de los costos operativos, fundamentalmente, por la disminución de regenerantes químicos (hasta el 80%) y mano de obra
- ✓ Mejora en la calidad del agua, combinado con unidades desmineralizadoras que se utiliza en la producción de agua ultra-pura
- ✓ Prolongación de la vida útil de las resinas de intercambio por la eliminación de los sólidos orgánicos disueltos y en suspensión
- ✓ Disminución del tamaño de los equipos convencionales
- ✓ Reducción del contenido de sílice

En resumen el tratamiento del agua mediante ósmosis inversa soluciona muchas de las deficiencias de la destilación y el intercambio iónico al reducir sensiblemente el contenido de SDT del efluente para adecuarlo y alimentarlo a las unidades desmineralizadoras de agua (UDA's). Por esa razón, la ósmosis inversa ha sido identificada como la "mejor tecnología disponible" para la remoción de una amplia variedad de elementos y recomendable para situaciones en que se requiere una alta remoción de SDT y otros contaminantes. La eficiencia en la remoción se encuentra entre 86-99% y la recuperación de agua puede alcanzar hasta un 90%. La Figura 11 muestra un esquema de una membrana semipermeable que se utiliza en el proceso de ósmosis inversa, así como un sistema de ósmosis inversa de alta eficiencia (HERO).



Figura 11. (a) Membrana semipermeable en ósmosis inversa; (b) Sistema HERO (WHO, 2006)

1.2-4 Electrocoagulación

Los primeros reportes que se tienen respecto a esta tecnología datan desde el año de 1906 con la primera patente concedida en Estados Unidos, desde entonces, el principio del proceso de electrocoagulación consiste en la generación de especies catiónicas (Al³⁺ y Fe²⁺) *in situ* debido a la oxidación electrolítica del ánodo, que desestabilizan las especies químicas suspendidas o disueltas presentes en un medio acuoso, formando agregados y produciendo partículas sólidas que son menos coloidales y solubles. Este efecto se debe a la formación de componentes hidrofóbicos que se precipitan y/o flotan, los cuales pueden ser removidos fácilmente por algún método de separación de tipo secundario como son la filtración y la sedimentación (Holt *et al.*, 2005; Eckenfelder, 1982; Mollah *et al.*, 2001).

Por otra parte, en el cátodo se tiene la presencia de burbujas de hidrógeno gaseoso, las cuales ayudan a la flotación de las partículas floculadas que posteriormente son retiradas por métodos de separación secundarios.

En general, en el proceso de electrocoagulación intervienen tres etapas para la generación del coagulante *in situ* (Mollah *et al.*, 2004):

- ✓ Formación del coagulante por la oxidación electrolítica del ánodo metálico
- Desestabilización de los contaminantes en forma de partículas en suspensión, emulsión y coloidal
- ✓ Formación de flóculos debida a la aglomeración de partículas contaminantes o adsorción

En la Figura 12 se muestra un esquema del proceso de electrocoagulación (Holt *et al.*, 2005), donde el coagulante es producido por la electrodisolución del ánodo y la generación electrolítica de oxígeno e hidrógeno en forma de burbujas que es debida a la reacción de hidrólisis del agua tanto en el ánodo como en el cátodo respectivamente. Lo anterior tiene numerosas interacciones con el contaminante y otras especies iónicas presentes en el electrolito.

En resumen, el sistema combina tres procesos electroquímicos: i). La contribución de la diferencia de potencial eléctrico que causa una migración de iones y la reacción de oxidación y reducción de los electrodos, ii). La aglomeración de floculo de hidróxido de hierro o aluminio en la celda y, iii). Remoción de las impurezas y/o patógenos por la formación de complejos por atracción electrostática (Mill, 2000).

De acuerdo a lo anterior, el proceso de electrocoagulación ha llamado la atención por tener resultados positivos en la remoción de contaminantes de agua residual (Joffe y Kniper, 2000; Chuanping, 2003), efluentes líquidos de diferentes procesos industriales (Kobya, 2003; Ping, 2005), una baja producción de lodos, fácil operación y no requerir el uso de agentes químicos (Rajeshwar y Ibanez, 1997).



Figura 12. Esquema de reacciones típicas durante el tratamiento de electrocoagulación (Holt et al., 2005)

Dentro de los potenciales que tiene el proceso de electrocoagulación son: el tratamiento de agua residual de refinería que contienen *grasas y aceites* provenientes del petróleo, mostrando tener una mayor eficiencia con electrodos de aluminio debido a la alta capacidad de absorción del aluminio en la remoción de aceites (Kaliniichuk *et al., 1976*; Weintraub *et al., 1983*; Ibanez *et al., 1995*). También ha mostrado tener una alta eficiencia de 98.5% de remoción de color de agua residual textil (Kim *et al., 2002*), así como la remoción de compuestos orgánicos del tipo *fenol*, mostrando tener una mayor eficiencia de remoción utilizando placas de aluminio como ánodo (Phutdhawong *et al., 2000*).

Además, se han reportado investigaciones referentes al tratamiento de *metales pesados*, indicando el uso exitoso de un reactor de electrocoagulación para remover arsénico y cadmio presente en agua residual.

La mayor remoción de arsénico (99%), se obtiene usando electrodos de hierro cuando el mecanismo de remoción considera la absorción del arsénico sobre el hidróxido férrico (Balasubramanian y Madhavan, 2001).

En cuanto al tratamiento de agua potable, el proceso de electrocoagulación ha resultado ser más eficiente que el proceso de coagulación química debido a que éste último, presenta problemas inherentes al costo, mantenimiento y producción de lodos, por tal razón; la electrocoagulación tiende a ser más flexible obteniendo una mayor eficiencia, al usar electrodos de aluminio como ánodo y cátodo (Nikolaev *et al.*, 1983;

Musquere y Ellingsen, 1983; Vik *et al.*, 1984; Mills, 2000; Ciorba *et al.*, 2002; Pulido *et al.*, 2001; Jiang *et al.*, 2002; Holt *et al.*, 2002; Han y Kwon, 2002; Abuzaid *et al.*, 2002).

Otro contaminante, es el flúor presente en agua de consumo humano, que ha mostrado tener una mayor eficiencia empleando el proceso de electrocoagulación, al utilizar electrodos de aluminio configurados en forma monopolar y bipolar en un reactor por lotes o de flujo continuo, respectivamente (Emamjomeh *et al*, 2003; Sivakumar y Emamjomeh 2005; Sivakumar y Emamjomeh 2009).

1.2-4.a Mecanismos y reacciones principales

En el proceso de electrocoagulación se llevan a cabo los mecanismos de formación de hidróxidos metálicos, a partir de la disolución anódica del aluminio. En dichos mecanismos se presenta la electrólisis del agua debido a la formación de pequeñas burbujas de oxígeno (O₂) e hidrógeno (H₂) en el seno del cátodo (Mameri *et al.*, 1998).

 $Al_{(s)} \leftrightarrow Al^{3+}(ac) + 3e^{-}$ $E^{0}_{A} = -1.66 V$ Rx. 2Se ha reportado altas eficiencias de hasta 100% de remoción debido a la disolución del cátodo dealuminio (Picard, *et al.*, 2000). El cual ocurre cuando el pH en la superficie del cátodo decrece debido a laformación del ion hidróxido (OH-), o por el consumo del ion hidronio o protones.

$$\begin{array}{ll} 2 \ H_2 O + 2 \ e^- \to 2 O H^-{}_{(ac)} + H_{2(g)} & E^0{}_A = -0.83 \ V \\ 2 \ H^+{}_{(ac)} + 2 \ e^- \to H_{2(g)} & E^0{}_A = 0.0 \ V \\ \end{array}$$
 Rx. 3
Rx. 4

A pH altos (alcalino), (Picard, *et al.*, 2000) se forma el aluminato debido a la disolución del cátodo de aluminio y por ende un incremento exponencial en la producción de hidrogeno con respecto a la intensidad de corriente:

$$2 \text{ Al}_{(s)} + 6 H_2 O + 2 OH^{-}_{(ac)} \rightarrow 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}_{(ac)} + 3 H_{2(g)}$$
 Rx. 5

Durante la formación del ion aluminio y el aluminato se presentan reacciones de hidrólisis en el sistema de electrocoagulación.

Como la producción de burbujas de oxigeno se lleva en el ánodo (Chen, 2004 y Mollah, *et al*, 2004), entonces la electrofloculación se ha utilizado como una alternativa para la producción de burbujas de oxígeno que promueven una eficiente separación de partículas dentro de la solución (Matis, 2010, Comninellis, 2010 y Mansour *et al.*, 2007). El diámetro de las burbujas de hidrogeno y oxigeno generados durante la electroflotación varia en un intervalo de 17 a 50 µm.

Un factor importante que afectan de afectan de manera significativa el tamaño de la burbuja es el tipo de material del electrodo, la densidad de corriente y el pH. Se ha reportado que la producción de pequeñas burbujas de hidrogeno son producidas a pH neutral o acido tal como se indica a continuación:

$$4 OH^{-}_{(ac)} \rightarrow O_2 + 2H_2 O_{(l)} + 4 e^{-} E^0_A = -0.40 V$$
 Rx. 6

Sarkar *et al.*, 2010 estudio el efecto que tiene la densidad de corriente en el electrodo sobre el tamaño de burbuja producido en el cátodo. Concluyendo que el tamaño en el diámetro de la burbuja de hidrogeno está en función de la tasa de producción de hidrogeno, la nucleación de burbujas y la concentración de gas disuelto.

A continuación se muestra un esquema general de los procesos que pueden suceder en una reacción electroquímica. Se puede observar la presencia de diferentes procesos que se llevan en serie o paralelo cuando se tienen reacciones de transferencia de carga tales como los procesos de adsorción-desorción, reacciones químicas homogéneas y heterogéneas así como el transporte de masa a la superficie del electrodo.

Dos de los procesos más importantes que gobiernan el comportamiento de una reacción electroquímica es el transporte de masa (migración, difusión y convección) y la transferencia de electrones. Éste último, se basa en la teoría del potencial aplicado, en donde se propone que el producto se produce por medio de un estado intermedio y que la velocidad de descomposición determina la velocidad de reacción. Sin embargo, cuando la transferencia de carga gobierna la reacción, su velocidad depende principalmente de la corriente de intercambio y del sobre potencial



Figura 13. Esquema de los procesos que tienen lugar en una reacción electroquímica general

Por otra parte, los cálculos de eficiencia de disolución del ánodo se basan en la ley de Faraday que cuantifica los cationes metálicos disueltos durante las reacciones de oxidación del ánodo (Mollah *et al.*, 2004):
1

$$m = \frac{q}{nF} = \frac{1}{nF} \int I(t) \cdot dt = \frac{ItM_w}{nF}$$
 Ec.

Donde *m* la cantidad del metal disuelto, I es la corriente eléctrica, *t* es el tiempo, M_w es el peso molecular, *n* es el número de electrones en la reacción de óxido-reducción (2 para Fe²⁺ y 3 para Fe³⁺ y Al³⁺) y *F* es la constante de Faraday.

Los iones Al³⁺ en combinación con los OH-, reaccionan para formar algunas especies monoméricas como: Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺, Al₂(OH)₂⁴⁺, Al(OH)₄⁻ y otras especies poliméricas tales como: Al₆(OH)₁₅ ³⁺, Al₇(OH)₁₇⁴⁺, Al₈(OH)₂₀ ⁴⁺, Al₁₃O₄(OH)₂₄ ⁷⁺ y Al₁₃(OH)₃₄ ⁵⁺ que por procesos de precipitación forman el Al(OH)_{3(s)} (Gurses *et al.*,2002). El Al(OH)_{3(s)}, presenta una gran área superficial con propiedades absorbentes y que es propicia para los procesos de adsorción y atracción de las partículas contaminantes (Holt *et al.*,1999).

Para que una reacción electroquímica, se pueda realizar, es inevitable la polarización de los electrodos, la cual es definida como la desviación del potencial aplicado con respecto al potencial de equilibrio, debido al paso de corriente en el sistema y que es definido por la ecuación de Nernst.

$$E_i^{eq} = E_i^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{0i}}{a_{Ri}}$$
 Ec. 2

Donde E_{eq} es el potencial de equilibrio, E^0 se define como el potencial estándar de reducción, F es la constante de Faraday, T la temperatura absoluta y R es la constante universal de los gases y a_0 , a_R son las actividades de las especies oxidadas y reducidas respectivamente. Para soluciones diluidas las actividades del par *redox* pueden reemplazarse por valores de las concentraciones de ambas especies.

$$E_i^{eq} = E_i^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{0i}}{C_{Ri}}$$
 Ec. 3

El potencial promedio en el reactor es calculado sumando el potencial anódico, catódico, solución y la caída de potencial. El potencial de la solución está en función de la conductividad (σ), la distancia entre electrodos (Δb) y densidad de corriente (i_c) y por lo general la caída de potencial se presenta cuando se requiere mayor energía debida a la pasivación del electrodo.

$$E_{celda} = E_{catodo} - E_{anodo} - E_{solucion} - E_{caida}$$
Ec. 4
$$E_{solucion} = \frac{\Delta b \cdot i_C}{\sigma}$$
Ec. 5

A partir de las definiciones de corriente de intercambio y de sobrepotencial (η), que es una medida del grado de alejamiento de un sistema del equilibro en relación al potencial aplicado en el electrodo se tiene lo siguiente.

$$\eta = E - E_{eq}$$
 Ec. 6

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_A n F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_C n F \eta_c}{RT}\right) \right]$$

$$i = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \right]$$

Ec. 7

Donde $\alpha_A + \alpha_c = 1$, $\beta_a \ y \ \beta_c$ son los coeficientes de Tafel anódico y catódico $\beta_a = \frac{RT}{\alpha_A nF} \ y \ \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF}$ La expresión anterior se conoce comúnmente como la ecuación de Butler-Volmer (Rajeshwar e Ibanez, 1997) y se utiliza para cuantificar la cinética de un gran número de procesos electroquímicos monoelectrónicos, sin embargo, es necesario tener en cuenta que otros procesos además de la transferencia electrónica puede ocurrir (ver figura 13). Cuando la reacción catódica es aproximadamente cero, la ecuación de Butler-Volmer puede ser simplificada por el parámetro de Tafel, que es determinado experimentalmente para la polarización anódica y catódica utilizando un potenciostato variando el potencial y midiendo la densidad de corriente, generando una curva de polarización donde el potencial de la superficie está en función del parámetro de Tafel y la densidad de corriente:

$$\eta_{SUP} = \beta \log \left(\frac{i}{i_0}\right)$$
 Ec. 8

La figura 14, es conocida como curva de polarización de un electrodo el cual es definido como el cambio que experimenta el potencial de un electrodo en relación al potencial de equilibrio al paso de una corriente. Mientras mayor sea el cambio en el potencial al paso de esta corriente mayor es el grado de polarización del electrodo.

Por otra parte, la figura 14 muestra una zona de control por transferencia de carga a bajos potenciales en donde la concentración en la superficie del electrodo es la misma que la del seno de la solución. En esta zona la cinética de la reacción está determinada únicamente por la velocidad de transferencia electrónica. A potenciales más negativos se localiza la zona de control mixto en donde la concentración de la especie electroactiva sobre la superficie del electrodo es menor que en la solución, debido a que la velocidad de reacción es mayor y ocasiona la formación de gradientes de concentración en la interfase; en esta zona la tasa de transferencia de carga y el transporte de masa se llevan a cabo con velocidades similares.



Figura 14. Curva corriente-potencial para una cinética Butler-Volmer

Finalmente se encuentra la zona de control por transferencia de masa en donde la velocidad de transferencia de carga es mucho mayor que la velocidad a la que el reactivo se transfiere desde el seno de la solución al electrodo por lo que la concentración en la superficie del mismo es casi cero. La velocidad de reacción en esta zona está determinada por la velocidad de transferencia de masa y el valor que toma la corriente en este dominio de potenciales se conoce como *corriente límite*.

$$\eta_{CON} = \frac{2.303RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right)$$
Ec. 9
$$i_L = \frac{nFD_i c_i}{\delta}$$
Ec. 10

1.2-4.b Conceptos generales del diseño de una celda electroquímica

Actualmente no se ha reportado una metodología definida para el diseño y construcción de un reactor de electrocoagulación. Sin embargo, se cuentan con aspectos de naturaleza física y química que garantizan un buen desempeño y construcción del equipo (Rajeshwar, 1997; Mollah, 2001; Holt *et al.*, 1999).

Los reactores de electrocoagulación pueden clasificarse, en primera instancia, como reactores por lotes o reactores de flujo continuo. La selección del sistema depende, en gran medida, de las características del contaminante así como de la cantidad de agua residual a tratar. Un proceso de electrocoagulación por lotes se caracteriza por manejar volúmenes constantes (tasa de alimentación fija) para tratar un ciclo, cuya concentración cambia con el tiempo de reacción que está en función de una cantidad fija de coagulante, que se tiene después de la electrodisolución del ánodo de sacrificio. Otra particularidad de este sistema es que presenta un bajo costo y flexibilidad en cuanto a operación y mantenimiento para el tratamiento de agua residual.

Por otra parte, para los reactores de electrocoagulación que operan en continuo, su clasificación está dada en función de la flotación. Es decir, una vez que el contaminante ha pasado por el proceso de coagulación, hay dos formas de separarlo del medio acuoso por flotación o sedimentación. Es así, que el diseño de reactores que operan bajo régimen de estado estacionario, puede diseñarse sólo con coagulación o con coagulación-flotación. Éste último, aprovecha la generación de burbujas de hidrógeno y oxígeno para realizar la flotación de los agregados del contaminante. En la Tabla 1 se presentan una comparación de los sistemas de reactores de EC que operan en régimen por lotes y continuo.

POR LOTES	CONTINUO	
Volumen constante (Flujo de alimentación nulo)	Caudal constante	
Concentración cambia con el tiempo	Concentración constante	
El rendimiento está en función con el tiempo de	El rendimiento está en función con el	
reacción	tiempo de residencia en el reactor	
Operación dinámica	Operación en estado estacionario	
Composición uniforme en un reactor mezclado	Variación del mezclado entre los	
Composition annothe en an reactor medenado	mezcladores y flujo tapón	

Tabla 1. Comparación entre los sistemas por lotes y continuo (Holt, 2005)

1.2-4.c Parámetros que afectan al proceso de electrocoagulación

Los parámetros que tienen un efecto en la eficiencia del proceso de electrocoagulación durante la remoción de contaminantes presentes en el agua, son los siguientes:

✓ Geometría del reactor de EC

La geometría del reactor influye en algunos parámetros de operación tales como: la formación de burbujas, la efectividad de la flotación, formación de flóculos, el movimiento de las burbujas a través del reactor, el régimen de flujo de fluido y las características de mezclado y sedimentación.

✓ Conexión de electrodos

En general, se tienen dos tipos de conexión de electrodo:

La *conexión mono-polar*, aquella en la que los electrodos están conectados en paralelo y sometidos al mismo potencial, lo cual genera mayor gasto de energía.

En la *configuración bi-polar*, los electrodos de los extremos están directamente conectados a la fuente, de tal forma que, los electrodos restantes toman la polaridad opuesta al electrodo que tienen en frente. A continuación se muestran las configuraciones de electrodos antes mencionadas.



Figura 15. Conexión de electrodos: (a) Monopolar; (b) Bipolar (Mollah et al., 2001)

✓ Escalamiento del reactor

Uno de los parámetros significativos para el escalamiento de un reactor es el área específica, esto es, la relación del área superficial y volumen. Cabe mencionar que, el área del electrodo está en función de la densidad de corriente, además influye en la posición del electrodo y tasa de dosificación del catión, así como la producción de burbujas. Mameri *et al.*, 1998 han reportado que, con un incremento en el área específica, la densidad de corriente decrece. Únicamente se han encontrado tres trabajos a este respecto, los cuales se indican a continuación.

REFERENCIA	ÁREA ESPECÍFICA m²/m³
Amosov et al., 1976	30.8
Osipenko y Pogorelyi, 1977	18.8
Novikova et al.1982	42.5

Fabla 2 Comparación	ı del área	específica
---------------------	------------	------------

Por otra parte, Zolotukhin en 1989, escaló un sistema de electrocoagulación-flotación de nivel laboratorio al industrial. A continuación, se mencionan los parámetros más importantes para el dimensionamiento de un reactor:

- i. Número de Froude
- ii. Criterio de Weber (indica la tensión superficial)

iii. Gas de saturación

iv. Geometría

✓ Efecto en la densidad de corriente

La densidad de corriente es el parámetro más importante para controlar la tasa de reacción en el proceso de electrocoagulación, porque determina la dosis de coagulante (iones de Al³⁺ o Fe²⁺) y la generación de burbujas. La densidad de corriente es directamente proporcional a la velocidad de reacciones electroquímicas que se llevan en la superficie del electrodo y que influyen sobre el potencial del electrodo.

La determinación de la densidad de corriente depende de la naturaleza del contaminante y de la escala en la cual se realiza el tratamiento. Por otra parte, la caída de potencial entre los electrodos debe ser minimizada al igual que la acumulación de burbujas de oxígeno e hidrógeno en la superficie de los mismos, ya que producen un incremento en la resistencia eléctrica de la celda lo que conlleva a un mayor consumo energético.

La dosis de coagulantes producido por electrólisis puede ser calculado a partir de la ley de Faraday cuando la densidad de corriente y tiempo de tratamiento dentro de la celda electroquímica son conocidos. De acuerdo a la literatura, se ha reportado que, un aumento en la densidad de corriente incrementa la concentración de aluminio en la solución a flujo constante, es decir, que la densidad de corriente es directamente proporcional a la concentración de aluminio generada por la electrodisolución del ánodo de sacrificio (Emamjomeh y Sivakumar, 2009).

✓ Voltaje

La rentabilidad de un proceso electroquímico, se debe en gran medida a un costo energético adecuado ya sea aumentando la conductividad de la solución utilizando una sal, disminuyendo la distancia entre los electrodos o cambiando el material y/o geometría de los mismos según sea el caso (Mollah, 2001; Holt, 2005). La carga eléctrica por volumen es proporcional a la cantidad de coagulante producido durante la electrodisolución del ánodo.

✓ Material del electrodo

El tipo de material del electrodo define las reacciones electroquímicas que se llevaran a cabo en un sistema de electrocoagulación. Los electrodos de hierro y aluminio son generalmente los más usados en el tratamiento de agua residual que contienen una amplia gama de contaminantes, sin embargo, se ha reportado que utilizar cátodos inertes tales como un oxido metálico impregnado con titanio, permite remociones significativas en cantidad de iones de calcio y magnesio (Chen, 2004).

Recientemente, Linares-Hernández *et al.*, (2009), estudiaron la influencia del material anódico en la eficiencia del proceso de electrocoagulación, y concluyeron que, utilizar electrodos de aluminio presenta una

mayor eficiencia de remoción de color (turbiedad), mientras que el de hierro es más efectivo en la reducción de demanda química orgánica (DQO) y fenol, mientras que la combinación del material anódico (hierroaluminio) permite obtener eficiencias de remoción de hasta el 71% de color y 69% de DQO en agua residual industrial. Resultados similares fueron obtenidos para el tratamiento de agua residual de la industria papelera (Katal, 2011).

Do y Chen (1994), investigaron el rendimiento de los electrodos de aluminio e hierro para remover el color de una solución, concluyendo que las condiciones óptimas de electrocoagulación varían con la selección de electrodos de aluminio o hierro y que están determinadas por factores como:

- Concentración inicial de contaminante
- Tipo de contaminante
- Velocidad de agitación

Hulser *et al.*, (1996), observaron que el proceso de electrocoagulación aumenta fuertemente en la superficie del electrodo de aluminio en comparación con el de acero. Esto es atribuido a la formación *in situ* y dispersión de complejos de hidróxido de aluminio por medio de la hidrólisis del ión aluminato, caso que no ocurre con los electrodos de acero.

✓ Distancia entre electrodos

Otra variable a controlar, es la distancia entre electrodos, que tiene un efecto importante en la eficiencia de remoción de contaminantes y consumo eléctrico; se han reportado separaciones entre 3 y 6 mm en la construcción de celdas electroquímicas a nivel laboratorio Mollah *et al.*, 2004. Sin embargo, a nivel industrial se ha reportado que el intervalo de distancia de separación de electrodos es de 0.5 a 3 cm Kim *et al.*, 2002.

Cabe mencionar, que la caída de potencial es proporcional a la distancia entre electrodos y al consumo energético.

✓ Configuración de canales

Existen dos tipos de configuración de canales, *individuales y múltiples*. La diferencia entre uno y otro es que en el primero de ellos, la actividad de los electrodos puede decrecer por la pasivación. Por lo que en algunos casos se recomienda invertir la polaridad donde el ánodo actúa como cátodo durante pequeños periodos de tiempo. Mientras que la configuración de canales múltiples, no promueve la electrofloculación y la electroflotación. Por lo tanto, permite alcanzar la electrodisolución y electrocoagulación. A continuación se muestran los dos tipos de canales antes mencionados.



Figura 16. Configuración de electrodos en celdas para la dosificación de aluminio: (a) Canal individual; (b) Múltiples canales

✓ Pasivación

La pasivación de los electrodos de aluminio ha sido estudiada por Nikolaev *et al.,* 1982. Este autor utilizó varios métodos para prevenir y controlar la pasivación del electrodo, algunos de esos métodos son:

- Cambio de polaridad del electrodo
- Limpieza hidromecánica
- Introducción de agentes inhibidores
- Limpieza mecánica del electrodo

La Figura 17 muestra un diagrama de equilibrio Pourbaix para el sistema agua-aluminio (potencial vs pH), en las que el metal se corroe, se pasiva o permanece inmune así como la región de inmunidad, pasivación (formación de óxido) y corrosión (Pourbaix, 1974). Se puede observar un estado conocido como pasivación, este fenómeno ocurre cuando los iones liberados no son solubles, formándose una capa de óxidos de pequeño espesor sobre la superficie del ánodo, o bien, por la formación de capas monoatómicas de O₂ sobre la superficie del cátodo, que influye de manera significativa en la eficiencia del proceso de remoción de contaminantes (U.R. Evans, 1987).



Figura 17. Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema agua-aluminio a 25°C (Pourbaix, 1974)

✓ Efecto de flujo

El efecto del flujo sobre la eficiencia de remoción de contaminantes dentro de una celda electroquímica es importante debido a que, cuando el flujo aumenta, la eficiencia de remoción del contaminante decrece al igual que la densidad de corriente, es decir, que cuando el electrolito mantiene una concentración, conductividad y pH inicial constante, al aumentar el flujo, la eficiencia de remoción del contaminante tiende a disminuir al igual que la densidad de corriente.

✓ Efecto del pH

El pH de la solución es un parámetro que influye en gran medida en la eficiencia de remoción de contaminantes durante el proceso de electrocoagulación porque está en función del potencial y el proceso de solubilidad para formar el hidróxido metálico (Mameri *et al.*, 1998). Tiene un efecto importante en la conductividad de la solución, disolución del electrodo, formación de hidróxidos y potencial zeta en las partículas coloidales.

De acuerdo a la literatura, se ha reportado que el rendimiento del proceso de electrocoagulación depende de la naturaleza del contaminante obteniéndose remociones significativas para valores de pH cercanos a 7. No obstante, a pH neutral, el consumo de energía es alto debido a que hay variación de la

conductividad. Cuando la conductividad es alta, el efecto del pH no es significativo. Por otra parte, un incremento de pH a condiciones ácidas ha sido atribuido a la generación de hidrógeno en el cátodo por la reacción:

$H_2O^- + 2 e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

Rx. 7

Por otra parte, el efecto de los iones de Al³⁺ tiene una influencia significativa sobre el mecanismo del contaminante, de tal forma que el pH es un factor sensible en la formación de flóculos de Al(OH)₃. Cabe recordar que la solubilidad del aluminio depende del pH y por ende, la formación de especies de Al(OH)₃ (s) ocurre a pH entre 6 y 8, mientras que a pH de 9 predomina la especie de Al(OH)₄ (Mameri *et al.*, 1998; Chen *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 2002;). En la **Figura 18**, se muestra un diagrama de potencial en función del pH para la de formación de especies utilizando electrodos de aluminio.

Se ha reportado que la eficiencia de remoción de los contaminantes puede decrecer de 90 a 75% cuando el pH final es mayor a 8. Esto es atribuido primeramente a la formación de AlO₂ soluble que se obtiene a pH altos (Emamjomeh y Sivakumar, 2009).



Eh (Volts)



✓ Efecto del tiempo de residencia

El tiempo de residencia en un reactor de electrocoagulación depende, tanto del flujo como de la densidad de corriente, cuando la concentración inicial de contaminante se mantiene constante. Teóricamente, el tiempo de residencia se basa en la ley de Faraday que relaciona la diferencia de potencial y el tiempo de electrólisis que podrían afectar la cantidad de aluminio para un sistema de electrodos de aluminio.

Así, la combinación de la diferencia de potencial y tiempo de residencia conduce a un aumento en la dosificación de aluminio en el sistema. En resumen, diversas investigaciones han reportado que una mayor corriente se tiene una mayor cantidad de coagulante (aluminio) por unidad de tiempo.

✓ Efecto de la temperatura

La temperatura afecta la formación de flóculos, velocidad de reacción y conductividad. Dependiendo del contaminante, un incremento en la temperatura puede tener un efecto positivo o negativo el cual se refleja en la eficiencia de remoción del contaminante. En las reacciones electroquímicas, al igual que otro tipo de reacciones, la velocidad de reacción aumenta en forma proporcional con el aumento de la temperatura. Sin embargo, se ha encontrado que grandes incrementos en la temperatura no mejoran de forma significativa el desempeño de la electrocoagulación (Daneshvar *et al.,* 2004). Por lo tanto, en el presente trabajo las pruebas se realizan a temperatura ambiente de la ciudad de México de 20 a 25°C.

✓ Promotor de turbulencia

Otro factor de control en el proceso de electrocoagulación, es la turbulencia que permite aumentar la eficiencia del proceso de electrocoagulación y electroflotación. En la mayoría de las investigaciones se ha observado que la turbulencia se genera por la evolución de gases (H₂ y O₂) debido a la electrólisis del agua, éste último favoreciendo el transporte de masa y evitando la pasivación de los electrodos dentro de la celda electroquímica. Una forma de aumentar el nivel de turbulencia en un sistema en continuo es aumentando la velocidad de flujo mientras que para sistemas por lotes se obtiene a partir de la velocidad de agitación.

De acuerdo a la literatura, se ha reportado tener muchas ventajas cuando se tiene un flujo de fluidos horizontal y vertical. Sin embargo, el flujo de fluidos de forma vertical permite mejorar el proceso de separación por electroflotación comparado con el flujo horizontal. A continuación, se muestra la configuración de sistemas con flujo de fluidos horizontal y vertical dentro de una celda electroquímica.



Figura 19 Configuración de flujo en una celda electroquímica: (a) Flujo horizontal; (b) Flujo vertical (Chen, 2004)

1.2-5 Comparación del proceso de electrocoagulación y coagulación química

Al respecto se han reportado pocos estudios comparando el proceso de electrocoagulación y coagulación química. La formación de hidróxido de aluminio monomérico y polimérico comparado cuando el aluminio es agregado usando una sal de cloruro de aluminio (AlCl₃) y por el proceso de electrocoagulación, no presentan diferencias significativas en la formación de coagulantes de aluminio y en la remoción de contaminantes presentes en el agua residual bajo las mismas condiciones dinámicas, dosis de aluminio y pH en estado estacionario (Cañizarez *et.al*, 2009).

Kilic et al., 2009, investigo el proceso de coagulación química y electrocoagulación así como el efecto del pH y dosis de aluminio utilizando partículas ultrafinas de cuarzo, empleando un ánodo de aluminio y cátodo de acero inoxidable. El pH óptimo para la remoción de partículas en el proceso de electrocoagulación se tiene a pH de 9 y mientras que en coagulación química es de 6 a 9.

Además se ha reportado que el proceso de electrocoagulación es más efectivo hasta un 42% comparado con la coagulación química (aproximadamente 11.5%) durante la remoción de determinados contaminantes como el Cr (VI) en solución acuosa (Golder et al., 2007).

Sin embargo se han reportado estudios en donde la coagulación química es mejor en el pretratamiento por microfiltración de agua superficial utilizando cloruro férrico comparado con el proceso de electrocoagulación con ánodo de hierro y cátodo de acero inoxidable. La disolución del cloruro ferroso -Fe (II)-tiene una mayor solubilidad pero un pobre rendimiento de coagulación comparado con el cloruro férrico -Fe (III)- (Theis *et al.,* 1974) durante el tratamiento de agua residual que contiene materia orgánica.

De acuerdo a lo anterior, la coagulación química y el proceso de electrocoagulación son tecnologías que tienen mecanismos de desestabilización similares. Sin embargo, cuando se utiliza ambas tecnologías donde un

coagulante químico como el anión sulfato o cloruro, así como la electrodisolución de hierro, se ha reportado una mayor eficiencia de remoción en el proceso. En algunos casos, se tienen reacciones secundarias, tales como la reducción que se presenta en la superficie del cátodo y que desempeñan un papel importante en la desestabilización de contaminantes.

1.2-6 Combinación del proceso de electrocoagulación con otras tecnologías de tratamiento

El proceso de electrocoagulación se ha combinado con otros procesos como: coagulación química (Can *et.al.,* 2006), oxidación-Fentón (Kabdasli *et al.,* 2010), ozonación (Hernandez-Ortega *et.al.,* 2010), fotocatálisis (Boroski *et al.,* 2009) y biofiltración (Yu *et al.,* 2005).

La combinación del proceso de electrocoagulación con coagulación química utilizando un polímero de cloruro de aluminio permitió obtener remociones altas en la demanda química de oxígeno. Por otra parte el combinar el proceso de electrocoagulación con la oxidación-Fentón permitió altas remociones de materia orgánica, demanda química de oxígeno y metales pesados con dosis de peróxido de hidrógeno de 15 a 30 mM. Además combinando el proceso de electrocoagulación con fotocatálisis permite obtener altas eficiencias de remoción al utilizar electrodos de Hierro debido a que el Fe²⁺ acelera la oxidación a radicales hidroxilo, que permiten la mineralización de la materia orgánica. Asimismo la combinación con el proceso de biofiltración permite remociones de demanda química de oxígeno y fosforo del 76.6 al 83.7% y 70.7 al 93.0% respectivamente.

De manera complementaria Sridhar *et al.,* 2011 realizaron un análisis económico para el tratamiento de pulpa y el efluente de una industria de papel utilizando el proceso de electrocoagulación y calcularon que el costo de operación varia de 1.52 a 1.72 \$USD/m³. Por otra parte se ha reportado que el costo de operación para remover flúor por el proceso de electrocoagulación representa un costo de operación de 0.025 a 0.90 \$USD/m³ y 0.01 a 0.79 \$USD/m³ utilizando electrodos de hierro y aluminio respectivamente.

Algunos estudios reportan que el proceso de electrocoagulación es cinco veces más económico comparado con la precipitación química. Sin embargo es importante realizar un análisis económico más riguroso donde se analice el consumo de energía y del material utilizado durante la producción del metal de aluminio o hierro así como los coagulantes químicos que son empleados en el tratamiento de agua residual, tales como el sulfato de aluminio y cloruro férrico que representan un bajo costo mientras que los coagulantes metálicos prehidrolizados son más caros.

En cuanto al costo de operación para el tratamiento de agua de purga en torres de refinería se ha reportado un costo de 15.5 \$/m³ utilizando el proceso de ósmosis inversa, 18.33 \$/m³ para el proceso de desmineralización y 17.0 \$/m³ con el tratamiento químico.

1.3 Química de la sílice contenida en agua de purga de torres de enfriamiento

El silicio, a diferencia del carbono, no existe libre en la naturaleza. Por tal razón, el silicio se encuentra en cierto grado en todos los suministros de agua natural, generalmente, como sílice disuelta (SiO₂) o como pequeñas partículas de silicato suspendido (Furnas, 1992), y depende en gran medida de ciertas zonas en el país debido al suelo local a través de la erosión generada y actividad volcánica.

La sílice (SiO₂) es uno de los principales causantes de la corrosión de las tuberías y sistemas de conducción empleados en las torres de enfriamiento. Esto se debe, principalmente, a que valores de pH inferiores a 9, la sílice monomérica presenta una solubilidad muy limitada (125-180 mg SiO₂/ L) y tiende a polimerizarse si se excede de estas concentraciones, dando lugar a formas insolubles que precipitan fácilmente en formas de sílice oligomérica amorfa o sílice coloidal.

El ion silicato (SiO₄⁴⁻), a su vez, puede reaccionar con cationes polivalentes como el Ca2+ o el Mg 2+, que suelen estar presentes en las aguas de proceso, dando lugar a sales de muy baja solubilidad. De esta manera, en los procesos acuosos es muy habitual encontrar mezclas de formas insolubles de la sílice, tales como; sílice monomérica, oligomérica y sílice coloidal; silicatos de magnesio y de calcio y silicatos de otras sales. Además, la SiO₂ en estado sólido presenta tres formas alotrópicas cristalinas (cuarzo, tridimita y cristobalita) y una amorfa (sílice vítrea). La sílice tiene un carácter ácido, en cuanto que tiene capacidad de reaccionar con cationes polivalentes como el calcio (Ca²⁺) y magnesio (Mg²⁺), que suelen estar presentes en las aguas de proceso, dando lugar a sales de muy baja solubilidad en forma de óxidos básicos, como el óxido de calcio (CaO) y óxido de magnesio (MnO), para formar silicatos (SiO₄₋₄). Los silicatos son minerales donde el catión Si⁺⁴ está siempre rodeado por cuatro oxígenos formando un tetraedro. Esta molécula se caracteriza por tener enlaces iónicos y covalentes. Por otra parte, se caracteriza por su alta solubilidad en agua, por ejemplo los aluminosilicatos y los silicatos alcalinos. Además, los silicatos no son atacados por los ácidos a menos que se les agreguen determinados compuestos como nitrato de potasio (KNO₃), o el ácido fluorhídrico (HF), para formar el tetrafluoruro de silicio (SiF₄). En cuanto a sus propiedades físicas, podemos mencionar que no presentan un color único, ni una forma definida al igual que un brillo metálico, pero si vítreo. Y depende de la estabilidad del enlace entre el átomo del elemento silicio y cada átomo del elemento de oxígeno. Mientras que a temperaturas superiores a 600 °C, se logra romper dichos enlaces.

Las propiedades fisicoquímicas de los diversos silicatos, dependen en su mayoría de la distribución espacial y tipo de enlaces, los cuales se clasifican en: Nesosilicatos, Sorosilicatos, Inosilicatos (simples y dobles), Ciclosilicatos, Filosilicatos y Tectosilicatos.

1.4 Diseño de experimentos

Un diseño de experimentos consiste en la organización de las condiciones experimentales, es decir, las reglas para la afirmación de unidades experimentales (sujetos o grupos) a tratamientos o viceversa así como sus relaciones con la pregunta de investigación o hipótesis alternativa. Jiménez Fernández (2000) define el diseño como un esquema o estructura lógica de acción que permite mantener constante el influjo de las variables experimentales pertinentes y controlar así la influencia de la o las variables independientes sobre la o las variables dependientes.

En síntesis el diseño de experimentos estudia el efecto de las variables que determinan el comportamiento de las variables dependientes, es decir, se tiene un control experimental referido a:

- i) la manipulación de la variable independiente,
- ii) la minimización o el mantenimiento constante del influjo de las variables independientes no experimentales,
- iii) la asignación al azar de los sujetos a grupos y de estos a tratamientos.

1.4-1 Diseño factorial general 2^k

El diseño factorial se utilizan en experimentos donde intervienen varios factores para estudiar el efecto conjunto de estos sobre una respuesta. Existen varios casos del diseño factorial entre los que destacan los siguientes:

El diseño factorial fraccionado 2^{k-p} el cual se usa en experimentos de escrutinio para identificar con rapidez y de manera eficiente el subconjunto de factores que son activos y para obtener información sobre la interacción.

Por otra parte se tiene el diseño factorial que tiene k factores, cada uno con dos niveles. Estos niveles pueden ser cuantitativos o cualitativos, los niveles "superior" e "inferior" de un factor, o quizás, la ausencia o presencia de un factor.

Una réplica completa de tal diseño requiere que se recopilen $2 \times 2 \times ... \times 2 = 2^k$ observaciones y se conoce como diseño general 2^k , en el cual se supone que:

- ✓ Los factores son fijos
- ✓ Los diseños son completamente aleatorios, en el orden de ejecución
- ✓ Se satisface la suposición usual de normalidad

El diseño 2^k es particularmente útil en las primeras fases del trabajo experimental, cuando es probable que haya muchos factores por investigar. Conlleva el menor número de corridas con las cuales pueden estudiarse k factores en un diseño factorial completo.

Debido a que sólo hay dos niveles para cada factor, debe suponerse que la respuesta es aproximadamente lineal en el intervalo de los niveles elegidos de los factores.

1.4-1 Diseño 2²

Es el primer diseño de la serie 2^k que tiene sólo dos factores, A y B, cada uno con dos niveles, arbitrariamente, los niveles del factor pueden llamarse "inferior" y "superior".

1.4-2 Diseño 23

Este diseño factorial, 2³ consta de ocho combinaciones de tratamientos que se representan gráficamente mediante un cubo. Para conocer el efecto de un factor es suficiente con hacerlo variar entre dos valores. Los más adecuados son los extremos de su dominio experimental: entre el nivel –1 y el +1. Esta variación se debe realizar para cada posible combinación de los valores de los demás factores. Esto permitirá descubrir si el efecto depende de qué valor tomen los otros factores. A continuación, se muestra una representación del dominio experimental combinado para los tres factores. Cada círculo indica un posible experimento para determinados valores de cada factor. Las ocho respuestas se pueden combinar para obtener ocho informaciones: el valor medio, tres efectos principales, tres efectos de interacción de tres factores. Cada efecto se calcula sumando o restando las respuestas de acuerdo con el orden de signos de su columna.



Figura 20. (a) Domino experimental para tres factores continuos en variables codificadas; (b) Factores utilizados en el diseño factorial 2³; (c) Matriz de experimentos para el diseño factorial 2³

CAPÍTULO II

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología experimental empleada para la obtención de las mejores condiciones de operación de acuerdo a un diseño factorial de experimentos, necesarios para la operación en continuo del reactor de electrocoagulación utilizado, además la metodología de trabajo usada para realizar las pruebas de electrocoagulación, caracterización fisicoquímica del agua tratada y de los lodos generados. A continuación se reporta cada una de las etapas que se realizaron para alcanzar los objetivos planteados:

a. Caracterización fisicoquímica del agua de purga de torres de enfriamiento.

b. Diseño y construcción de un celda de electrocoagulación que opera en régimen continuo y por lotes.

c. Diseño experimental factorial 2³ para estudiar el efecto de curvatura, linealidad y la interacción de los diferentes factores sobre las variables de respuesta.

d. Ensayos preliminares para determinar las mejores condiciones de tratamiento y análisis de las variables de respuesta de acuerdo al diseño factorial.

e. Operación del reactor de electrocoagulación en régimen continuo y análisis de resultados.

f. Evaluación electroquímica del reactor de electrocoagulación.

g. Caracterización de los lodos generados utilizando las técnicas analíticas: microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplado a un detector de energía dispersa de electrones (EDS) y espectroscopía de transformada de fourier de infrarrojo (FT-IR).

A continuación, se listan los materiales, equipos, instrumentos y reactivos necesarios para la evaluación electroquímica del proceso de electrocoagulación.

2.1 Material, equipo, instrumentación y reactivos

2.1-1 Equipos

- 1 Celda electroquímica de 1 L de volumen útil
- 1 Sedimentador
- 2 Electrodos de aluminio
- 1 Fuente de poder GW INSTEK GPC-1850D
- 1 Multímetro digital, marca FLUKE
- 1 Potenciómetro, marca Corning Pinnacle
- 1 Turbidímetro, marca HACH

1 Conductímetro, marca Conductronic

- 1 Bomba peristáltica MASTER FLEX, marca Cole-Parmer Instrument Company
- 1 Espectrofotómetro GENESYS 20 (325-1100 nm)

1 Potenciostato/galvanostato marca Voltalab[®] PST050 de Radiometer Analytical S.A., operado con el software VoltaMaster-4

2.1-2 Reactivos

Se utilizaron los siguientes reactivos para la determinación de parámetros analíticos: Ácido clorhídrico -HCl- (Sigma Aldrich), Ácido sulfúrico -H₂SO₄- (Sigma Aldrich), Heptamolibdato de amonio tetrahidratado -(NH₄)₆Mo₇O₂₄ 4H₂O- (J.T. Baker), Ácido oxálico -C₂H₂O₄ 2H₂O(J.T. Baker), Sulfato de sodio -Na₂SO₄- (J.T. Baker), Sulfito de sodio -Na₂SO₃-(J.T. Baker), Hidróxido de sodio -NaOH- (J.T. Baker), Cloruro de sodio -NaCl- (J.T. Baker), EDTA., Sal disódica dihidratada -C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈ 2H₂O- (Sigma Aldrich).

A continuación se muestra el diagrama de flujo donde se representan cada una de las diferentes etapas que se desarrollaron para alcanzar los objetivos planteados.



Figura 21. Diagrama de flujo

2.2 Caracterización fisicoquímica del agua de purga

La primera etapa consistió en el muestreo de agua de purga proveniente de una torre de enfriamiento en la Refinería "Ing. Antonio M. Amor" (RIAMA) de Salamanca Gto. El agua se colectó en el bacín de la torre de enfriamiento utilizando recipientes de plástico de 20 L., los cuales se mantuvieron en refrigeración en un cuarto frío a 4°C hasta ser utilizada. Posteriormente, se realizó la caracterización fisicoquímica del agua de purga empleando las técnicas analíticas, para los diferentes parámetros analíticos.

NORMA MEXICANA	PARÁMETRO	UNIDAD	TÉCNICA ANALÍTICA O EQUIPO
NMX-AA-036-SCFI-2001	Acidez y alcalinidad	mg CaCO ₃ /L	Titulación con ácido
NMX-AA-072-SCFI-2001	Dureza total	mg CaCO ₃ /L	Titulación con EDTA
NMX-AA-072-SCFI-2001	Calcio	mg CaCO ₃ /L	Titulación con EDTA
NMX-AA-073-SCFI-2001	Cloruros residual	mg/L	Método Iodométrico
NMX-AA-093-SCFI-2001	Conductividad	mS/cm	Medidor de conductividad marca OAKTON serie 510
NMX-AA-072-SCFI-2001	Magnesio	mg CaCO ₃ /L	Diferencia entre dureza total y dureza de calcio
NMX-AA-004-SCFI-2000	Sólidos Disueltos Totales (SDT)	mg/L	Filtración y evaporación método gravimétrico
NMX-AA-008-SCFI-2001	рН	Unidades de pH	Medidor de pH Orión 210 ^a y electrodo de pH
NMX-AA-034-SCFI-2001	Sólidos Suspendidos Totales (SST) Sólidos Totales (ST) Sólidos Totales Volátiles (SVT)	mg/L	Filtración y método gravimétrico
NMX-AA-075-1982	Sílice	mg/L	Espectrofotométrico
NMX-AA-084-1982	Sulfuros	mg/L	Espectrofotométrico
NMX-AA-38-SCFI-2001	Turbiedad	NTU	Medidor de turbiedad marca Orbeco-Hellige modelo 966

Tabla 3. Parámetros analíticos

A continuación, se reportan las especificaciones de parámetros fisicoquímicos que determinan la calidad de agua de repuesto en torres de enfriamiento en refinería:

PARÁMETRO	UNIDAD	ESPECIFICACIÓN
Alcalinidad	mg CaCO ₃ /L	35
Dureza total	mg CaCO ₃ /L	90
Dureza de Calcio	mg CaCO ₃ /L	35
Conductividad	mS/cm	305
pН	Unidades de pH	7
Sílice	mg SiO ₂ /L	12
Sólidos Disueltos Totales (SDT)	mg/L	300
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	mg/L	0

Tabla 4. Especificación de parámetros de calidad de agua de repuesto en torres de enfriamiento

2.3 Diseño de celda electroquímica

En esta sección se hace una descripción de los dos reactores de electrocoagulación que utilizaron electrodos de aluminio con diferente geometría tales como: placas paralelas de forma rectangulares y en forma de hélice circular (ánodo).

2.3-1 Reactor electroquímico de placas paralelas de forma rectangular

La celda de electrocoagulación con placas paralelas de aluminio se operó en régimen continuo y por lotes. Siendo este último, el que nos permitió obtener las mejores condiciones de tratamiento de acuerdo al diseño de experimentos propuesto.

Las pruebas experimentales se realizaron a escala laboratorio utilizando una celda electroquímica de acrílico que trató un volumen total de operación de 1,000 cm³. El reactor consta de cinco placas rectangulares de aluminio (dimensiones: 7.6 cm de ancho x 20 cm de largo x 0.3 cm de espesor) con una distancia entre electrodos de 0.5 cm.

Se utilizó una conexión bipolar en los electrodos y fueron conectadas a una fuente de poder (*GW INSTEK GPC-1850D*), teniendo un total de cuatro caras anódicas con un área efectiva de 532 cm².

A continuación, se muestran las celdas de electrocoagulación que fueron utilizadas para las pruebas experimentales por lotes y en continuo.



Figura 22. Sistema experimental del proceso de electrocoagulación que opera por lotes



Figura 23. Reactor de electrocoagulación que opera en régimen continuo

La figura anterior muestra un esquema del sistema que opera en régimen continuo el cual consiste en una celda de electrocoagulación que está acoplado a un floculador y sedimentador rectangular donde se obtienen los lodos y agua tratada. El sistema en continuo se operó a diferentes flujos volumétricos que fluctuaron de 50 a 200 mL/min., con un tiempo de residencia dentro de la celda electroquímica de 5 a 20 minutos.

2.3-2 Reactor tubular de flujo pistón

Por otra parte, se evaluó un reactor tubular de flujo pistón que tiene una longitud de 70 cm y un diámetro interno (DI) de 5.0 cm para un volumen de operación de 1,000 mL con un tiempo de retención hidráulico de 18 minutos. El reactor tiene cuatro puntos de muestreo separados a una distancia longitudinal de 15 cm (z=0.15, 0.3, 0.45 y 0.6 m). El electrodo de aluminio (ánodo) tiene forma de hélice circular con una longitud de 360 cm, diámetro de 0.6 cm y un área anódica efectiva de 678 cm². A continuación, se muestra un esquema de la celda electroquímica de flujo pistón que utiliza un ánodo de aluminio en forma de hélice circular que a su vez forma 33 anillos que rodean al cátodo a una distancia de 0.5 cm.



Figura 24. Reactor de electrocoagulación de flujo pistón en régimen continuo Como se puede observar en la figura anterior, para esta geometría de electrodo, el reactor de electrocoagulación esta acoplado a un sedimentador circular donde se obtiene el agua tratada y los lodos generados durante el proceso de electrocoagulación.

2.4 Diseño de experimentos

El diseño de experimentos consistió en estudiar el efecto e interacción de los diferentes factores sobre las variables de respuestas que intervienen en el proceso de electrocoagulación, para ello se propuso un diseño factorial (2³) que estudia el efecto de tres factores con dos niveles, con el fin de obtener las mejores condiciones de operación para obtener agua de repuesto en torres de enfriamiento de acuerdo a los parámetros de calidad establecidos en la tabla 4.

Las variables de respuesta que se consideraron son: remoción de sílice, dureza total y alcalinidad, mientras que los factores controlables son: intensidad de corriente, pH y cantidad de sal (NaCl), éste último, es para mejorar la conductividad del electrolito permitiendo así una disminución en el consumo de potencial eléctrico,

La tabla 5 y 6, reportan los criterios tomados para los factores controlables y variables de respuesta para el diseño de experimentos propuesto.

Factores	Unidades	Nivel bajo	Nivel alto
Intensidad de corriente	А	1	3
рН	Unidades de pH	6	9
gramos de sal (NaCl)	g	0	1

Tabla 5. Factores controlables del diseño de experimentos

Tabla 6. Variables de respuesta estudiadas en el diseño de experimentos

Variable de respuesta	Unidades
Remoción de sílice	mg SiO ₂ /L
Remoción de dureza total	mgCaCO ₃ /L
Remoción alcalinidad	mgCaCO ₃ /L

Para el diseño factorial 2³ se tiene un total de ocho experimentos correspondientes a 2 niveles de intensidad de corriente x 2 niveles de pH x 2 niveles de la cantidad en gramos de NaCl, además cada experimento se realizó por triplicado obteniendo un total de 48 experimentos los cuales se evaluaron en un reactor de electrocoagulación que operó por lotes para el volumen de operación propuesto.

Tublu 7. Culculo de cicciós 2		
Efecto		
Promedio	b_0	(+y1+y2+y3+y4+y5+y6+y7+y8/8)
Intensidad (I)	bı	(-y1+y2-y3+y4-y5+y6-y7+y8/4)
pН	b_{pH}	(-y1-y2+y3+y4-y5-y6+y7+y8/4)
g de NaCl	b_{g}	(-y1-y2-y3-y4+y5+y6+y7+y8/4)
IxpH	b_{IxpH}	(+y1-y2-y3+y4+y5-y6-y7+y8/4)
Ixg de NaCl	b _{Ixg de NaCl}	(+y1-y2+y3-y4-y5+y6-y7+y8/4)
pHxg de NaCl	b _{pHxg de NaCl}	(+y1+y2-y3-y4-y5-y6+y7+y8/4)
IxpHxg de NaCl	b _{IxpHxg de NaCl}	(-y1+y2+y3-y4+y5-y6-y7+y8/4)

Table 7 Calculo de efectos 23

En el Anexo C.1, se reportan los resultados obtenidos de acuerdo al número de experimentos con los factores controlables y variables de respuesta que se obtuvieron utilizando el software *STATGRAPHICS Plus*

5.1.

2.5 Evaluación electroquímica

Además, se realizó la evaluación electroquímica de la celda de electrocoagulación lo cual implico lo siguiente:

 a) Voltametría cíclica del electrodo de aluminio (ánodo de sacrificio) y electrolito, utilizando un potenciostato marca Voltalab[®] PST050 de Radiometer Analytical S.A., y operado con el software VoltaMaster-4.

2.6 Caracterización de lodos

Se determinaron las propiedades texturales de los lodos, debido a que representan un factor importante en el costo de tratamiento y/o disposición de lodos generados en el proceso de electrocoagulación. Para ello se procedió a filtrar los lodos utilizando un embudo Buchner y un matraz kitasato de 1 L, para posteriormente, ser llevados a secado en un horno a 105°C por cuatro horas.

El secado nos permitió eliminar el exceso de humedad y, finalmente, utilizando un mortero de ágata se obtuvo un polvo el cual fue llevado para su posterior análisis. Las técnicas utilizadas son: microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplado a un detector de energía dispersiva de electrones (EDS) y espectroscopía de transformada de Fourier de infrarrojo (FT-IR).

2.6-1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplado a un detector de energía dispersiva de electrones (EDS)

Se obtuvieron micrografías de las muestras de lodo utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) que está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución (SEI), un detector de electrones retrodispersado que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie (BEI) y un detector de energía dispersiva (EDS) que permite detectar los rayos X generados por la muestra y realizar análisis de distribución de elementos en superficie. Cada una de las muestras de lodos generados, se les realizó un análisis elemental por energía dispersiva de electrones.

2.6-2 Espectroscopía de transformada de Fourier de infrarrojo (FT-IR)

Se obtuvieron espectrogramas de infrarrojo (IR) de cada una de las muestras de lodos generados en el proceso de electrocoagulación, utilizando un espectrofotómetro Varían 800 FT-IR Scimitar a temperatura ambiente, el cual emplea una ventana de bromuro de potasio, aplicando 10 barridos con una resolución de 8 por espectro. Todas las muestras se obtuvieron en la región de infrarrojo medio que comprende el intervalo de longitudes de onda de 2.5 a 25 µm (número de onda 400 a 4000 cm⁻¹).

El registro gráfico o digital de la intensidad de radiación infrarroja transmitida o absorbida por una muestra en función de su número de onda es lo que se conoce como espectro infrarrojo. Los análisis de las bandas de absorción registrados en ciertos intervalos de número de ondas, considerando intensidad, área, anchura media etc., permiten obtener datos fisicoquímicos moleculares como simetría, estructura, longitudes de enlace, momentos de inercia, distribuciones electrónicas e interacciones con otras moléculas. Cada molécula o especie química tiene un espectro infrarrojo característico.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se reportan los resultados obtenidos durante el proceso de electrocoagulación de acuerdo a la metodología descrita en la sección anterior.

3.1 Caracterización fisicoquímica del agua de purga

Como primer punto se reportan los resultados de la caracterización fisicoquímica del agua de purga de torres de enfriamiento proveniente de la refinería "Ing. Antonio M. Amor" de Salamanca Gto., con base en los métodos estándares de análisis establecido por la normatividad descrita en la Tabla 3. Los valores de los parámetros analíticos evaluados para el agua de purga fueron los siguientes:

PARÁMETROS	UNIDAD	VALOR
Alcalinidad F	mg CaCO ₃ /L	0.00
Alcalinidad M	mg CaCO ₃ /L	180.00
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	620.00
Dureza de Calcio	mg CaCO ₃ /L	384.20
Conductividad	mS/cm	4.26
pН	Unidad de pH	7.35
SDT	mg/L	4,200.00
Sílice	mg/L	140.00
SST	mg/L	25.30
Sulfuros	mg/L	8.00
Turbidez	NTU	5.70

Tabla 8. Caracterización fisicoquímica del agua cruda de torre de enfriamiento

En la tabla anterior, se reporta una dureza total de 620 mg CaCO₃/L, que corresponde a un agua dura mientras que la alcalinidad es de 180 mg CaCO₃/L y se considera con un valor alto. Además, se reporta una concentración de 140 mg SiO₂/L, considerando que el valor del parámetro para agua de repuesto en torres de enfriamiento es de 12 mg SiO₂/L.

3.2 Diseño de experimentos

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del análisis estadístico, de acuerdo al diseño de experimentos propuesto para obtener las mejores condiciones de operación en una celda de electrocoagulación que opera por lotes, el cual utiliza electrodos de aluminio de forma rectangular. En el Anexo C.1, se reportan los resultados promedio que se obtuvieron en cada una de los experimentos.

La figura 25 muestra la superficie-respuesta que se generó utilizando el software STATGRAFICS Plus 5.1., en ella se puede observar la superficie respuesta para los factores más significativos que influyen en el proceso de EC como son: pH e intensidad de corriente. Mientras tanto, en la figura 26 se muestra el diagrama de Pareto Estandarizado donde se identifican los factores más significativos en el proceso de remoción de sílice por el proceso de electrocoagulación. Es importante mencionar que factores controlables representados por barras y que sobrepasan la línea vertical, son los más significativos, así como las interacciones que afectan la variable de respuesta que es la remoción de sílice. En dicha figura se puede observar la intensidad de corriente es la variable de mayor importancia y la interacción BC (pH-Conductividad) son directamente proporcionales al porcentaje de remoción de sílice.



Figura 25. Superficie-respuesta para la remoción de sílice en una celda de electrocoagulación

De acuerdo a la figura anterior, las condiciones que maximizan la reducción de sílice en agua de purga por el proceso de electrocoagulación son: pH de 7.0 a 7.5, intensidad de corriente de 1.0 a 1.3 A con 0.5 g de NaCl.



Figura 26. Diagrama de Pareto para la reducción de sílice A: Intensidad de corriente, B: pH, C: Conductividad

De acuerdo al diseño de experimentos, se obtuvo un valor de error de R²= 81.76%, lo cual indica que los datos del diseño se ajustan al modelo empleado, es decir, que el 81.76% explica la variabilidad en el porcentaje de remoción de sílice para un tiempo de electrocoagulación de 15 minutos.

3.3 Evaluación electroquímica

3.3-1 Reactor de electrocoagulación de placas paralelas

De acuerdo a la literatura y experiencia llevada a cabo durante la experimentación, se comprobó el efecto que tiene el pH y conductividad de la solución durante el proceso de electrocoagulación. Esto se debe a que las reacciones que se llevan en el cátodo promueven valores de pH alto, en cambio, las reacciones en el ánodo tienen pH bajo, debido a la oxidación del agua. A continuación, se muestra un esquema del comportamiento que presentó el proceso de electrocoagulación, monitoreando el pH en función del tiempo para cada una de las experiencias.



Figura 27. Comportamiento del pH del electrolito en función del tiempo, I: ---- 1 A, --- 2A

En la figura anterior se puede observar que el pH de la solución del electrolito tiende a aumentar en los primeros minutos conforme el tiempo se incrementa, esto se debe básicamente porque se llevan a cabo reacciones de hidrólisis. Posteriormente, se observa una disminución en el pH, el cual se explica por la formación de hidróxidos de aluminio que precipitan y acidifican el electrolito, es decir, la formación del ion hidruro (H⁺) producido en el cátodo que al combinarse con algunas especies presentes en el agua de purga como cloro, cloruros, entre otros, promueven que la solución tenga una concentración de carácter ácido.

A continuación, se reporta el comportamiento obtenido para cada uno de los parámetros analíticos de reducción en la concentración de sílice, dureza total y alcalinidad en función del tiempo de electrólisis a diferentes valores de pH e intensidad de corriente. Asimismo, se presenta el porcentaje de remoción de sílice, dureza total y alcalinidad en función de la carga eléctrica (C/L) y dosis de coagulante de aluminio en milimol de Al (mM-Al/L) evaluado a diferente pH de 9, 7.5 y 6 e intensidad de corriente de 1, 2 y 3 A. La dosis de coagulante de aluminio se calculó de acuerdo a la siguiente expresión matemática (Gu *et al.*, 2009).

$$Dosis \cdot (mM) = \frac{C \arg a \cdot electrica \cdot (C/L) \times 1000 \cdot (mi \lim ol / mol)}{96485 \cdot (C/mol \cdot e^{-}) \times z \cdot (mol \cdot e^{-} / moles \cdot del \cdot ion \cdot metalico)}$$
Ec. 11

Donde z es el número de valencia del aluminio el cual corresponde a z=3 mol $e^{-1.83}$ mol Al^{3+} o z=1.67.

Es importante mencionar que cuando la celda de electrocoagulación operó a pH de 9 y 6, se utilizó una base como el hidróxido de sodio -NaOH- y el ácido clorhídrico -HCl- para ajustar el pH. Obteniéndose los siguientes resultados.



Figura 28. Reducción de sílice en función del tiempo; para 1 A; pH: -9, -7.5, -6



Figura 29. Remoción de sílice en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante estimado para 1 A; pH:─●−9, ─●− 7.5, ▲−6

En las figuras anteriores se puede observar que con una intensidad de corriente de 1 A, se obtiene una reducción en la concentración de sílice de 11.8 mg/L, obteniendo un porcentaje de remoción de 91.5 % con una dosis de coagulante de 6.1 mM-Al/L, a pH de 7.5 y tiempo de 16 minutos. Cabe mencionar que a pH de 9, se alcanza una reducción en la concentración de sílice de 15 mg/L, con un porcentaje de remoción de 89.3%, y una dosis de coagulante de 7.6 mM-Al/L para un tiempo de 20 minutos. En cambio cuando se opera bajo condiciones de pH de 6, se obtuvo una reducción mínima en la concentración de sílice de 61.8 mg/L.

Por otra parte, cuando se trabajó con una intensidad de corriente de 2 A, se obtuvó que para pH de 7.5 y 9 reducciones de concentración de sílice de 7.0 mg/L en un tiempo de 8 minutos y 11.9 mg/L en 14 minutos respectivamente. Alcanzando porcentajes de reducción en ambos casos de 95.0 % y 91.5% con una dosis de coagulante de aluminio de 7.6 mM-Al/L y 10.6 mM-Al/L, para pH de 7.5 y 9 respectivamente. A continuación se muestra lo antes descrito.



Figura 30. Reducción de sílice en función del tiempo; para 2 A; pH: 9, -7.5, -6



Figura 31. Remoción de sílice en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante estimado para 2 A; pH: -● 9, -● 7.5, -▲ 6 Finalmente, para una intensidad de corriente de 3 A y tiempo de 8 minutos, se obtuvó una reducción en la concentración de sílice de 8.9 mg/L y 6.9 mg/L, con un porcentaje de remoción de 93.7 % y 95.1%, para un pH de 7.5 y 9 respectivamente. En ambos casos con una dosis de coagulante de aluminio de 9.10 mM-Al/L



Figura 32. Reducción de sílice en función del tiempo; para 3 A; pH:—9, — 7.5, — 6



Figura 33. Remoción de sílice en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante estimado para 3 A; pH:---9, --- 7.5, ---6

En resumen podemos mencionar que a pH de 9 y 7.5, se obtiene una mayor reducción en la concentración de sílice cuando se operá en una celda de electrocoagulación por lotes a 1, 2 y 3 A de intensidad de corriente. Sin embargo cuando la celda de electrocoagulación opera con una intensidad de corriente de 2 y 3 A, se obtienen reducciones en la concentración de sílice de 7.0 mg/L (95%) y 3.1 mg/L (97.8%) respectivamente para un pH de 7.5 y un tiempo de 10 minutos.

A continuación se reporta el comportamiento obtenido en la reducción en la dureza total y dosis de coagulante de aluminio y efecto del pH para cada intensidad de corriente de 1, 2 y 3 A.



Figura 34. Reducción de dureza total en función del tiempo para 1 A; pH: -9, -9, -7.5, -6



Figura 35. Remoción de dureza total en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante estimado para 1 A; pH:---9, --- 7.5, ---6



Figura 36. Reducción de dureza total en función del tiempo para 2 A; pH:——9, —— 7.5, ——6



Figura 37. Remoción de dureza total en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante estimado para 2 A; pH:---9, --- 7.5, ---6



Figura 38. Reducción de dureza total en función del tiempo para 3 A; pH:——9, —— 7.5, ——6



Figura 39. Remoción de dureza total en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante estimado para 3 A; pH:--9, --7.5, --6
En las figuras anteriores se puede observar que no hay un cambio tan significativo en la reducción de la dureza total con respecto al pH, sin embargo para alcanzar las concentraciones de calidad de agua de repuesto en torres de enfriamiento de 90 mg/L de dureza total, se obtiene cuando la celda de electrocoagulación operó con una intensidad de corriente de 3 A, pH de 7.5 y tiempo de electrólisis de 20 minutos. Por otra parte, cuando se operá la celda de electrocoagulación bajo condiciones moderadamente ácidas se puede explicar porque durante la oxidación del electrodo de aluminio se tiene una menor formación de agentes polivalentes Al³⁺. Se obtuvo porcentajes de remoción de dureza total del 87.2% con una dosis de coagulante de 20.5 mM-Al/L; para una intensidad de corriente 3 A,

Otra variable respuesta que se evaluó fue la alcalinidad. A continuación, se reporta el efecto que tiene el pH con respecto a la disminución de la alcalinidad en función del tiempo de electrólisis para diferentes intensidades de corriente que se utilizaron en el proceso de electrocoagulación.



Figura 40. Reducción de alcalinidad en función del tiempo para 1 A; pH:──9, ── 7.5, ──6



Figura 41. Remoción de alcalinidad en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante estimado para 1 A; pH:---9, --- 7.5, ---6



Figura 42. Reducción de alcalinidad en función del tiempo para 2 A; pH:--9, --7.5, --6



Figura 43. Remoción de alcalinidad en función de la carga eléctrica y dosis de coagulante estimado para 2 A; pH:—**•**9, **•**7.5, **•**6



Figura 44. Reducción de alcalinidad en función del tiempo para 3 A; pH:—9, — 7.5, — 6



Figura 45. Remoción de alcalinidad en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante estimado para 3 A; pH:---9, --- 7.5, ---6

En las figuras anteriores, se observa que el mayor porcentaje de remoción de alcalinidad para las diferentes intensidades de corriente de 1, 2 y 3 A, se obtiene bajo condiciones de pH moderadamente ácido y neutro, es decir, pH de 6 y 7.5 unidades. Sin embargo cuando se operá el reactor de electrocoagulación con una intensidad de corriente de 2 A, tiempo de electrólisis de 12 minutos y condiciones de pH de 6 unidades, se obtienen reducciones de alcalinidad hasta 35 mg/L con porcentajes de remoción del 80.6 %, mientras que en condiciones de pH neutro se alcanza dicha reducción con un tiempo de residencia de 20 minutos. Es importante, mencionar que a pH de 7.5 y una intensidad de corriente de 3 A, se alcanzan los parámetros de calidad de agua de repuesto en torres de enfriamiento para la alcalinidad obteniendo reducciones en la concentración de alcalinidad de 31.7 mg/L, con una dosis de coagulante de 15.7 mM-Al/L, durante 14 minutos de electrólisis.

3.3-2 Reactor tubular de flujo pistón

En esta sección se reportan los resultados que se obtuvieron de la evaluación electroquímica del reactor de electrocoagulación tipo flujo pistón que opera en régimen continuo. El reactor se caracteriza por tener un electrodo de aluminio (ánodo) en forma de hélice circular y una varilla (cátodo) del mismo material, que están conectados a una fuente de poder.

Dentro de los parámetros analíticos a evaluar se calculó la reducción y porcentaje de remoción de la sílice y dureza total como variables respuestas del proceso de electrocoagulación. A continuación, se muestra el comportamiento de reducción de la sílice y dureza total evaluados a 2 y 3 A de intensidad de corriente y un pH constante de 7.5 con un tiempo de residencia de 18 minutos en cada una de las experiencias, cabe mencionar que dichas condiciones fueron tomadas después de realizar un análisis en el reactor de electrocoagulación por lotes utilizando placas de aluminio. A continuación se reporta la reducción de sílice que se obtuvo a diferentes alturas del reactor de electrocoagulación tipo flujo pistón.



Figura 46. Reducción de sílice en función de la altura del reactor de electrocoagulación de flujo pistón para un pH de 7.5; I:---2, ---3

Además se calculó la dosis de coagulante en milimol de aluminio (mM-Al/L) que se genera por la electrodisolución del ánodo de aluminio de acuerdo a la ecuación 11 (Gu *et al.,* 2009) y al final se obtuvo lo siguiente:



Figura 47. Porcentaje de remoción de sílice en función de carga eléctrica, dosis de coagulante obtenido en cada punto de muestreo del reactor de electrocoagulación para un pH de 7.5; e I:---2 A



Figura 48. Porcentaje de remoción de sílice en función de carga eléctrica, dosis de coagulante obtenido en cada punto de muestreo del reactor de electrocoagulación para un pH de 7.5; e I:—**•**—3 A

En la figura anterior se observa la disminución de la concentración de sílice con respecto a la altura del reactor que opera en flujo pistón. A una altura de 0.6 m se obtiene un residual de sílice de 24 mg/L y 5 mg/L, con un porcentaje de remoción de sílice de 82.9% y 96.4%, para una intensidad de corriente de 2 y 3 A respectivamente. Este último, permitiendo obtener una calidad de agua de repuesto en torres de enfriamiento.

También se observa que para una intensidad de corriente de 2 A, se obtiene 82.9% de remoción de sílice con una concentración de coagulante de aluminio igual a 37.7 mM-Al/L y carga eléctrica de 2,220 C/L. Mientras que para una intensidad de corriente de 3 A, permite obtener un porcentaje de remoción de sílice de 96.4%, con una dosis de coagulante de 56.3 mM-Al/L, para un tiempo de residencia de 17 minutos.

Es importante señalar que el potencial necesario para mantener la intensidad de corriente constante de 2 y 3 A, es de 3.14 y 3.72 volts, sin embargo, la adición de 0.5 gramos de cloruro de sodio permite un menor consumo de potencial eléctrico, es decir, se obtienen caídas de potencial alrededor de 2.64 y 3.27 volts respectivamente.

Asimismo se reporta la reducción de dureza total en función de la altura del reactor de electrocoagulación y se observa que la mayor reducción se obtiene con una intensidad de corriente de 3 A, para un tiempo de residencia de 18 minutos. Esto último permitiendo obtener los niveles permitidos de concentración de 90 mg CaCO₃/L para agua de repuesto en torres de enfriamiento.



Figura 49. Reducción de dureza total en función de la altura del reactor de electrocoagulación de flujo pistón para un pH de 7.5; I: ---2, ---3

También, se calculó el porcentaje de remoción de la dureza total en función de la carga eléctrica, dosis de coagulante de aluminio para cada uno de los puntos de muestreo de la celda de electrocoagulación y finalmente se obtuvo lo siguiente:



Figura 50. Porcentaje de remoción de dureza total en función de carga eléctrica, dosis de coagulante obtenido en cada punto de muestreo del reactor de electrocoagulación para un pH de 7.5; e I:---2 A



Figura 51. Porcentaje de remoción de dureza total en función de carga eléctrica, dosis de coagulante obtenido en cada punto de muestreo del reactor de electrocoagulación para un pH de 7.5; e I:---3 A

Las figuras anteriores, reporta el porcentaje de remoción de 73.8% y 85.0% de dureza total y una dosis de coagulante de aluminio de 37.7 y 56.3 mMol-Al/L, para intensidades de corriente de 2 y 3 A respectivamente, utilizando un reactor de electrocoagulación tipo flujo pistón que utiliza un electrodo con geometría de hélice circular y diámetro interno (DI) de 0.027 m.

Cabe mencionar, que se calculó la concentración de coagulante de aluminio para cada una de los experimentos y las mejores condiciones de operación en el reactor de electrocoagulación de flujo pistón para alcanzar los niveles de concentración de alcalinidad se tienen con una intensidad de corriente de 3 A, un tiempo de residencia de 12 minutos y una concentración de coagulante de 13.7 mM-Al/L.

En resumen, se puede concluir que la mayor disminución de sílice, alcalinidad y dureza total, a niveles de agua de repuesto se tiene con una intensidad de corriente de 2A y 3 A, que utiliza un potencial de 2.4 a 3.0 Volts y 2.9 a 3.4 Volts bajo condiciones de pH de 7.5 unidades respectivamente.

3.4 Caracterización del reactor de electrocoagulación

3.4-1 Caracterización del electrodo

En esta sección se realizó la caracterización del electrodo de aluminio (ánodo) que se empleó durante el proceso de electrocoagulación. Con el fin de obtener información sobre los procesos de oxidación-reducción que se llevan a cabo en el electrodo durante el proceso de electrocoagulación. La caracterización del electrodo se realizó en una celda electroquímica de vidrio, utilizando tres electrodos: uno es el electrodo de referencia *calomel saturado* (HgCl/KCl/Cl-) –ECS- un *contraelectrodo de grafito* y el *electrodo de trabajo* de aluminio. Los tres electrodos fueron colocados en un vaso de precipitado de 250 mL el cual contenía el agua de purga de torres de enfriamiento como solución electrolítica y fueron conectados a un potenciostato marca Voltalab® PST050 de Radiometer Analytical S.A., el cual fue operado con el software VoltaMaster-4.

Primero, se obtuvo el potencial de circuito abierto (OCP), que consiste en determinar el potencial mínimo de trabajo y, posteriormente, se realizó el estudio de voltamperometría cíclica (VC) que permitió caracterizar de manera rápida las reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie del electrodo, así como la absorción de especies en el ánodo y cátodo de aluminio. Las pruebas de VC, se realizaron para las diferentes muestras de agua de torres de enfriamiento que fueron utilizadas para la evaluación del proceso de electrocoagulación.



Figura 52. Voltametría cíclica para el sistema electrodo de aluminio-electrolito; — AP-NaCl, — AP-RMH — AP-RIAMA

En la figura anterior se muestra el voltagrama cíclico (VC) para el sistema aluminio-electrolito, se puede observar que el lado anódico (derecho) y catódico (izquierdo) muestra la presencia de mecanismos de óxido-reducción (REDOX) del agua contenido en las muestras, lo anterior comprueba que no existen reacciones sobre los compuestos que están disueltos en ella. Es decir, que en la superficie del electrodo no hay reacción química como adsorción y/o desorción de las especies que se tienen presentes en el agua de purga (contaminante coloidal y suspendida), por lo tanto, se puede concluir que la remoción de contaminantes se lleva a cabo por el proceso de electrocoagulación-floculación, esto es la formación de hidróxidos de aluminio que desestabilizan las partículas provocando así la coagulación y formación de flóculos.

Por otra parte, en el voltagrama cíclico para la muestra que contiene la solución salina (0.1 M -NaCl-) se puede observar que del lado catódico hay reacción que puede ser por la adsorción/desorción de especies químicas en el cátodo, mientras que en el lado anódico ocurre la electrólisis del agua.



Figura 53. Voltametría cíclica para el electrodo de aluminio-agua de purga; — VC-Al-AP

La figura anterior muestra el VC del electrodo de aluminio-electrolito para el lado anódico y se puede apreciar que conforme aumenta el número de ciclos se necesita un mayor potencial. Este aumento de potencial se debe a que el electrodo de aluminio presenta una resistencia a la formación de flóculos de Al³⁺, debido a la formación de una capa delgada de hidróxido de aluminio en el ánodo de acuerdo a la reacción:

$$Al^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Al(OH)_{3}$$
 Rx. 8

Por otra parte, en la superficie del cátodo se presenta la reducción del oxígeno y evolución del hidrógeno en forma de burbujas que genera valores de pH alto en la superficie del cátodo de acuerdo a las reacciones siguientes:

$$\begin{array}{c} O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \\ 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \\ 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \end{array} \end{array}$$
 Rx. 9

En resumen, durante el proceso de electrocoagulación-floculación se forma una capa de óxido en el electrodo llamado bohemita (γ -AlO(OH)), de acuerdo a la reacción (Pourbaix, 1974), que da origen a la pasivación del mismo.

$$AlOOH + OH^- \rightarrow AlOH_2^- + H_2O$$
 Rx. 10

Finalmente, puede concluir que el aluminio se disuelve por la siguiente vía de reacción:

$$Al + 2H_2O \rightarrow AlOH_2^- + 1.5H_2 + H^+$$
 Rx. 11

La caracterización del reactor de electrocoagulación, que operó bajo régimen continuo, consistió en determinar la tendencia que tiene el potencial en función de la densidad de corriente para los dos sistemas propuestos como son: electrodos de geometría rectangular (placas) y hélice circular. A continuación, se muestra el comportamiento de estos dos parámetros de operación evaluados durante el proceso de electrocoagulación, en el cual se puede observar, que el potencial es directamente proporcional a la densidad de corriente, sin embargo, la potencia en función de la densidad de corriente se observa un comportamiento exponencial.



Figura 54. Potencial en función de la densidad de corriente



Figura 55. Potencia en función de la densidad de corriente

3.4-2 Eficiencia de corriente (rendimiento farádico)

Se evaluó la eficiencia de los dos reactores de electrocoagulación, para ello se calculó la cantidad total de producto depositado y la cantidad de electrones empleados como reactivo, es decir;

$$\phi = \frac{Q_p}{Q} = \frac{Q_{real}}{Q_{teórica}} = \frac{energía \cdot requerida \cdot para \cdot formar \cdot flóculo}{enería \cdot total \cdot del \cdot sistema}$$
Ec. 12

Sustituyendo en la ecuación anterior la ley de Faraday se obtiene lo siguiente:

$$\phi = \frac{m \cdot n \cdot F}{I \cdot t}$$
 Ec. 13

Donde m es el número de moles de aluminio en el ánodo, n es el número de electrones transferido por mol de flóculos, F es la constante de Faraday, I es la intensidad de corriente durante la electrodisolución del aluminio, t es el tiempo de residencia dentro del reactor de electrocoagulación.

A continuación se muestra el rendimiento farádico que se obtuvo para cada uno de los experimentos realizados en los dos reactores de electrocoagulación a partir de la siguiente ecuación:

$$R_F = \frac{masa \cdot exp \ erimental_{Al^{3+}}}{masa \cdot teorica_{Al^{3+}}}$$
 Ec. 14



Figura 56. Rendimiento farádico para los dos sistemas de reactores de electrocoagulación que utiliza electrodos en forma de; — placas rectangulares, — hélice circular

La figura anterior nos indica que el sistema de electrocoagulación que opera en continuo se obtiene un mayor rendimiento farádico de 0.43 y 0.55 a una intensidad de corriente de 2 A, utilizando como electrodos placas rectangulares y hélice circular respectivamente. En el Anexo C.4 se reportan los resultados obtenidos del cálculo del rendimiento farádico para cada uno de los reactores de electrocoagulación.

Es importante mencionar que la masa experimental de aluminio producido durante la reacción de electrocoagulación se determinó por la técnica analítica de absorción atómica, mientras que la cantidad de masa teórica se calculó a partir de la segunda ley de Faraday. A continuación se reporta la dosis específica del aluminio que se genera en la celda electroquímica.



Figura 57. Dosis específica del ánodo de aluminio en una solución electrolítica en función de la densidad de corriente a pH: – 7.5

La dosis específica de aluminio se calculó a partir de la ecuación:

$$D_{s}\left(\frac{\mu mol}{cm^{2} \cdot \min}\right) = \frac{i}{F \cdot z} \times \frac{1000 \mu A}{mA} \times \frac{60s}{\min}$$
 Ec. 15

Donde *i* es la densidad de corriente, *F* es la constante de Faraday y *z* es el número de valencia del ion metálico que se disuelve

Finalmente, se reporta la dosis de coagulante para cada uno de los sistemas de electrocoagulación empleados para el acondicionamiento de agua de purga de torres de enfriamiento, utilizando como electrodos: placas paralelas de aluminio y una hélice circular con un DI de 0.027 m.



Figura 58. Dosis de aluminio en función de la densidad de corriente para el sistema de electrocoagulación con: electrodos de placas paralelas y --- electrodo en forma de hélice circular (espiral), para un pH de 7.5

La dosis de aluminio se calculó con la siguiente ecuación (Gu et al., 2009):

$$D(mol) = i \left(\frac{mC}{s \cdot cm^2} \right) \times A(cm^2) \times \frac{1 \cdot mol \cdot e^-}{96485 \cdot C} \times \frac{1 \cdot mol \cdot coagulante}{z \cdot mol \cdot e^-} \times \frac{V(L)}{Q(L/h)} \times \frac{1 \cdot C}{1000 \cdot mC} \times \frac{3600 \cdot s}{h} \text{ Ec. 16}$$

En la figura anterior se puede observar que conforme la densidad de corriente aumenta, la dosis de aluminio es directamente proporcional de acuerdo con la ecuación anterior. Sin embargo, la dosis de coagulante para el sistema de electrocoagulación que utiliza como ánodo una hélice circular de aluminio, la dosis de coagulante es menor comparado con el de placas paralelas.

Esto se debe, principalmente porque, con la hélice circular se tiene una menor área anódica expuesta, de tal forma que, conforme mayor sea el área anódica, mayor es la electrodisolución del ánodo y, por lo tanto, se tiene una mayor formación de coagulantes Al³⁺, que desestabilizan los contaminantes presentes en el agua de purga permitiendo así su remoción.

3.4-3 Efecto del electrolito en el proceso de electrocoagulación y consumo de energía

A continuación, se reporta el comportamiento de la conductividad en función del tiempo para cada una de las experiencias.



Figura 59. Conductividad en función del tiempo de electrólisis, con una intensidad de corriente constante de 3 A para pH:----6, ----7.5, ----9

Se puede observar, que la conductividad disminuye de manera proporcional a la intensidad de corriente. A continuación, se reporta la caída de potencial en función del tiempo para cada una de las experiencias realizadas durante el proceso de electrocoagulación.





Figura 61. Caída de potencial en función del tiempo para una intensidad de corriente de 3 A, pH de 7.5 y masa de NaCl; m:───0 g, ─── 1 g, ─── 2 g y ─── 3 g

En la figura anterior se puede observar que el potencial disminuye conforme la masa de electrolito – NaCl- aumenta, eso se debe a que hay un incremento en la conductividad dando lugar a una contribución iónica dando lugar a un menor consumo de energía. Cabe mencionar, que la presencia de iones cloro reduce el efecto adverso de otros aniones como HCO₃⁻ y SO₄², que en presencia de Ca²⁺ o Mg²⁺ forman una película aislante en la superficie de los electrodos, haciéndolos pasivos Wong, *et al.*, (2002). Por otra parte, de acuerdo a la literatura; la presencia de cloruros en el agua favorece la desinfección de acuerdo a las siguientes reacciones en presencia de una corriente eléctrica (Chen *et al.*, 2000; Vlyssides, *et al.*, 2000):

$$2Cl^{-} - 2e^{-} \rightarrow Cl_{2}$$

$$2H_{2}O \leftrightarrow O_{2} + 4H^{+} + 4e^{-}$$

$$Cl_{2} + H_{2}O \rightarrow HOCl + Cl + H^{+}$$

$$HOCl^{-} \rightarrow HCl^{-} + H^{+}$$
Rx. 12

Conforme se aumenta la adición del electrolito en el agua de purga, se obtiene un porcentaje de remoción de sílice de 5 unidades porcentuales de diferencia, para un tiempo de electrólisis de 10 minutos. Esto nos permite determinar que la masa de sal necesaria para obtener los requerimientos de 12 mg/L de sílice para agua de repuesto bajo estas condiciones de operación es utilizando un gramo de cloruro de sodio o sulfato de magnesio. Aunque, la caída de potencial utilizando cloruro de sodio es de 3.84 V a 3.18 V. Esto último se evaluó con el fin de determinar el consumo de energía eléctrica necesario para operar el reactor de electrocoagulación.

En el Anexo C.5, se reportan los cálculos que se obtuvieron del costo de operación, costo del electrodo de aluminio y el consumo de energía para los dos sistemas de electrocoagulación utilizados. En conclusión podemos decir que el costo de operación del reactor de electrocoagulación que utiliza placas de forma rectangular, para un tiempo de electrólisis de 10 minutos con una intensidad de corriente de 2 A tiene un costo de operación de 4.31 \$/m³, mientras que para una intensidad de corriente de 3 A y 8 minutos se tiene un costo de operación de 5.35 \$/m³. Por otra parte, en el reactor de electrocoagulación de flujo pistón, para alcanzar los niveles de calidad en el agua de repuesto, el costo de operación para una intensidad de corriente de 2 A y tiempo de electrólisis de 13 minutos es de 4.77 \$/m³, mientras que a 3 A, se tiene un costo de \$7.80/m³.

Por lo tanto el proceso de electrocoagulación es una tecnología rentable, debido a que el costo de tratamiento de agua de purga en torres de enfriamiento para los dos sistemas de electrocoagulación propuestos, es menor comparado con el proceso de ósmosis inversa (15.5 \$/m³), desmineralización (18.33 \$/m³) y por tratamiento químico (17.0 \$/m³).

3.5 Caracterización de lodos

En esta sección se reporta la caracterización de los lodos generados durante el proceso de electrocoagulación, los cuales se analizaron en base a diferentes técnicas analíticas como son: Microscopía electrónica de barrido (SEM) (JEOL-5900-LV) acoplado a un detector de energía dispersiva de electrones (EDS) y Espectroscopía de transformada de Fourier de infrarrojo (FT-IR).

En la Figura 62, se observa el tiempo de sedimentación de los lodos generados durante el proceso de EC, para ello, se utilizaron embudos Imhoff de 1 L. Finalmente, se obtiene el tiempo de sedimentación de los lodos que se generaron durante el proceso de electrocoagulación para las condiciones de operación de 3 A y pH de 7.5. Como era de esperarse, la producción de lodos se ve incrementada conforme la intensidad de corriente aumenta, tal como se observa en la figura 63, donde el mayor volumen de producción de lodos se obtiene a una intensidad de corriente de 2 y 3 A respectivamente, para un tiempo de electrodisolución de 20 minutos. Así mismo, se reporta la fracción de lodos producidos en cada una de las experiencias para una corriente de 1, 2 y 3 A.



Figura 62. Tiempo de sedimentación de los lodos generados en el proceso de electrocoagulación, con pH de 7.5 e intensidad de corriente de 3 A



Figura 63. Producción de lodos de electrocoagulación para cada una de las experiencias.

Posteriormente, para determinar las propiedades texturales de los lodos generado durante el proceso de electrocoagulación, se procedió a filtrar los lodos utilizando un embudo Buchner y un matraz kitasato de 1 L, para posteriormente, ser llevados a secado en un horno a 105°C por cuatro horas. El secado nos permitió eliminar el exceso de humedad y, finalmente, utilizando un mortero de ágata se obtuvo un polvo el cual fue llevado para su posterior análisis.

3.5-1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplado a un detector de energía dispersiva de electrones (EDS)

A continuación, se muestra la imagen de SEM para los subproductos de electrocoagulación que contienen inicialmente 140 mg/L de SiO₂ a pH de 7 y 8 para el sistema de electrodos Al-Al. La imagen de SEM indica la presencia de una mayor estructura amorfa con un tamaño de 50 y 200 μ m sobre la superficie. En la figura se puede observar la presencia de cristales que corresponde a las sales que son removidas del agua de purga por el proceso de EC.



Figura 64. Imagen de SEM para los lodos generados con un contenido inicial de 140 mg/L de sílice utilizando un sistema de electrodos Al-Al: (a) pH=7.5 y (b) pH=9

En la figura 64-a se observa la presencia de una estructura amorfa y compacta de los lodos generados bajo condiciones de pH de 7 e intensidad de corriente de 3 A. En contraste, en la figura 64-b, se muestra una mayor presencia de cristales y esto puede deberse a la adición de una solución básica como el hidróxido de sodio (NaOH) para ajustar el pH, que originó una mayor precipitación de sales y por ende una estructura amorfa.

Las figuras 65 y 66 muestran espectros de análisis elemental (EDS) del lodo obtenido bajo condiciones de pH de 7.5, con una intensidad de corriente de 2 y 3 A respectivamente. Dicho análisis confirma la presencia

de elementos presentes en los lodos como son: Sílice y Aluminio, es decir; hidróxido de aluminio amorfo y/o oxihidróxido de aluminio. También se observan otros elementos como son: Oxigeno (O), Flúor (F), Sodio (Na), Magnesio (Mg), Azufre (S), Cloro (Cl), Potasio (K) y Calcio (Ca), que son removidos durante el proceso de electrocoagulación.



Figura 65. Espectro de análisis elemental (EDS) para los lodos generados por electrocoagulación bajo condiciones de operación de pH de 7.5 e intensidad de corriente de 2 A



Figura 66. Espectro de análisis elemental (EDS) para los lodos generados por electrocoagulación bajo condiciones de operación de pH de 7.5 e intensidad de corriente de 3 A

En general, las muestras contienen alrededor del 5.7 al 7.9 % de aluminio y del 1.3 al 2.9% de sílice presente en los lodos generados durante la electrodisolución del electrodo a una intensidad de corriente de 1 A. Mientras que para las muestras de lodos que se obtuvieron después de la electrodisolución de electrodo a una intensidad de corriente de 2 A, se obtuvo de 7.5 a 10.2% de aluminio y de 2.1 al 3.3% de sílice. Finalmente cuando se trabajó con una intensidad de corriente el lodo generado durante el proceso de electrocoagulación se obtuvo en el análisis elemental la presencian de 14.0 al 19.4 % de aluminio y del 4.1 al 6.0% de sílice.

3.5-2 Espectroscopía de transformada de Fourier de infrarrojo (FT-IR)

A continuación, se muestra el espectro obtenido a diferentes condiciones de tratamiento en donde se varió la cantidad de electrolito (NaCl) en un intervalo de 0 a 2 g.



Figura 67. Espectro FT-IR para los lodos generados para el sistema de electrodos Al-Al usando como electrolito NaCl m: ••••• 0 g ••••• 1 g y ••••• 2 g

El espectro de infrarrojo (FT-IR) de los lodos generados durante el proceso de electrocoagulación para el sistema de electrodos Al-Al muestra un estiramiento del hidróxido (OH-), curvatura de los hidroxilos, Al-O-H y aluminosilicatos o hidróxidos de aluminio/oxihidróxido.

Tipo de vibración	Vibración longitud de onda (cm ⁻¹)	Rango de vibración (cm ⁻¹)
OH	3452	3000-3800
Hidroxilo	1638	1572-1813
Al-O-H	926	880-1000
Si-O	620	500-800

Tabla 9. Vibraciones del espectro FT-IR que corresponden a la longitud de onda y región de bandas observadas

CAPÍTULO IV

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se evaluaron dos reactores de electrocoagulación que utilizaron diferente geometría en sus electrodos, placas de aluminio y hélice circular, para la remoción de sílice, dureza total y alcalinidad presente en agua de purga de torres de enfriamiento de refinería. Se investigó el efecto que tiene la adición del cloruro de sodio (NaCl) en la caída de potencial, consumo de electrodo, costo de energía y costo de operación. Además se hicieron cálculos de dosis de coagulante de aluminio y rendimiento farádico para los dos reactores de electrocoagulación.

Los parámetros analíticos utilizados en la reducción y porcentaje de remoción de sílice, dureza total y alcalinidad utilizando un reactor de electrocoagulación con electrodos de aluminio en forma rectangular (placas) a condiciones de pH de 7.5 (neutro), 9 (moderadamente básico) y 6 (moderadamente ácido). Mostraron que a las condiciones de pH de 7.5, con un tiempo de electrólisis de 10 minutos e intensidad de corriente de 2 A, es posible remover 95% de sílice presente en agua de purga de torres de enfriamiento a límites de concentraciones de sílice de 7 mg/L. Mientras que para un tiempo de electrólisis de 8 minutos con una intensidad de corriente de 3 A, es posible remover hasta el 93.7% de sílice a límites de concentraciones de sílice de 8.9 mg/L. Ajustándose a las especificaciones de calidad de agua para reúso en torres de enfriamiento. Además se calculó la dosis de coagulante de aluminio de 7.6 mM-Al/L para una intensidad de corriente de 2 A, mientras que 9.1 mM-Al/L se obtuvó para una intensidad de corriente de 3 A.

Asimismo se evaluó un reactor de electrocoagulación que utilizó un ánodo de aluminio en forma de hélice circular. Los experimentos mostraron que a condiciones de flujo pistón con un tiempo de residencia de 17 minutos e intensidad de corriente de 2 y 3 A es posible remover 83% y 96% de sílice respectivamente. Además se obtuvieron porcentajes de remoción de dureza total del 73% y 85% por lo que este valor puede aumentar modificando el tiempo de residencia del reactor o bien, mejorando la transferencia de masa en el sistema a partir de la adición de un electrolito (NaCl) para aumentar la conductividad dentro del sistema. También se obtuvo que con una dosis de coagulante de 14 y 21 mM-Al/L para 2 y 3 A respectivamente se lleva a cabo la remoción de sílice y dureza total.

Por otra parte la determinación de 0.43 y 0.55 de rendimiento farádico utilizando electrodos en forma rectangular y hélice circular respectivamente, se obtuvo a condiciones de intensidad de corriente de 2 A. Los resultados obtenidos fueron consistentes con los reportados en la literatura por otros investigadores. En conclusión, podemos decir que la eficiencia del reactor de electrocoagulación depende en gran medida del área anódica, la transferencia de masa y electrones, intensidad de corriente así como la naturaleza del agua de purga a tratar. No obstante el reactor de electrocoagulación tipo flujo pistón que utiliza electrodos en forma de hélice circular, permitió porcentajes de remoción de sílice de 96.4% trabajando con una intensidad de corriente de 3 A (4.27 V), y con la adición de cloruro de sodio permite obtener un menor costo de operación.

También se realizaron mediciones de potencial eléctrico durante los experimentos de electrocoagulación y se observó que la adición de una sal como el cloruro de sodio para aumentar la conductividad y disminuir el consumo de potencial eléctrico, si permite obtener un ahorro energético, sin embargo dependiendo de la naturaleza del agua de purga –conductividad-, se recomienda adicionar 0.5 g de electrolito por cada litro de agua a tratar para obtener un costo de operación menor a 4.31 \$/m³ y 4.77 \$/m³ en un reactor de electrocoagulación que utiliza electrodos en forma rectangular y hélice circular respectivamente. De acuerdo con lo anterior, el proceso de electrocoagulación resulta ser una tecnología rentable para el tratamiento de agua de purga en torres de enfriamiento comparada con otras tecnologías como son ósmosis inversa (15.5 \$/m³), desmineralización (18.33 \$/m³) y tratamiento químico (17.0 \$/m³) debido a que presenta un bajo costo de operación.

Finalmente, se realizaron estudios a los lodos generados durante el proceso de electrocoagulación utilizando espectroscopia de infrarrojo para la identificación de grupos funcionales como el aluminosilicatos entre otros, así como microscopia electrónica de barrido y de acuerdo al análisis elemental se tiene del 14 al 19.4 % de aluminio y del 3 al 5% de sílice presente en los lodos generados durante la electrodisolución del electrodo a una intensidad de corriente de 3 A, los cuales se recomienda que sean tratados para su disposición final evitando así una contaminación ambiental.

BIBLIOGRAFÍA

Abuzaid, N.S., Bukhari, A.A., Hamouz, Z.M. *Ground water coagulation using soluble stainless steel electrodes*. Adv. Environ. Res. 6 (3), 325–333 (2002).

Amosov, **V.V.**, Zil'brtman, A.G. *Experience in local treatment of wastewaters from petrochemical production*. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 12, 11- 12: 850-852 (1976).

Balasubramanian, N., Madhavan, K. *Arsenic removal from industrial effluent through electrocoagulation*. Chem. Eng. Technol. 24 (5), 519–521 (2001).

Bard, A. J., Faulkner, L. R. *Electrochemical methods - Fundamentals and applications*. John Wiley and Sons, New York (2001).

Boroski, M., Rodrigues, A.C., Garcia, J.C., Sampaio, L.C., Nozaki, J., Hioka, N. *Combined electrocoagulation and TiO2 photoassisted treatment appliedto wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries.* J. Hazard. Mater. 162 448–454 (2009).

Can, O.T., Kobya, M., Demirbas, E., Bayramoglu, M. *Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation*. Chemosphere 62 181–187 (2006).

Cañizares, **P.**, Jiménez, C., Martínez, F., Rodrigo, M.A., Sáez, C. *The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters*. J. Hazard. Mater. 163 158–164 (2009).

Chen, G., Chen, X., and Yue, P. Electrocoagulation and Electroflotation of Restaurant Wastewater. J. Environ. Eng., 126(9), 858–863 (2000).

Chen, G. *Electrochemical technologies in wastewater treatment*. Separation Purification Technology. (38) 11-41 (2004).

Cheng-Chien Wang., Chuh-Yung Chen, Chia-Yuan Chang. *Synthesis of chelating resins with iminodiacetic acid and its wastewater treatment application*. Journal of Applied Poymer Science. 84, 1353 (2002).

Chuanping F., Norio S., Satoru Sh., Takaaki M. Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system. J. Hazard. Mater. B 103 65-78 (2003).

Crittenden, J.C., Trussell, R.R. Hand, D.W. Howe, K.J. Tchobanoglous, G. *Water treatment–Principles and design* (2nd ed.) John Wiley & Sons, USA, (2005).

Ciorba, G.A., Radovan, C., Vlaicu, I., Masu, S. *Removal of nonylphenol ethoxylates by electrochemically-generated coagulants*. J. Appl. Electrochem. 32, 561–567 (2002).

Coeuret, F. Introducción a la Ingeniería Electroquímica, Ed. Reverté, S.A. Barcelona, España (1992).

Cornelia Luca, Cristina Maruta, Ion Bunia. *Acrylic weak-base anion exchangers and their behaviors in the retention process of some heavy-metal cations*. Journal of Applied Polymer Science. 97, 930-938 (2005).

Comninellis, C. Electrochemistry for the Environment, Springer, USA, (2010).

CONUEE. *Tratamiento de agua para su utilización en calderas.* (2009).

Daneshvar, N., Ashassi, H. and Kasiri, M. B. *Decolorization of Dye Solution Containing Acid Red 14 by Electrocoagulation with a Comparative Investigation of Different Electrode Connections*. Journal of Hazardous Materials, B 112, 55-62 (2004).

Davis & Cornemell. Introduction to Environmental Engineering. Mc GrawHill, 2nd Ed., Singapore, 137 (1991).

Do, J.-S., Chen, M.-L. Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation, Journal of Applied Electrochemistry, 24; 8: 785-790 (1994).

Duan, J. Gregory, J. Coagulation by hydrolysing metal salts, Adv. Colloid Interface Sci. 100–102 475–502 (2003).

Ecaterina Stela, Ecaterina Avram, Damian Axente, Cristina Marcu. *Ion-exchange resins*. *III. Functionalizationmorphology correlations in the synthesis of some macroporous, strong basic anion exchangers and uranium-sorption properties evaluation*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 42, 2451 (2004).

Eckenfelder, W.W. and Cecil, L. K. *Application of New Concepts of Physical-Chemical Wastewater Treatment* Vanderbilt University, Nashville, TN.: Pergamon Press, Inc (1982).

Emamjomeh, M.M., Sivakumar, M., Schafer, A.I. *Fluoride removal by using a batch electrocoagulation reactor*. Seventh Annual Environmental Engineering Research Event (EERE) Conference, 1st–4th December, Marysville, Victoria, Australia, pp. 143–152 (2003).

Emamjomeh, M.M., Sivakumar, M. *Effects of calcium ion on enhanced defluoridation by Electrocoagulation/flotation (ECF) process.* Eighth Annual Environmental Engineering Research Event (EERE) Conference, 6th–9th December, Wollongong, New South Wales, Australia, pp. 263–274 (2004).

Emamjomeh, M.M., Sivakumar, M. *Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor*. Journal of Environmental Management. 90, 1204-1212 (2009).

Furnas, **M.J.** *The behaviour of nutrients in tropical aquatic ecosystems.* Connel D.W. and Hawker D.W. (Eds) (1992).

Golder, A., Chanda, A., Samanta, A., Ray, S. *Removal of Cr(VI) from aqueous solution: Electrocoagulation vs chemical coagulation*. Sep. Sci. Technol. 42 2177–2193 (2007).

Gu, Z.; Liao, L.; Schulz, M.; Davis, J. R.; Baygents, J. C.; Farrell, J., *Estimating dosing rates and energy consumption for electrocoagulation using iron and aluminum electrodes.* Ind. Eng. Chem. Res., 48 (6), 3112-3117 (2009).

Gurses, A., Yalcin, M. and Dogan, C. *Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables.* Waste Management, 22 (5), 491–499 (2002).

Han, M., Kwon, A., *Preliminary investigation of electrocoagulation as a substitute for chemical coagulation*. Water Sci. Technol.: Water Supply 2 (5–6), 73–76 (2002).

Hernández-Ortega, M., Ponziak, T., Barrera-Díaz, C., Rodrigo, M.A., Roa-Morales, G., Bilyeu, B. Use of a combined electrocoagulation–ozone process as a pre-treatment for industrial wastewater. Desalination. 250, 144–149 (2010).

Holt, P.K., Barton, G.W., Mitchell, C.A. *Electrocoagulation as a wastewater treatment*. The Third Annual Australian Environmental Engineering Research Event, 23–26 November, Castlemaine, Victoria, (1999).

Holt, P.K., Barton, G.W., Wark, M., Mitchell, C.A. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. Colloid Surface A. 211 (2–3), 233–248 (2002).

Holt, P.K., Barton, G.W., Mitchell, C.A. *The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology*. Chemosphere. 59 (3), 355–367, (2005).

Horak, Daniel., Benes, Milan J., Gumargalieva, Klara. *A novel highly copper(II)-selective chelating ion exchanger based on poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene dimethacrylate) beads modified with aspartic acid derivative.* Journal of Applied Polymer Science. 80, 913-916 (2001).

Hulser, P, Kruger, UA and Beck, F. *The cathodic corrosion of aluminium during the electrodeposition of paint: electrochemical measurements.* Corrosion Science. 38; (1) 47-57 (1996).

Hurwitz, A., Robinson, R.G., Vats, T.S., Whittier, F.C., and _Herrin, W.F. Effects of antacids on gastric emptying. Gastroenterology. 71, 268-273 (1976).

Ibanez, J.G., Takimoto, M., Vázquez, R.C. Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment: electrocoagulation of oily wastewater. J. Chem Educ. 72 (11), 1050–1051 (1995).

Igarashi C. and Nishizawa K. *A new technique for measuring the V - potential of organic sludge floc formed by cationic polyelectrolyte addition: description and application.* Water Environment Research, 64, (1), 44-52 (1993)

Jiang, J.Q., Graham, N.J.D., Andre, C.M., Kelsall, G.H., Brandon, N.P., Chipps, M.J. *Comparative performance of an electrocoagulation/flotation system with chemical coagulation-dissolved air flotation: a pilot-scale trial*. Water Sci. Technol.: Water Supply 2 (1), 289–297 (2002).

Joffe L. and Kniper L., Industrial Waste Water. 201-6 (2000)

Jiménez B. *La contaminación ambiental en México: causas y tecnologías apropiadas* Editorial Limusa Noriega Editores México (2001).

Jiménez Fernández C, López-Barajas Zayas E, Pérez Juste R. *Pedagogía experimental II. Unidades Didácticas de la UNED*, 4^a ed. UNED ediciones. Madrid (2000).

Kabdasli, T. Arslan, Arslan-Alaton, I., Olmez-Hanci, T. Tünay, O. *Organic matter and heavy metal removals from complexed metal plating effluent by the combined electrocoagulation/Fenton process.* Water Sci. Technol. 61 2617–2624 (2010).

Kaliniichuk, E.M., Vasilenko, I.I., Shchepanyuk, V.Y., Sukhoverkhova, N.A., Makarov, I.A. *Treating refinery wastewaters to remove emulsified oils by electrocoagulation and electroflotation*. Int. Chem. Eng. 16 (3), 434–435 (1976).

Katal, R., Pahlavanzadeh, H. *Influence of different combinations of aluminum and iron electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater.* Desalination 265, 199–205 (2011).

Kiliç, M.G., Hosten, Ç., Demirci, S. *A parametric comparative study of electrocoagulation and coagulation using ultrafine quartz suspensions*. J. Hazard. Mater. 171, 247–252 (2009).

Kim, T.H., Park, C., Shin, E.B., Kim, S. *Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process.* Desalination 150 (2), 165–175 (2002).

Kobya, Mehmet, CAN, Orthan Taner and Bayramoglu, Mahmut. *Treatment of textile wastewater by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes.* J.Hazard. Mater 100 (1-3), 163-178 (2003).

Kumar, P.R., Chaudhari, S., Khilar, K.C., Mahajan, S.P. *Removal of arsenic from water by electrocoagulation*. Chemosphere 55 (9), 1245–1252 (2004).

Letterman, R. D., Amirtharajah, A. and O'Melia, C. R. *Coagulation and Flocculation. In Water Quality and Treatment. A Handbook of community water supplies.* McGraw-Hill, New York (1999).

Li-Cheng, S. Electro-chemical method to remove fluoride from drinking water. Water Supply 3, 177–186 (1985.)

Linares-Hernandez, I.; Barrera-Diaz, C.; Pablo, C.; Rojas, J.; Roa-Morales, G.R.; Urena, F. *Industrial Wastewater Treatment by Electrocoagulation-Direct Anodic Oxidation System*. ECS Trans. 20, 301-311 (2009).

Mameri, N., Yeddou, A.R. *Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes.* Water Research, 32 (5), 1604-1612 (1998).

Mansour, L., Chalbi, S. Kesentini, I. *Experimental study of hydrodynamic and bubble size distributions in electroflotation process*. Indian J. Chem. Technol. 14, 253–257 (2007).

Marcilla Gomis, A. Introducción a las operaciones de separación. España: Universidad de Alicante (1998).

Matis, K.A. Peleka, E.N. *Alternative flotation techniques for wastewater treatment: Focus on electroflotation.* Sep. Sci. Technol. 45, 2465–2474 (2010).

Metcalf and Eddy, *Inc Wastewater engineering: Treatment and reuse*. Fourth edition, McGraw-Hill, USA (2003). **Mills, D.**, *A new process for electrocoagulation*. AWWA J. 92 (6), 34–43 (2000).

Mohammad, M.E. Sivakumar, M., *Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes*. J.Environ. Managem. 1-17 (2009).

Mollah, M. Y. A., R. Schennach, J. P. Parga, D. L. Cocke. *Electrocoagulation (EC) – Science and Applications*. J. Hazard Mater B84: 29–41 (2001).

Mollah, **M.Y.A.**, Saurahr. Pathak, Prashanth K. Patil, Madhavi Vayuvegula. *Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes*. J. Hazard. Mater. 109 (1-3), 165-171 (2004).

Mollah, M.Y.A., P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga., D.L. Cocke. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. J. Hazard. Mater. 114 (1-3), 199-210 (2004).

Musquere, P., Ellingsen, F. Electrotechnics in drinking and wastewater. Water Supply 1 (2/3), 1–8 (1983).

Nikolaev, N.V., Kozlovsii, A.S., Utkin, I.I. *Treating natural waters in small water systems by filtration with electrocoagulation*. Soviet J. Water Chem. Technol. 4 (3), 70–73 (1983).

Novikova, S.P., Shkorbatova, T.L. *Purification of effluents from the production of synthetic detergents by electrocoagulation.* Soviet Journal of Water Chemistry and Technology, 4 (4), 353-357 (1982).

Osipenko, V.D., Pogorelyi, P.I. *Electrocoagulation neutralization of Chromium Containing effluent*. Metallurgist, 21, (9 – 10) 44-45 (1977).

Parga, J. R., Cocke, D, Valenzuela, J., Gomes, J., Kesmez, M., Irwin, G., Moreno, H., Weir, M. Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México. Journal of Hazardous Materials. B124, 247-254 (2005).

PEMEX., Informe: Desarrollo Sustentable. (2006).

Phutdhawong, W., Chowwanapoonpohn, S., Buddhasukh, D. *Electrocoagulation and subsequent recovery of phenolic compounds*. Analytical. Sciences. 16, 1083–1084 (2000).

Picard, T., Cathalifaud-Feuillade, G., Mazet, M., Vandensteendam, C. *Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes.* J. Environ. Monit. 2, 77–80 (2000).

Ping, Gao. *Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter.* Separation and Purification Technology. 43 (2), 117-123 (2005).

Pouet, M.F., Grasmick, A. *Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation*. Water Sci. Technol. 31 (3–4), 275–283 (1995).

Pourbaix, M. *Atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.* National Association of Corrosion Engineers: Houston, TX (1974).

Pulido, M.E., Lamotta, E.J., Nandipati, R.M.J. *Field- scale demonstration of electrocoagulation and enhanced media filtration for treatment of shipyard storm water.* J. Ship Production 17 (4), 191–201 (2001).

Rajeshwar, K., Ibanez, J., *Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement. In: Tarr, Matthew A.* Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants. Academic USA (Rajeshwar 1997) Press 720 (1997).

Sarkar, M.S.K.A., Evans, G.M. Donne, S.W. Bubble size measurement in electroflotation. Minerals Eng. 23 1058–1065 (2010).

Scholtz (Ed.). Electroanalytical Methods. 2nd ed., Springer-Verlag, Germany, (2010).

Sridhar, R., Sivakumar, V., Prince Immanuel, V., Prakash Maran, J. *Treatment of pulp and paper industry bleaching effluent by electrocoagulant process*. J. Hazard. Mater. 186 1495–1502 (2011).

Shishir Sinha., Namita Jayaswal, Anil Cumar. Preparation of high capacity weak base poly(methyl methacrylate)– ethylene glycol dimethylacrylate copolymer anion exchange resin by modification using NOx. Journal of Applied Polymer Science, 89, 1991-1999 (2003).

Sivakumar, M., Emamjomeh, M.M. *Electrochemical method for fluoride removal: Measurement, Speciation and Mechanisms*. Ninth Annual Environmental Research Event (ERE) Conference, 29th November–2nd December, Hobart, Tasmania, Australia, Published in the Conference Proceeding (2005).

Sivakumar, M., Emamjomeh, M.M. *Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor*. J. Environ. Manag. 90, 1204-1212 (2009).

Theis, T.L. Singer, P.C. *Complexation of iron (II) by organic matter and its effect on iron (II) oxygenation.* Environ. Sci. Technol. 8, 569–573 (1974).

Tsouris C., DePaoli D. W., Shor J. T., Hu M.Z.C, Ying T.-Y. *Electrocoagulation for magnetic seeding of colloidal particles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 177, 223-233 (2001).

U.R. Evans. Corrosiones metálicas. Editorial Reverte, S.A. de C.V. 68-79 (1987).

Vik, E.A., Carlson, D.A., Eikum, A.S., Gjessing, E.T. *Electrocoagulation of potable water*. Water Res. 18 (11), 1355–1360 (1984).

Vlyssides, A. G., Papaioannou, D., Loizidoy, M., Karlis, P. K and. Zorpas, A. *A Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater.* Waste Management, 20, (7) 569–574 (2000).

Weintraub, M.H., Golovoy, R.L., Dzieciuch, M.A. *Development of electrolytic treatment of oily wastewater*. Enviro. Prog. 2 (1), 32–37 (1983).

WHO., Guidelines for Drinking-water Quality. 3rd ed. Vol. 1. Recommendations. World Health Organization (2006).

Won-Keun Son., Sang Hern Kim, Tae II Kim. *Calculation on ion exchange capacity for an ion exchanger using the potentiometric titration*. Journal Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 38, 3181 (2000).

Wong, H.M., Shang, C., Cheung, Y.K., Chen, G. *Chloride Assisted Electrochemical Disinfection, in: Proceedings of the Eighth Mainland-Taiwan.* Environmental Protection Conference, Tsin Chu, Taiwan (2002).

WQA, Water Quality Association., XXV Conferencia Anual. (1999).

Yu, M.J., Koo, J.S., Myung, G.N., Cho, Y.K., Cho, Y.M. *Evaluation of bipolar electrocoagulation applied to biofiltration for phosphorus removal*. Water Sci. Technol. 51 231–239 (2005).

Zolotukhin, I.A., *A pilot-scale system for the treatment of mine water by electrocoagulationflotation*. Soviet Journal of Water Chemistry and Technology, 11; 2: 147-151 (1989).

ANEXOS

ANEXO A. Métodos analíticos.

A.1 Determinación de sílice total

1. PRINCIPIO

Este método determina únicamente la sílice soluble en el intervalo de 0.5 a 20 mg/l. Se pueden analizar concentraciones mayores, diluyendo proporcionalmente la muestra. Para la determinación de sílice total, se efectúa antes del análisis una digestión alcalina y posteriormente se continúa con el método propuesto. La sílice total, también se determina por método gravimétrico.

La determinación se basa en la espectrofotometría de absorción en la región visible. Su relación cuantitativa se basa en la ley de Lambert y Beer que indica, que la absorción de la radiación es proporcional a la concentración de la sílice presente.

La sílice y los fosfatos reaccionan con el ión molibdato en solución ácida (pH= 1.2 a 1.5), formando un complejo de color amarillo de silicomolibdato y fosfomolibdato. Se adiciona ácido oxálico para destruir el fosfomolibdato. El silicomolibdato permanece sin cambio. Se adiciona un agente reductor (sulfito de sodio), que reduce el silicomolibdato a un complejo color azul que obedece la ley de Lamber y Beer. La intensidad del color azul se mide a 650 nanómetros por medio de un espectrofotómetro.

Causan interferencia los fosfatos, la turbidez y el color de ciertos iones (Cu, Fe, CrO_4 =, taninos). El material y los reactivos contaminados pueden aumentar la cantidad de la sílice a la muestra por analizar. La turbidez y el color en caso de estar presentes, se pueden eliminar tratando la muestra con carbón activado. Evítese el uso de material de vidrio corriente y use reactivos analíticos de la más alta pureza. Es recomendable guardar todos los reactivos en frascos de plástico.

Aparatos. Espectrofotómetro con una longitud de onda de 650 nm y celdas de de 1 cm (Spectronic-20).



Figura 68. Esquema de espectrofotómetro

2. MATERIAL

- 7 matraces volumétricos de 100 ml
- 1 matraz volumétrico de 1 litro
- 2 matraces volumétricos 500 ml
- 1 matraz volumétrico de 250 ml
- 7 matraces Erlenmeyer de 125 ml
- Celdas para espectrofotómetro de 1 cm

3. REACTIVOS

3.1. Solución Patrón de 50 ppm de Sílice (Si0₂).

Disolver 0.2367 g de Na₂Si0₃.9H₂0 en agua destilada y aforar a un litro. Mézclese bien y guárdese en frasco de plástico.

3.2. Solución de Molibdato de Amonio al 10%

Disolver 50 gr. de Heptamolibdato de amonio tetrahidratado en agua destilada y aforar a 500 ml. El reactivo se disuelve con lentitud necesitando agitación y un poco de calentamiento suave para ayudar a la disolución. Guárdese en frasco de plástico.

3.3. Solución de HCl 10%

Disolver 50 ml de HCl con. (d=1.19 gr/ml) en 450 ml de agua destilada. Guardar en frasco de plástico.

3.4. Solución de Ácido oxálico al 10 %

Disolver 100 g de ácido oxálico (C₂H₂O₄.2H₂O) en agua destilada y aforar a 1 litro.

3.5. Solución se Sulfito de Sodio

Disolver 170 gr. de Na₂SO₃ en agua destilada y aforar a 1 litro.

1. ESTANDARIZACIÓN

Se construyó una curva de calibración con los siguientes puntos: 0, 2.5, 5, 10, 15 y 20 ppm de SiO₂. Está curva se prepara diluyendo en un matraz volumétrico de 100 ml la cantidad de mililitros (ml) de la solución patrón de 50 ppm de sílice que se anotan en la tabla y aforando con agua destilada a la marca de 100 ml. Posteriormente, se añaden los reactivos a cada uno de los matraces como se menciona en el análisis de la muestra, para desarrollar la reacción de color. Se llena la celda del espectrofotómetro y se anota la lectura de la absorbancia obtenida para cada estándar.

PPM Si0 ₂	ml de Solución Patrón	Aforar a 100 ml	Abs.
0	0	Ш	0
2.5	5	"	-
5	10	"	-
10	20	Ш	-
15	30	"	-
20	40	Ш	-

Tabla 10. Tabla de estandarización de curva de calibración

Graficar la Absorbancia obtenida contra las ppm de SiO₂.

Curva de calibración de SiO2



Figura 69. Curva de Calibración del SiO₂

5. PROCEDIMIENTO

5.1 BLANCO

• Preparar con agua destilada los reactivos, ajustar a 0 de Absorbancia.
5.2 MUESTRA

- Colocar 50 ml de muestra en un matraz Erlenmeyer de 125 ml.
- Agregar 5 ml de HCl al 10 %.
- Añadir 5 ml de Molibdato de amonio al 10 %.
- Se agita y se deja reposar 5 min.
- Se añaden 2 ml de la solución de ácido oxálico al 10 %
- Se agita y se deja reposar 2 min.
- Agregar 10 ml de sulfito de sodio (Na₂SO₃)
- Se agita y se deja reposar 2 min.
- Leer el % de Transmitancia en una longitud de onda de 650 nm.

6. CÁLCULOS

Determinar las ppm de SiO₂ por medio de la curva de calibración, a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{me}{L}SiO_2 = \frac{(ppm) \cdot (FD)}{peq \cdot de \cdot SiO_2}$$
 Ec. 17

Donde p.eq es el peso equivalente del SiO₂ con un valor de 15.02 g y FD es el factor de dilución

PRECISIÓN:

El error relativo de este método, de acuerdo a resultados de laboratorio, analizando muestras sintéticas, es de 3 %.

ANEXO B. Cálculo de diseño de celda electroquímica

B.1 Reactor de electrocoagulación de placas paralelas

Se utilizó una celda electroquímica de acrílico para tratar un volumen total de operación de 1000 cm³. La celda consta de cinco placas rectangulares de aluminio (dimensiones: 5 cm de ancho x20 cm de largo x 0.3 cm de espesor) con una distancia entre electrodos de 0.5 cm. Obteniendo un área anódica total de 300 cm². A partir del área anódica total se puede calcular la densidad de corriente partiendo de la ecuación:

$$A = \frac{I}{i}$$
 Ec. 18

Donde A es el área del electrodo, I es la intensidad de corriente e i es la densidad de corriente

Se considera que las mejores condiciones de operación de la celda electroquímica para la remoción de sílice es con una intensidad de corriente de 3 A por lo tanto;

$$i = \frac{I}{A} = \frac{3A}{300cm^2} = 0.01 \frac{A}{cm^2} = 10 \frac{mA}{cm^2}$$
 Ec. 19

Para calcular las dimensiones de la celda de electrocoagulación se procede a calcular el volumen de los electrodos partiendo de la expresión:

$$Vol \cdot electrodos = [Numero \cdot electrodos] \cdot [(ancho) \cdot (altura) \cdot (espesor)]$$

$$Vol \cdot electrodos = 5 \cdot \{(5cm) \cdot (20cm) \cdot (0.3cm)\} = 150cm^{3}$$

Ec. 20

El volumen de agua de purga de torres de enfriamiento a tratar es de 1000 cm³, por lo tanto, la celda debe de tener una capacidad de 650 cm³. Las dimensiones de la celda electroquímica son de 25 cm de altura x 8.0 cm de ancho x 6.0 cm de espesor.

B.1 Reactor de electrocoagulación tubular tipo flujo pistón utilizando un electrodo en forma de hélice circular

En este caso el balance de cantidad de movimiento se representa por las ecuaciones de Navier-Stokes para estado permanente:

$$-\nabla \cdot \mu \left(\nabla \overline{v} + \left(\nabla \overline{v} \right)^{\mathrm{T}} \right) + \rho \left(\overline{v} \cdot \nabla \right) \overline{v} + \nabla \rho = 0$$

Ec. 21
$$\nabla \cdot \overline{v} = 0$$

Donde μ es la viscosidad dinámica, v es el vector velocidad, ρ es la densidad del fluido y *P* es la Presión

A la entrada del reactor (z=0 m) la componente de velocidad en la dirección axial es no nula y equivalente a un perfil parabólico acorde a hipótesis de no deslizamiento en las paredes de la pared cilíndrica y en la geometría del electrodo. A la salida del reactor (z=0.6 m) se considera presión atmosférica (P_0), tal como se indica a continuación:

$$\overline{n} \cdot \left(-P \overline{I} + \mu \left(\nabla \overline{v} + \left(\overline{\nabla v} \right)^{\mathrm{T}} \right) \right) = \overline{n} \cdot P_{0}$$
 Ec. 22

Donde I es la matriz identidad, n es vector normal a la superficie del volumen de control a la salida del reactor de manera que dicha ecuación representa la suma de las componentes de fuerza de presión perpendiculares a la sección de salida.

Se considera que las propiedades del fluido no cambian considerablemente durante el proceso electroquímico y que el gradiente de concentración de la SiO_2 es nulo a la salida del reactor. La forma conservativa de la ecuación de convección-dispersión del balance de masa para la SiO_2 en estado permanente, es la siguiente:

$$\nabla \cdot \left(-D\nabla SiO_2 + \overline{\nu} \right) - R = 0$$
 Ec. 23

Donde *SiO*² es la concentración de sílice, *D* es el coeficiente de dispersión y *R* es el término de reacción.

Cabe mencionar que para evaluar la función de distribución (E) en el reactor electroquímico tipo flujo pistón, se inyecto un trazador no reactivo (KCl) al momento que el agua cruda entra en el reactor. Este método es válido cuando se conserva la siguiente desigualdad:

$$\frac{D}{uL} < 1.0$$
 Ec. 24

Donde *D* es Coeficiente de dispersión, *u* es la velocidad del flujo y *L* es la longitud del reactor.

La anterior expresión corresponde al *número de dispersión (Nd)*, dicha ecuación fue evaluado a partir de la siguiente expresión:

$$\frac{\sigma^2}{t^2} = 2\left\langle \frac{D}{uL} \right\rangle - 2^* \left\langle \frac{D}{uL} \right\rangle \left(1 - e^{-\left(\frac{uL}{D}\right)}\right)$$
 Ec. 25

Donde σ es la varianza y \overline{t} es el tiempo de residencia promedio

 $\theta = \frac{t}{\frac{t}{t}}$ Número adimensional

ANEXO C. Resultados experimentales.

C.1 Diseño factorial 2³

				CONCENTRACIÓN DE SILICE (mg/L)					
PRUEBA	CORRIENTE (A)	pН	M _{NaCl} (g)	BLOQUE 1	BLOQUE 2	BLOQUE 3			
1	1.00	6.00	0.00						
2	3.00	6.00	0.00						
3	1.00	9.00	0.00						
4	3.00	9.00	0.00						
5	1.00	6.00	1.00						
6	3.00	6.00	1.00						
7	1.00	9.00	1.00						
8	3.00	9.00	1.00						
9	0.32	7.50	0.50						
10	3.68	7.50	0.50						
11	2.00	5.32	0.50						
12	2.00	9.68	0.50						
13	2.00	7.50	-0.34						
14	2.00	7.50	1.34						
15	2.00	7.50	0.50						
16	2.00	7.50	0.50						

Tabla 11. Diseño factorial de experimentos 2³

 Tabla 12. Reducción de sílice utilizando electrodos de aluminio de forma rectangular en un reactor de electrocoagulación por lotes

				[mg/L]					
PRUEBA	CORRIENTE (A)	pН	M _{NaCl} (g)	BLOQUE 1	BLOQUE 2	BLOQUE 3			
1	1.00	6.0	0.00	50.00	50.00	50.00			
2	3.00	6.0	0.00	16.10	16.90	16.50			
3	1.00	9.0	0.00	20.50	18.60	17.50			
4	3.00	9.0	0.00	3.00	3.70	5.20			
5	1.00	6.0	1.00	20.80	25.20	27.40			
6	3.00	6.0	1.00	7.40	8.20	7.70			
7	1.00	9.0	1.00	47.50	46.70	47.90			
8	3.00	9.0	1.00	7.50	7.30	8.20			
9	0.32	7.5	0.50	140.00	140.00	140.00			
10	3.68	7.5	0.50	0.00	0.00	0.00			
11	2.00	4.97	0.50	25.00	28.00	23.00			
12	2.00	10.0	0.50	1.50	2.50	2.50			
13	2.00	7.5	-0.34	24.80	25.10	24.50			

14	2.00	7.5	1.34	0.00	0.00	0.00
15	2.00	7.5	0.50	28.70	27.40	28.60
16	2.00	7.5	0.50	26.00	25.40	27.40

Contornos de Superficie de la Respuesta Estimada

Masa NaCl (0.5 g) SILICE 9 0.0 8.6 10.0 20.0 8.2 30.0 μd 40.0 7.8 50.0 60.0 7.4 70.0 80.0 7 90.0 1.4 1.8 2.2 2.6 100.0 3 1 Intensidad de corriente (A)

Figura 70. Contorno en la superficie de respuesta estimada

C.2 Reactor de electrocoagulación utilizando electrodos en forma rectangular (placas paralelas)

Tabla 13. Resultados obtenidos del comportamiento del pH en función del tiempo, para 1 A y 2 A

	1A	2A
TIEMPO (min)	pН	pН
2	7.8	7.7
4	7.9	8.1
6	7.8	8.2
8	7.6	7.8
10	7.4	7.6
12	7.2	7.4
14	7.2	7.3
16	7.2	7.2
18	7.2	7.1
20	7.19	7.1

	Tabla 14. Reduction de since en funcion del hempo à diferences pri e intensidad de contente										
	IN CO	ΓENSIDAD DRRIENTE	DE 1A	INTENSIDAD DE CORRIENTE 2A			INTENSIDAD DE CORRIENTE 3A				
TIEMPO (min)	pH= 9	pH=7.5	pH= 6	pH= 9	pH=7.5	pH= 6	pH= 9	pH=7.5	pH= 6		
0	140.0	140.0	140.0	140.0	140.0	140.0	140.0	140.0	140.0		
2	116.5	109.6	129.2	103.5	91.6	114.6	89.6	87.8	107.1		
4	92.7	79.8	119.0	72.2	62.9	91.0	39.4	50.5	75.3		
6	73.8	58.0	109.7	50.4	37.6	72.3	15.6	19.1	53.0		
8	58.8	42.2	101.0	35.2	15.1	57.5	6.9	8.9	37.2		
10	44.8	28.6	92.5	23.2	7.0	44.5	2.3	3.1	24.1		
12	37.2	22.4	85.7	17.1	4.6	36.3	1.3	1.9	18.4		
14	29.7	16.3	79.0	11.9	2.5	28.8	0.6	0.9	13.0		
16	23.6	11.8	72.8	8.3	1.4	22.9	0.3	0.4	9.1		
18	18.8	8.6	67.0	5.8	0.8	18.2	0.1	0.2	6.4		
20	15.0	6.3	61.8	4.1	0.4	14.5	0.1	0.1	4.5		

Tabla 14. Reducción de sílice en función del tiempo a diferentes pH e intensidad de corriente

Tabla 15. Reducción de dureza total en función del tiempo para diferentes pH e intensidad de corriente

	INTENSIDAD DE CORRIENTE 1A		INTENSIDAD DE CORRIENTE 2A			INTENSIDAD DE CORRIENTE 3A			
TIEMPO (min)	pH= 9	pH=7.5	pH= 6	pH= 9	pH=7.5	pH= 6	pH= 9	pH=7.5	pH= 6
0	620.8	620.8	620.8	620.8	620.8	620.8	620.8	620.8	620.8
2	502.0	487.5	497.1	478.0	479.5	481.3	454.2	487.2	482.6
4	443.5	424.7	434.7	400.0	406.1	411.7	365.2	403.7	405.6
6	391.8	369.9	380.2	334.8	344.0	352.3	293.7	334.5	340.8
8	346.1	322.3	332.5	280.2	291.4	301.4	236.2	277.2	286.4
10	305.7	280.7	290.8	234.5	246.8	257.9	189.9	229.7	240.6
12	270.1	244.5	254.4	196.3	209.1	220.6	152.7	190.3	202.2
14	238.6	213.0	222.5	164.3	177.1	188.7	122.8	157.7	169.9
16	210.8	185.6	194.6	137.5	150.0	161.5	98.7	130.7	142.8
18	186.2	161.6	170.2	115.1	127.1	138.2	79.4	108.3	120.0
20	164.5	140.8	148.8	96.3	107.6	118.2	63.8	89.7	100.8

Tabla 16. Reducción de alcalinidad en función del tiempo para diferentes pH e intensidad de corriente

	INTENSIDAD DE CORRIENTE 1A			INTENSIDAD DE CORRIENTE 2A			INTENSIDAD DE CORRIENTE 3A		
TIEMPO (min)	pH= 9	pH=7.5	pH= 6	pH= 9	pH=7.5	pH= 6	pH= 9	pH=7.5	pH= 6
0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
2	162.4	162.3	138.5	152.5	146.0	125.9	142.4	133.7	123.2
4	152.0	147.7	115.2	132.1	124.1	97.5	122.3	105.2	93.9
6	142.3	134.5	95.8	114.4	105.6	75.5	105.0	82.7	71.5
8	133.2	122.4	79.7	99.0	89.8	58.4	90.2	65.1	54.5
10	124.7	111.4	66.3	85.8	76.3	45.2	77.5	51.2	41.5
12	116.8	101.4	55.2	74.3	64.9	35.0	66.6	40.3	31.6
14	109.3	92.3	45.9	64.3	55.2	27.1	57.2	31.7	24.1

16	102.3	84.1	38.2	55.7	47.0	21.0	49.1	24.9	18.4
18	95.8	76.5	31.8	48.2	39.9	16.2	42.2	19.6	14.0
20	89.7	69.6	26.4	41.7	34.0	12.6	36.2	15.4	10.7

 Tabla 17. Porcentaje de remoción de sílice en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante para diferentes intensidades de corriente y pH

I	NTENSIDAI	D DE CORR	IENTE 1 A		INTENSIDAD DE CORRIENTE 2 A					
Carga	%	de remoció		% de remo	ción de S	SiO ₂				
eléctrica (C/L)	Dosis Coagulante (mM-Al/L)	рН= 9	pH= 7.5	pH= 6	Carga eléctrica (C/L)	Dosis Coagulante (mM-Al/L)	pH= 9	рН= 7.5	pH= 6	
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0.0	0.0	0.0	0.0	
120	0.8	16.8	21.7	7.7	240	1.5	26.1	34.6	18.2	
240	1.5	33.8	43.0	15.0	480	3.0	48.4	55.1	35.0	
360	2.3	47.3	58.5	21.7	720	4.6	64.0	73.1	48.3	
480	3.0	58.0	69.8	27.8	960	6.1	74.9	89.2	59.0	
600	3.8	68.0	79.6	33.9	1200	7.6	83.4	95.0	68.2	
720	4.6	73.4	84.0	38.8	1440	9.1	87.8	96.7	74.1	
840	5.3	78.8	88.4	43.6	1680	10.6	91.5	98.2	79.4	
960	6.1	83.1	91.5	48.0	1920	12.1	94.1	99.0	83.6	
1080	6.8	86.6	93.8	52.1	2160	13.7	95.8	99.5	87.0	
1200	7.6	89.3	95.5	55.9	2400	15.2	97.1	99.7	89.7	

 Tabla 18. Porcentaje de remoción de sílice en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante para diferentes intensidades de corriente y pH

I	INTENSIDAD DE CORRIENTE 3 A										
Carga	% de remoción de SiO ₂										
eléctrica (C/L)	Dosis Coagulante (mM-Al/L)	pH= 9	pH= 7.5	pH= 6							
0	0.0	0.0	0.0	0.0							
360	2.3	36.0	37.3	23.5							
720	4.6	71.9	63.9	46.2							
1080	6.8	88.9	86.4	62.2							
1440	9.1	95.1	93.7	73.4							
1800	11.4	98.3	97.8	82.8							
2160	13.7	99.0	98.6	86.8							
2520	15.9	99.6	99.4	90.7							
2880	18.2	99.8	99.7	93.5							
3240	20.5	99.9	99.9	95.4							
3600	22.8	100.0	99.9	96.8							

Ι	NTENSIDAE	D DE CORR	IENTE 1 A		INTENSIDAD DE CORRIENTE 2 A					
Carga	% de 1	remoción de	e dureza tot	al	0/	🖟 de remoción	n de dure	eza total		
eléctrica (C/L)	Dosis Coagulante (mM-Al/L)	pH= 9	pH= 7.5	pH= 6	Carga eléctrica (C/L)	Dosis Coagulante (mM-Al/L)	pH= 9	рН= 7.5	pH= 6	
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0.0	0.0	0.0	0.0	
120	0.8	19.3	17.8	17.4	240	1.5	22.8	23.0	22.5	
240	1.5	29.7	28.4	27.7	480	3.0	34.6	35.8	33.7	
360	2.3	38.8	37.6	36.6	720	4.6	44.6	46.5	43.3	
480	3.0	46.6	45.7	44.4	960	6.1	53.1	55.4	51.5	
600	3.8	53.5	52.7	51.3	1200	7.6	60.3	59.9	54.4	
720	4.6	59.5	58.8	57.3	1440	9.1	66.4	62.8	58.5	
840	5.3	64.7	64.1	62.6	1680	10.6	71.5	69.0	64.5	
960	6.1	69.3	68.7	67.2	1920	12.1	75.9	74.1	69.6	
1080	6.8	73.2	72.7	71.3	2160	13.7	79.6	78.5	74.0	
1200	7.6	76.7	76.3	74.8	2400	15.2	82.7	82.0	77.7	

 Tabla 19. Porcentaje de remoción de dureza total en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante para diferentes intensidades de corriente y pH

 Tabla 20. Porcentaje de remoción de dureza total en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante para diferentes intensidades de corriente y pH

Ι	NTENSIDAI	D DE CORR	IENTE 3 A							
Carga	% de	% de remoción de dureza total								
eléctrica (C/L)	Dosis Coagulante (mM-Al/L)	pH= 9	pH= 7.5	pH= 6						
0	0.0	0.0	0.0	0.0						
360	2.3	24.3	21.5	22.3						
720	4.6	36.7	35.0	34.7						
1080	6.8	47.0	46.1	45.1						
1440	9.1	55.6	55.4	53.9						
1800	11.4	62.9	63.0	61.2						
2160	13.7	68.9	69.3	67.4						
2520	15.9	74.0	74.6	72.6						
2880	18.2	78.2	79.0	77.0						
3240	20.5	81.8	82.6	80.7						
3600	22.8	84.7	85.5	83.8						

INTENSIDAD DE CORRIENTE 1 A				ensitieres	INT	ENSIDAD D	E CORR	IENTE 2	Α
Carga	% de remoción de la alcalinidad				% de remoción de la alcalinidad				
eléctrica (C/L)	Dosis Coagulante (mM-Al/L)	pH= 9	pH= 7.5	pH= 6	Carga eléctrica (C/L)	Dosis Coagulante (mM-Al/L)	pH= 9	pH= 7.5	pH= 6
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0.0	0.0	0.0	0.0
120	0.8	9.8	9.8	23.1	240	1.5	15.3	18.9	30.0
240	1.5	15.5	17.9	36.0	480	3.0	26.6	31.0	45.8
360	2.3	20.9	25.3	46.8	720	4.6	36.5	41.4	58.1
480	3.0	26.0	32.0	55.7	960	6.1	45.0	50.1	67.5
600	3.8	30.7	38.1	63.2	1200	7.6	52.4	57.6	74.9
720	4.6	35.1	43.6	69.3	1440	9.1	58.7	63.9	80.6
840	5.3	39.3	48.7	74.5	1680	10.6	64.3	69.3	84.9
960	6.1	43.2	53.3	78.8	1920	12.1	69.1	73.9	88.3
1080	6.8	46.8	57.5	82.3	2160	13.7	73.2	77.8	91.0
1200	7.6	50.2	61.3	85.3	2400	15.2	76.8	81.1	93.0

 Tabla 21. Porcentaje de remoción de la alcalinidad en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante para diferentes intensidades de corriente y pH

 Tabla 22. Porcentaje de remoción de la alcalinidad en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante para diferentes intensidades de corriente y pH

Ι	INTENSIDAD DE CORRIENTE 3 A								
Cargo	% de remoción de la alcalinidad								
eléctrica (C/L)	Dosis Coagulante (mM-Al/L)	pH= 9	pH= 7.5	pH= 6					
0	0.0	0.0	0.0	0.0					
360	2.3	20.9	25.7	31.5					
720	4.6	32.1	41.6	47.8					
1080	6.8	41.6	54.0	60.3					
1440	9.1	49.9	63.8	69.7					
1800	11.4	56.9	71.6	76.9					
2160	13.7	63.0	77.6	82.4					
2520	15.9	68.2	82.4	86.6					
2880	18.2	72.7	86.2	89.8					
3240	20.5	76.6	89.1	92.2					
3600	22.8	79.9	91.4	94.1					

 Tabla 23. Porcentaje de remoción de la alcalinidad en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante para diferentes intensidades de corriente y pH

unerentes intensidades de corriente y pri									
Ι	INTENSIDAD DE CORRIENTE 3 A								
% de remoción de la alcalinidad									
eléctrica (C/L)	Dosis Coagulante pH= 9 pH= 7.5 pH (mM-Al/L)								
0	0.0	0.0	0.0	0.0					
360	2.3	20.9	25.7	31.5					
700	1 (001	11 (470					

1080	6.8	41.6	54.0	60.3
1440	9.1	49.9	63.8	69.7
1800	11.4	56.9	71.6	76.9
2160	13.7	63.0	77.6	82.4
2520	15.9	68.2	82.4	86.6
2880	18.2	72.7	86.2	89.8
3240	20.5	76.6	89.1	92.2
3600	22.8	79.9	91.4	94.1

C.3 Reactor de electrocoagulación tipo flujo pistón que utiliza un electrodo en forma de hélice circular

Tabla 24. Reducción de sílice en función y dureza total obtenida en un reactor de electrocoagulación tipo flujo pistón para2 y 3 A de intensidad de corriente y pH constante de 7.5

	Reducción de (mg/l)	e SiO2	Reducción total (de dureza mg/l)
ALTURA (m)	2A	3ª	2A	3A
0.00	140.0	140.0	620.8	620.8
0.15	98.7	76.4	488.9	426.8
0.30	63.4	47.9	322.0	256.1
0.45	42.0	22.7	217.3	170.7
0.60	24.0	5.0	163.0	93.1

Tabla 25. Porcentaje de remoción de sílice en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante para 2 y 3 A de intensidades de corriente

INTENSIDAD DE CORRIENTE 2 A			INTENSIDAD DE CORRIENTE 3 A						
		% de remoción de sílice							
Altura	Carga eléctrica (C/L)	Dosis Coagulante (mM-Al/L)	pH= 7.5	Carga eléctrica (C/L)	Dosis Coagulante (mM-Al/L)	pH= 7.5			
0	0.0	0.0	0.0	0	0.0	0.0			
0.15	460	7.8	29.5	690	11.7	45.4			
0.30	960	16.3	54.7	1440	24.3	65.8			
0.45	1560	26.5	70.0	2340	39.5	83.8			
0.60	2220	37.7	82.9	3330	56.3	96.4			

Tabla 26. Porcentaje de remoción de dureza total en función de la carga eléctrica y concentración de coagulante para 2 y 3A de intensidad de corriente

INTENSIDAD DE CORRIENTE 2 A			INTENSIDAD	DE CORRIE	ENTE 3 A				
		% de remoción de dureza total							
Altura	Carga eléctrica (C/L)	Dosis Coagulante (mM-Al/L)	pH= 7.5	Carga eléctrica (C/L)	Dosis Coagulante (mM-Al/L)	pH= 7.5			
0	0.0	0.0	0.0	0	0.0	0.0			
0.15	460	7.8	21.3	690	11.7	31.3			
0.30	960	16.3	48.1	1440	24.3	58.8			
0.45	1560	26.5	65.0	2340	39.5	72.5			
0.60	2220	37.7	73.8	3330	56.3	85.0			

C.4 Cálculos de dosis de coagulante y energía

En esta sección se reportan los resultados obtenidos del cálculo del rendimiento farádico, el cual está en función de la masa experimental y teórica de aluminio producido en los dos sistemas de electrocoagulación que utilizan diferente geometría en sus electrodos.

$$R_F = \frac{masa \cdot \exp \ erimental_{Al^{3+}}}{masa \cdot teorica_{Al^{3+}}}$$
 Ec. 26

Tabla 27. Rendimiento farádico del reactor de electrocoagulación que utiliza electrodos rectangulares para intensidad de corriente de 1 A y 2 A

	Co	rriente eléctrica	Corriente eléctrica 2 A			
Tiempo (s)	Masa teórica Al ³⁺ (mg)	Masa experimental Al ³⁺ (mg)	Rendimiento farádico	Masa teórica Al ³⁺ (mg)	Masa experimental Al ³⁺ (mg)	Rendimiento farádico
0	0.0	0	0	0.0	0	0
120	11.2	4.4	0.40	22.4	7.7	0.34
240	22.4	9.3	0.42	44.7	21.0	0.47
360	33.6	12.9	0.38	67.1	31.5	0.47
480	44.7	17.6	0.39	89.5	38.0	0.42
600	55.9	21.9	0.39	111.9	47.9	0.43
720	67.1	26.3	0.39	134.2	57.5	0.43
840	78.3	30.6	0.39	156.6	67.1	0.43
960	89.5	35.0	0.39	179.0	76.7	0.43
1080	100.7	39.4	0.39	201.3	86.3	0.43
1200	111.9	43.8	0.39	223.7	95.8	0.43

 Tabla 28. Rendimiento farádico del reactor de electrocoagulación que utiliza electrodos rectangulares para intensidad de corriente de 3 A

	Corriente eléctrica3 A						
Tiempo (s)	Masa teórica Al³+ (mg)	Masa experimental Al ³⁺ (mg)	Rendimiento farádico				
0	0.0	0	0				
120	33.6	11.4	0.34				
240	67.1	22.4	0.33				
360	100.7	34.0	0.34				
480	134.2	45.3	0.34				
600	167.8	59.0	0.35				
720	201.3	68.7	0.34				
840	234.9	80.2	0.34				
960	268.5	91.6	0.34				
1080	302.0	103.1	0.34				
1200	335.6	114.5	0.34				

 Tabla 29. Rendimiento farádico del reactor de electrocoagulación que utiliza electrodo en forma de hélice circular y opera con una intensidad de corriente de 1 A y 2 A

	Corriente eléctrica 1 A					Corriente eléctrica 2 A			
Altura (m)	Tiempo (s)	Masa teórica Al ³⁺ (mg)	Masa experimental Al ³⁺ (mg)	Rendimiento farádico	Masa teórica Al ³⁺ (mg)	Masa experimental Al ³⁺ (mg)	Rendimiento farádico		
0	0	0.0	0	0	0.0	0	0		
0.15	230	21.4	10.695	0.50	42.9	23.46	0.55		
0.30	480	44.7	22.32	0.50	89.5	48.96	0.55		
0.45	780	72.7	36.27	0.50	145.4	79.56	0.55		
0.60	1110	103.5	51.615	0.50	206.9	113.22	0.55		

 Tabla 30. Rendimiento farádico del reactor de electrocoagulación que utiliza electrodo en forma de hélice circular y opera con una intensidad de corriente de 3 A

		Corriente eléctrica3 A					
Altura (m)	Altura (m) Tiempo (s)		Masa experimental Al ³⁺ (mg)	Rendimiento farádico			
0	0	0.0	0	0			
0.15	230	64.3	28.014	0.44			
0.30	480	134.2	58.464	0.44			
0.45	780	218.1	95.004	0.44			
0.60	1110	310.4	135.198	0.44			

C.5 Costo de operación de la celda de electrocoagulación

En esta sección, se analizan los costos de operación para una concentración inicial de 140 mg SiO₂/L. El costo de operación es determinado usando la relación:

$$Costo \cdot de \cdot operación = a \cdot C_{energía} + b \cdot C_{electrodo}$$
 Ec. 27

Donde *a* es el costo de energía eléctrica (1.01 %/kWh) al año 2011 y *b* es el costo del electrodo de aluminio, en este caso se tienen dos precios que corresponden al ánodo de forma rectangular con un costo 29.44 %/kg y el ánodo en forma de hélice circular que tiene un costo de 23.00 %/kg.

El consumo de energía se calcula a partir de la ecuación:

$$C_{energía} = \frac{U \times I \times t_{EC}}{V}$$
 Ec. 28

Donde $C_{energía}$ es el consumo de energía, U es el potencial eléctrico en el reactor de electrocoagulación, I es la intensidad de corriente, t_{EC} es el tiempo de electrólisis y V es el volumen de agua a tratar.

Asimismo se calculó el consumo del electrodo a partir de la siguiente expresión matemática:

$$C_{electrodo} = \frac{I \times t_{EC} \times PM_{Al^{3+}}}{Z \times F \times V}$$
 Ec. 29

Donde $C_{electrodo}$ es el consumo del electrodo, *I* es la intensidad de corriente, t_{EC} es el tiempo de electrólisis, PM_{Al3+} es el peso molecular del aluminio, *Z* es el número de electrones transferidos, *F* es la constante de Faraday y *V* es el volumen de agua a tratar

A continuación se reportan los resultados obtenidos del cálculo de consumo de energía, consumo del electrodo y costo de operación para cada uno de los reactores de electrocoagulación que utiliza electrodos de forma rectangulares y hélice circular.

Tabla 31. Efecto del tiempo de electrólisis sobre el costo de operación en un reactor de electrocoagulación con electrodos

Tiempo	Consumo de energía (KW-h/m³)			Consumo	del electro	do (Kg/m³)
(s)	1 A	2 A	3 A	1 A	2 A	3 A
0	0	0	0	0	0	0
120	0.07	0.20	0.35	0.011	0.02	0.034
240	0.15	0.40	0.69	0.022	0.04	0.067
360	0.22	0.60	1.04	0.034	0.07	0.101
480	0.29	0.80	1.39	0.045	0.09	0.134
600	0.37	1.00	1.74	0.056	0.11	0.168
720	0.44	1.20	2.08	0.067	0.13	0.201
840	0.51	1.40	2.43	0.078	0.16	0.235
960	0.59	1.61	2.78	0.089	0.18	0.268
1080	0.66	1.81	3.12	0.101	0.20	0.302
1200	0.73	2.01	3.47	0.112	0.22	0.336

Tabla 32. Efecto del tiempo de electrólisis sobre el costo de operación en un reactor de electrocoagulación con electrodos

Tiomas Costo do oporación (¢/m²)			
Tiempo	Costo de operación (\$/m ³)		
(s)	1 A	2 A	3 A
0	0	0.00	0.00
120	0.40	0.86	1.34
240	0.81	1.72	2.68
360	1.21	2.58	4.02
480	1.61	3.45	5.35
600	2.02	4.31	6.69
720	2.42	5.17	8.03
840	2.82	6.03	9.37
960	3.23	6.89	10.71
1080	3.63	7.75	12.05
1200	4.03	8.61	13.38

Tabla 33. Efecto del tiempo de electrólisis sobre el consumo de energía y consumo del electrodo de forma hélice en un reactor de electrocoagulación de flujo pistón

Tiempo	Consumo de energía (KW-h/m ³)		Consumo del electrodo (Kg/m ³		do (Kg/m³)	
(s)	1 A	2 A	3 A	1 A	2 A	3 A
0	0	0	0	0	0	0
230	0.16	0.43	0.90	0.021	0.043	0.064
480	0.33	0.91	1.87	0.045	0.089	0.134
780	0.54	1.47	3.04	0.073	0.145	0.218
1110	0.77	2.10	4.32	0.103	0.207	0.310

Tabla 34. Efecto del tiempo de electrólisis sobre el costo de operación en un reactor de flujo pistón con electrodo de hélice circular

Tiempo	Costo de operación (\$/m ³)		
(s)	1 A	2 A	3 A
0	0	0	0
230	0.65	1.41	2.30
480	1.46	2.94	4.80
780	2.38	4.77	7.80
1110	3.38	6.79	11.10

ANEXO D. Ficha de seguridad

D.1 Propiedades físico-químicas del aluminio

El aluminio es uno de los elementos metálicos más abundantes en la corteza terrestre. Es liberado al medio por procesos naturales, procesos de erosión del suelo y erupciones volcánicas, y por acciones antropogénicas.

La mayor parte de la ingesta humana de aluminio proviene de la alimentación a traces de diferentes fuentes:

- i. Por el contenido natural del metal en los alimentos
- ii. En el agua para cocinar y beber y
- iii. Por el uso de alimentos elaborados que contienen aluminio como sustancias conservadoras, leudantes y colorantes.

La contaminación máxima de aluminio permitida en agua potable varía según el país, entre 0.03 a 0.2 mg/L de agua, siendo el límite superior el adoptado por México. Una de las enfermedades que ha sido asociada a la ingesta de este elemento es el Alzheimer y se corre el riesgo de desarrollar otros padecimientos. Hurwits (1976) consideró que cuando los compuestos de aluminio se ingieren en cantidades excesivas, ellos pueden afectar la motilidad del tracto, retrasar la evacuación gástrica y causar estreñimiento crónico. En la siguiente tabla se reportan datos referentes al aluminio.

Usos del aluminio metálico	El aluminio se usa para fabricar latas de bebidas, ollas y sartenes, aviones, el exterior de murallas y techos de viviendas y papel de aluminio. El polvo de aluminio metálico se usa a menudo en explosivos y fuegos artificiales. Los compuestos de aluminio tienen muchas aplicaciones importantes en industria, por ejemplo como alumbres (sulfato de aluminio) en el tratamiento de aguas y alúmina (óxido de aluminio) en abrasivos y revestimiento de hornos. El aluminio se encuentra en los siguientes productos de consumo: • antiácidos • astringentes • aspirina con cubierta entérica • aditivos para alimentos • desodorantes
	 desodorantes cosméticos

Fuentes	El aluminio ocurre naturalmente en el suelo, el agua y el aire. La minería y el procesamiento de minerales de aluminio o la producción de aluminio metálico, aleaciones y otros productos pueden generar cantidades altas de aluminio en el ambiente. Cantidades pequeñas de aluminio se liberan al ambiente desde plantas de energía que utilizan carbón como combustible e incineradores.	
Degradación :El aire, agua y suelo	El aluminio no puede ser destruido en el ambiente. Solamente puede cambiar de forma o adherirse o separarse de partículas. Las partículas de aluminio en el aire se depositan en la tierra o son arrastradas al suelo por la lluvia. Sin embargo, las partículas de tamaño muy pequeño pueden permanecer en el aire muchos días. La mayoría de los compuestos que contienen aluminio no son muy solubles en agua a menos que el agua sea ácida o muy alcalina.	
Los alimento: principal fuente de exposición	Los alimentos no procesados tales como frutas frescas, hortalizas y la carne contienen muy poco aluminio. Compuestos de aluminio pueden agregarse durante el procesamiento de algunos alimentos tales como: • harina • polvo para hornear • colorantes • agentes para prevenir aglutinación Una persona adulta promedio consume aproximadamente 7 a 9 mg	
	La mayoría de la gente absorbe muy poco aluminio a través de la respiración. Los niveles de aluminio en el aire generalmente oscilan entre 0.005 y 0.18 microgramos por metro cúbico (µg/m3) de aire, dependiendo de la localidad, las condiciones climáticas y del tipo y nivel de actividad industrial en el área. La mayor parte del aluminio en el aire se encuentra suspendido en forma de pequeñas partículas de polvo. Los niveles de aluminio en áreas urbanas e industriales pueden ser más altos y pueden oscilar entre 0.4 y 8.0 µg/m3.	
El agua y el suelo	La concentración de aluminio en aguas naturales (por ejemplo, lagunas, lagos, arroyos) generalmente es menor de 0.1 miligramos por litro (mg/L) de agua. La ingesta de aluminio a través del agua potable generalmente es baja. A veces el agua es tratada con sales de aluminio durante el proceso de producción de agua potable. Aun así, los niveles de aluminio generalmente no exceden 0.1 mg/L. En varias ciudades se han detectado concentraciones de aluminio en el agua potable de 0.4 a 1 mg/L.	

Productos de consumo	La población general está expuesta al aluminio en algunos cosméticos, desodorantes, y medicamentos tales como aspirina con cubierta entérica. • Los antiácidos tienen 300 a 600 mg de hidróxido de aluminio (aproximadamente 104 a 208 mg de aluminio) por tableta, cápsula, ó 5 mililitros (mL) de dosis líquida. Muy poco de esta forma de aluminio entra a la corriente sanguínea. • Las aspirinas con cubierta entérica pueden contener 10 a 20 mg de aluminio por tableta. • Las vacunas pueden contener pequeñas cantidades de compuestos de aluminio, no más de 0.85 mg/dosis.
Entra al cuerpo por: • Inhalación • Ingestión • Contacto con la piel	Una fracción pequeña del aluminio que usted respira entra al cuerpo a través de los pulmones. Una fracción muy pequeña del aluminio en los alimentos o el agua entra al cuerpo a través del tubo digestivo. Una fracción extremadamente pequeña del aluminio en los antiácidos será absorbida. Una cantidad muy pequeña de aluminio puede entrar al cuerpo a través de la piel cuando la piel entra en contacto con aluminio.
Cuerpo	La mayoría del aluminio en los alimentos, el agua y los medicamentos abandona rápidamente el cuerpo en las heces. La mayor parte de la porción que pasa a la sangre abandona rápidamente el cuerpo en la orina
El agua potable	La EPA ha recomendado un Nivel de Contaminación Máximo Secundario (SMCL) de 0.05 a 0.2 mg/L para aluminio en el agua potable. El SMCL no está basado en niveles que pueden afectar la salud de seres humanos o animales, sino en sabor, olor o color.
Productos de consumo	La FDA ha determinado que el aluminio que se usa como aditivo para alimentos o en medicamentos tales como antiácidos, generalmente no representa peligro. La FDA estableció un límite para aluminio en agua en botella de 0.2 mg/L.
El aire del trabajo	La OSHA ha establecido un límite legal de exposición de 15 mg/m ³ (polvo total) y de 5 mg/m ³ (fracción respirable) para polvos de aluminio como promedios durante una jornada diaria de 8 horas.