



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA

Desarrollo de procesos de electrocoagulación para su aplicación en el tratamiento de efluentes



Tesis doctoral presentada por
Ing. Carlos Javier Seijas

Ante la
Facultad de Ingeniería de la
Universidad Nacional de La Plata
Para acceder al grado académico de

DOCTOR EN INGENIERÍA

Dirección de Tesis:

Director:

Dr. Gustavo Luis Bianchi

Co-directora:

Ing. Liliana Mabel Gassa

Año de defensa: 2024

RESUMEN

En numerosas industrias químicas y petroquímicas de Argentina, así como ocurre en muchas partes del mundo, el agua de pozo es ampliamente utilizada tanto en refrigeración, en producción de vapor o como agua de proceso. Generalmente, el agua de pozo contiene altas concentraciones de sílice entre otros compuestos, por lo que se deben realizar con cierta frecuencia purgas para evitar altas concentraciones de éstos en el sistema, y su posterior incrustación por precipitación. Estas incrustaciones se adhieren a las superficies de los equipos o en las tuberías, afectando la transferencia de energía y de materia, ocasionando importantes pérdidas económicas generadas por la disminución de la eficiencia de los procesos y los gastos involucrados a las paradas de planta, limpieza de equipos y su posterior puesta en marcha.

Por estas razones, es importante la remoción de sílice y demás compuestos, ya que disminuye el consumo de grandes cantidades de agua, pues permite recircular en el sistema ese caudal de purga que de otra manera se descartaría como desecho, favoreciendo el uso sustentable de los recursos hídricos y logrando una disminución en los costos operativos de la planta

En la bibliografía se describen diferentes métodos para esta remoción: coagulación química y floculación, ósmosis inversa, métodos de ablandamiento cal-carbonato y de ultra-alta cal, etc.

La electrocoagulación se presenta como una alternativa interesante respecto de los métodos mencionados anteriormente. Esta técnica involucra la aplicación de un potencial eléctrico a electrodos metálicos, contenidos en una celda electroquímica, de manera de generar la disolución de uno de ellos, originando productos de hidrólisis (hidróxidos y/o polihidróxidos) que desestabilizan contaminantes formando flóculos con los mismos, los que posteriormente son eliminados por flotación o decantación.

Tanto la coagulación y la floculación química como la electrocoagulación remueven las partículas del agua neutralizando/desestabilizando las fuerzas de repulsión que mantienen las partículas suspendidas en el agua. Cuando estas fuerzas son neutralizadas, las partículas suspendidas se aglomeran aumentando su tamaño, lo que provoca que decanten.

La unidad básica de electrocoagulación típicamente consiste en una celda electrolítica con ánodos y cátodos metálicos conectados externamente a una fuente de corriente, e inmersos en la solución a ser tratada.

El objetivo de este trabajo de investigación fue el de aplicar la electrocoagulación como tratamiento de aguas residuales que surgen de los procesos industriales, o como pretratamiento de reducción de la concentración de sílice y contaminantes en aguas de pozo previo al ingreso a otros procesos, como puede ser el caso de una ósmosis inversa en la cual es recomendable un tratamiento previo para aumentar la vida útil de las membranas de esos equipos. Determinar las condiciones operativas óptimas en laboratorio, analizando las diferentes variables involucradas en el proceso de electrocoagulación, tales como: corriente y voltaje a aplicar, pH, temperatura, material de electrodo y condiciones hidrodinámicas; empleando muestras de procesos industriales reales. También se decidió investigar, en el caso del material de los electrodos, la influencia de modificaciones metalográficas en la estructura cristalina de

los mismos, y cómo afectan al consumo específico de energía y la reacción de electrocoagulación. Caracterizar química y fisicoquímicamente los productos que se obtienen en el proceso de coagulación/floculación con este tratamiento electroquímico. Por último, se logró diseñar y construir plantas piloto, analizando la operación en flujo continuo o discontinuo y su posterior empleo en la industria a diferentes escalas.

Los resultados muestran que los tratamientos electroquímicos de electrocoagulación para el tratamiento de efluentes industriales son factibles de realizar con buenos resultados. Se producen flóculos que permiten determinar que hay formación de gibbsitas en solución en la etapa de coagulación-floculación que favorecen la mejor efectividad del método comparándolo con las técnicas convencionales de coagulación y floculación química.

Con el tratamiento térmico en las diferentes aleaciones empleadas para la construcción de los electrodos se consiguió un ahorro energético de hasta el 30%, al modificar los tamaños de grano, propiciando una capacidad más rápida para efectos de corrosión que favorecen su disolución. Estos desarrollos de nuevos electrodos se encuentran patentados con el título: "Electrode for electrocoagulation, method to obtain the electrode and electrocoagulation method using the electrode" United States application 17/822,977, presentada en 2022 y aceptada en 2024.

Por último, se realizaron diferentes diseños de plantas piloto, para escalar el proceso a una capacidad de tratamiento de hasta 3 m³/h. Junto con WET Argentina S.A. se diseñó un modelo de planta de tratamientos electroquímicos que actualmente se encuentra en etapa de construcción e implementación en la industria.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	1
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN / MARCO TEÓRICO.....	4
Capítulo 2. MATERIALES Y EQUIPOS	25
Capítulo 3. COAGUALACIÓN Y FLOCULACIÓN QUÍMICA	37
Capítulo 4. ELECTROCOAGULACIÓN	57
Capítulo 5. ELECTROCOAGULACIÓN Y PH.....	77
Capítulo 6. TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS ELECTRODOS	104
Capítulo 7. PLANTAS PILOTOS	155
BIBLIOGRAFÍA COMPLETA	163

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN / MARCO TEÓRICO

Índice

1.1. Consideraciones generales	4
1.2. Electrocoagulación	6
1.3. Coagulación – floculación convencional y electrocoagulación	7
1.4. Estabilidad de las partículas coloidales y su desestabilización	10
1.5. Mecanismos de desestabilización de coloides	12
1.5.1. Comprensión de la doble capa eléctrica.....	12
1.5.2. Adsorción / neutralización de cargas.....	13
1.5.3. Adsorción / puente interparticular.....	13
1.5.4. Atrapado/barrido de partículas en el precipitado (sweep coagulation).....	13
1.6. La celda electroquímica	13
1.6.1. Configuración de los electrodos.....	14
1.6.2. Tipo de fuente.....	15
1.6.3. Densidad de corriente.....	16
1.6.4. Concentración de iones.....	16
1.6.5. Efecto del pH inicial.....	16
1.7. Cinética de la EC	18
1.8. Análisis de costos de la EC	18
1.9. Conclusiones	20
1.10. Bibliografía	20

1.1. Consideraciones generales

En numerosas industrias químicas y petroquímicas de Argentina, el agua de pozo es ampliamente utilizada en refrigeración, en producción de vapor o como agua de proceso. El agua de pozo, generalmente, contiene altas concentraciones de sílice entre otros compuestos, por lo que se deben realizar con cierta frecuencia purgas para evitar altas concentraciones de éstos en el sistema, y su posterior incrustación por precipitación. Estas incrustaciones se adhieren a las superficies de los equipos como pueden ser las torres de enfriamiento y los intercambiadores de calor, así como en las tuberías, afectando la transferencia de energía y de materia, ocasionando importantes pérdidas económicas generadas por la disminución de la eficiencia de los procesos y, por otro

lado, por los gastos involucrados a las paradas de planta, la limpieza de equipos y su posterior puesta en marcha (Mendoza, 2011).

Por estas razones, es importante la remoción de sílice y demás compuestos presentes en el agua, previamente a ser empleada en los procesos industriales, ya que disminuye el consumo de importantes cantidades de agua, pues permite recircular en el sistema ese caudal de purga que de otra manera se descartaría como desecho, favoreciendo el uso sustentable de los recursos hídricos y logrando una disminución en los costos operativos de la planta (Mendoza, 2011).

En la bibliografía se describen diferentes métodos para la remoción de sílice y demás sales de aguas y efluentes, siendo los más empleados:

- Coagulación química y floculación. Se emplean en el tratamiento de aguas naturales o residuales para la remoción de partículas pequeñas y de coloides que sedimentan de forma lenta. Los coloides estables son difíciles de remover. Debido a su pequeña masa, permanecerán en suspensión a menos que sean desestabilizados químicamente o se los haga crecer de tamaño. Los reactivos más comunes para la formación de los flóculos son el sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), el cloruro férrico (FeCl_3); el sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), el aluminato de sodio (NaAlO_2); el sulfato de cobre (CuSO_4); el policloruro de aluminio (AlCl_3) y los polielectrolitos. Para aumentar la densidad del flóculo, así como para ayudar en la formación, crecimiento y rápida decantación de éstos, se agregan productos naturales o sintéticos, conocidos como ayuda-coagulantes. Los reactivos deben ser suministrados de forma continua, generando grandes cantidades de lodos que luego deben ser sometidos a otros tratamientos para su disposición final (Mendoza, 2011).

- Ósmosis inversa. Purifica por medio de membranas semipermeables aplicando alta presión. Si bien esta técnica presenta un elevado porcentaje de remoción, el agua de rechazo también queda altamente concentrada con sílice y otros compuestos, por lo que se requiere un tratamiento posterior de la misma para su disposición final. También presenta como desventaja los altos costos de inversión en los equipos y en el mantenimiento de las membranas (Mendoza, 2011).

- Métodos de ablandamiento cal-carbonato y de ultra-alta cal. De bajo costo por el tipo de reactivos químicos empleados y con buena remoción de contaminantes, pero que requieren de altos pH de trabajo y un suministro continuo de químicos, así como la necesidad de contar con grandes instalaciones para el proceso y la disposición final de importantes cantidades de lodos que deben ser sometidos a tratamientos posteriores (Mendoza, 2011).

Es por esto que la electrocoagulación se presenta como una alternativa interesante respecto de los métodos mencionados anteriormente. Esta técnica involucra la aplicación de un potencial eléctrico a electrodos metálicos, contenidos en una celda electroquímica, de manera de generar la disolución de uno de ellos, originando productos de hidrólisis (hidróxidos y/o polihidróxidos) que desestabilizan contaminantes formando flóculos con los mismos, los que posteriormente son eliminados por flotación o decantación. La reacción de reducción de protones provenientes del medio ácido produce burbujas de hidrógeno que originan una turbulencia en el sistema, favoreciendo el mezclado y los procesos de floculación, haciendo que los contaminantes no se depositen en la base de la celda (Mores et al., 2016) (Den & Wang, 2008).

1.2. Electrocoagulación

Si bien el proceso de electrocoagulación se conoce desde fines del siglo XIX, y existen una gran cantidad de estudios realizados en el siglo XX fundamentalmente en Estados Unidos y en la Unión Soviética, permaneció prácticamente en desuso debido a las altas inversiones que se requerían en ese entonces y al costo de la electricidad. A principios de este siglo, se volvió a considerar como una alternativa viable para el tratamiento de aguas y efluentes, despertando gran interés en el sector medioambiental. Esto se debió principalmente a los precios menores de la electricidad y a la aparición de nuevas fuentes de generación (Den & Wang, 2008).

Entre las ventajas que presenta el proceso de electrocoagulación se pueden mencionar (Den & Wang, 2008), (Mendoza, 2011):

- Menor cantidad de coagulantes empleados, comparando con los métodos tradicionales de coagulación química, lo que favorece la operación en la planta y los requerimientos de almacenamiento.
- Menor producción de lodos, altamente compactos y que requieren menores tiempos de decantación.
- Empleo de equipos simples, de fácil operación y automatizables.
- Remoción de materia orgánica para un posterior tratamiento biológico.
- Técnica aplicable tanto en pequeñas plantas de tratamiento de agua, como en grandes procesos industriales.
- Eficiencia de corriente del proceso alta ($\approx 90\%$).

Dentro de las desventajas del método se presentan (Den & Wang, 2008), (Mendoza, 2011):

- Reemplazo periódico de electrodos.
- Costo de la energía eléctrica.
- Se requiere que el agua a tratar tenga una adecuada conductividad eléctrica. En algunos efluentes es suficiente por las concentraciones de iones contaminantes, pero en otros se debe elevar con un electrolito soporte como NaCl.
- Pasivación de los electrodos, que inhibe el intercambio electrónico aumentando el consumo energético. Puede prevenirse con inversión de polaridad de los electrodos o limpieza periódica de los mismos.

Los procesos de electrocoagulación pueden ser aplicados en:

- Tratamiento de aguas residuales para la remoción de aceites emulsionados, donde se emplean tanto electrodos de aluminio como de hierro. Se logra desestabilizar las emulsiones de aceite en agua de manera satisfactoria, siendo los parámetros operacionales más importantes la corriente empleada, el tiempo de electrólisis y el pH de la solución (Kaliniichuk, 1976), (Balmer, L.M., Foulds, 1986).
- Tratamiento de aguas residuales de industrias textiles, para lograr la decoloración de soluciones de tinturas, empleando reactores continuos y discontinuos con ánodos de aluminio o de hierro. Es una herramienta efectiva para el tratamiento de estos efluentes

y la eficiencia en la remoción depende del pH inicial, la concentración de tinturas, la densidad de corriente aplicada, el tiempo de electrólisis y la velocidad de flujo (Daneshvar et al., 2004), (Ülker Bakir Ögütveren, 1992), (O. T. Can et al., 2003).

- Remoción de compuestos orgánicos, tales como derivados fenólicos, tratamiento de aguas residuales municipales, aguas de lavanderías/lavaderos y aguas industriales con alta demanda química de oxígeno (DQO), turbidez, fenoles, hidrocarburos, etc. En estos casos la eficiencia del proceso depende de la naturaleza del líquido y las concentraciones iniciales de los contaminantes (Sánchez Calvo et al., 2003), (Dimoglo et al., 2004), (Lai & Lin, 2004).

- Remoción de metales pesados de efluentes industriales, tales como cadmio y arsénico. Los mejores resultados se obtienen con electrodos de hierro en condiciones de pH entre 6 – 8 (López et al., 2019), (Balasubramanian & Madhavan, 2001).

- Tratamientos para obtención de agua potable, empleando electrodos de aluminio. Se obtienen mejores eficiencias de remoción de contaminantes, para la misma dosificación de aluminio, que si se empleara coagulación química tradicional (Holt et al., 2004), (Vik et al., 1984), (Jiang, 2002).

- Remoción de nitratos, nitritos y amoníaco, empleando tanto electrodos de hierro como de aluminio; aunque se requiere trabajar a altos valores de pH entre 9,0 – 11,0 para nitritos y nitratos (Koparal & Öütveren, 2002), (Emamjomeh & Sivakumar, 2005).

- Remoción de fluoruros, usando electrodos de aluminio en reactores de flujo continuo y discontinuo (Emamjomeh et al., 2004), (N. Mameri, A.R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, 1998).

- Remoción de contaminantes orgánicos en efluentes provenientes de la fabricación de gelatina a través del procesado de cuero y de huesos vacunos (Arturi et al., 2019).

1.3. Coagulación – floculación convencional y electrocoagulación

La coagulación y floculación convencional normalmente requiere de tres pasos:

- Adición de reactivos químicos para desestabilizar los contaminantes por la formación de partículas de mayor tamaño y menor solubilidad en el medio;
- La formación de flóculos de mayor tamaño logrado por una suave mezcla o agregado de floculante químico, que permite la colisión entre partículas y adhesión entre éstas;
- Finalmente, la separación de estos sólidos por sedimentación, o por flotación a través de aire disperso en la fase líquida.

La electrocoagulación consiste en la generación in situ del coagulante, por la electrodisolución de un ánodo de sacrificio, generalmente de aluminio o hierro (Orhan Taner Can & Bayramoglu, 2014).

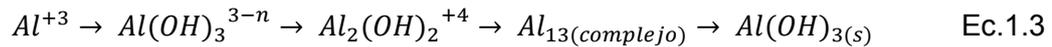
Las reacciones electroquímicas son la oxidación en el ánodo, Ec. 1.1. (Arturi et al., 2019).



Y la reducción del agua en el cátodo, Ec. 1.2.

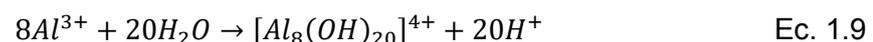
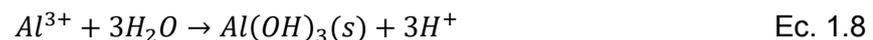


En la electrocoagulación empleando electrodos de aluminio, el Al^{+3} liberado interactúa inmediatamente con los OH^- del agua para proceder a subsecuentes multietapas de reacciones de hidrólisis, generando numerosos hidroxilatos monoméricos como $Al(OH)_x^{3-x}$ y especies poliméricas como $Al_2(OH)_x^{6-x}$, que finalmente transforman en precipitados de hidróxido de aluminio y óxidos de aluminio, Ec. 1.3.



Los complejos de aluminio mononucleares o polinucleares, formados por las reacciones de hidrólisis del Al^{+3} , pueden desestabilizar con su fuerte capacidad de adsorción, cualquier partícula coloidal y sólidos suspendidos generando la formación de agregados con los contaminantes; en simultaneo, la evolución electrolítica de las burbujas de hidrogeno ayuda en el mezclado y en la separación. Además, algunas moléculas orgánicas grandes pueden ser oxidadas en especies menos tóxicas como son los ácidos grasos e hidrocarburos moleculares pequeños, o directamente oxidándose a dióxido de carbono y agua bajo la acción del anodizado, mientras que el hidrógeno producido "in situ" en el cátodo, puede degradar los contaminantes, gracias a que posee una fuerte capacidad de reducción (Y. Chen et al., 2019).

Cuando se usan electrodos de aluminio en el ánodo, las reacciones son las que se presentan en las Ec. 1.4 – 1.9 (El-Ashtoukhy et al., 2020):



Estas diferentes especies monoméricas están en equilibrio con los iones de aluminio dependiendo de las condiciones del pH, como también se muestra en la Fig. 1.1 (García-Segura et al., 2017). Para bajas concentraciones de aluminio y regiones de pH entre 6 a 8, las especies predominantes son los complejos $Al(OH)_2^+$ y $Al(OH)_4^-$. A medida que la concentración de aluminio aumenta, la forma predominante pasa a ser el precipitado de $Al(OH)_3$.

Los productos de hidrólisis que se han detectado son: $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_2^{2+}$, $Al(OH)_4^-$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{4+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$, que finalmente transforman también a $Al(OH)_3$ (Den & Wang, 2008).

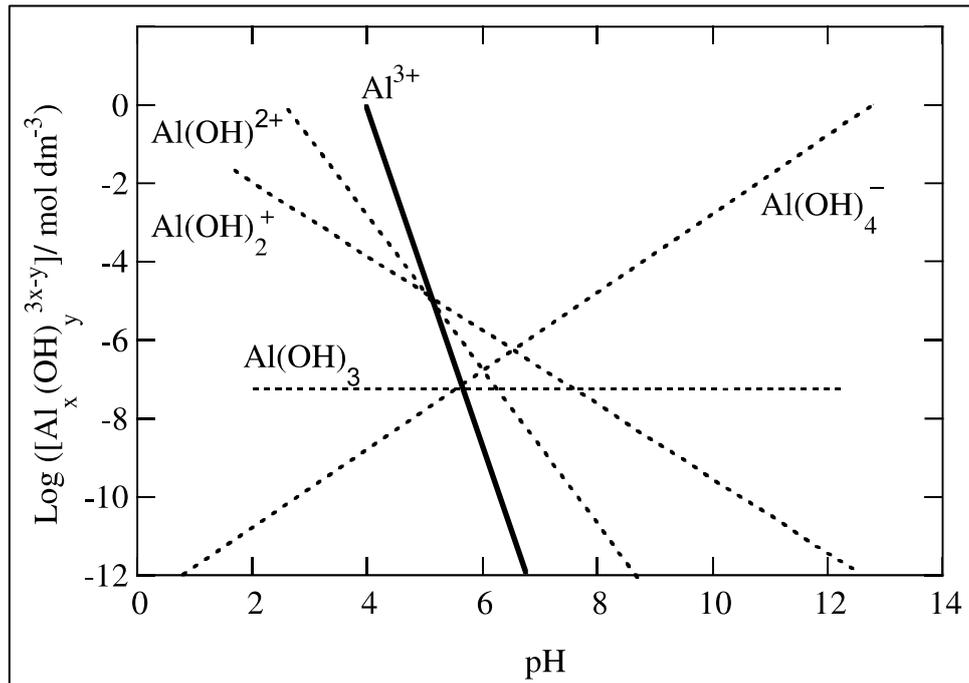


Fig. 1.1. Diagrama de zonas de predominancia de especies de aluminio en soluciones acuosas en función del pH (García-Segura et al., 2017).

Mientras que en el caso de ánodos de hierro, las reacciones se presentan en las Ec. 1.10 a 1.13 (Lakshmanan et al., 2009):



Los productos de hidrólisis que se han detectado son FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{2+}$, que finalmente forman $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

La electrocoagulación remueve los contaminantes solubles o coloidales a través de varios tipos de mecanismos como son la complejación iónica o intercambio iónico en los sitios activos de la superficie del floc y al enredamiento de los contaminantes coloidales en los flóculos por barrido (sweep flocs), los cuales eventualmente son removidos por sedimentación o flotación (por ej., con las burbujas de H_2 generadas en los cátodos) (Y. Chen et al., 2019). En la Fig. 1.2 se presenta un esquema del funcionamiento de la floculación por barrido.

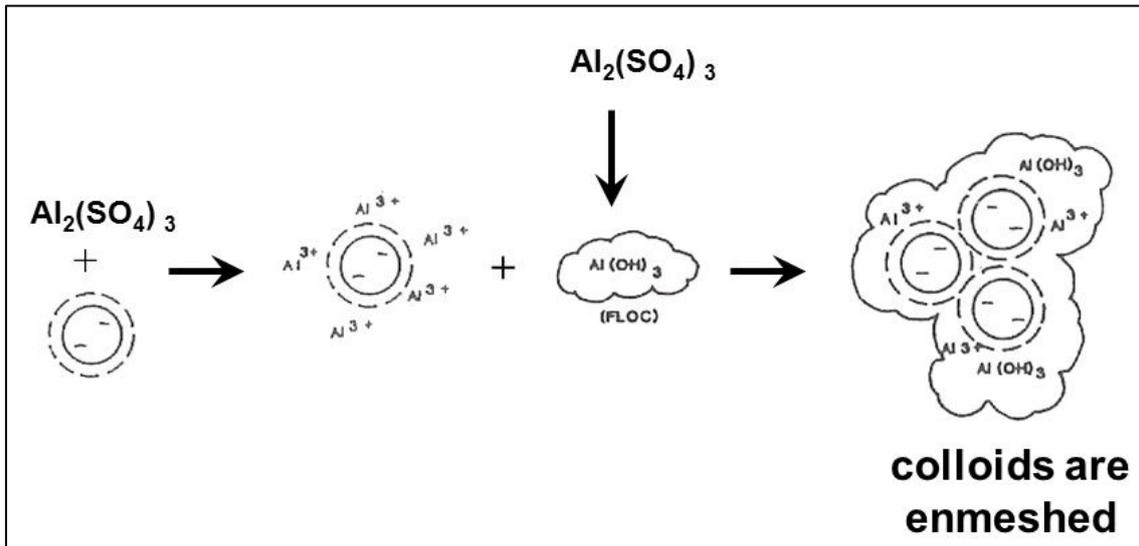


Fig. 1.2. Floculación por barrido (sweep flocculation), usando como ejemplo sal de sulfato de aluminio (Fuente: <https://www.researchgate.net>)

Tanto la coagulación y la floculación química como la electrocoagulación remueven las partículas del agua neutralizando/desestabilizando las fuerzas de repulsión que mantienen las partículas suspendidas en el agua. Cuando estas fuerzas son neutralizadas, las partículas suspendidas se aglomeran aumentando su tamaño, lo que provoca que decanten. La coagulación y la floculación química usan como coagulantes y floculantes sales metálicas o polielectrolitos; la electrocoagulación genera al coagulante in situ por la oxidación electrolítica del ánodo. Esto último es lo que genera como ventaja una menor producción de lodos para la disposición final (Moussa et al., 2017).

1.4. Estabilidad de las partículas coloidales y su desestabilización

La estabilidad de las partículas coloidales normalmente se explica por la presencia de cargas eléctricas repulsivas en la superficie de las partículas, la cual se puede estimar considerando las fuerzas de interacción entre ellas. Cuando las fuerzas repulsivas son dominantes, el sistema permanecerá en un estado disperso. En contraste, cuando las fuerzas de interacción controlan, las partículas coagularán y flocularán y las suspensiones pueden desestabilizarse del medio acuoso. Como es sabido, las partículas con la misma carga se repelen, por lo que esta repulsión debe ser minimizada si se requiere su desestabilización.

Los coloides son partículas microscópicas en el rango de 1 nm a 2 μ m. Esto da como resultado una muy baja relación de masa por área superficial. Dado que su área total superficial es grande comparada con su masa y tamaño, es por eso que cuando se estudia la suspensión coloidal, las fuerzas gravitacionales de los coloides son normalmente dejadas de lado, comparadas con el fenómeno de superficie que predomina (Gheraout et al., 2011).

Con el fin de neutralizar la carga, partículas de carga contraria se usan para ser atraídas a las superficies de los coloides formando una doble capa eléctrica como se ilustra en la Fig. 1.3.

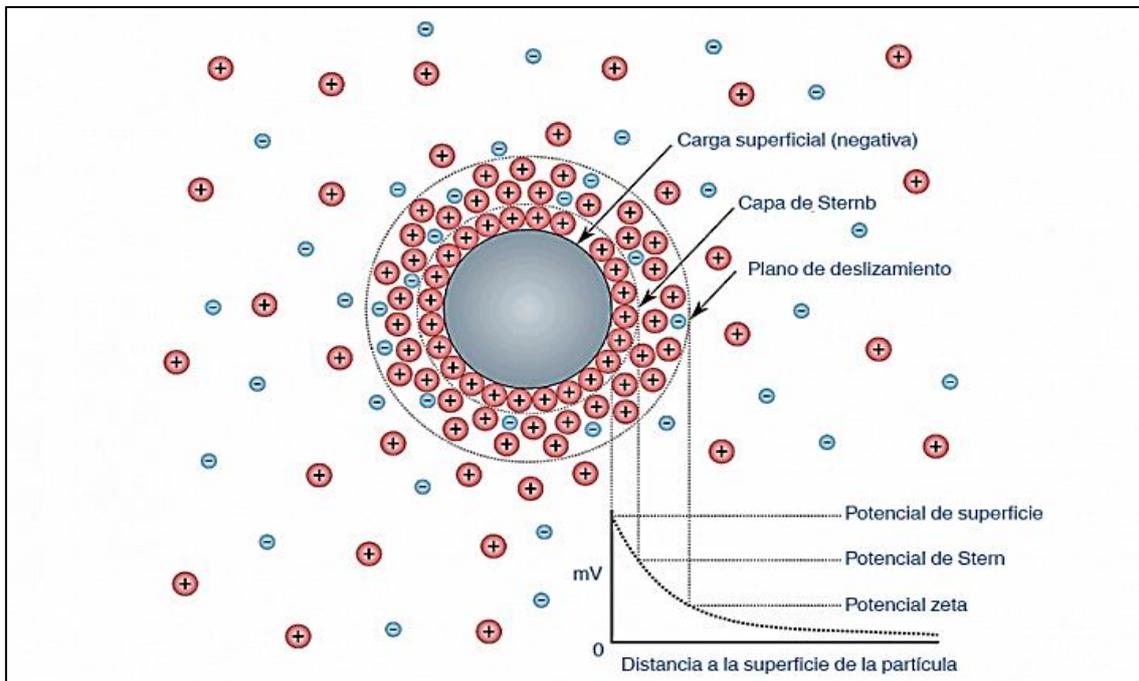


Fig. 1.3. Esquema de la doble capa eléctrica (Fuente: <https://www.acniti.com/es/tags/potencial-zeta>).

El modelo de la doble capa eléctrica consiste en una región interna, conocida como capa de Stern (Stern layer), donde los iones de carga opuesta están estrechamente ligados a la superficie de las partículas coloidales, y una capa externa donde los iones se mueven libremente debido a la difusión (diffuse layer). La interfase entre ambas se conoce como superficie de corte (shear surface) que define el límite externo de la capa de Stern (Sillanpää, 2020)

El potencial máximo ocurre en la superficie de la partícula coloidal y se conoce como potencial de Nernst, el cual decrece a través de la capa de Stern debido a la presencia de partículas de carga opuesta, resultando en lo que se define como el potencial Z (zeta) medido en la superficie de corte. El potencial Z es la principal razón de la estabilidad del sistema, y representa la diferencia de cargas eléctricas entre la primera y segunda capa e indica la extensión de repulsión entre partículas coloidales de una misma carga. A mayor valor de potencial Z, mayor la magnitud de repulsión entre partículas y consecuentemente más estable es el sistema coloidal. Los coloides en suspensión con potenciales Z más positivos de +30 mV o más negativos que -30 mV normalmente se consideran estables (Duman & Tunç, 2009).

La teoría DLVO (Derjaguin-Landa-Verwey-Overbeek) considera la contribución de los potenciales de atracción de van der Waals y el potencial electrostático de repulsión. Por lo tanto, las partículas dispersas están bajo el efecto de dos fuerzas independientes: fuerzas atractivas de van der Waals y fuerzas electrostáticas repulsivas derivadas de la presencia de la doble capa eléctrica en la superficie de la partícula (Tadros, 1990), (Nasser & James, 2006).

De acuerdo con la teoría DLVO, la energía de interacción de red (V_t) de dos partículas está dada por la suma de la energía de atracción de van der Waals (V_a) y la energía de repulsión electrostática (V_r), como se muestra en la Fig. 1.4.

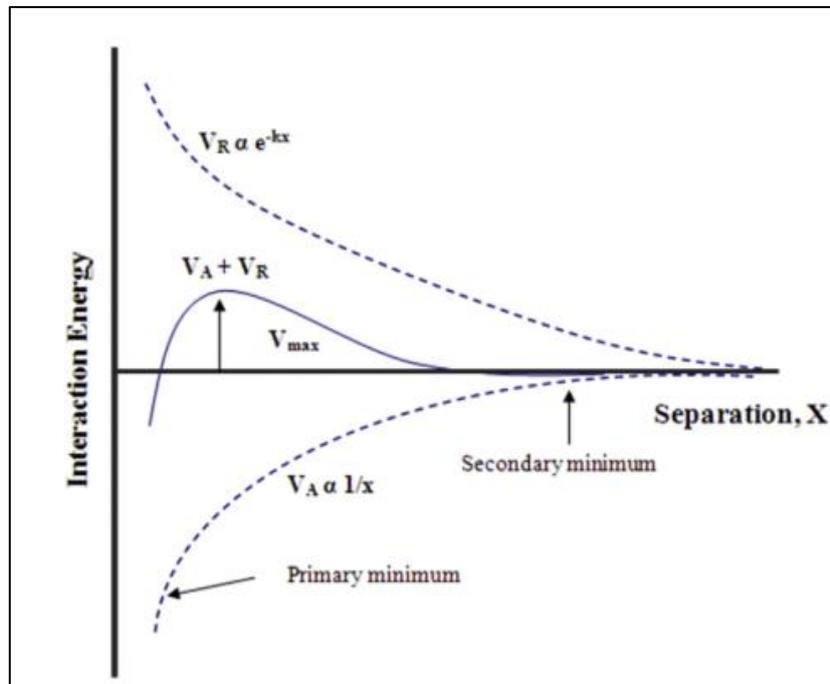


Fig. 1.4. Curva de separación entre partículas respecto a la energía de interacción.

1.5. Mecanismos de desestabilización de coloides

La coagulación/floculación sigue cuatro mecanismos diferentes para desestabilizar los coloides dependiendo de varios factores como son las propiedades químicas y físicas de la solución, y tipos de coagulantes, floculantes y contaminantes. Estos mecanismos también se observan en la electrocoagulación.

1.5.1. Compresión de la doble capa eléctrica

El espesor de la doble capa eléctrica afecta la extensión de la repulsión entre las partículas y por lo tanto su estabilidad. Cuando este espesor decrece, las fuerzas de repulsión también se reducen y las partículas pueden fácilmente acercarse y formar nuevas de tamaños mayores. Para lograr la compresión de la doble capa eléctrica, iones de carga opuesta se agregan a la solución, ya sea por sales o electrolitos en el caso de la coagulación y floculación química, o por oxidación del ánodo en el caso de la electrocoagulación. En ambos casos, los iones metálicos difunden a través de la doble capa causando una alta concentración de iones opuestos alrededor de la partícula coloidal, lo que reduce el espesor de la doble capa eléctrica y las fuerzas repulsivas. Cuando esto ocurre, el potencial Z medido en la superficie de corte también se reducirá y la desestabilización óptima ocurre si el potencial Z se acerca a 0 mV.

1.5.2. Adsorción / neutralización de cargas

La adsorción de iones de cargas opuestas en la superficie del coloide neutraliza esa carga superficial por lo que las fuerzas repulsivas son superadas y pasan a ser dominantes las fuerzas atractivas de van der Waals. Eventualmente estas partículas se acercan y coagulan.

1.5.3. Adsorción / puente interparticular

Cuando los coagulantes metálicos son polimerizados, tienen la habilidad de formar uniones/puentes entre las partículas coloidales, principalmente cuando los polímeros tienen alto peso molecular y poseen largas cadenas. Este fenómeno se debe a los grupos reactivos que tienen los polímeros, los cuales pueden adsorberse a la superficie de los coloides a través de interacciones carga-carga y uniones hidrógeno. Este puenteo de partículas coloidales resulta en la formación de partículas más grandes y, por lo tanto, desestabilización.

En esta etapa, un rápido mezclado puede romper las uniones entre coloides y eventualmente reestabilizarlos, por lo que se debe controlar las velocidades de agitado y mezclado.

1.5.4. Atrapado/barrido de partículas en el precipitado (sweep coagulation)

Este mecanismo se encuentra a menudo cuando se agregan altas concentraciones de sales metálicas. En estos casos, las sales reaccionan con el agua formando hidratos insolubles del metal que precipitan formando una manta de lodos. Los precipitados formados atrapan partículas coloidales durante y después de la precipitación.

1.6. La celda electroquímica

La unidad básica de electrocoagulación típicamente consiste en una celda electrolítica con un ánodo y un cátodo metálicos conectados externamente a una fuente de corriente, e inmersos en la solución a ser tratada, como se observa en la Fig. 1.5.

Los electrodos más usados para estas celdas son los de aluminio y de hierro, dado que presentan alta disponibilidad en el mercado, no son tóxicos y ya han demostrado ser confiables para este tipo de procesos.

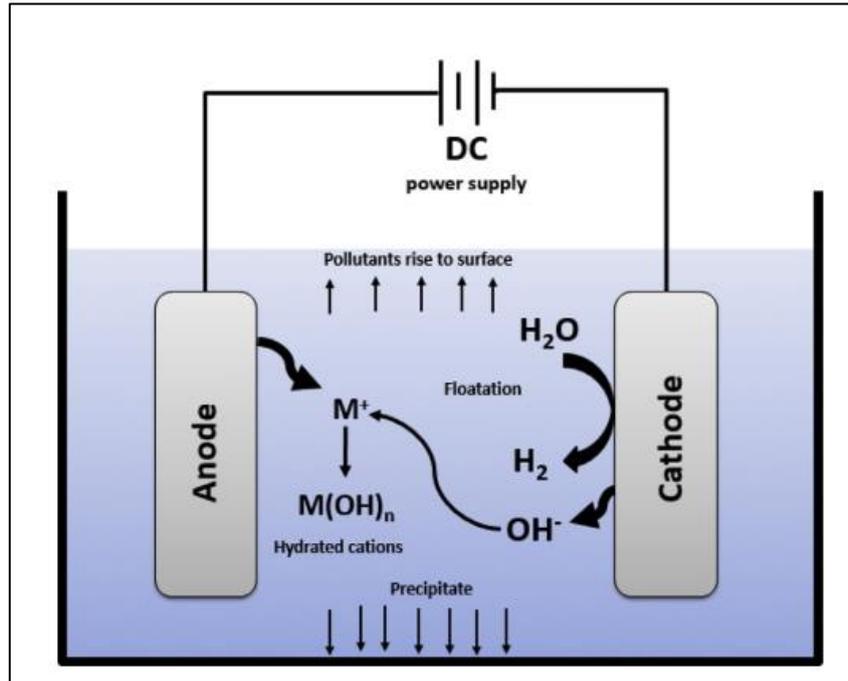


Fig. 1.5. Representación esquemática de una celda electroquímica.

El ánodo sirve como coagulante en la celda de electrocoagulación, donde se disocia para dar cationes metálicos cuando pasa la corriente. Esta disociación sigue la ley de Faraday, que se presenta en la Ec. 1.14.

$$m = \frac{I * t * PM}{z * F} \quad \text{Ec. 1.14}$$

Donde I es la corriente eléctrica (A), t es el tiempo de operación (s), PM es el peso molecular (g/mol), F es la constante de Faraday (96485 C/mol), z es el número de electrones involucrados en la reacción y m es la masa de ánodo disuelto (g).

Varias reacciones secundarias ocurren en la celda de electrocoagulación, que incluyen la evolución de burbujas de H_2 en el cátodo junto con iones OH^- como se indicó en la Ec. 1.2, lo cual lleva a un aumento del pH en la solución.

En algunos casos, la disolución anódica real no coincide con la calculada por la ley de Faraday, lo que indica que otras reacciones electroquímicas pueden estar teniendo lugar en el ánodo. Varios autores sugieren que la evolución del oxígeno en el ánodo puede estar ocurriendo a pHs alcalinos y suficiente potencial anódico, lo que causaría que no coincida la disolución teórica con la real, como se observa en la Ec. 1.15.



1.6.1. Configuración de los electrodos

En la configuración monopolar-paralela (MP-P), todos los ánodos están conectados a los demás y a la fuente de energía; lo mismo aplica para los cátodos. En esta configuración, en función de la resistencia de cada célula, la corriente se divide entre los

electrodos. Por otro lado, la conexión monopolar-serie (MP-S) se logra cuando los dos electrodos exteriores están conectados a la fuente de alimentación formando el ánodo y el cátodo y cada par de electrodos interiores están conectados sin interconexión con los electrodos exteriores. Los electrodos internos se conocen como electrodos de sacrificio y su rol es reducir el consumo del ánodo y la pasivación del cátodo. La tercera opción es la configuración bipolar-serie (BP-S), en la cual los electrodos exteriores están directamente conectados a la fuente externa, con los electrodos internos (de sacrificio) sin conectar a ningún medio. Durante el flujo de corriente, los lados neutros de las placas conductoras se transformarán en lados de carga opuesta en comparación con el lado paralelo situado a su lado. En esta configuración, los dos electrodos externos están conectados como monopolares, mientras que los electrodos de sacrificio internos son bipolares. Estos tipos de conexiones se presentan en la Fig. 1.6.

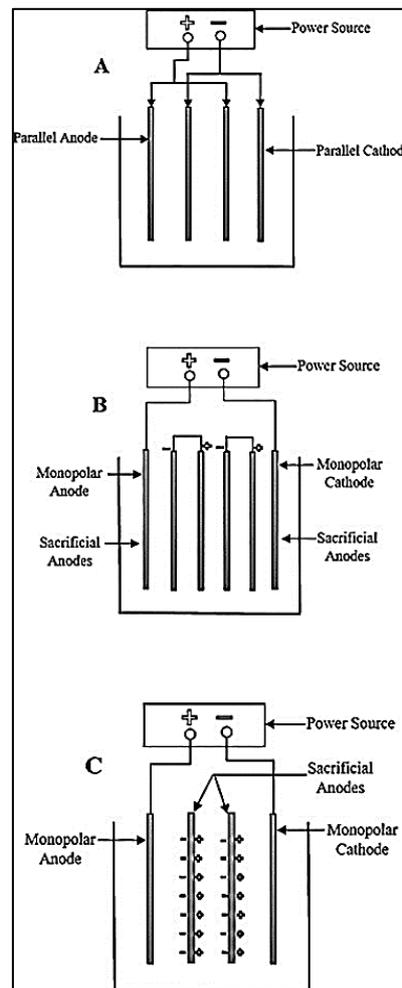


Fig. 1.6. A) Configuración monopolar paralela (MP-P). B) Configuración monopolar serie (MP-S). C) Configuración bipolar serie (BP-S). (Fuente: Atker S. et al).

1.6.2. Tipo de fuente

El uso de corriente continua para la generación del coagulante, respecto a usar corriente variable, es la más típica para las celdas de electrocoagulación. Aunque esta condición puede provocar la formación de una capa de óxido en el cátodo que se conoce como

pasivación, aumentando el consumo de energía; esta capa pasiva también resulta en un descenso del flujo de corriente entre los electrodos, reduciendo la eficiencia del proceso electroquímico. Una de las alternativas para evitarlo es el agregado de suficientes iones cloruros, los cuales rompen la capa pasiva que se forman en los electrodos; la otra opción es alternando pulsos de corriente o inversión de polaridad que previenen la formación de esta capa pasiva.

1.6.3. Densidad de corriente

La densidad de corriente (corriente por unidad de área) determina la cantidad de iones liberados de los electrodos. En ausencia de reacciones secundarias, la oxidación del metal a iones metálicos es directamente proporcional a la densidad de corriente aplicada. No obstante, en presencia de reacciones secundarias es necesario considerar la eficiencia de corriente expresada como la relación entre corriente consumida para producir la especie deseada y la corriente total usada.

1.6.4. Concentración de iones

La presencia de diferentes aniones tiene efectos en las propiedades de desestabilización de los iones metálicos que van a actuar como coagulantes y floculantes. Los iones sulfato son conocidos por inhibir la corrosión/disolución metálica de los electrodos y, por lo tanto, disminuir la desestabilización de los coloides y la eficiencia de corriente. Los iones cloruros o nitratos previenen la inhibición de los iones sulfatos rompiendo la capa pasiva formada. También la presencia de iones cloruro reduce significativamente otro de los efectos adversos de los iones sulfato, que llevan a la precipitación de sales en los electrodos cuando la concentración de sulfato es suficientemente alta. Los precipitados de sulfato forman una capa aislante que disminuye la eficiencia de corriente aumentando el potencial entre electrodos.

La conductividad de la solución es un factor importante que afecta la eficiencia y consumo energético de la electrocoagulación; a más alta conductividad, menor consumo energético debido a menor resistencia eléctrica del medio acuoso, lo que genera una mejora en la eficiencia de remoción de contaminantes. La conductividad de la solución se aumenta con el agregado de iones en forma de sal, como por ej. el NaCl.

1.6.5. Efecto del pH inicial

El pH es un parámetro fundamental cuando se trata de la electrocoagulación, ya que afecta la conductividad de la solución, el potencial Z y la disolución del electrodo. Sin embargo, es difícil establecer una clara relación entre el pH de la solución y la eficiencia de la electrocoagulación dado que el pH del agua tratada cambia durante la electrocoagulación, por lo tanto, usualmente se hace referencia al pH inicial de la solución.

Cuando el aluminio se usa como ánodo, se somete a electrolisis para formar iones trivalentes, lo cual es seguido por hidrólisis espontánea para dar varias especies dependiendo del pH de la solución, como ya se mencionó anteriormente. Las reacciones anódicas vuelven a la región cercana al cátodo levemente alcalina, debido a la evolución del H_2 y la producción de iones OH^- (Ec. 1.2). Cuando el pH inicial es ácido, se espera que se eleve en todo el proceso electroquímico, y cuando el pH es alcalino, se espera que el pH disminuya durante la electrocoagulación. Por lo tanto, la electrocoagulación usando ánodos de aluminio se puede considerar como un proceso neutralizador del pH (G. Chen, 2004), (Barrera-Díaz et al., 2006).

A pH menores de 3,5, el Al^{+3} es la principal especie presente en solución; para valores de pH entre 4,0 y 9,5, predomina el $Al(OH)_{3(s)}$ y cuando el pH es mayor a 12,0 se forma el $Al(OH)_4^-$. Estos resultados son coincidentes con lo mencionado en las Ec. 1.4 – 1.7, y se verifica también usando el diagrama de Pourbaix del aluminio de la Fig. 1.7.

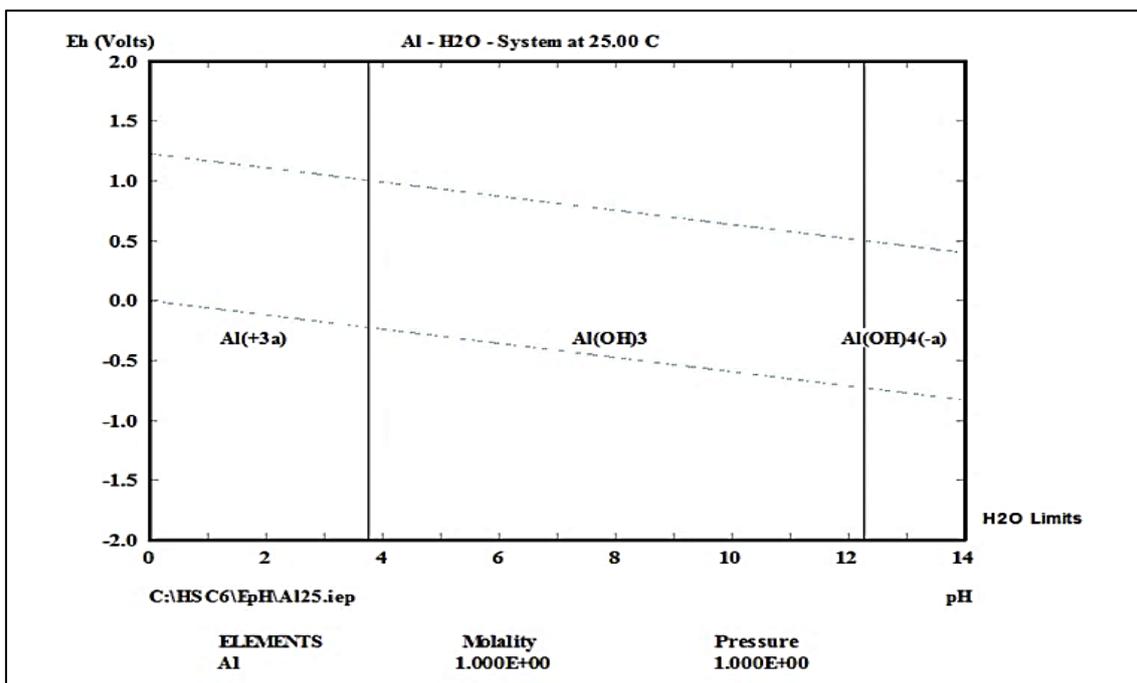


Fig. 1.7. Diagrama E-pH del aluminio a 25 °C.

El $Al(OH)_{3(s)}$ atrapa los contaminantes y coloides en una coagulación por barrido (sweep coagulation) a medida que precipita. Por otro lado, el $Al(OH)_4^-$ se conoce por ser un coagulante débil muy soluble (Terrazas et al., 2010), (Uğurlu et al., 2008).

A diferencia de los ánodos de aluminio, los de hierro se pueden disolver como cationes di y trivalentes, los cuales luego se hidrolizan para formar compuestos insolubles de hierro dependiendo del pH de la solución y el potencial de la celda. Varios autores reportaron la formación del Fe^{+2} como resultado de la electrólisis, seguido de hidrólisis para producir el $Fe(OH)_{2(s)}$ (Moreno C et al., 2009), (Mollah et al., 2004); otros informan oxidación del Fe^{+2} y entonces hidrólisis para formar el $Fe(OH)_{3(s)}$ (Linares-Hernández et al., 2009), (Xu & Zhu, 2004); unos pocos autores reportan electrólisis directa de hierro a la forma Fe^{+3} , seguida por hidrólisis para dar el $Fe(OH)_{3(s)}$ (Abdelwahab et al., 2009). En todos los casos se va a obtener $Fe(OH)_3$ al final, pero puede requerir más de una reacción para llegar a eso.

En la Fig. 1.8, se presenta el diagrama de Pourbaix del hierro, simplificado. Se pueden observar las distintas regiones y las especies predominantes.

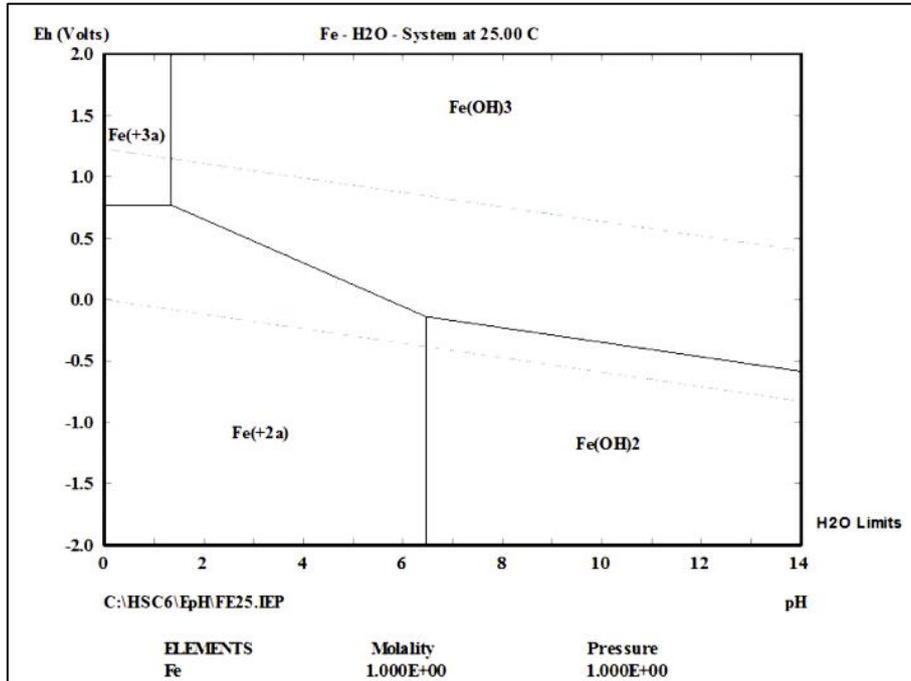


Fig. 1.8. Diagrama E-pH del hierro a 25 °C.

1.7. Cinética de la EC

Yilmaz et al. estudiaron el efecto de varios parámetros operativos en la remoción de boro de aguas residuales sintéticas usando un reactor batch de electrocoagulación. Estos resultados fueron usados para predecir la cinética de la remoción de boro usando modelos de reacciones sólido-fluido heterogéneos donde los análisis mostraron que la cinética sigue una reacción de pseudo segundo orden, la cual se presenta en la Ec. 1.16.

$$\frac{dX_B}{dt} = k (1 - X_B) \quad \text{Ec. 1.16}$$

Donde X_B es la remoción de boro, y k la constante de velocidad de segundo orden. (Yilmaz et al., 2008)

1.8. Análisis de costos de la EC

Una de las limitantes de la electrocoagulación como tecnología para el tratamiento de aguas residuales está vinculado con el supuesto alto costo operativo de esta tecnología, haciendo creer que es impráctica para aplicaciones industriales. La literatura publicada carece de optimización y evaluación de los costos operativos para la electrocoagulación, donde sólo es analizado en unas pocas publicaciones.

Bayramoglu et al., realizaron un análisis económico para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil por medio de electrocoagulación. Los costos operativos totales incluyen el consumo de energía, el material de los electrodos, la mano de obra, el manejo de lodos, el mantenimiento y los costos de depreciación. Para una planta química de tratamiento de 1000 m³/día de efluentes, calculándose para diferentes materiales de electrodos (en este caso hierro o aluminio), diferentes modos de conexión, tiempo de operación, pH y densidad de corriente, los resultados mostraron que la conexión monopolar paralela con electrodos de hierro a 30 A/m² de densidad de corriente, pH de 7,0 y tiempo de operación de 15 minutos fue la mejor opción de costos con 0,25 USD/m³. Los autores también compararon el costo de la electrocoagulación con la coagulación química para el tratamiento del mismo efluente y encontraron que el costo de la coagulación fue 3,2 veces mayor que usando el método electroquímico (Bayramoglu et al., 2007).

Khaled et al., investigaron el efecto de varios parámetros de diseño de reactores en la eficiencia y costo operativo de la electrocoagulación para lograr la remoción de cadmio de efluentes. Los parámetros investigados fueron la distancia entre electrodos, el modo de conectarlos, la velocidad de agitado, la relación área superficial por volumen (S/V) y la temperatura inicial. Los costos operativos de este estudio se definieron por el costo de los electrodos (emplearon aluminio en este caso), energía eléctrica y químicos agregados para el ajuste de pH. La investigación reveló que se logró el 100% de la remoción de cadmio con bajo consumo energético y mínimos costos operativos (0,06 USD/m³) en las condiciones óptimas de 0,5 cm de espacio interelectródico, temperatura inicial de 50°C, 300 revoluciones/minuto de velocidad de agitado, 13,5 S/V y conexión monopolar. Los autores también reportaron que el costo de la coagulación química para el mismo proceso fue de 2,1 USD/m³ (Khaled et al., 2019).

Rodríguez et al., realizaron un análisis tecno-económico para el tratamiento de aguas residuales de la industria metalúrgica usando electrocoagulación y coagulación floculación química. Comparando los resultados se probó que para el mismo caudal de efluente (110 m³/año) el costo energético para la electrocoagulación fue de 246,4 USD/año, mientras que para la coagulación floculación química fue de 118,7 USD/año. Por otro lado, el costo de los materiales para la técnica electroquímica fue de 492,8 USD comparado con 1232 USD/año de la química convencional (debido a la alta cantidad de coagulante que se debe agregar). De esta comparación se puede ver que el costo total para el tratamiento por electrocoagulación (739 USD/año) es mucho menor que el de coagulación floculación química (1350,8 USD/año) (Rodríguez et al., 2007).

Kobyas y Demirbas, evaluaron el efecto de diferentes parámetros en la eficiencia y costos operativos de la EC para el tratamiento de aguas residuales de la manufactura de latas. En las condiciones de operación óptimas de densidad de corriente de 20 A/m², tiempo de operación de 40 minutos y conexión MP-P usando electrodos de aluminio, el costo operativo fue de 0,41 USD/m³. Los costos incluyen el gasto energético y los materiales de los electrodos (Kobyas & Demirbas, 2015).

Kobyas et al., (Kobyas et al., 2016) evaluaron los costos operativos de tratar aguas residuales reales de tintorerías con electrocoagulación operando a flujo continuo, los costos operativos fueron expresados como costos energéticos, costo de electrodos y de consumo de químicos. Los autores encontraron que en las condiciones operativas óptimas de tiempo de operación de 80 minutos, densidad de corriente de 65 A/m² y flujo de 0,01 L/min, el costo usando electrodos de aluminio fue de 1,851 USD/m³ comparado con 1,562 USD/m³ usando electrodos de hierro (Kobyas et al., 2016).

Lin et al., diseñaron y construyeron una planta piloto de electrocoagulación para recuperar agua de desechos domésticos, con una capacidad de 28 m³/día. En las condiciones óptimas, el costo total de la unidad fue de 0,27 USD/m³ el cual incluye el capital y los costos operativos (0,08 y 0,19 USD/m³, respectivamente). Los costos operativos cubren los costos energéticos, de los electrodos, de los químicos consumidos y el tratamiento del lodo (Lin et al., 2005).

Espinoza-Quiñones et al., estudiaron la efectividad de la EC en el tratamiento de efluentes de curtiembres. Los resultados experimentales mostraron que la electrocoagulación es más efectiva en costos que los métodos convencionales y que se logran los resultados deseados en eficiencia de remoción. El costo de la EC fue de 1,7 USD/m³ de efluente tratado comparado con 3,5 USD/m³ empleando los métodos convencionales (Espinoza-Quiñones et al., 2009).

Como se ha podido ver, si bien la electrocoagulación tiene una ventaja económica y, en varios sentidos, más ecológica que el proceso de coagulación química convencional, es necesario un estudio más comparativo sistemático debido a los diferentes factores involucrados en ambos procesos. En muchas partes del mundo, los coagulantes convencionales se obtienen como subproductos industriales, lo que puede favorecer el uso de la coagulación química convencional debido a los bajos precios de los reactivos obtenidos de esa manera, ya que los precios de los coagulantes prehidroxilados son generalmente muchos más altos. Por otra parte, la producción de metales genera emisiones sólidas, líquidas y gaseosas indeseadas durante la extracción de las minas y el procesado. La producción de hierro o aluminio metálico consume altas cantidades de energía. Por otro lado, hay que considerar que, en la actualidad, una gran cantidad de aluminio se obtiene en gran parte por reciclado del metal, reduciendo considerablemente la demanda energética y la contaminación producida. Además, el uso de coagulantes químicos reduce significativamente el pH del agua tratada, mientras que el proceso de electrocoagulación tiene un efecto de neutralización de pH, por lo que casi no se requieren productos químicos adicionales (Den & Wang, 2008).

1.9. Conclusiones

El análisis bibliográfico previo muestra que es factible emplear procesos electroquímicos, particularmente electrocoagulación, para el tratamiento de efluentes industriales.

Se corrobora que en las últimas décadas se vienen realizando desarrollos en este campo en diferentes tipos de aguas y efluentes industriales, aunque la gran mayoría a escala laboratorio.

1.10. Bibliografía

Abdelwahab, O., Amin, N. K., & El-Ashtoukhy, E. S. Z. (2009). Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.016>

Arturi, T. S., Seijas, C. J., & Bianchi, G. L. (2019). A comparative study on the

- treatment of gelatin production plant wastewater using electrocoagulation and chemical coagulation. *Heliyon*, 5(5), e01738.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01738>
- Balasubramanian, N., & Madhavan, K. (2001). Arsenic Removal from Industrial Effluent through Electrocoagulation. *Chemical & Engineering Technology*, 24(5).
- Balmer, L.M., Foulds, A. W. (1986). Separation oil from oil in water emulsions by electroflocculation/electroflotation. *Filtr. Sep.*
- Barrera-Díaz, C., Roa-Morales, G., Ávila-Córdoba, L., Pavón-Silva, T., & Bilyeu, B. (2006). Electrochemical Treatment Applied to Food-Processing Industrial Wastewater. *Industrial and Engineering Chemistry Research*.
<https://doi.org/10.1021/ie050594k>
- Bayramoglu, M., Eyvaz, M., & Kobya, M. (2007). Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation. Economical evaluation. *Chemical Engineering Journal*.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.10.008>
- Can, O. T., Bayramoglu, M., & Kobya, M. (2003). Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/ie020951g>
- Can, Orhan Taner, & Bayramoglu, M. (2014). A comparative study on the structure-performance relationships of chemically and electrochemically coagulated Al(OH)₃ flocs. *Industrial and Engineering Chemistry Research*.
<https://doi.org/10.1021/ie402789w>
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>
- Chen, Y., Jiang, W., Liu, Y., Chen, M., He, Y., Edem, M. A., Wang, T., & Chen, J. (2019). Optimization of an integrated electrocoagulation/sedimentation unit for purification of polymer-flooding sewage. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 842(April), 193–202. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.04.049>
- Daneshvar, N., Ashassi Sorkhabi, H., & Kasiri, M. B. (2004). Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. *Journal of Hazardous Materials*.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.03.021>
- Den, W., & Wang, C. J. (2008). Removal of silica from brackish water by electrocoagulation pretreatment to prevent fouling of reverse osmosis membranes. *Separation and Purification Technology*.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.025>
- Dimoglo, A., Akbulut, H. Y., Cihan, F., & Karpuzcu, M. (2004). Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochemical technologies. *Clean Technologies and Environmental Policy*. <https://doi.org/10.1007/s10098-004-0248-9>
- Duman, O., & Tunç, S. (2009). Electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite in some electrolyte solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.07.007>
- El-Ashtoukhy, E. S. Z., Amin, N. K., Fouad, Y. O., & Hamad, H. A. (2020). Intensification of a new electrocoagulation system characterized by minimum energy consumption and maximum removal efficiency of heavy metals from simulated wastewater. *Chemical Engineering and Processing - Process*

- Intensification*, 154(May), 108026. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108026>
- Emamjomeh, M., & Sivakumar, M. (2005). Electrocoagulation (EC) technology for nitrate removal. *Environmental Postgrad Conference; Environmental Change: Making It Happen*.
- Emamjomeh, M., Sivakumar, M., & Schafer, A. (2004). Fluoride removal by using a batch electrocoagulation reactor. *Journal of Environmental Management*.
- Espinoza-Quiñones, F. R., Fornari, M. M. T., Módenes, A. N., Palácio, S. M., da Silva, F. G., Szymanski, N., Kroumov, A. D., & Trigueros, D. E. G. (2009). Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.043>
- Garcia-Segura, S., Eiband, M. M. S. G., de Melo, J. V., & Martínez-Huitle, C. A. (2017). Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801(July), 267–299. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.047>
- Ghernaout, D., Naceur, M. W., & Ghernaout, B. (2011). A review of electrocoagulation as a promising coagulation process for improved organic and inorganic matters removal by electrophoresis and electroflotation. In *Desalination and Water Treatment*. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.1493>
- Holt, P. K., Barton, G. W., & Mitchell, C. A. (2004). Deciphering the science behind electrocoagulation to remove suspended clay particles from water. *Water Science and Technology*. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0711>
- Jiang, J. Q. et al. (2002). Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. *Water Research*.
- Kaliniichuk, E. M. V. et al. (1976). Treating refinery wastewaters to remove emulsified oils by electrocoagulation and electroflotation. *Int. Chem. Eng.*
- Khaled, B., Wided, B., Béchir, H., Elimame, E., Mouna, L., & Zied, T. (2019). Investigation of electrocoagulation reactor design parameters effect on the removal of cadmium from synthetic and phosphate industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.012>
- Kobyas, M., & Demirbas, E. (2015). Evaluations of operating parameters on treatment of can manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Journal of Water Process Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.09.006>
- Kobyas, M., Gengec, E., & Demirbas, E. (2016). Operating parameters and costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.11.012>
- Koparal, A. S., & Ötveren, Ü. B. (2002). Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00301-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00301-6)
- Lai, C. L., & Lin, S. H. (2004). Treatment of chemical mechanical polishing wastewater by electrocoagulation: System performances and sludge settling characteristics. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.08.014>
- Lakshmanan, D., Clifford, D. A., & Samanta, G. (2009). Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation. *Environmental Science and*

Technology. <https://doi.org/10.1021/es8036669>

- Lin, C.-J., Lo, S.-L., Kuo, C.-Y., & Wu, C.-H. (2005). Pilot-Scale Electrocoagulation with Bipolar Aluminum Electrodes for On-Site Domestic Greywater Reuse. *Journal of Environmental Engineering*. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9372\(2005\)131:3\(491\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0733-9372(2005)131:3(491))
- Linares-Hernández, I., Barrera-Díaz, C., Roa-Morales, G., Bilyeu, B., & Ureña-Núñez, F. (2009). Influence of the anodic material on electrocoagulation performance. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.08.007>
- López, R. L., Coreño, O., & Nava, J. L. (2019). Abatement of hydrated silica and simultaneous removal of coexisting ions from deep well water by electrocoagulation using an up-flow reactor. *Journal of Water Process Engineering*, 32(April). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100923>
- Mendoza, I. E. V. (2011). *Influencia de parámetros hidráulicos y fisicoquímicos en la eficiencia de remoción de sílice mediante un sistema de electrocoagulación*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Mollah, M. Y. A., Morkovsky, P., Gomes, J. A. G., Kesmez, M., Parga, J., & Cocke, D. L. (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.08.009>
- Moreno C, H. A., Cocke, D. L., Gromes, J. A., Morkovsky, P., Parga, J. R., Peterson, E., & Garcia, C. (2009). Electrochemical reactions for electrocoagulation using iron electrodes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/ie8013007>
- Mores, R., Treichel, H., Zakrzewski, C. A., Kunz, A., Steffens, J., & Dallago, R. M. (2016). Remove of phosphorous and turbidity of swine wastewater using electrocoagulation under continuous flow. *Separation and Purification Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.07.016>
- Moussa, D. T., El-Naas, M. H., Nasser, M., & Al-Marri, M. J. (2017). A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. In *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032>
- N. Mameri, A.R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, B. B. (1998). Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water Research*.
- Nasser, M. S., & James, A. E. (2006). The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolinite suspensions. *Separation and Purification Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.04.005>
- Rodriguez, J., Stopić, S., Krause, G., & Friedrich, B. (2007). Feasibility assessment of electrocoagulation towards a new sustainable wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1065/espr2007.05.424>
- Sánchez Calvo, L., Leclerc, J. P., Tanguy, G., Cames, M. C., Paternotte, G., Valentin, G., Rostan, A., & Lapique, F. (2003). An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD. *Environmental Progress*. <https://doi.org/10.1002/ep.670220117>
- Sillanpää, M. V. M. (2020). Chapter 1 - Electrocoagulation in the treatment of industrial

waters and wastewaters. *Advanced Water Treatment*.

- Tadros, T. F. (1990). Disperse systems in pesticidal formulations. *Advances in Colloid and Interface Science*. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(90\)80019-V](https://doi.org/10.1016/0001-8686(90)80019-V)
- Terrazas, E., Vázquez, A., Briones, R., Lázaro, I., & Rodríguez, I. (2010). EC treatment for reuse of tissue paper wastewater: Aspects that affect energy consumption. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.086>
- Uğurlu, M., Gürses, A., Doğar, Ç., & Yalçın, M. (2008). The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.01.007>
- Ülker Bakir Ögütveren, N. G. & S. K. (1992). Removal of dye stuffs from waste water: Electrocoagulation of Acilan Blau using soluble anode. *Journal of Environmental Science and Health*, 27.
- Vik, E. A., Carlson, D. A., Eikum, A. S., & Gjessing, E. T. (1984). Electrocoagulation of potable water. *Water Research*, 18(11), 1355–1360. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90003-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90003-4)
- Xu, X., & Zhu, X. (2004). Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation process. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.003>
- Yilmaz, A. E., Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M. M., Yilmaz, M. T., & Paluluoğlu, C. (2008). Boron removal from geothermal waters by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1–2), 146–151. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.030>

Capítulo 2. MATERIALES Y EQUIPOS

Índice

2.1. Muestras para ensayar	26
2.2. Medición de parámetros fisicoquímicos	26
2.2.1. pH.....	26
2.2.2. Conductividad	27
2.2.3. Sílice (SiO ₂)	27
2.2.4. Dureza.....	27
2.2.6. Calcio (Ca ⁺²) y magnesio (Mg ⁺²)	28
2.2.7. Sulfatos (SO ₄ ⁻²)	28
2.2.8. Cloruros (Cl ⁻).....	29
2.2.9. Turbidez	29
2.2.10. Aluminio (Al ⁺³).....	29
2.3. Reactivos químicos	30
2.4. Equipos	30
2.4.1. pHmetro	30
2.4.2. Conductímetro	30
2.4.3. Espectrofotómetro	31
2.4.4. Turbidímetro	31
2.4.5. Microscopios	32
2.4.6. Mufla para tratamientos térmicos / secado de lodos	32
2.4.7. Balanzas	33
2.4.8. Equipo de jarras.....	34
2.5. Celda electroquímica	35
2.6. Electrodo s	35
2.6.1. Aluminio de alta pureza	35
2.6.2. Aleación de aluminio – magnesio	35
2.6.3. Aleación de aluminio – cobre	35
2.7. Bibliografía	36

2.1. Muestras para ensayar

Para los ensayos se emplearon muestras de agua provenientes de pozos ubicados en la provincia de Buenos Aires, zona sur del Gran Buenos Aires, donde se encuentran ubicadas plantas de tratamiento de agua por ósmosis inversa pertenecientes a la empresa WET Argentina S.A. Los equipos de ósmosis procesan el agua de pozo para obtener agua de alta pureza que es utilizada en los procesos de las plantas químicas ubicadas en la zona. Por otro lado, también se analizará el tratamiento del agua de rechazo de estas ósmosis inversas, para evaluar la posibilidad de reprocesar parte de este rechazo y recircularlo nuevamente en la ósmosis, disminuyendo con ello el caudal de agua de rechazo y, por otra parte, también se reduciría la extracción de agua de pozo para uso industrial.

Las muestras se recolectaron en bidones de plástico de 20 litros, y se trasladaron en el día al laboratorio de La Plata, ubicado en la Unidad de Investigación, Desarrollo, Extensión y Transferencia “Innovación Energética y Ambiental” (UIDET-IEA), en el Instituto Malvinas, departamento de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata, donde se procedió al almacenamiento y conservación en base a los criterios establecidos en el Standard Methods de APHA AWWA ([APHA](#); [AWWA](#); [WPCF, 2017](#)).

2.2. Medición de parámetros fisicoquímicos

Las mediciones de los parámetros fisicoquímicos se realizaron con equipos y reactivos de grado analítico del laboratorio de la UIDET-IEA y con otros suministrados por WET Argentina S.A. Las técnicas empleadas siguieron lo establecido por el Standard Methods de APHA AWWA.

2.2.1. pH

La medida del pH es una de las pruebas más importantes y frecuentes utilizadas en el análisis químico del agua. Prácticamente todas las fases del tratamiento del agua para suministro y residual, como la neutralización ácido-base, precipitación, coagulación, desinfección y control de la corrosión, dependen del pH. A una temperatura determinada, la intensidad del carácter ácido o básico de una solución viene dada por la actividad del ion hidrógeno o pH. Sorenson definió el pH como el $-\log [H^+]$. El valor del pH de una solución muy diluida es aproximadamente el mismo que el logaritmo común negativo de la concentración del ion hidrógeno. Las aguas naturales tienen normalmente valores de pH en la zona de 4 a 9, y la mayoría son ligeramente básicas debido a la presencia de bicarbonatos y carbonatos de los metales alcalinos y alcalinotérreos.

El valor del pH se puede medir de forma precisa mediante un voltímetro de alta impedancia, también conocido como pHmetro, un instrumento que mide la diferencia de potencial entre dos electrodos: un electrodo de referencia, generalmente de Ag/AgCl, con una membrana de vidrio intercalada entre ambos, siendo la diferencia de potencial entre ambos lados de esta membrana, función de la actividad de los hidrogeniones.

Las mediciones de pH en el laboratorio se realizaron con un pHmetro digital de mesada con electrodo específico para muestras acuosas.

2.2.2. Conductividad

La conductividad es una expresión numérica de la capacidad de una solución para transportar una corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la presencia de iones y de su concentración total, de su movilidad, valencia y concentraciones relativas, así como de la temperatura de la medición. Las soluciones de la mayoría de los ácidos, bases y sales presentan coeficientes de conductividad relativamente elevados. A la inversa, las moléculas de los compuestos orgánicos que no se disocian en soluciones acuosas tienen una conductividad muy escasa o nula.

Las mediciones de conductividad se realizaron con un conductímetro digital con electrodo específico para muestras acuosas.

2.2.3. Sílice (SiO_2)

El silicio es, después del oxígeno, el elemento más abundante de la corteza terrestre. Aparece como óxido en el cuarzo y la arena y se combina con los metales en forma de variados silicatos minerales complejos, especialmente en las rocas ígneas. La degradación de las rocas que contienen sílice explica su presencia en las aguas naturales como partículas en suspensión, en estado coloidal o polimérico, y como ácidos silícicos o iones silicato. Con frecuencia, las aguas volcánicas y geotérmicas contienen sílice en abundancia. El contenido de sílice en el agua natural suele oscilar entre 1 y 30 mg/L, aunque tampoco resultan raras concentraciones de 100 mg/L e incluso 1000 mg/L en algunas aguas salobres. La presencia de sílice en el agua supone un problema industrial debido a la formación de placas de sílice y silicatos en los equipos de planta, difíciles de eliminar, especialmente en las paletas de turbinas de vapor con presión elevada.

Las mediciones de sílice se realizaron empleando la técnica colorimétrica del molibdosilicato, Método 4500-Si-D (APHA; AWWA; WPCF, 2017).

2.2.4. Dureza

Originalmente, la dureza del agua se entendió como una medida de su capacidad para precipitar el jabón. El jabón es precipitado preferentemente por los iones calcio y magnesio. De acuerdo con los criterios actuales, la dureza total se define como la suma de las concentraciones de calcio y magnesio, ambos expresados como carbonato cálcico, en mg/L. Cuando la dureza es numéricamente mayor que la suma de alcalinidades de carbonato y bicarbonato, esta cantidad de dureza equivalente a la alcalinidad total se denomina “dureza de carbonato”; la cantidad de dureza que excede a ésta se la llama “dureza no carbonatada”. Cuando la dureza es numéricamente

igual o menor que la suma de alcalinidades de carbonato y bicarbonato, toda la dureza es de carbonato, estando ausente la de bicarbonato.

Las mediciones de dureza se realizaron empleando el método titulométrico de EDTA, Método 2340-C (APHA; AWWA; WPCF, 2017).

2.2.5. Alcalinidad

La alcalinidad de un agua es su capacidad para neutralizar ácidos y constituye la suma de todas las bases titulables. El valor medido puede variar significativamente con el pH de punto final utilizado. La alcalinidad es la medida de una propiedad agregada del agua, y solamente puede interpretarse en términos de sustancias específicas cuando se conoce la composición química de la muestra. La alcalinidad de muchas aguas de superficie depende primordialmente de su contenido en carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, por lo que suele tomarse como una indicación de la concentración de estos componentes. Los valores determinados pueden incluir también la contribución de boratos, fosfatos, silicatos y otras bases, cuando se hallen presentes.

Las mediciones de alcalinidad se realizaron empleando la técnica titulométrica del Método 2320-B (APHA; AWWA; WPCF, 2017).

2.2.6. Calcio (Ca^{+2}) y magnesio (Mg^{+2})

La presencia del calcio (el quinto entre los elementos en orden de abundancia) en los suministros de agua proviene de su paso a través o por encima de depósitos de caliza, dolomita, yeso y pizarras yesíferas. Las pequeñas concentraciones de carbonato de calcio evitan la corrosión de las tuberías metálicas por depositar una capa protectora. Por otro lado, cantidades apreciables de sales de calcio precipitan al calentarse, formando incrustaciones perjudiciales en calderas y tuberías. El calcio contribuye a la dureza total del agua.

El magnesio ocupa el octavo lugar entre los elementos más abundantes en la corteza terrestre y es un componente común de las aguas naturales. Las sales de magnesio, que contribuyen de forma importante a la dureza del agua, se descomponen al calentarse, formando costras en las calderas.

Las mediciones de calcio y magnesio se realizaron empleando los métodos titulométricos de EDTA, Método 3500-Ca-D y 3500-Mg-E (APHA; AWWA; WPCF, 2017).

2.2.7. Sulfatos (SO_4^{-2})

El sulfato se distribuye ampliamente en la naturaleza y puede presentarse en aguas naturales en concentraciones que van desde unos pocos a varios miles de mg/L. Los residuos del drenado de minas pueden aportar grandes cantidades de SO_4^{-2} debido a la oxidación de la pirita.

Las mediciones de sulfatos se realizaron empleando la técnica SulfaVer4 de HACH, el cual es una adaptación del Método 4500-SO₄⁻²-E (APHA; AWWA; WPCF, 2017).

2.2.8. Cloruros (Cl⁻)

El cloruro (Cl⁻), es uno de los aniones inorgánicos principales en el agua natural y residual. En el agua potable, el sabor salado producido por el cloruro es variable y depende de la composición química del agua. La concentración de cloruro es mayor en las aguas residuales que en las naturales, debido a que el cloruro de sodio (NaCl) es común en la dieta y pasa inalterado a través del aparato digestivo. A lo largo de las costas, el cloruro puede estar presente a concentraciones altas por el paso del agua del mar a los sistemas de alcantarillado. También puede aumentar debido a los procesos industriales. Un contenido elevado de cloruro puede dañar las conducciones y estructuras metálicas y perjudicar el crecimiento vegetal.

Las mediciones de cloruro se realizaron empleando la técnica titulométrica de Mohr. (APHA; AWWA; WPCF, 2017)

2.2.9. Turbidez

La transparencia del agua es importante para la elaboración de productos destinados a consumo humano y para numerosos usos industriales. La turbidez del agua es producida por materias en suspensión orgánicas e inorgánicas. Es una expresión de la propiedad óptica que origina que la luz se disperse y absorba en vez de transmitirse en línea recta a través de la muestra. En la dispersión luminosa también intervienen el tamaño, la forma y el índice de refracción de las partículas.

Las mediciones de turbidez se realizaron con un turbidímetro nefelométrico portátil.

2.2.10. Aluminio (Al⁺³)

El aluminio ocupa el tercer lugar en orden de abundancia entre los elementos de la corteza terrestre, formando parte de minerales, rocas y arcillas. Esta amplia distribución es la causa de la presencia del aluminio en casi todas las aguas naturales como sal soluble, coloide o compuesto insoluble. El aluminio soluble, coloidal e insoluble puede encontrarse también en aguas tratadas o en aguas residuales como residuo de la coagulación con material que contiene aluminio.

Las mediciones de aluminios se realizaron empleando la técnica del eriocromo cianina R, Método 3500-Al-D. Las soluciones de aluminio tamponadas a pH 6,0 producen con la tinción de eriocromo cianina R un complejo de color rojo a rosado que presenta un máximo de absorción a 535 nm. La intensidad del color desarrollado depende de la concentración de otros iones en la muestra. Para compensar el color y la turbidez, se forma un complejo del aluminio de una porción de la muestra con EDTA para obtener el blanco. La interferencia de hierro y manganeso, se elimina por adición de ácido ascórbico (APHA; AWWA; WPCF, 2017).

2.3. Reactivos químicos

Los reactivos químicos empleados en la conservación de las muestras, en el ajuste del pH y de la conductividad durante los ensayos realizados, así como los que se usaron para la medición de los diferentes parámetros fisicoquímicos, son todos de grado analítico de marcas como Merck, Cicarelli, Anedra, Biopack, etc., adquiridos en químicas que comercializan insumos para laboratorios.

2.4. Equipos

Los equipos empleados para la medición de parámetros fisicoquímicos pertenecen a la UIDET-IEA y a la empresa WET Argentina S.A. Sólo en algún caso concreto se tercerizó el servicio como, por ejemplo, al realizar análisis por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X (MEB-EDS).

2.4.1. pHmetro

Para la medición de pH se empleó un equipo de mesada de HANNA Instruments HI-2211 (Fig. 2.1). El vaso de precipitados es cargado con un volumen suficiente como para permitir la inmersión del electrodo, se mantiene agitado mediante un buzo magnético, y el valor mostrado en la pantalla se estabiliza gradualmente. Las determinaciones demoran entre 15 – 30 segundos.

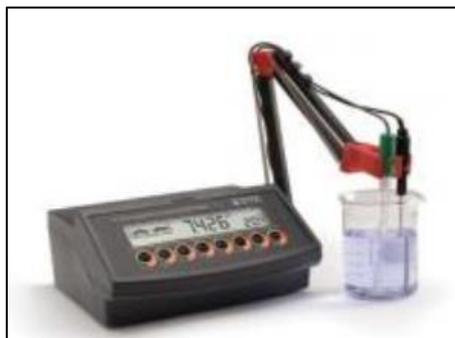


Fig. 2.1. pHmetro de mesada HANNA HI-2211.

2.4.2. Conductímetro

El equipo utilizado para determinar conductividad fue el medidor LaMotte CON 6 PLUS (Fig. 2.2). Se procede de manera totalmente análoga a la determinación de pH. La medida se detiene al oscilar muy levemente el valor de conductividad indicado en la pantalla, demorando unos segundos en obtenerse esta determinación.



Fig. 2.2. Conductímetro LaMotte CON 6 PLUS.

2.4.3. Espectrofotómetro

El equipo empleado en distintas determinaciones colorimétricas fue el espectrofotómetro VIS con tecnología RFID, HACH DR3900¹ (Fig. 2.3).



Fig. 2.3. Espectrofotómetro VIS HACH DR3900.

2.4.4. Turbidímetro

El equipo empleado para la determinación de turbidez fue el turbidímetro nefelométrico portátil HACH 2100Q² (Fig. 2.4) diseñado de acuerdo con el método de USEPA 180.1. Los valores medidos se expresan en NTU (Nephelometric Turbidity Unit).



Fig. 2.4. Turbidímetro HACH 2100Q.

¹ <https://es.hach.com/dr3900-espectrofotometro-con-tecnologia-rfid/product?id=24821585772>

² <https://es.hach.com/2100q-turbidimetro-portatil-epa/product?id=24930077421>

2.4.5. Microscopios

Para la observación de los tamaños de granos en los electrodos se emplearon un microscopio estereoscópico y uno de platina invertida, ambos de la marca DIGIMESS, los cuales se presentan en la Fig. 2.5 y 2.6.



Fig. 2.5. *Microscopio estereoscópico.*



Fig. 2.6. *Microscopio óptico de platina invertida.*

2.4.6. Mufla para tratamientos térmicos / secado de lodos

El tratamiento térmico de los distintos electrodos de aleaciones de aluminio, o el secado de los lodos obtenidos luego de los tratamientos electroquímicos, se realizó empleando una Mufla Estigia, con capacidad de calentamiento de hasta 1000 °C y ajuste electrónico de los programas.



Fig. 2.7. Mufla Estigia.

2.4.7. Balanzas

El pesaje de las distintas sales o bases, empleadas para preparar las soluciones correspondientes para realizar las determinaciones de parámetros fisicoquímicos o ajustes de pH, se realizaron empleando una balanza granataria como la de la Fig. 2.8, o una balanza analítica como la de la Fig. 2.9 y 2.10.



Fig. 2.8. Balanza granataria Radwag WTC 600.



Fig. 2.9. Balanza analítica Mettler H5.



Fig. 2.10. Balanza analítica Shimadzu.

2.4.8. Equipo de jarras

Para los ensayos con adición de coagulantes y floculantes químicos, se requiere mezclar para que las partículas se aglomeren y de esta manera coagulen, floculen y sedimenten. El equipo empleado es como el que se presenta en la Fig. 2.11.



Fig. 2.11. Equipo de jarras.

2.4.8. Conos Imhoff

Los conos Imhoff se emplean para determinar la eficiencia de un sedimentador, y de esa manera también establecer el contenido de sólidos en suspensión eliminables en una etapa de decantación. Son recipientes graduados con paredes transparentes de forma cónica, con capacidad de 1 litro.



Fig. 2.12. Conos Imhoff.

2.5. Celda electroquímica

Las celdas electroquímicas empleadas consistieron en vasos de precipitados de diferentes volúmenes, de vidrio pírex³.

Se fabricó en teflón una tapa contenedora de los electrodos planos paralelos, con capacidad de trabajo de hasta 7 electrodos en simultaneo separados 5 mm; o bien reduciendo el número de electrodos por ensayo pudiendo modificar las separaciones entre ellos a 5, 15, 25 o 35 mm.

El mezclado de la solución durante la etapa de electrocoagulación se realizó por medio de agitación mecánica con un buzo magnético.

2.6. Electroodos

Los materiales empleados para los electrodos fueron aleaciones de aluminio, las cuales se pretenden adquirir comercialmente en el mercado local, ya sea en forma de placas o de barras cilíndricas. A partir de estas placas o barras se cortan los electrodos en las dimensiones que son necesarias.

2.6.1. Aluminio de alta pureza

Es el aluminio comercial de mayor pureza (99,5% aluminio). Posee una resistencia muy baja a la tracción y una dureza escasa. Se trabajó con chapas de 6 mm de espesor.

2.6.2. Aleación de aluminio – magnesio

Se emplea principalmente en aplicaciones marinas. Tiene una gran resistencia si se le realiza un conformado en frío (trabajado mecánico) lo que le genera un endurecimiento por deformación plástica. Se trabajó con chapas de 6 mm de espesor.

2.6.3. Aleación de aluminio – cobre

El cobre incrementa las propiedades mecánicas, pero reduce la resistencia a la corrosión. Se emplea principalmente para piezas que requieran maquinado ya que se le

³ Si bien el vidrio pírex es a base de sílice, y este es uno de los elementos que se desea eliminar de las aguas a tratar, se consideró que, para el tiempo que demoraba en realizarse el proceso electroquímico, no era incidente la posible disolución y el aporte de sílice del vaso, por lo que no iba a afectar en las medidas de este parámetro. Por otro lado, una vez completado el proceso electroquímico, las muestras se trasvasaban a un recipiente de plástico para que se diera la etapa final de floculación y la posterior extracción de muestras del sobrenadante para el análisis.

suelen realizar tratamientos térmicos de endurecimiento por precipitación. Se trabajó con barras cilíndricas de 10 mm de diámetro.

2.7. Bibliografía

APHA; AWWA; WPCF. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters* (23rd ed.).

<https://es.hach.com/dr3900-espectrofotometro-con-tecnologia-rfid/product?id=24821585772>

<https://es.hach.com/2100q-turbidimetro-portatil-epa/product?id=24930077421>

Capítulo 3. COAGULACIÓN Y FLOCULACIÓN QUÍMICA

Índice

3.1. Introducción	37
3.2. Parte experimental	39
3.2.1. <i>Coagulación y floculación empleando cloruro férrico ($FeCl_3$)</i>	39
<i>Ensayos ajustando el pH inicial con NaOH</i>	39
<i>Ensayos ajustando el pH inicial con $Ca(OH)_2$</i>	40
3.2.2. <i>Coagulación/floculación empleando sulfato de aluminio ($Al_2(SO_4)_3$)</i>	40
<i>Ensayos ajustando el pH inicial con NaOH</i>	40
<i>Ensayos ajustando el pH inicial con $Ca(OH)_2$</i>	40
3.3. Resultados y discusión	41
3.4. Conclusiones	55
3.5. Bibliografía	55

3.1. Introducción

Como se mencionó en el Capítulo 1, la coagulación y la floculación química se emplean en el tratamiento de aguas naturales o residuales para la remoción de partículas pequeñas y de coloides que sedimentan de forma lenta, y generalmente permanecerán en suspensión a menos que sean desestabilizados químicamente o se los haga crecer de tamaño (Mendoza, 2011). Dentro del listado de los reactivos más comunes para este tipo de tratamientos se mencionaron el cloruro férrico ($FeCl_3$) y el sulfato de aluminio ($Al_2(SO_4)_3$).

El cloruro de hierro (III) o tricloruro de hierro, tradicionalmente llamado cloruro férrico, es un compuesto químico utilizado a escala industrial perteneciente al grupo de los haluros metálicos, cuya fórmula es $FeCl_3$. Cuando se disuelve en agua, se hidroliza y libera calor, resultando una solución ácida y corrosiva de color marrón que se utiliza como coagulante en el tratamiento de aguas residuales, para la potabilización del agua y en la industria electrónica para el grabado químico de placas de circuito impreso. Al disolverse en agua forma una disolución coloidal de hidróxido de hierro (III), $Fe(OH)_3$, que presenta el típico color pardo de estas disoluciones (Babor & Ibarz, 1973). Entre las ventajas técnicas del cloruro férrico se destaca su capacidad para tratar aguas en un amplio rango de pH, que va desde 4,5 hasta 12,0. Es muy eficaz en la eliminación de sólidos suspendidos, rastros de metales y demanda bioquímica de oxígeno (DBO). Remueve fosfatos con una eficiencia superior al 95%. También precipita los sulfuros evitando la formación del ácido sulfhídrico.

El sulfato de aluminio es una sal de fórmula $Al_2(SO_4)_3$. Es un compuesto sólido y de color blanco (en el caso del sulfato de aluminio tipo A, con un contenido de hierro inferior 0,5%) o marrón (para el caso del sulfato de aluminio tipo B con contenido de hierro inferior al 1,5%). Es usado en la industria como coagulante en la purificación de agua potable, como agente de encolado en la industria del papel y como aditivo para hormigones especiales (Bondalti, 2021). Cuando el pH del agua es débilmente ácido, neutro o débilmente alcalino, el aluminio precipita arrastrando las partículas en suspensión. Es usado en el tratamiento de aguas industriales para evitar formación de gérmenes y algas (Isusa, 2021). El sulfato de aluminio de elevada pureza se produce mediante la reacción de ácido sulfúrico con hidróxido de aluminio. Produce sedimentos menos densos que el cloruro férrico, con menor capacidad de arrastre, requiere ajustes de pH más precisos y es poco efectivo en la remoción de partículas coloidales, metales, sulfuros y fosfatos.

De acuerdo a Zhao et al., para las mismas condiciones operativas, se observa que la dosis óptima para tratamiento empleando $FeCl_3$, puede llegar a resultar más del doble de la que se requiere con sales de aluminio (Zhao et al., 2021).

Los polímeros catiónicos de alto peso molecular (CPAM, por sus siglas en inglés) son floculantes basados en polímeros catiónicos sólidos con una base poliacrilamida y diferentes densidades de carga, de alto peso molecular. Actúan como aceleradores en la formación de flóculos en sistemas de flotación y como agentes de separación de agua en lodos, mejorando los procesos de deshidratación de fangos (Betz, 1991) (Sanitronec, 2021). Los floculantes catiónicos pueden ser utilizados en procesos de clarificación como complemento con cualquier coagulante. Este tipo de floculantes son de alto peso molecular. Son utilizados con cualquier coagulante (Betz, 1991), (Ingeniería Liquid Tehnologies, 2021b).

Los polímeros aniónicos de alto peso molecular (APAM, por sus siglas en inglés) son floculantes preparados a base de copolímeros de acrilamida y ácido acrílico, con carga iónica negativa. Se unen con cargas catiónicas residuales sobre coagulantes adsorbidos a coloides coagulados. Su poder floculante intrínseco aumenta con el peso molecular. Las poliacrilamidas tienen el peso molecular más alto en el intervalo de 10-20 millones. Los floculantes aniónicos se aplican en el tratamiento de aguas residuales industriales que contienen partículas en suspensión con cargas positivas y bajo valor de pH. Son muy eficaces en el tratamiento de aguas residuales de plantas de hierro y acero, electroenchapado, fosfatizado, plating, deshidratado de lodos y otras industrias. También se emplean para el tratamiento de agua potable, en la recuperación de subproductos de fermentación y en el procesamiento de minerales y textiles. Tienen un peso molecular que ayuda al proceso de entrecruzamiento de sólidos por medio de la cadena polimérica. Aumentan la consistencia de los coágulos, lo cual favorece la formación de flóculos para una sedimentación más rápida (Betz, 1991), (Ingeniería Liquid Tehnologies, 2021a).

Un floculante aniónico normalmente reacciona con una suspensión cargada positivamente. Éste es el caso de sales e hidróxidos metálicos. Los polímeros más comunes son los basados en poliacrilamida, que es un polímero no iónico. Su efecto se debe al puente entre partículas por cadenas de polímero. Tienen un peso molecular medio específico (es decir, longitud de cadena) y una distribución molecular dada. Para cada suspensión, es beneficioso un cierto grado de carácter aniónico, catiónico o no iónico (Betz, 1991), (Ingeniería Liquid Tehnologies, 2021a).

3.2. Parte experimental

En este capítulo se presentan diferentes ensayos que se realizaron en agua de pozo, empleando como coagulantes químicos el cloruro férrico (FeCl_3) o el sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Previamente al tratamiento se le realiza un ajuste al pH de la muestra. Para la etapa de floculación, como reactivos floculantes se emplearon polímeros de alto peso molecular catiónicos (CPAM) o polímeros de alto peso molecular aniónicos (APAM). Tanto las bases para ajuste de pH, los coagulantes y los floculantes fueron dosificados como soluciones líquidas.

Es necesario mencionar que, en los ensayos preliminares se observó que a valores de pH menores a 8,0 no se consiguió una adecuada coagulación empleando los diferentes coagulantes y floculantes químicos mencionados. Debido a esto, se realizaron todos los ensayos a pH básicos y esos resultados son los que se presentarán en este capítulo.

Los volúmenes de los coagulantes, FeCl_3 o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, y de los floculantes, CPAM o APAM, que se emplearon en todos los ensayos, se adicionaron en base a información obtenida sobre dosificación de estos productos, los cuales son empleados en diferentes plantas de tratamientos de efluentes, en base a información suministrada por WET Argentina S.A.

3.2.1. Coagulación y floculación empleando cloruro férrico (FeCl_3)

Los parámetros iniciales de las muestras de agua de pozo reales, recolectadas en la provincia de Buenos Aires, zona sur del Gran Buenos Aires, que se usaron en estos ensayos, se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Parámetros iniciales del agua de pozo.

Parámetro	Valor
pH	6,50
Turbidez (NTU)	0,24
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1114
Sílice (mg/L)	60,5

Ensayos ajustando el pH inicial con NaOH

Estos ensayos en el agua de pozo se realizaron ajustándole el pH inicial con NaOH 1N. Luego se le agregaron diferentes concentraciones de coagulante FeCl_3 y de floculante CPAM.

En una segunda etapa, se repitieron estos ensayos en el agua de pozo ajustándole el pH inicial con NaOH 1N a las que luego se le agregaron diferentes concentraciones de coagulante FeCl_3 y de floculante APAM.

En todos los casos, para cada ensayo se emplearon 150 mL de muestra y para el mezclado de los productos químicos se empleó el equipo de jarras PARSEC Aries VII, a una velocidad constante de 150 rpm para la etapa de coagulado durante 60 segundos y luego a 50 rpm para el mezclado final del floculante durante 30 segundos. Finalizadas estas etapas, se dejaron decantar los sólidos durante 2 horas y se extrajeron muestras del sobrenadante para el análisis de los parámetros fisicoquímicos finales.

Ensayos ajustando el pH inicial con $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Estos ensayos en el agua de pozo se realizaron ajustándole el pH inicial con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Luego se le agregaron diferentes concentraciones de coagulante FeCl_3 y de floculante APAM.

En una segunda etapa, se repitieron estos ensayos en el agua de pozo ajustándoles el pH inicial con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a las que luego se le agregaron diferentes concentraciones de coagulante FeCl_3 , y de floculante CPAM.

En todos los casos, para cada ensayo se emplearon 150 mL de muestra y para el mezclado de los productos químicos se empleó el equipo de jarras PARSEC Aries VII, a una velocidad constante de 150 rpm para la etapa de coagulado durante 60 segundos y luego a 50 rpm para el mezclado final del floculante durante 30 segundos. Finalizadas estas etapas, se dejaron decantar los sólidos durante 2 horas y se extrajeron muestras del sobrenadante para el análisis de los parámetros fisicoquímicos finales.

3.2.2. Coagulación/floculación empleando sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)

El agua de pozo que se empleó es la misma que la de la sección 3.2.1 para los ensayos con FeCl_3 y sus características fisicoquímicas son las que se presentaron en la Tabla 3.1.

Ensayos ajustando el pH inicial con NaOH

Estos ensayos en el agua de pozo se realizaron ajustándole el pH inicial con NaOH 1N. Luego se le agregaron diferentes concentraciones de coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y de floculante CPAM.

En una segunda etapa, se repitieron estos ensayos en el agua de pozo ajustándoles el pH inicial con NaOH 1N, a las que luego se le agregaron diferentes concentraciones de coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y de floculante APAM.

En todos los casos, para cada ensayo se emplearon 150 mL de muestra y para el mezclado de los productos químicos se empleó el equipo de jarras PARSEC Aries VII, a una velocidad constante de 150 rpm para la etapa de coagulado durante 60 segundos y luego a 50 rpm para el mezclado final del floculante durante 30 segundos. Finalizadas estas etapas, se dejaron decantar los sólidos durante 2 horas y se extrajeron muestras del sobrenadante para el análisis de los parámetros fisicoquímicos finales.

Ensayos ajustando el pH inicial con $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Estos ensayos en el agua de pozo se realizaron ajustándole el pH inicial con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Luego se le agregaron diferentes concentraciones de coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y de floculante CPAM.

En una segunda etapa, se repitieron estos ensayos en el agua de pozo ajustándole el pH inicial con Ca(OH)_2 , a las que luego se le agregaron diferentes concentraciones de coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y de floculante APAM.

En todos los casos, para cada ensayo se emplearon 150 mL de muestra, para el mezclado de los productos químicos se empleó el equipo de jarras PARSEC Aries VII, a una velocidad constante de 150 rpm para la etapa de coagulado durante 60 segundos y luego a 50 rpm para el mezclado final del floculante durante 30 segundos. Finalizadas estas etapas, se dejaron decantar los sólidos durante 2 horas y se extrajeron muestras del sobrenadante para el análisis de los parámetros fisicoquímicos finales.

3.3. Resultados y discusión

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados obtenidos en la Sección 3.2.1 donde al agua de pozo se le realizó el ajuste de pH inicial con NaOH y se empleó FeCl_3 como coagulante y 13,3 mg/L de CPAM como floculante en cada ensayo.

Tabla 3.2. Ensayos de coagulación/floculación con coagulante FeCl_3 y floculante CPAM en agua de pozo. Ajuste del pH inicial con NaOH 1N.

Parámetro	Valores				
pH inicial	6,5 ⁴	8,0	9,0	10,0	12,0
FeCl_3 (mg/L)	-	280	280	280	280
pH final	6,50	6,27	7,40	7,24	12,86
Conductividad final ($\mu\text{S/cm}$)	1114	1234	1175	1550	4000
Turbidez final (NTU)	0,24	3,69	3,52	3,81	3,91
Sílice final (mg/L)	60,5	56,1	52,6	46,4	18,6

En la Fig. 3.1 se representa la variación de la concentración de sílice y de la conductividad final respecto al pH de trabajo.

⁴ La primera columna de esta tabla, así como las de las siguientes, corresponde al valor inicial del agua de pozo, sin tratamiento. Se agrega a modo comparativo de parámetros.

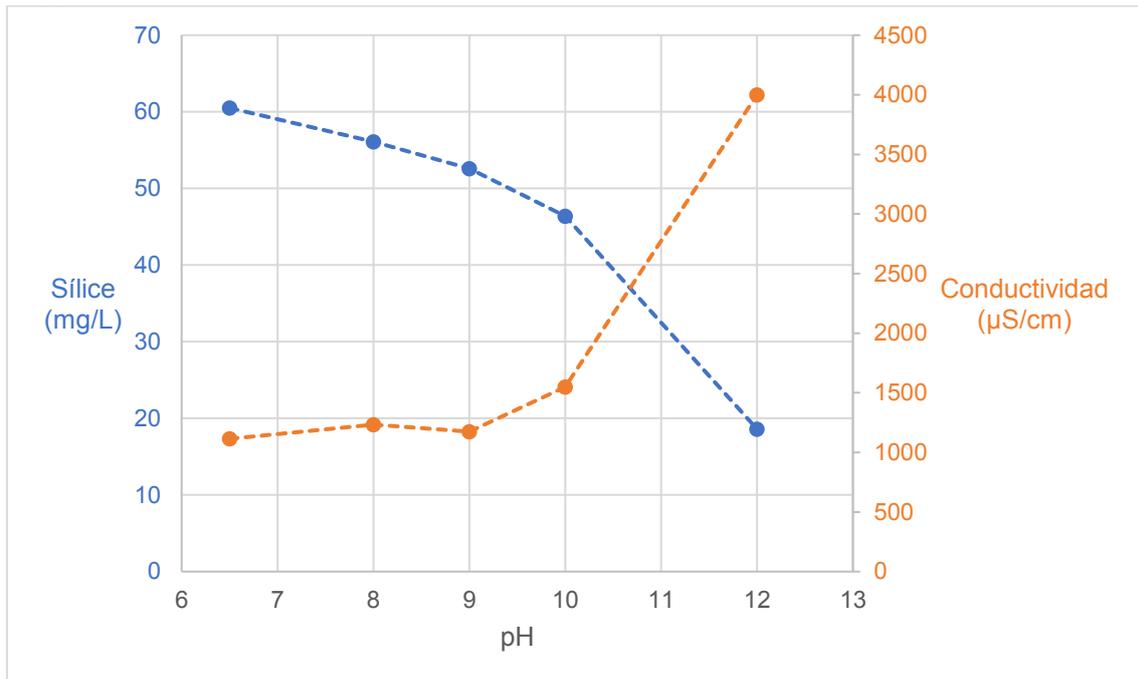
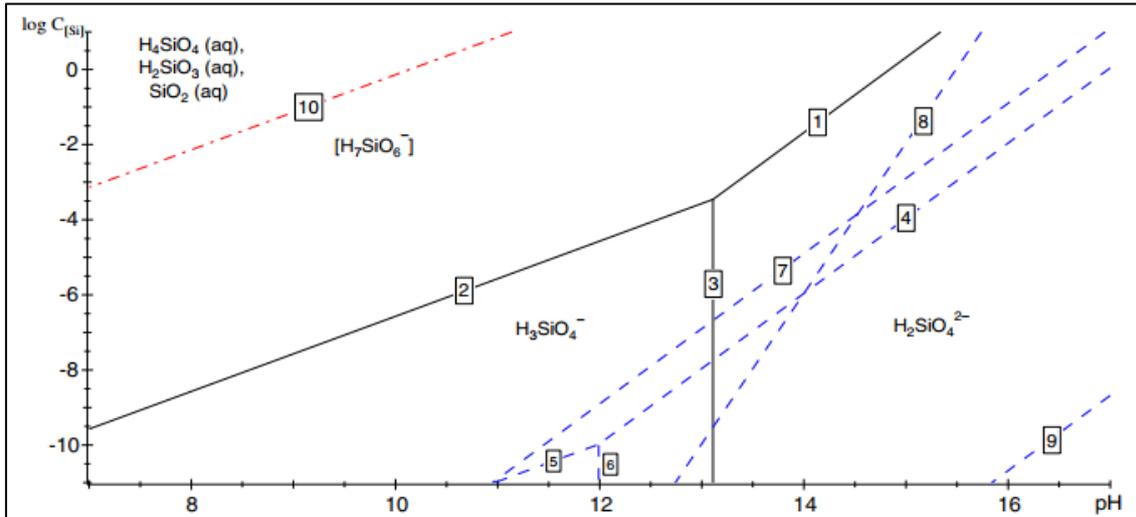


Fig. 3.1. Variación de la concentración de sílice y de la conductividad en agua de pozo luego de la coagulación con $FeCl_3$ y floculación con CPAM, a diferentes pH.

De la Tabla 3.2 y la Fig. 3,1, se puede observar que a medida que se aumenta el pH para una misma condición de agregado de coagulante y floculante, se logra una mejora considerable desde el punto de vista de reducción de la sílice en el sobrenadante final. Este agregado de NaOH para aumentar el pH junto con el coagulante y floculante utilizado, generan que se produzca un aumento en la conductividad final del agua, como se observa en la Fig. 3.1.

En las Fig. 3.2, 3.3 y 3.4, se presentan los diagramas de Pourbaix para el silicio (Nikolaychuk, 2014).



1	$H_2SiO_4^{2-} + 2H^+ = H_4SiO_4(aq)$	$pH = 14.71 + 0.5 \cdot \log \frac{C_{H_2SiO_4^{2-}}}{C_{H_4SiO_4(aq)}}$
2	$H_3SiO_4^- + H^+ = H_4SiO_4(aq)$	$pH = 16.31 + \log \frac{C_{H_3SiO_4^-}}{C_{H_4SiO_4(aq)}}$
3	$H_2SiO_4^{2-} + H^+ = H_3SiO_4^-$	$pH = 13.10 + \log \frac{C_{H_2SiO_4^{2-}}}{C_{H_3SiO_4^-}}$
4	$SiO_3^{2-} + H_2O(liq) + 2H^+ = H_4SiO_4(aq)$	$pH = 16.85 + 0.5 \cdot \log \frac{C_{SiO_3^{2-}}}{C_{H_4SiO_4(aq)}}$
5	$HSiO_3^- + H_2O(liq) + H^+ = H_4SiO_4(aq)$	$pH = 21.69 + \log \frac{C_{HSiO_3^-}}{C_{H_4SiO_4(aq)}}$
6	$SiO_3^{2-} + H^+ = HSiO_3^-$	$pH = 12.00 + \log \frac{C_{SiO_3^{2-}}}{C_{HSiO_3^-}}$
7	$H_4Si_2O_7^{2-} + H_2O(liq) + 2H^+ = 2H_4SiO_4(aq)$	$pH = 16.17 + 0.5 \cdot \log \frac{C_{H_4Si_2O_7^{2-}}}{C_{H_4SiO_4(aq)}^2}$
8	$H_4Si_4O_{12}^{4-} + 4H_2O(liq) + 4H^+ = 4H_4SiO_4(aq)$	$pH = 15.21 + 0.25 \cdot \log \frac{C_{H_4Si_4O_{12}^{4-}}}{C_{H_4SiO_4(aq)}^4}$
9	$H_6Si_4O_{12}^{2-} + 4H_2O(liq) + 2H^+ = 4H_4SiO_4(aq)$	$pH = 20.78 + 0.5 \cdot \log \frac{C_{H_6Si_4O_{12}^{2-}}}{C_{H_4SiO_4(aq)}^4}$
10	$H_7SiO_6^- + H^+ = H_4SiO_4(aq) + 2H_2O(liq)$	$pH = 9.87 + \log \frac{C_{H_7SiO_6^-}}{C_{H_4SiO_4(aq)}}$

Fig. 3.2. Fracción del diagrama de Pourbaix para el silicio.

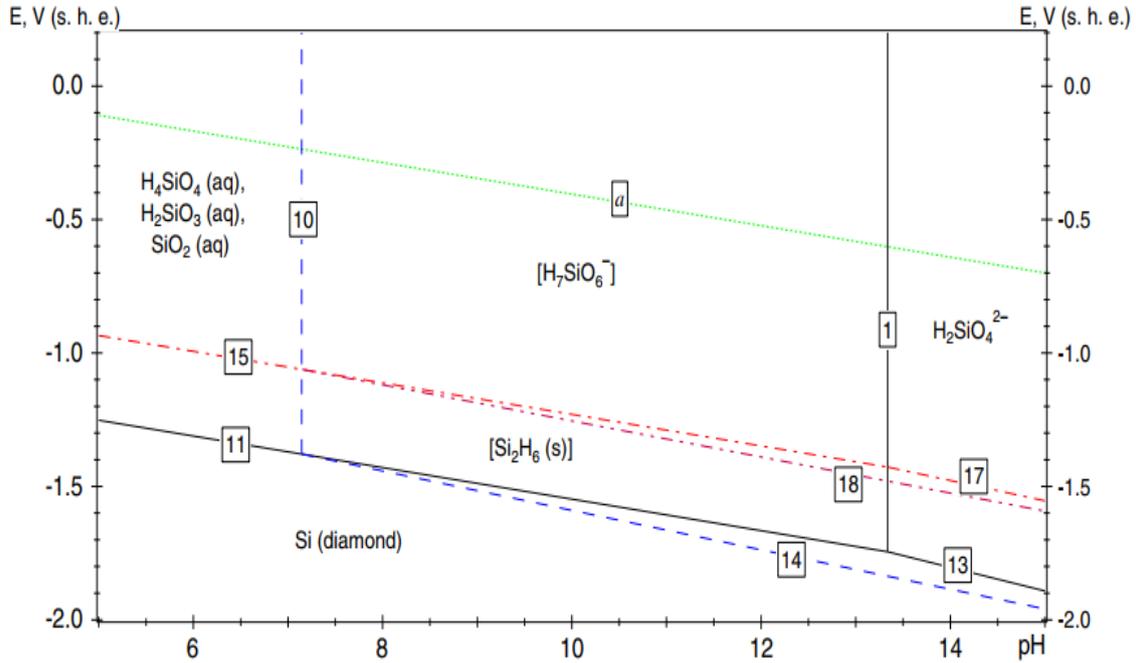


Fig. 3.3. Diagrama de Pourbaix para una concentración de silicio de 10^{-3} M.

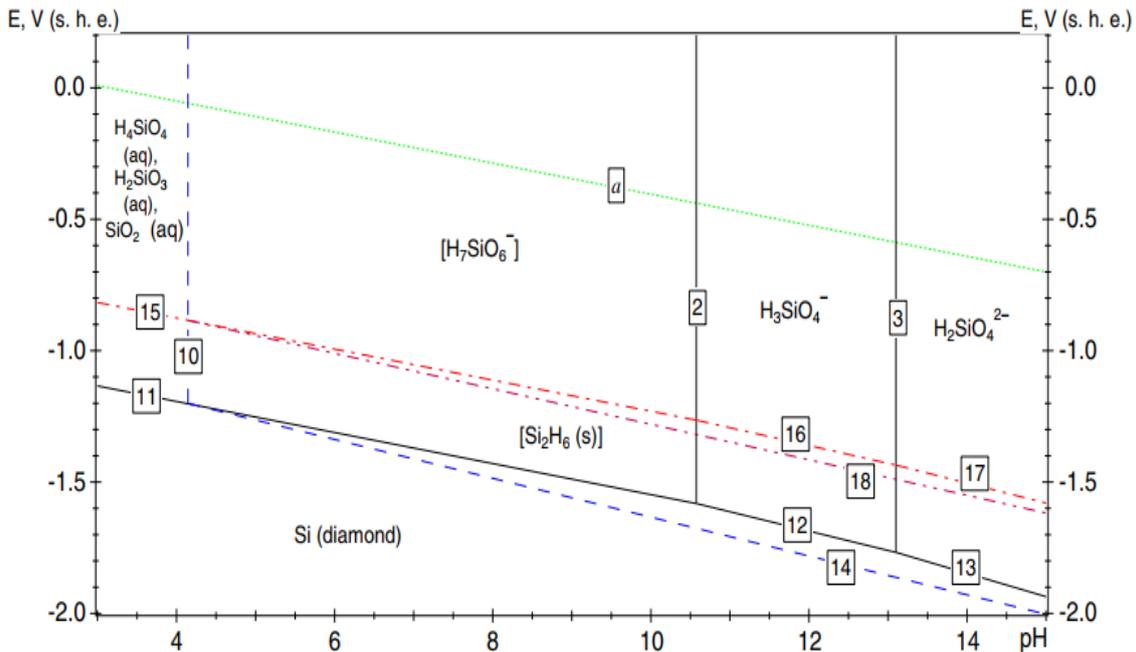


Fig. 3.4. Diagrama de Pourbaix para una concentración de silicio de 10^{-6} M.

De la Tabla 3.1 se obtiene que la concentración inicial de sílice en el agua sin tratar corresponde a 10^{-3} M, y observando las Fig. 3.2 – 3.4, se establece que la especie predominante a los valores de pH en que fueron realizados los ensayos es $[H_7SiO_6^-]$, favoreciendo la interacción con los iones Fe^{+3} . Por otro lado, la presencia de OH^- por el agregado de NaOH, también favorece la formación de $Fe(OH)_3$, el cual tiene baja solubilidad, favoreciendo la decantación de éste, ocasionando el arrastre de contaminantes.

Analizando la Fig. 3.1, sería recomendable que se trabaje hasta un valor de pH de 10,0, debido a que a partir de valor los valores finales de conductividad hacen inviable la utilización del sobrenadante en un proceso posterior de ósmosis inversa, debido a que el límite tolerable de conductividad para las membranas es de 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, aunque a ese valor de pH la remoción de sílice no resulta tan efectiva.

En la Tabla 3.3 se presentan los resultados obtenidos en la Sección 3.2.1 donde al agua de pozo se le realizó el ajuste de pH inicial con NaOH y se empleó FeCl_3 como coagulante y 13,3 mg/L de APAM como floculante en cada ensayo. En este caso, se presentan los resultados a pH 12 ya que, en base a lo que se observó en la Fig. 3.1 respecto a la variación de la concentración final de la sílice, y viendo experimentalmente en el laboratorio que se producía una correcta formación del flóculo, se decidió continuar trabajando a ese valor de pH y comenzar a variar la concentración de coagulante para obtener las condiciones óptimas que serían necesarias para llevar a cabo el proceso.

Tabla 3.3. *Ensayos de coagulación/floculación con coagulante FeCl_3 y floculante APAM en agua de pozo. Ajuste del pH inicial a 12,0 con NaOH 1N.*

Parámetro	Valores			
pH inicial	6,5	12,0	12,0	12,0
FeCl_3 (mg/L)	-	140	280	560
pH final	6,50	11,50	11,14	10,27
Conductividad final ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1114	3062	2813	2768
Turbidez final (NTU)	0,24	5,64	12,20	5,43
Sílice final (mg/L)	60,5	35,9	19,1	11,0

En la Fig. 3.5 se representa la variación de la concentración de sílice y de la conductividad final respecto a la concentración de coagulante empleado, manteniendo constante el pH y la concentración de floculante APAM.

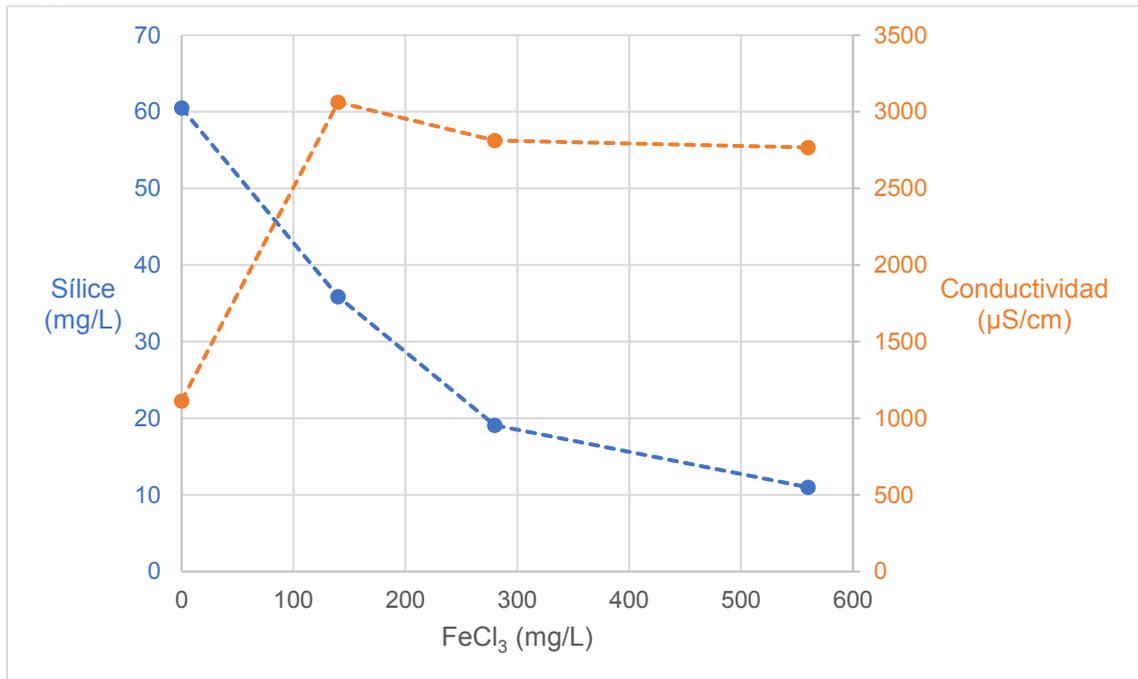


Fig. 3.5. Variación de la concentración de sílice y de la conductividad en agua de pozo luego de la coagulación con FeCl_3 y floculación con APAM; a pH 12,0 ajustado con NaOH.

De la Tabla 3.3 y la Fig. 3.5, se puede observar que, fijando el pH, a medida que aumenta el contenido de coagulante agregado se logra aumentar la coagulación y la floculación de la sílice, mejorando las condiciones finales del sobrenadante, debido a la mayor presencia de iones Fe^{+3} que, como se explicó antes, van a interactuar con más iones $[\text{H}_7\text{SiO}_6^-]$, y que por otro lado formarán también más $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que van a arrastrar mayor contenido de contaminantes. Como se comentó previamente, observando los resultados de la Fig. 3.5, se sigue teniendo un elevado valor de conductividad final en el sobrenadante.

En la Tabla 3.4 se presentan los resultados obtenidos en la Sección 3.2.1 donde al agua de pozo se le ajustó el pH inicial con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y usando FeCl_3 como coagulante y 13,3 mg/L de APAM como floculante en cada ensayo. En este caso, también se procedió a fijar el valor de pH en 12, variando la concentración de coagulante.

Tabla 3.4. Ensayos de coagulación/floculación con coagulante $FeCl_3$ y floculante APAM en agua de pozo. Ajuste del pH inicial con $Ca(OH)_2$.

Parámetro	Valores			
pH inicial	6,5	12,0	12,0	12,0
$FeCl_3$ (mg/L)	-	140	280	560
pH final	6,50	11,72	11,25	9,69
Conductividad final ($\mu S/cm$)	1114	1980	1782	1994
Turbidez final (NTU)	0,24	8,25	11,25	5,22
Sílice final (mg/L)	60,5	21,8	9,5	14,5

En la Fig. 3.6 se representa la variación de la concentración de la sílice final y de la conductividad respecto a la concentración de $FeCl_3$ manteniendo constante el pH y la concentración de APAM.

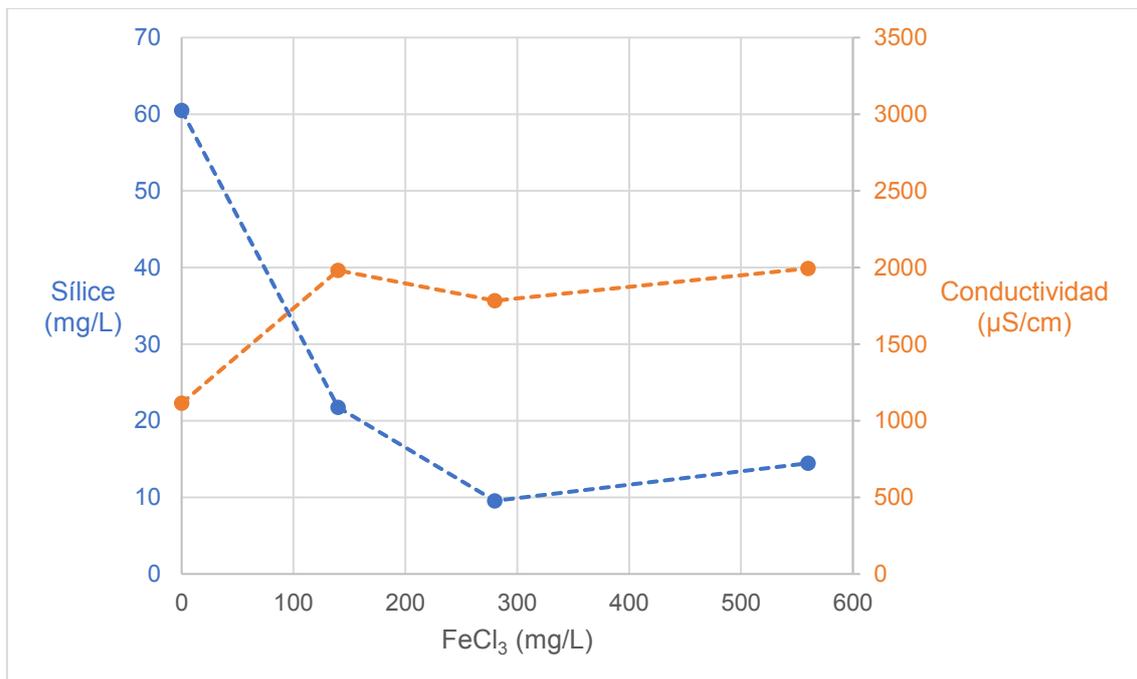


Fig. 3.6. Variación de la concentración de sílice y de la conductividad en agua de pozo luego de la coagulación con $FeCl_3$ y floculación con APAM; a pH 12,0 ajustado con $Ca(OH)_2$.

En base a lo que se observa en la Tabla 3.4 y la Fig. 3.6, las condiciones finales de conductividad del sobrenadante hacen factible el tratamiento de coagulación/floculación con ajuste previo de pH usando $Ca(OH)_2$, mostrando ser más efectiva la cal para el

ajuste de pH sin que se genere un aumento tan marcado de la conductividad como sí ocurría empleando NaOH. También se observa en la Fig. 3.6 un óptimo del tratamiento con una concentración aproximada a los 300 mg/L de coagulante FeCl_3 .

Un posible inconveniente, que se podría presentar en la aplicación de estas condiciones de tratamiento, sería el tener que realizar un posterior ajuste de pH del sobrenadante hacia valores más cercanos a los de la neutralidad, lo que implicará un gasto extra en lo referente a reactivos químicos.

En la Tabla 3.5 se presentan los resultados obtenidos en la Sección 3.2.1 donde al agua de pozo se le ajustó el pH inicial con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y usando FeCl_3 como coagulante y 13,3 mg/L de CPAM como floculante en cada ensayo.

Tabla 3.5. Ensayos de coagulación/floculación con FeCl_3 y CPAM en agua de pozo. Ajuste del pH inicial con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Parámetro	Valores			
pH inicial	6,5	12,0	12,0	12,0
FeCl_3 (mL)	-	140	280	560
pH final	6,50	11,66	11,04	9,67
Conductividad final ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1114	2048	1588	1949
Turbidez final (NTU)	0,24	3,01	2,73	4,12
Sílice final (mg/L)	60,5	17,9	7,5	12,7

En la Fig. 3.7 se representa la variación de la concentración de la sílice final y de la conductividad respecto a la concentración de FeCl_3 a pH 12,0 y a concentración constante de CPAM.

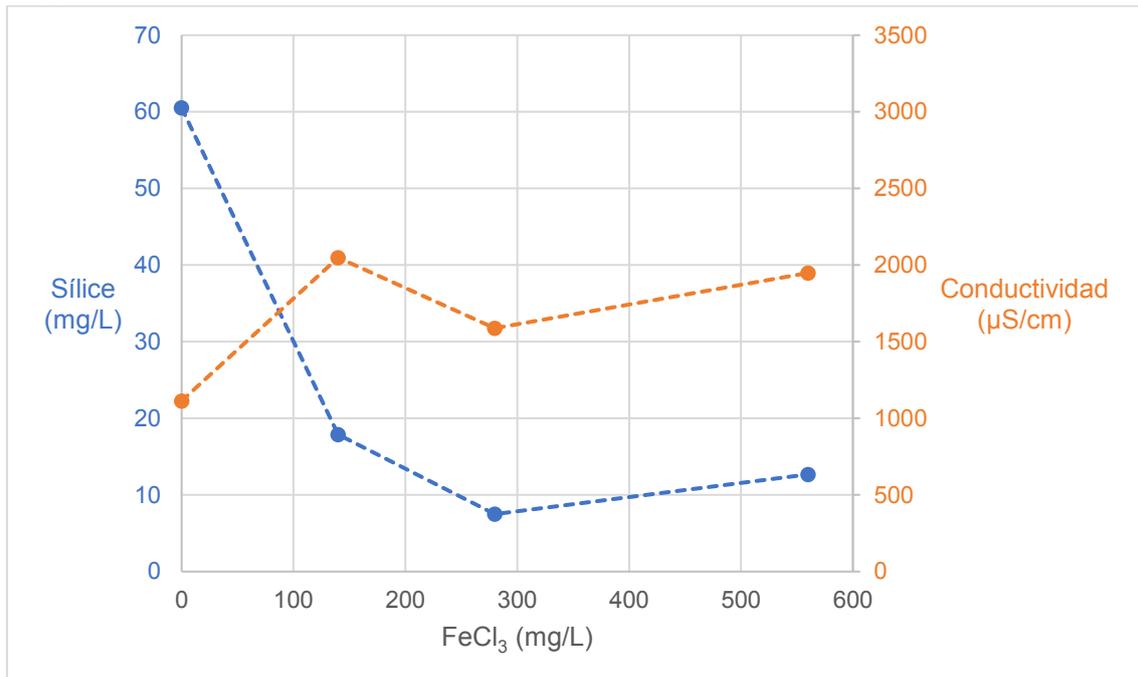


Fig. 3.7. Variación de la concentración de sílice y de la conductividad en agua de pozo luego de la coagulación con FeCl₃ y floculación con CPAM; a pH 12,0 ajustado con Ca(OH)₂.

De acuerdo a lo que se puede observar en la Tabla 3.5 y en la Fig. 3.7, nuevamente se consiguen las mejores condiciones operativas empleando una concentración cercana a 300 mg/L de coagulante FeCl₃, como también se había observado en la Fig. 3.6, logrando una considerable reducción de la sílice y una adecuada conductividad final en el sobrenadante. El aumento de conductividad que se observa empleando una menor concentración de FeCl₃, puede deberse a que el coagulante no fue suficiente para la desestabilización coloidal y posterior floculación, lo que ocasionó una menor remoción de iones de la solución impactando directamente en la conductividad final del sobrenadante.

Las mejores condiciones de conductividad final empleando Ca(OH)₂ como agente regulador de pH también se debe a que el ion Ca⁺² precipita en el proceso de coagulación floculación, en cambio el ion Na⁺ no precipita.

En la Tabla 3.6 se presentan los resultados obtenidos en la Sección 3.2.2 donde al agua de pozo se le realizó el ajuste de pH inicial con NaOH hasta pH=12, empleando Al₂(SO₄)₃ como coagulante y 13,3 mg/L de CPAM como floculante en cada ensayo, para mantener condiciones similares a los ensayos empleando FeCl₃.

Tabla 3.6. Ensayos de coagulación y floculación con $Al_2(SO_4)_3$ y CPAM en agua de pozo. Ajuste del pH inicial con NaOH 1N.

Parámetro	Valores			
pH inicial	6,5	12,0	12,0	12,0
$Al_2(SO_4)_3$ (mg/L)	-	16,4	32,8	65,6
pH final	6,50	11,79	11,76	11,78
Conductividad final ($\mu S/cm$)	1114	3678	3388	3433
Turbidez final (NTU)	0,24	2,90	3,21	4,19
Sílice final (mg/L)	60,5	52,8	50,0	53,0

En la Fig. 3.8 se representa la variación de la concentración de sílice final y de la conductividad respecto a la concentración de $Al_2(SO_4)_3$ a pH 12,0 y a concentración constante de CPAM.

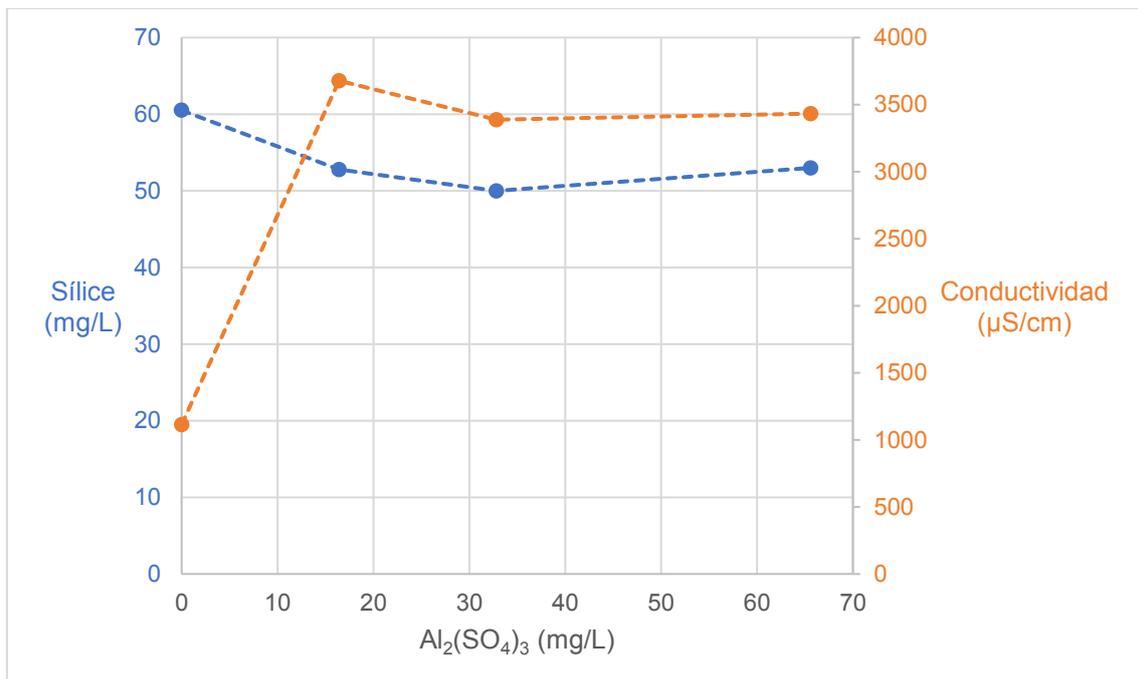


Fig. 3.8. Variación de la concentración de sílice y de la conductividad en agua de pozo luego de la coagulación con $Al_2(SO_4)_3$ y floculación con CPAM; a pH 12,0 ajustado con NaOH.

Como se observa en la Tabla 3.6 y la Fig. 3.8, el empleo de $Al_2(SO_4)_3$ como coagulante, a diferentes concentraciones y a distintos pH, no logra una reducción significativa de la sílice en el sobrenadante. Como se había observado en los ensayos previos, las

condiciones de trabajo a hacen que la conductividad se eleve considerablemente y, en este caso particular, al observar que casi no se produce remoción de sílice, es posible que la concentración del coagulante no fuera suficiente para la desestabilización coloidal y posterior floculación, lo que ocasionó que quedaran en suspensión, generando un aumento en la conductividad final del sobrenadante. Por lo tanto, se descarta la posibilidad de tratamiento de agua con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulante y usando CPAM como floculante.

En la Tabla 3.7 se presentan los resultados obtenidos en la Sección 3.2.1 donde al agua de pozo se le realizó el ajuste de pH inicial con NaOH, empleando $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulante y 13,3 mg/L de APAM como floculante en cada ensayo.

Tabla 3.7. Ensayos de coagulación/floculación con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y APAM en agua de pozo. Ajuste del pH inicial con NaOH 1N.

Parámetro	Valores			
pH inicial	6,5	12,0	12,0	12,0
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mg/L)	-	16,4	32,8	65,6
pH final	6,50	11,74	11,79	11,59
Conductividad final ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1114	3334	3231	2898
Turbidez final (NTU)	0,24	4,68	5,05	4,38
Sílice final (mg/L)	60,5	52,0	51,3	49,1

En la Fig. 3.9 se representa la variación de la concentración de la sílice final y de la conductividad respecto a la concentración de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

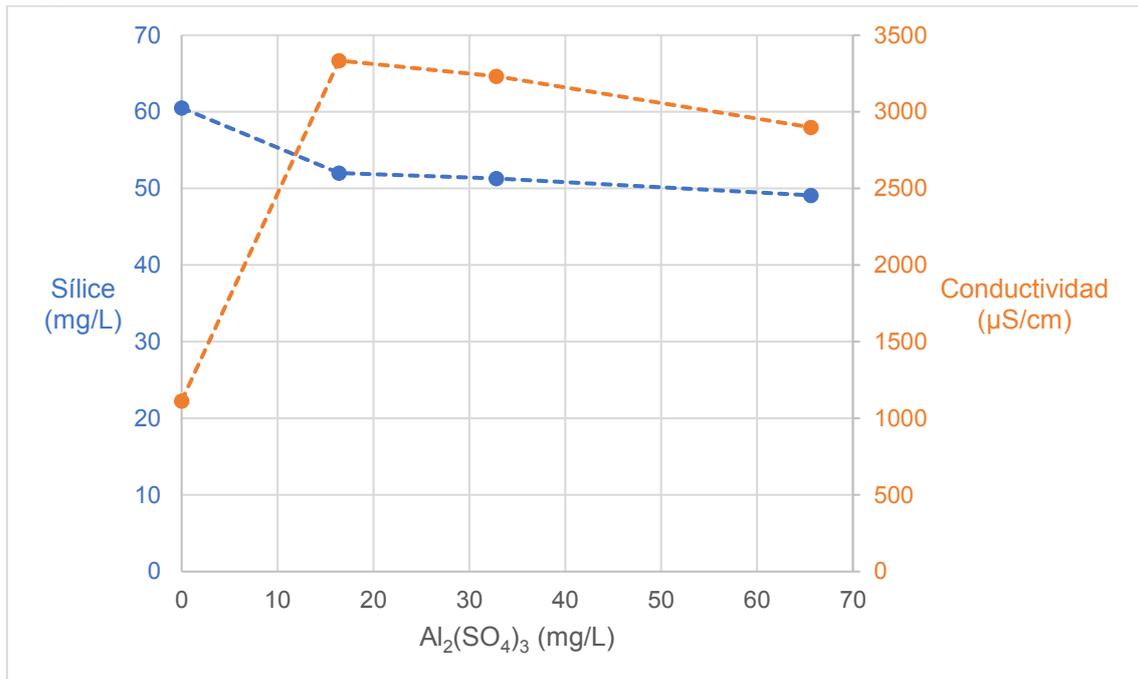


Fig. 3.9. Variación de la concentración de sílice y de la conductividad en agua de pozo luego de la coagulación con $Al_2(SO_4)_3$ y floculación con APAM; a pH 12,0 ajustado con NaOH.

En la Tabla 3.7 y la Fig. 3.9, se puede observar un comportamiento similar a lo que se había visto en la Tabla 3.6 y la Fig. 3.8. Por lo tanto, se descarta usar un tratamiento con la combinación $Al_2(SO_4)_3$ y APAM.

En la Tabla 3.8 se presentan los resultados obtenidos en la Sección 3.2.2 donde al agua de pozo se le realizó el ajuste de pH inicial con $Ca(OH)_2$, empleando $Al_2(SO_4)_3$ como coagulante y 13,3 mg/L de CPAM como floculante en cada ensayo.

Tabla 3.8. Ensayos de coagulación/floculación con $Al_2(SO_4)_3$ y CPAM en agua de pozo. Ajuste del pH inicial con $Ca(OH)_2$.

Parámetro	Valores			
	6,5	12,0	12,0	12,0
pH inicial	6,5	12,0	12,0	12,0
$Al_2(SO_4)_3$ (mg/L)	-	16,4	32,8	65,6
pH final	6,50	11,81	11,66	11,56
Conductividad final ($\mu S/cm$)	1114	2578	1907	1696
Turbidez final (NTU)	0,24	5,20	10,20	16,50
Sílice final (mg/L)	60,5	32,4	23,1	17,4

En la Fig. 3.10 se representa la variación de la concentración de la sílice final y de la conductividad respecto a la concentración de $Al_2(SO_4)_3$.

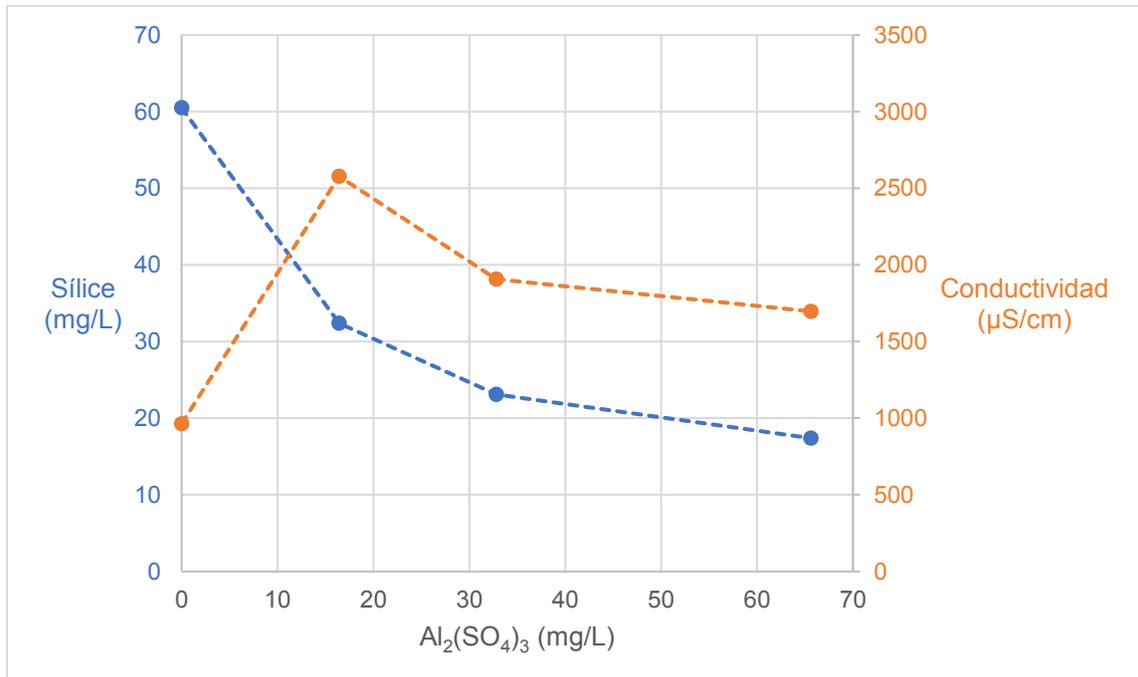


Fig. 3.10. Variación de la concentración de sílice y de la conductividad en agua de pozo luego de la coagulación con $Al_2(SO_4)_3$ y floculación con CPAM; a pH 12,0 ajustado con $Ca(OH)_2$.

En base a lo que se observa en la Tabla 3.8 y la Fig. 3.10, se puede concluir que resultaría factible aplicar como coagulante $Al_2(SO_4)_3$, con un ajuste previo de pH a 12,0 con $Ca(OH)_2$, obteniéndose el mejor resultado con 65,64 mg/L de coagulante, donde se observa una reducción de la sílice mayor al 70%. Nuevamente el empleo de $Ca(OH)_2$ para el ajuste de pH no genera un aumento tan marcado de la conductividad final del sobrenadante. En este caso se observa una buena coagulación química y floculación, con buena remoción de sílice y empleando una concentración de coagulantes hasta 5 veces menor que lo que se requería empleando $FeCl_3$ como coagulante.

En la Tabla 3.9 se presentan los resultados obtenidos en la Sección 3.2.2 donde al agua de pozo se le realizó el ajuste de pH inicial con $Ca(OH)_2$, empleando $Al_2(SO_4)_3$ como coagulante y 13,3 mg/L de APAM como floculante en cada ensayo.

Tabla 3.9. Ensayos de coagulación/floculación con $Al_2(SO_4)_3$ y APAM en agua de pozo. Ajuste del pH inicial con $Ca(OH)_2$.

Parámetro	Valores			
pH inicial	6,5	12,0	12,0	12,0
$Al_2(SO_4)_3$ (mg/L)	-	16,41	32,82	65,64
pH final	6,50	11,72	11,84	11,76
Conductividad final ($\mu S/cm$)	1114	2378	2275	1990
Turbidez final (NTU)	0,24	3,95	3,63	2,70
Sílice final (mg/L)	60,5	29,6	24,9	16,8

En la Fig. 3.11 se representa la variación de la concentración de sílice final y de la conductividad respecto a la concentración de $Al_2(SO_4)_3$.

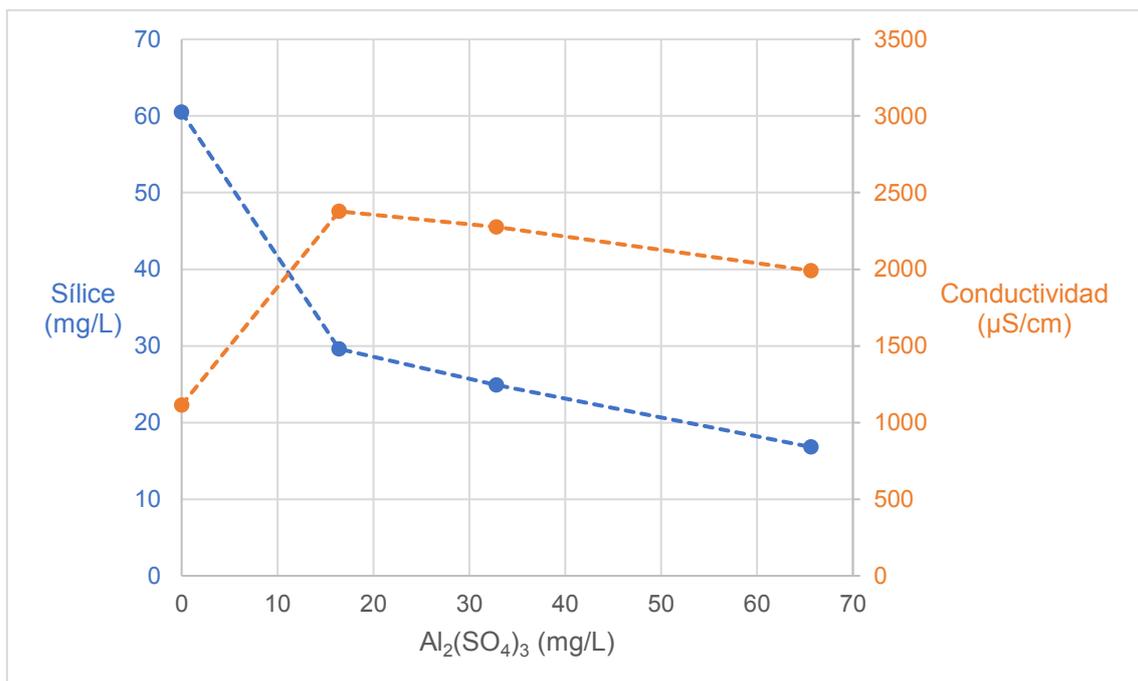


Fig. 3.11. Variación de la concentración de sílice y de la conductividad en agua de pozo luego de la coagulación con $Al_2(SO_4)_3$ y floculación con APAM; a pH 12,0 ajustado con $Ca(OH)_2$.

En base a lo que se observa en la Tabla 3.9 y la Fig. 3.11, se obtienen buenos rendimientos del proceso con 65,6 mg/L de coagulante, pero en este caso se observa que la conductividad final está por encima del límite tolerable para su posterior empleo en un proceso de ósmosis inversa, por lo que pareciera indicar que el CPAM es más

efectivo como floculante comparado con el APAM para las mismas condiciones de tratamiento.

3.4. Conclusiones

Considerando todos los casos analizados, se observaron que las mejores condiciones operativas para el proceso de coagulación y floculación química, resulta al usar como coagulante FeCl_3 , en combinación con floculante CPAM, y ajustando el pH con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, como se pudo observar en la Fig. 3.7, donde con 560 mg/L de FeCl_3 y 13,3 mg/L de CPAM por cada 150 mL de agua de pozo tratada, se logra una reducción de sílice del 84%, obteniéndose 7,50 mg/L de sílice final en el sobrenadante. Esta condición óptima también se encuentra favorable para la conductividad final, donde este valor sólo llega a 1588 $\mu\text{S}/\text{cm}$, lo que no resultaría perjudicial para usar ese sobrenadante en una posterior etapa de ósmosis inversa.

Para conseguir una reducción del 71% de sílice empleando $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ se requiere emplear 65,6 mg/L de coagulante y empleando de floculante CPAM por cada 150 mL de agua de pozo tratada, como se observa en la Fig. 3.10, donde la concentración de sílice final es de 17,4 mg/L. También se observa que la conductividad final de 1696 $\mu\text{S}/\text{cm}$, se encuentra dentro de los valores adecuados para emplear ese sobrenadante en una posterior etapa de ósmosis inversa. Para lograr estas condiciones es necesario emplear ocho veces menos mg/L de coagulante que si se usara el FeCl_3 lo cual podría resultar una ventaja para aplicar este tratamiento en industrias con escaso espacio en planta para nuevas instalaciones.

3.5. Bibliografía

- Babor, J., & Ibarz, J. (1973). *Química general moderna*.
- Betz. (1991). *Betz Handbook of Industrial Water Conditioning*.
- Bondalti. (2021). *Sulfato de Aluminio*. <https://www.bondalti.com/es/productos/quimicos-industriales/sulfato-de-aluminio/>
- Ingeniería Liquid Tehnologies. (2021a). *Floculantes Aniónicos*. <https://floculantes.com/floculantes-anionicos.html>
- Ingeniería Liquid Tehnologies. (2021b). *Floculantes Catiónicos*. <https://floculantes.com/floculantes-canionicos.html>
- Isusa. (2021). *Sulfato de Aluminio*. <http://isusa.com.uy/producto/sulfato-de-aluminio-en-polvo>
- Mendoza, I. E. V. (2011). *Influencia de parámetros hidráulicos y fisicoquímicos en la eficiencia de remoción de sílice mediante un sistema de electrocoagulación*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Nikolaychuk, P. A. (2014). The Revised Pourbaix Diagram for Silicon. *Silicon*, 6(2), 109–116. <https://doi.org/10.1007/s12633-013-9172-0>

Sanitronec. (2021). *Polímero floculante sólido catiónico*.
<https://sanitronec.com/producto/polimero-floculante-solido-cationico/>

Zhao, C., Zhou, J., Yan, Y., Yang, L., Xing, G., Li, H., Wu, P., Wang, M., & Zheng, H.
(2021). Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A
review. *Science of the Total Environment*, 765, 142795.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142795>

Capítulo 4. ELECTROCOAGULACIÓN

Índice

4.1. Introducción	57
4.2. Parte experimental	58
4.2.1. Estimación de la concentración de Al^{+3}	58
4.2.2. Ensayos en agua de pozo.....	59
4.2.3. Ensayos en agua de rechazo de ósmosis inversa.....	60
4.2.4. Ensayos variando la separación entre electrodos.....	60
4.2.5. Ensayos variando el pH y empleando floculante químico.....	61
4.2.6. Determinación de la velocidad de sedimentación.....	62
4.3. Resultados y discusión	62
4.3.1. Determinación de la concentración de Al^{+3}	62
4.3.2. Ensayos en agua de pozo.....	63
4.3.3. Ensayos en agua de rechazo de ósmosis inversa.....	66
4.3.4. Ensayos variando la separación entre electrodos.....	68
4.3.5. Ensayos variando el pH y empleando floculante químico.....	70
4.3.6. Determinación de la velocidad de sedimentación.....	72
4.4. Conclusiones	75
4.5. Bibliografía	75

4.1. Introducción

Como ya se mencionó en el Capítulo 1, la electrocoagulación consiste en la generación in situ del coagulante por la electrodisolución de un ánodo de sacrificio, generalmente de aluminio o hierro (Can & Bayramoglu, 2014).

Las reacciones electroquímicas son la oxidación en el ánodo, Ec. 4.1 (Arturi et al., 2019).

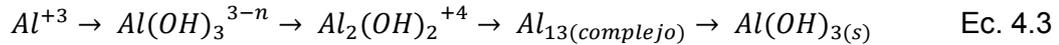


Y la reducción del agua en el cátodo, Ec. 4.2.



En la electrocoagulación empleando electrodos de aluminio, el Al^{+3} liberado interactúa inmediatamente con los OH^{-} del agua para generar por hidrólisis numerosos hidroxilatos

monoméricos como $Al(OH)_x^{3-x}$ y especies poliméricas como $Al_2(OH)_x^{6-x}$, que finalmente se transforman en hidróxido de aluminio y óxidos de aluminio, Ec. 4.3.



En este proyecto se desarrollará la electrocoagulación empleando electrodos de aluminio ya que, como sostienen varios autores, han encontrado que el aluminio tiene mayor capacidad de remoción de contaminantes que el hierro ante las mismas condiciones operativas, afirmando que esto se debe a que el $Al(OH)_3$ tiene menor densidad que el $Fe(OH)_3$, causando que tenga mayor tiempo de estabilización para retener los contaminantes (Al-Qodah et al., 2020).

También se atribuye la superioridad del empleo de ánodos de aluminio respecto a los de hierro a que estos últimos se disuelven anódicamente en iones ferrosos de acuerdo con la reacción de la Ec. 4.4.



Ese Fe^{+2} resultante debe ser oxidado a Fe^{+3} y luego hidrolizarse a $Fe(OH)_3$ para que resulte efectivo en el tratamiento del efluente. Estos pasos extras hacen más lento al proceso de electrocoagulación empleando hierro, comparado con los ánodos de aluminio donde el paso de oxidación no es necesario (El-Ashtoukhy et al., 2020).

4.2. Parte experimental

4.2.1. Estimación de la concentración de Al^{+3} .

Se prepararon muestras de 200 mL de agua destilada a la que se le ajustó la conductividad a 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ con una solución de NaCl 1 M, a la cual se le realizaron ensayos de electrocoagulación en la celda electroquímica, a 2,5 A de corriente para garantizar una alta disolución de aluminio en cortos períodos de tiempo, con el fin de determinar la concentración de aluminio generado y compararla con el esperado teóricamente por la ecuación de Faraday (Dura & Breslin, 2019), la cual se presenta en la Ec. 4.5.

$$Al^{+3} \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{I * t * PM}{n * F * V} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

Donde:

I: Corriente de proceso, en A;

t: Tiempo de proceso, en segundos;

PM: Peso molecular del aluminio, en miligramos por mol (PM = 27000 mg/mol);

n: Número de electrones puesto en juego en el proceso por el aluminio (n = 3);

F: Constante de Faraday, en Coulomb por mol (F = 96500 C/mol);

V: Volumen de muestra procesada, en litros.

Por lo tanto:

$$Al^{+3} \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{18 * I * t}{193 * V} \quad (\text{Ec. 4.6})$$

4.2.2. Ensayos en agua de pozo

Se realizaron ensayos de electrocoagulación empleando muestras de agua de pozo provenientes de la provincia de Buenos Aires, zona sur del Gran Buenos Aires. Las características fisicoquímicas se presentan en la Tabla 4.1, ya que corresponden a muestras tomadas en fechas diferentes respecto a la Tabla 3.1.

Tabla 4.1. *Parámetros fisicoquímicos del agua de pozo.*

Parámetro	Valor
pH	7,48
Turbidez (NTU)	0,39
Conductividad (µS/cm)	1187
Sílice (mg/L)	61,5

Las condiciones operativas fueron: un ánodo y un cátodo de aluminio de alta pureza de dimensiones 14,0 x 6,0 x 0,6 cm, con una separación de 1,5 cm, siendo el área sumergida de 108 cm². En la etapa electroquímica, para favorecer la interacción del ion Al⁺³ generado in situ con las distintas sales presentes en el medio, el mezclado de la solución se hizo por medio de agitación magnética. Se empleó la fuente Keithley para generar una corriente constante de 0,15 A. Los tiempos de proceso fueron variables entre 35 a 60 minutos, con intervalos de 5 minutos para cada ensayo. Se realizaron ensayos preliminares a tiempos menores, pero no se obtuvieron resultados satisfactorios.

En esta etapa experimental, antes de cada ensayo, a ambos electrodos se les realizó el siguiente procedimiento de limpieza:

- Inicialmente, lijado superficial con lijas al agua 150, 220, 360 y 600 de granulometría FEPA (Federation of European Producers of Abrasives), para garantizar las mismas condiciones superficiales en los electrodos en cada ensayo.
- Posteriormente, lavado con esponja y detergente no iónico, para remover suciedad o grasitud que se haya adherido en los electrodos durante su manipuleo.
- Para finalizar, se sumergieron durante un minuto en una solución de HCl 0,1N, para eliminar cualquier resto de suciedad que hubiera quedado, con posterior enjuague con agua destilada y secado con aire caliente a 50°C.

Finalizada la etapa electroquímica, se dejaron decantar los flóculos formados durante 60 minutos para luego extraer el sobrenadante y poder medir los parámetros finales del agua tratada.

4.2.3. Ensayos en agua de rechazo de ósmosis inversa

Se realizaron ensayos de electrocoagulación empleando muestras provenientes de un rechazo de ósmosis inversa obtenido en la misma planta de la que se extrajeron las muestras de agua de pozo de la Sección 4.2.2. Las características fisicoquímicas se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Parámetros fisicoquímicos del agua de rechazo de ósmosis inversa.

Parámetro	Valor
pH	8,1
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1938
Turbidez (NTU)	0,39
Sílice (mg/L)	91,3

Se utilizaron: un ánodo y un cátodo de aluminio de alta pureza de dimensiones 14,0 x 6,0 x 0,6 cm, con una separación de 1,5 cm, siendo el área sumergida de 108 cm². En la etapa electroquímica, se realizó el mezclado de la solución por medio de agitación magnética; de esta manera se favorece la interacción del ion Al⁺³ generado in situ con las distintas sales presentes en el medio. Se empleó la fuente Keithley para generar una corriente constante de 0,15 A. Los tiempos de proceso fueron variables entre 35 y 60 minutos, con intervalos de 5 minutos.

En estos ensayos, como se usaron electrodos del mismo tipo que con el agua de pozo, se limpiaron como se indicó en la Sección 4.2.2.

Finalizada la etapa electroquímica, se dejaron decantar los flóculos formados durante 60 minutos para luego extraer el sobrenadante y poder medir los parámetros finales del agua tratada.

4.2.4. Ensayos variando la separación entre electrodos

En base a los resultados observados con los tratamientos electroquímicos empleando el agua de pozo, se realizaron ensayos variando la separación de los electrodos y manteniendo los demás parámetros sin modificar. Las condiciones operativas fueron: dos electrodos de aluminio de alta pureza de dimensiones 14,0 x 6,0 x 0,6 cm, siendo el área sumergida de 108 cm². En la etapa electroquímica, se realizó el mezclado de la solución por medio de agitación magnética; de esta manera se favorece la interacción

del ion Al^{+3} generado in situ con las distintas sales presentes en el medio. Se empleó una corriente constante de 0,15 A, durante un tiempo de 60 minutos, por lo que la concentración de Al^{+3} generado fue de 56 mg/L, calculado con la Ec. 4.6.

La limpieza de los electrodos se realizó de la misma forma que como se mencionó anteriormente en la Sección 4.2.2.

Finalizada la etapa electroquímica, se dejaron decantar los flóculos formados durante 60 minutos para luego extraer el sobrenadante y poder medir los parámetros finales del agua tratada.

4.2.5. Ensayos variando el pH y empleando floculante químico

Se realizaron ensayos de electrocoagulación con muestras de rechazo de ósmosis inversa, variando el pH de los ensayos y empleando floculante químico. Las características fisicoquímicas de esta agua se presentan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Parámetros fisicoquímicos del agua de rechazo de ósmosis inversa.

Parámetro	Valor
pH	8,20
Conductividad ($\mu S/cm$)	1496
Turbidez (NTU)	1,08
Sílice (mg/L)	80,8

Las condiciones operativas fueron: dos electrodos de aluminio de alta pureza de dimensiones 14,0 x 6,0 x 0,6 cm, siendo el área sumergida de 108 cm². En la etapa electroquímica, se realizó el mezclado de la solución por medio de agitación magnética; de esta manera se favorece la interacción del ion Al^{+3} generado in situ con las distintas sales presentes en el medio. Se empleó una corriente constante de 1,00 A, durante un tiempo de 10 minutos, para conseguir en todos los ensayos la misma concentración de Al^{+3} . Por muestra se ensayaron 900 mL de efluente; una vez finalizada la etapa electroquímica se hicieron extracciones de 450 mL a los cuales se les ajustaron el pH a valores de 4, 5, 6, 7, 8 y 9, siendo estos valores factibles de aplicar en procesos industriales, empleando HCl 6N para el ajuste a valores ácidos, y NaOH 1N para el ajuste hacia valores alcalinos, agitando mecánicamente en el equipo de jarras Parsec Aries VII a 200 rpm durante 60 segundos. Inmediatamente, se le adicionaron 0,5 mL de floculante polimérico de alto peso molecular aniónico, APAM WET 927[®], manteniendo el agitado a 50 rpm durante 30 segundos. Una vez realizada la mezcla, se dejó decantar durante 60 minutos los flocs formados y luego se procedió a extraer muestras del sobrenadante para el análisis de los parámetros fisicoquímicos.

4.2.6. Determinación de la velocidad de sedimentación

En base a los resultados observados en la Sección 4.2.5, se procedió a determinar la velocidad de sedimentación de los flóculos formados en los tratamientos electroquímicos. Para ello, se emplearon conos Imhoff y se analizaron muestras a las que se les ajustó el pH entre los valores de 6,0 a 9,0, luego de la etapa de electrocoagulación, ya que previamente se había observado que en este rango de pHs se presentaban las mejores condiciones de sedimentación.

Los ensayos se realizaron con iguales condiciones y de la misma forma que en la Sección 4.2.5, pero sin el agregado de floculante. Para cada cono Imhoff se tomaron 450 mL de efluente, se les ajustó el pH a los valores mencionados y se procedió a determinar su velocidad de floculación/sedimentación midiendo durante 120 minutos el volumen de sólidos, con intervalos de 5 minutos durante los primeros 20 minutos y luego a intervalos de 10 minutos hasta completar el tiempo total.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Determinación de la concentración de Al^{+3}

En la Tabla 4.4 y en la Fig. 4.1 se presentan los resultados obtenidos en la determinación experimental de la concentración de aluminio generada por electrocoagulación (Al^{+3}), comparándolo con lo que predice teóricamente Faraday.

Tabla 4.4. Determinación de aluminio teórico y experimental.

Tiempo (min)	Aluminio teórico (mg/L)	Aluminio generado experimental (mg/L)
0	0	0
1	70	42
2	140	125
3	210	228
4	280	277
5	350	339

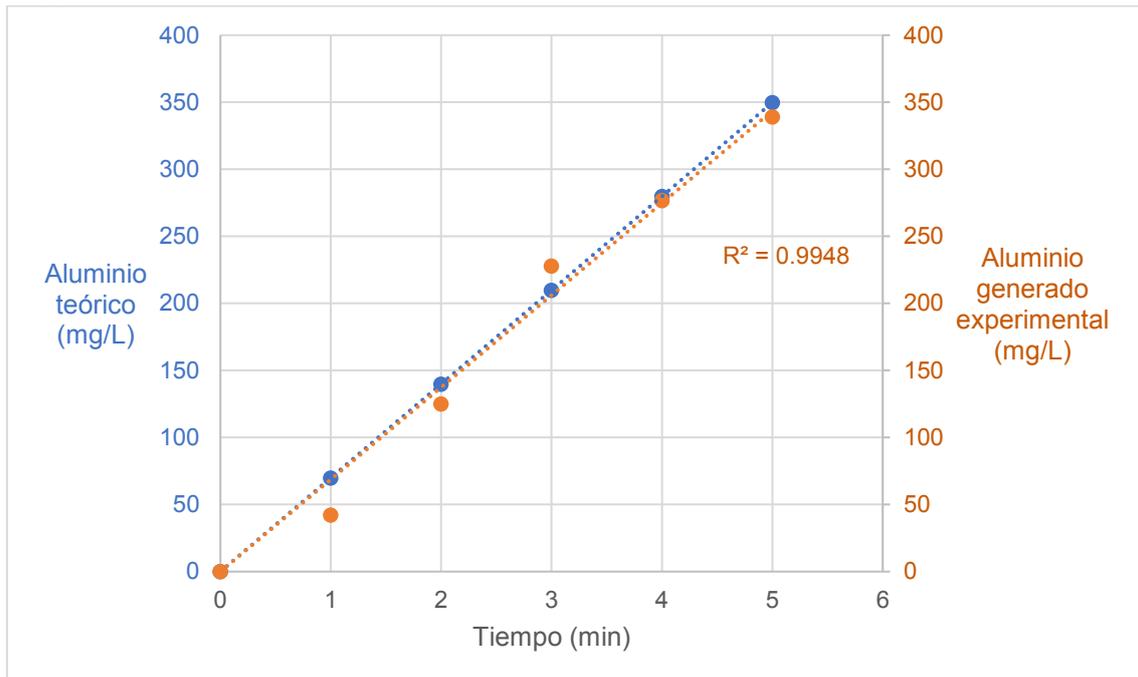


Fig. 5.1. Determinación de concentración de Al^{+3} generado experimental y teóricamente por Faraday.

En la Fig. 5.1. se puede observar la generación de aluminio por electrodisolución sigue una tendencia lineal de acuerdo con la ley de Faraday, corroborándose también con lo encontrado en la bibliografía (Moussa et al., 2017).

Por lo tanto, habiendo verificado experimentalmente lo predicho por la ley de Faraday, en los ensayos electroquímicos experimentales que se realicen, la determinación de Al^{+3} obtenido por electrodisolución se va a realizar empleando la ecuación de Faraday de la Ec. 5.2.

4.3.2. Ensayos en agua de pozo

En la Tabla 4.5 se presentan los resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos del agua de pozo de la Tabla 4.2. En ésta se indica el tiempo de proceso, el voltaje requerido por la fuente empleando una corriente constante de 0,15 A y los parámetros finales del sobrenadante luego de la precipitación de los flóculos.

Tabla 4.5. Resultados del proceso de electrocoagulación en agua de pozo.

Parámetro	Valores						
Tiempo (min)	0	35	40	45	50	55	60
Voltaje (V)	-	3,99	3,70	3,81	3,86	4,10	3,65
Al ³⁺ generado (mg/L)	-	32,6	37,3	42,0	46,6	51,3	56,0
Consumo específico (kWh/kg)	-	11,9	11,0	11,3	11,5	12,2	10,9
pH final	7,48	8,19	8,13	8,32	8,57	8,56	8,58
Conductividad final (μS/cm)	1187	1134	1143	1142	1185	1143	1141
Turbidez final (NTU)	0,39	46,30	49,90	31,10	4,73	3,87	4,63
Sílice final (mg/L)	61,5	42,3	36,3	31,2	7,5	7,1	5,5

En la Fig. 4.2 se grafica la variación de la concentración de sílice y la conductividad final respecto al Al³⁺ calculado.

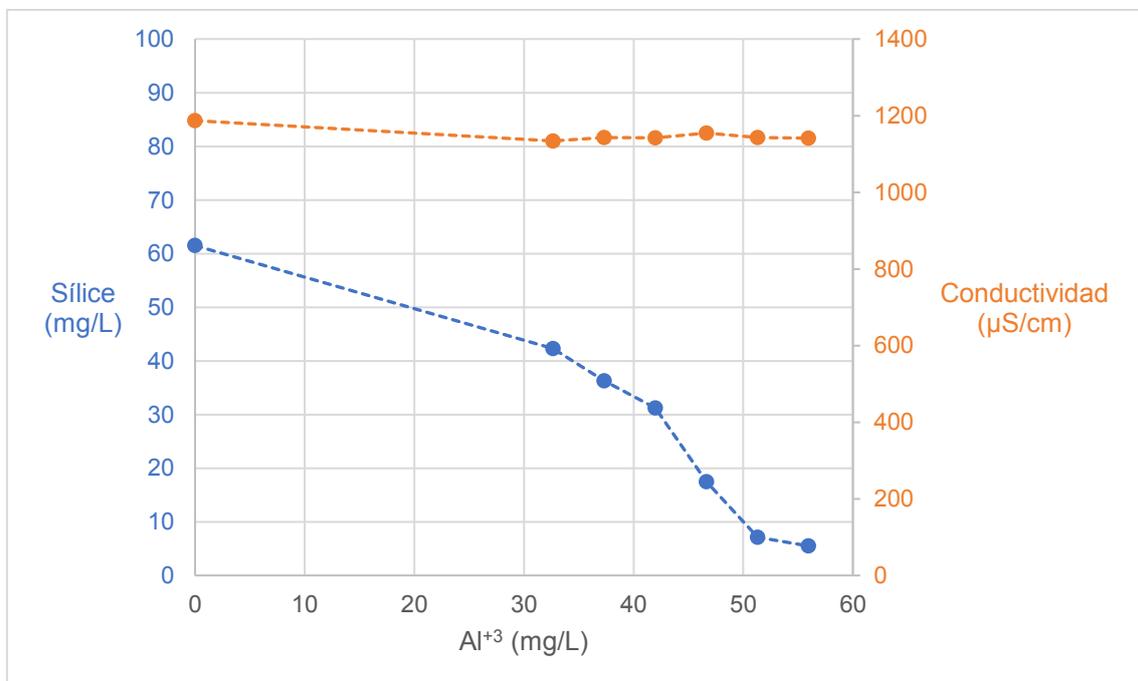


Fig. 4.2. Variación de la concentración de sílice y de la conductividad final en el sobrenadante de agua de pozo a diferentes concentraciones de Al³⁺.

De la Tabla 4.5 y la Fig. 4.2, se puede determinar que a partir de los 50 minutos de electrocoagulación se observa una importante disminución en la concentración de sílice

final junto con una baja turbidez en el sobrenadante, habiendo generado entre 46 y 56 mg/L de Al^{+3} para que actúe de coagulante; en los valores intermedios de la Fig. 4.2 donde se generaron entre 20 a 40 mg/L de Al^{+3} , se observó poca remoción de sílice y una alta turbidez final, lo que puede ser causado porque al no ser suficiente el contenido de Al^{+3} , éstos desestabilizaron parte de los coloides pero luego no fue suficiente para que aglomeraran y flocularan, por lo que quedaron suspendidos en el sobrenadante enturbiándolo.

A diferencia de lo que se observaba en el Capítulo 3 con la coagulación/floculación química convencional, el pH y la conductividad final del efluente tratado con electrocoagulación presentan leves variaciones, cuando con la otra técnica para lograr resultados satisfactorios debía elevarse considerablemente el pH, y el posterior agregado del coagulante y floculante ocasionaban en muchos casos un aumento significativo de la conductividad final en el efluente, lo que lo volvía inviable de usar en un posterior proceso de ósmosis inversa.

Según Zhang et al., los iones Al^{+3} precipitan la sílice soluble en el rango de pH de 5 a 11, y al menos 4 partes de Al^{+3} son requeridas por una parte de SiO_2 (Zhang et al., 2019). Al observar la Tabla 4.5 se comprueba que el pH de trabajo en el que ocurrió la precipitación concuerda con el rango que indican Zhang et al., Por otro lado, se observa que la cantidad de Al^{+3} requerida por parte de SiO_2 es menor que lo indicado por ellos, observándose una relación aproximadamente 1 a 1 a partir de generar 46,6 mg/L de Al^{+3} . En los ensayos donde se generaron entre 32,6 y 42,0 mg/L del coagulante Al^{+3} la relación fue aproximadamente de 2 a 1. Esto ocurre porque a menor concentración de Al^{+3} se produce menor formación de $Al(OH)_3$ que genera la floculación por arrastre de los distintos coloides presentes.

De acuerdo a Liu et al., la magnitud de la densidad de corriente determina la cantidad de iones metálicos disueltos en el ánodo por unidad de área durante la electrolisis y la velocidad a la cual las burbujas son generadas en el cátodo; por lo que, la densidad de corriente, es el principal factor determinando la efectividad de la electrocoagulación. La razón para este fenómeno es principalmente que, en el estado inicial de la electrolisis, el número de iones metálicos producidos por el ánodo, y el número de compuestos hidroxilados polinucleares producidos por la hidrólisis de los iones metálicos y los OH^- son ambos relativamente pequeños, por lo tanto, el grado de polimerización del floculante producido es relativamente pequeño. Con mayores tiempos de electrolisis, el número de iones metálicos producidos por el ánodo se incrementa gradualmente, y un mayor número de coloides o complejos de coordinación de hidróxidos metálicos polinucleares se forman por hidrólisis. Las partículas coloidales, los sólidos suspendidos y los polímeros se desestabilizan bajo la acción de esos complejos y forman aglomerados. Estos aglomerados colisionan y se agregan con los otros a través de movimiento browniano y la convección y la turbulencia producida por la agitación forman flóculos grandes los cuales precipitan. A mayores densidades de corriente generan más iones metálicos y, por lo tanto, más rápido y evidente es el efecto de precipitación. Simultáneamente, el número de burbujas producidas en el cátodo se incrementa gradualmente, aumentando el efecto de transferencia de masa en el dispositivo y promoviendo la rápida formación de aglomerados (Liu et al., 2019).

4.3.3. Ensayos en agua de rechazo de ósmosis inversa

En la Tabla 4.6 se presentan los resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos del efluente de rechazo de ósmosis inversa. Se indica tiempo de proceso, corriente empleada, voltaje necesario y los parámetros finales del sobrenadante luego de separado de los flocúlos.

Tabla 4.6. Resultados del proceso de electrocoagulación en agua de rechazo de ósmosis inversa.

Parámetro	Valores						
Tiempo (min)	0	35	40	45	50	55	60
Corriente (A)	-	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Voltaje (V)	-	2,21	2,19	2,17	2,34	2,17	2,24
Aluminio generado (mg/L)	-	32,6	37,3	42,0	46,6	51,3	56,0
Consumo específico (kWh/kg)	-	6,58	6,52	6,46	6,97	6,46	6,67
pH final	8,10	8,21	8,45	8,46	8,48	8,55	8,53
Conductividad final ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1938	2963	2916	2929	2934	2894	2965
Turbidez final (NTU)	0,39	45,50	45,30	45,60	40,80	46,80	51,40
Sílice final (mg/L)	91,3	83,3	83,0	81,1	81,2	79,9	79,6

En la Fig. 4.3 se grafican la variación de la concentración de sílice y de la conductividad respecto al aluminio generado electroquímicamente.

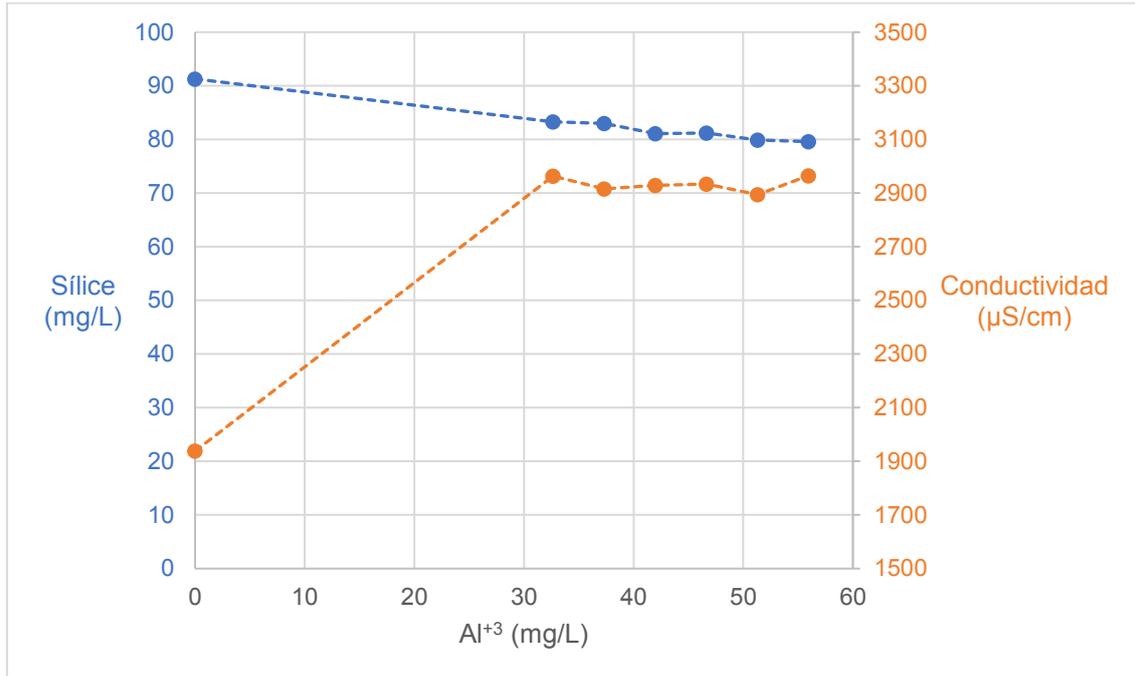


Fig. 4.3. Variación de la concentración de sílice y de la conductividad final en el sobrenadante de agua de rechazo de ósmosis inversa.

En base a lo que se puede observar en la Tabla 4.6 y la Fig. 4.3, se aprecia que el proceso genera remoción de sílice, pero la concentración de Al^{+3} no es suficiente para una remoción adecuada, donde se genera desestabilización de los coloides, pero no es suficiente para favorecer la floculación, y eso se refleja en un aumento considerable en la turbidez final del sobrenadante.

Tal como indicaban Zhang et al., en cuyo trabajo emplearon aguas simuladas con 200 – 500 mg/L de SiO_2 , empleando directamente para su tratamiento $Al(OH)_3$ (Zhang et al., 2019), de la Tabla 4.6 se observa que, para el tratamiento, se requiere de una relación 4 a 1 entre Al^{+3} y SiO_2 , llegando en algunos casos a observarse una relación 5 a 1. Esta diferencia se debe a que en el proceso de ósmosis los contaminantes se concentran al triple de lo que contiene el agua de alimentación (en este caso el agua de pozo), por lo tanto, el Al^{+3} generado no es suficiente para formar la cantidad necesaria de $Al(OH)_3$ que pueda flocular tanto a la sílice como a otros contaminantes presentes.

Comparando la Tabla 4.6 con la Tabla 4.5, se corrobora que cuanto más alta conductividad tiene el medio, se reduce el consumo energético específico, tal como lo indica la teoría. En este caso, se puede observar que la conductividad del agua de rechazo de ósmosis es casi el doble de la de pozo, y el consumo energético específico se reduce a casi la mitad, cuando se mantienen el resto de las condiciones operativas constantes.

4.3.4. Ensayos variando la separación entre electrodos

En la Tabla 4.7 se presentan los resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos en agua de pozo variando la separación de electrodos como se indicó en la Sección 4.2.4.

Tabla 4.7. Resultados del proceso de electrocoagulación en agua de pozo variando la separación entre electrodos.

Parámetro	Valores					
Separación entre electrodos (mm)	Sin EC	15	25	35	45	55
Voltaje (V)	-	3,65	5,93	7,34	9,27	10,00
pH final	7,48	8,58	8,31	8,10	8,11	8,06
Conductividad final ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1187	1041	959	963	955	947
Consumo específico (kWh/kg)	0,00	10,87	17,66	21,86	27,60	29,78
Turbidez final (NTU)	0,39	4,63	1,15	1,02	1,43	1,23
Sílice final (mg/L)	61,5	5,5	1,8	2,6	2,1	3,4
Dureza final (mg/L) ⁵	183,0	97,0	93,0	96,0	93,0	90,0

En la Fig. 4.4 se grafican la variación de la concentración de sílice y de la concentración de dureza respecto a la separación de electrodos. En la Fig. 4.5 se grafica el consumo específico del tratamiento respecto a la separación de electrodos.

⁵ A partir de esta etapa de ensayos, se comienza a determinar la concentración de dureza. En planta, el agua de pozo, previamente al ingreso a las membranas de ósmosis, pasa por un ablandador con el objetivo de disminuir su dureza, para aumentar la vida útil de las membranas. En esos casos, el agua de rechazo de ósmosis al determinarle la dureza presenta valores que se consideran muy bajos para contemplar en el estudio de factibilidad con técnicas electroquímicas.

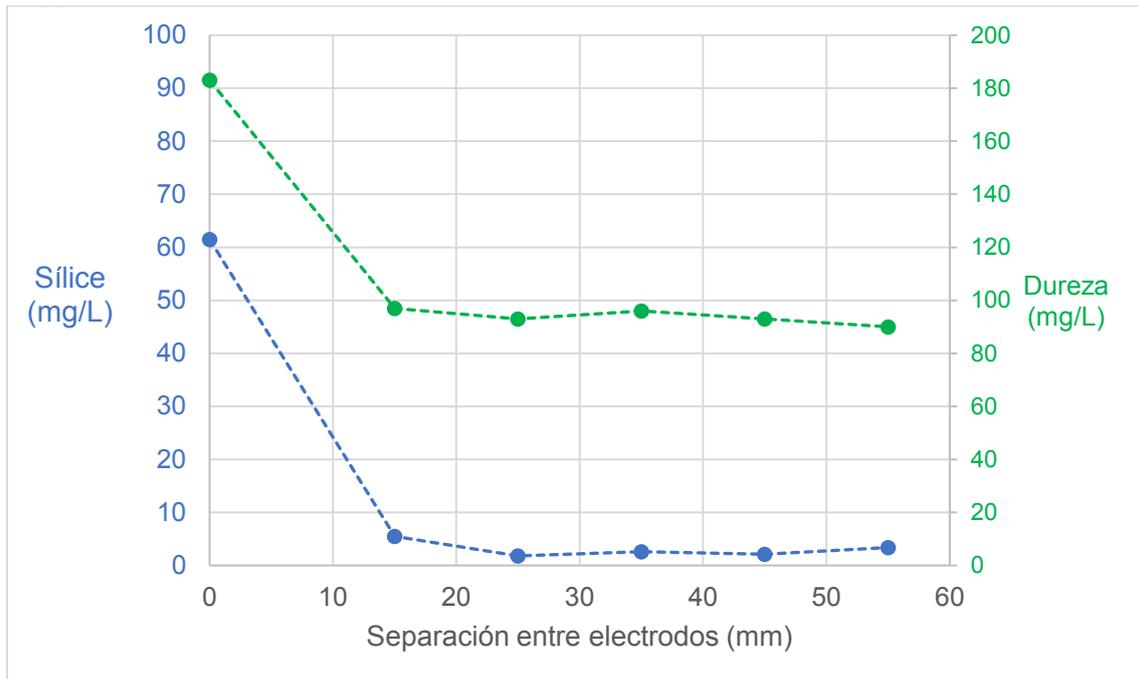


Fig. 4.4. Variación de la concentración de sílice y de la dureza final en el sobrenadante de agua de pozo a diferentes separaciones entre electrodos.

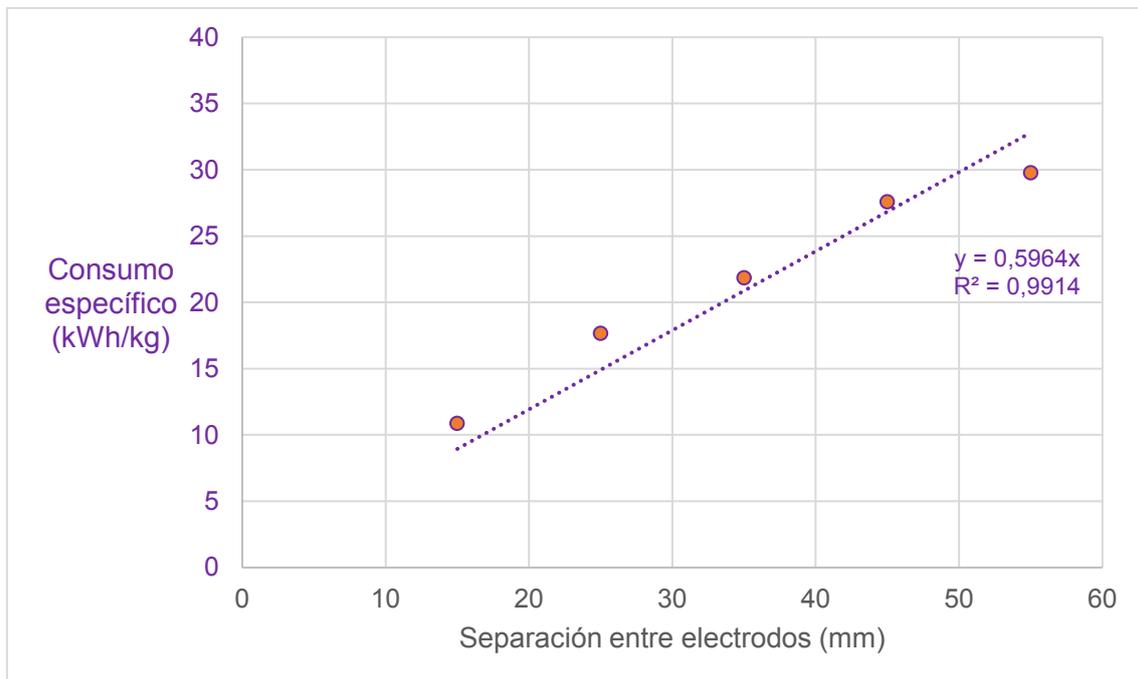


Fig. 4.5. Variación del voltaje en el proceso electroquímico al tratar el agua de pozo a diferentes separaciones entre electrodos.

Como se puede observar en la Tabla 4.7 y en las Fig. 4.4 y 4.5, la separación de electrodos no afecta en la remoción de contaminantes como la sílice y la dureza, debido a que la concentración de Al^{+3} generado en todos los casos es la misma (las variaciones en los valores finales son propios del error de medición del método empleado). Infiere

directamente en el consumo energético específico final del proceso, aumentando a medida que aumenta la separación entre electrodos, producto de una mayor resistencia del medio ante el paso de electrones, que se ve reflejado en el voltaje que debe generar la fuente para mantener los mismos valores de corriente constante.

La caída óhmica en el electrolito está dada por la Ec. 4.5:

$$\eta_{IR} = I * \frac{d}{A*k} \quad \text{Ec. 4.5}$$

Donde:

I: Corriente (A)

d: Distancia entre los dos electrodos (m)

A: Área de superficie activa del electrodo (m²)

k: Conductividad específica (mS/m)

De la Ec. 4.5 se concluye que, a conductividad de la solución y área de superficie del electrodo constantes, el voltaje aumenta con el aumento de la distancia entre electrodos. Por lo tanto, se recomienda para realizar los procesos electroquímicos que la distancia de separación entre electrodos sea la menor posible, preferentemente que no superen los 5 o 10 mm entre cátodo y ánodo.

4.3.5. Ensayos variando el pH y empleando floculante químico

En la Tabla 4.8 se presentan los resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos en agua de rechazo de ósmosis variando el pH luego de la electrocoagulación y agregando floculante químico, como se indicó en la Sección 4.2.5.

Tabla 4.8. Resultados del proceso de electrocoagulación en agua de rechazo de ósmosis ajustando el pH luego de la EC.

Parámetro	Valores					
pH	4	5	6	7	8	9
Conductividad final (μS/cm)	2247	1430	1548	1508	1500	1485
Sílice final (mg/L)	65,3	30,8	22,3	16,8	7,2	17,7
Aluminio final ⁶ (mg/L)	28,14	2,18	1,01	1,40	1,92	4,53
Turbidez final (NTU)	4,45	1,18	0,95	1,14	2,07	11,60

⁶ Medido experimentalmente con la técnica del eriocromo cianina R, Método 3500-Al-D.

En la Fig. 4.6 se grafican la variación de la concentración de sílice y de la conductividad finales para diferentes pH de trabajo.

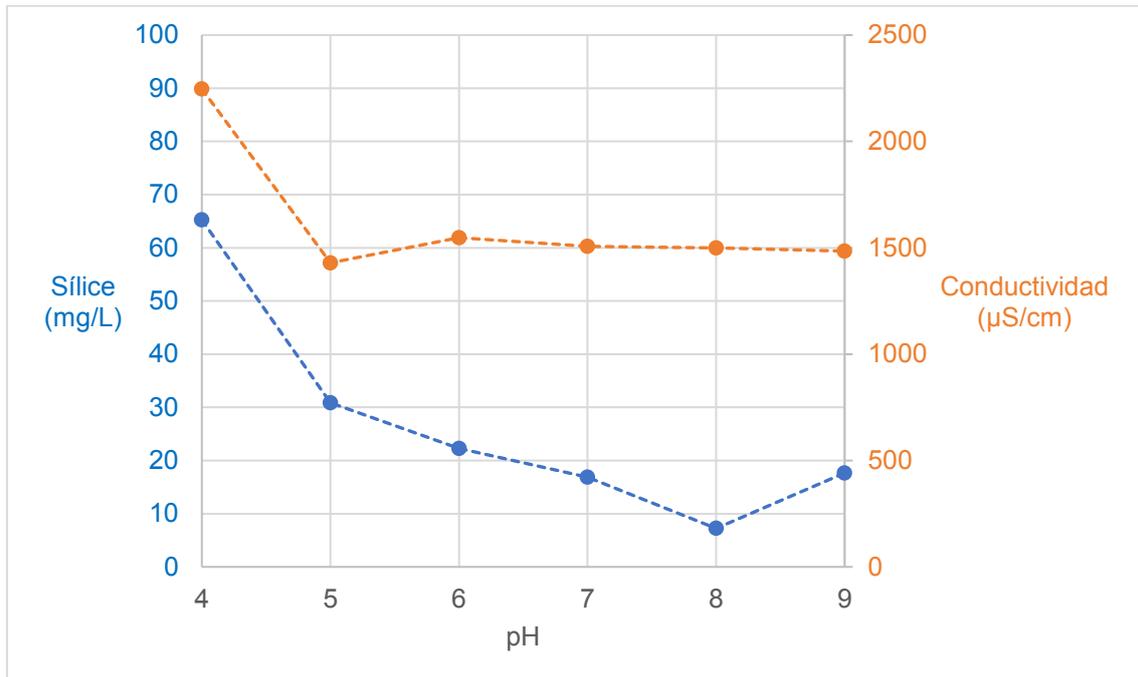


Fig. 4.6. Variación de la concentración de sílice y de la conductividad final en el sobrenadante de agua de rechazo de ósmosis a diferentes pH.

Tal como se puede observar en la Tabla 4.8 y la Fig. 4.6, se obtienen los mejores resultados para la electrocoagulación de la sílice en el agua de rechazo de ósmosis inversa, en cuanto a cantidad de mg/L de sílice removidos, cuando los valores de pH son cercanos a la neutralidad, en este caso específico en el rango de pH de 6,0 a 9,0; esto coincide con lo que se observa en el diagrama E-pH del aluminio de la Fig. 1.7 donde, como ya se había mencionado en el Capítulo 1, a pH menores de 3,5 el Al^{+3} es la principal especie presente; para valores de pH entre 4,0 y 9,5 predomina el $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ y cuando el pH es mayor a 12 se forma el $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

El $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ atrapa los contaminantes y coloides en una coagulación por barrido (sweep coagulation) a medida que precipita. Por otro lado, el $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ se conoce por ser un coagulante débil muy soluble, ya que posee una carga negativa, que no está disponible para desestabilizar coloides (Terrazas et al., 2010) (Uğurlu et al., 2008). En el rango de pHs entre 6,0 a 9,0, la especie de aluminio predominante es $\text{Al}(\text{OH})_3$ y es la que tiene las mejores propiedades como coagulante. Esto también se corresponde al observar la Tabla 4.8 con los bajos valores de aluminio remanente en el sobrenadante, lo cual indica que casi todo el Al^{+3} generado se aprovechó como coagulante. Contrario a lo que pasa a pH 4,0 donde comienza a predominar como especie el Al^{+3} el cual no es bueno como coagulante y por eso no se obtiene buena reducción de la sílice, perdiéndose en el sobrenadante como aluminio residual.

4.3.6. Determinación de la velocidad de sedimentación

En las Fig. 4.7 – 4.10 se presentan las gráficas de las determinaciones de velocidad de sedimentación de la Sección 4.2.6, donde se representa el volumen de sólidos que sedimenta respecto al tiempo, a los diferentes pH.

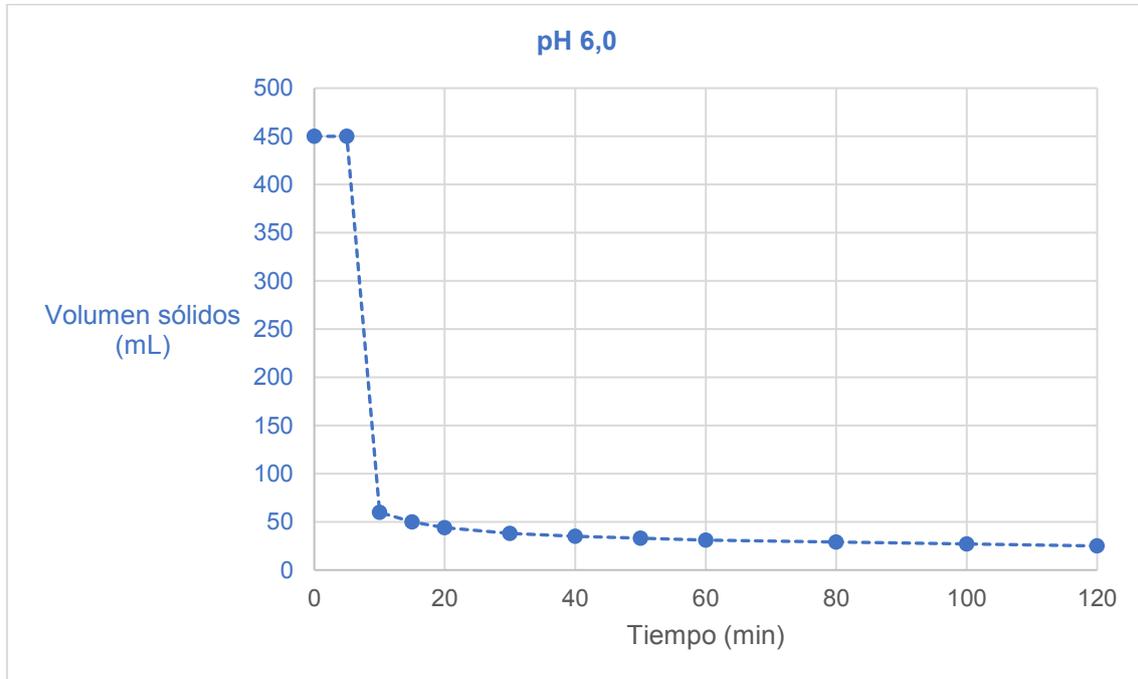


Fig. 4.7. Ensayo en cono Imhoff a pH 6,0. Volumen de sólidos respecto al tiempo.

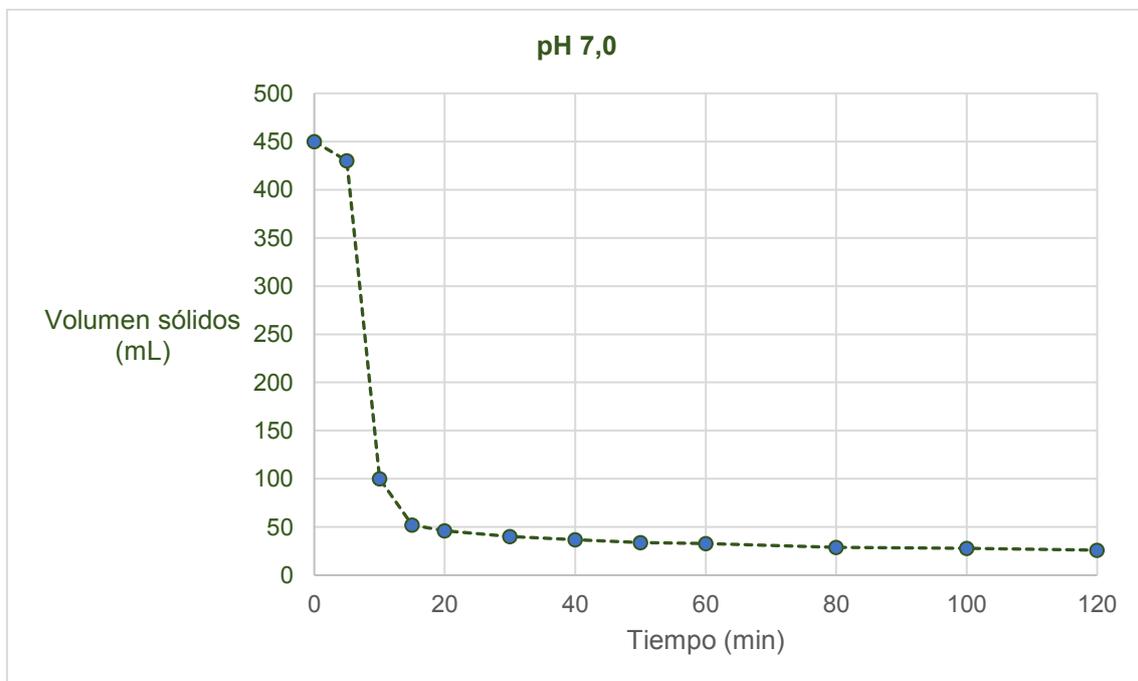


Fig. 4.8. Ensayo en cono Imhoff a pH 7,0. Volumen de sólidos respecto al tiempo.

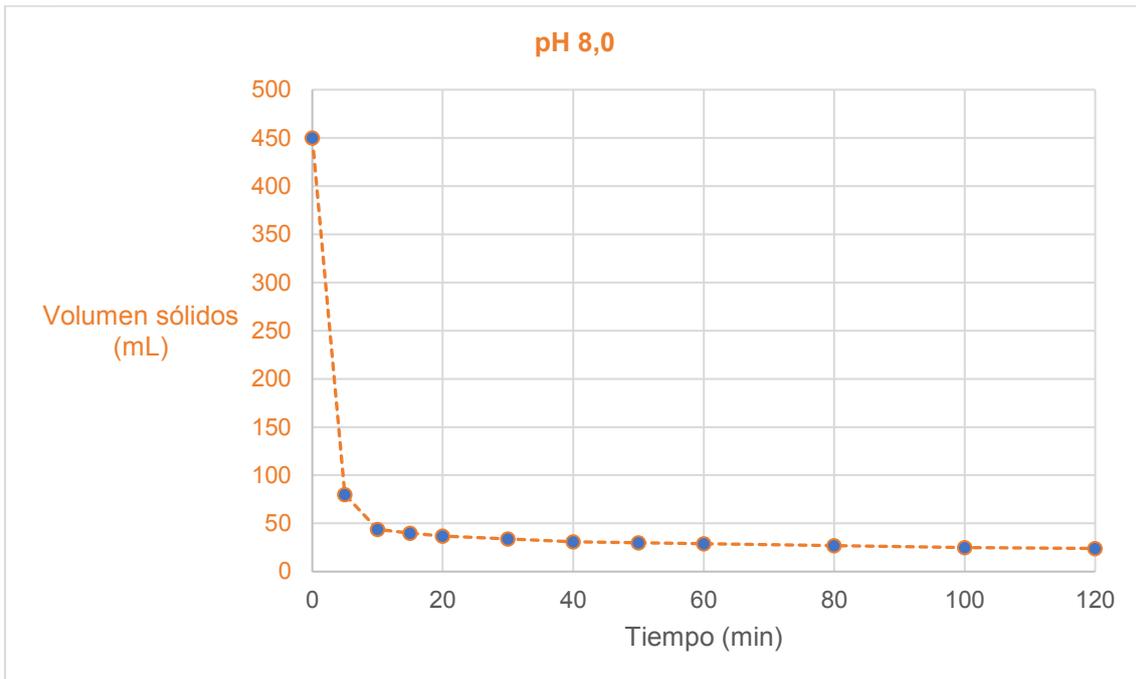


Fig. 4.9. Ensayo en cono Imhoff a pH 8,0. Volumen de sólidos respecto al tiempo.

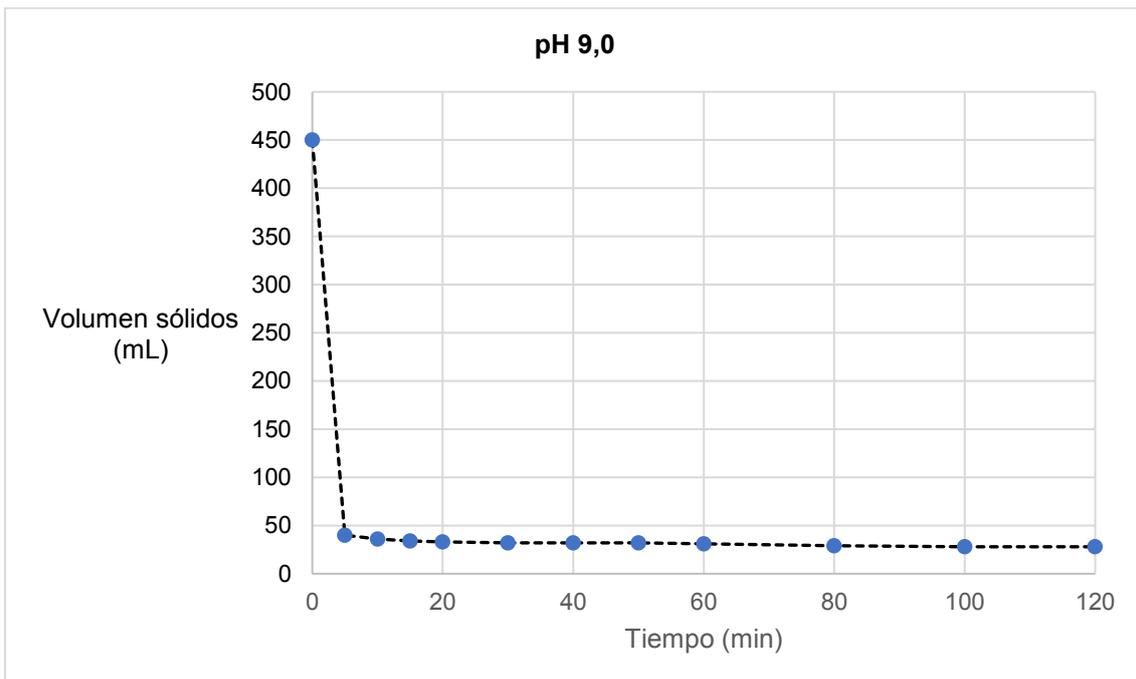


Fig. 4.10. Ensayo en cono Imhoff a pH 9,0. Volumen de sólidos respecto al tiempo.

En la Fig. 4.11 se presentan estos ensayos en cono Imhoff hasta los primeros 15 minutos de tiempo de sedimentación, para comparar en más detalle la zona donde se produce la mayor velocidad de precipitación.

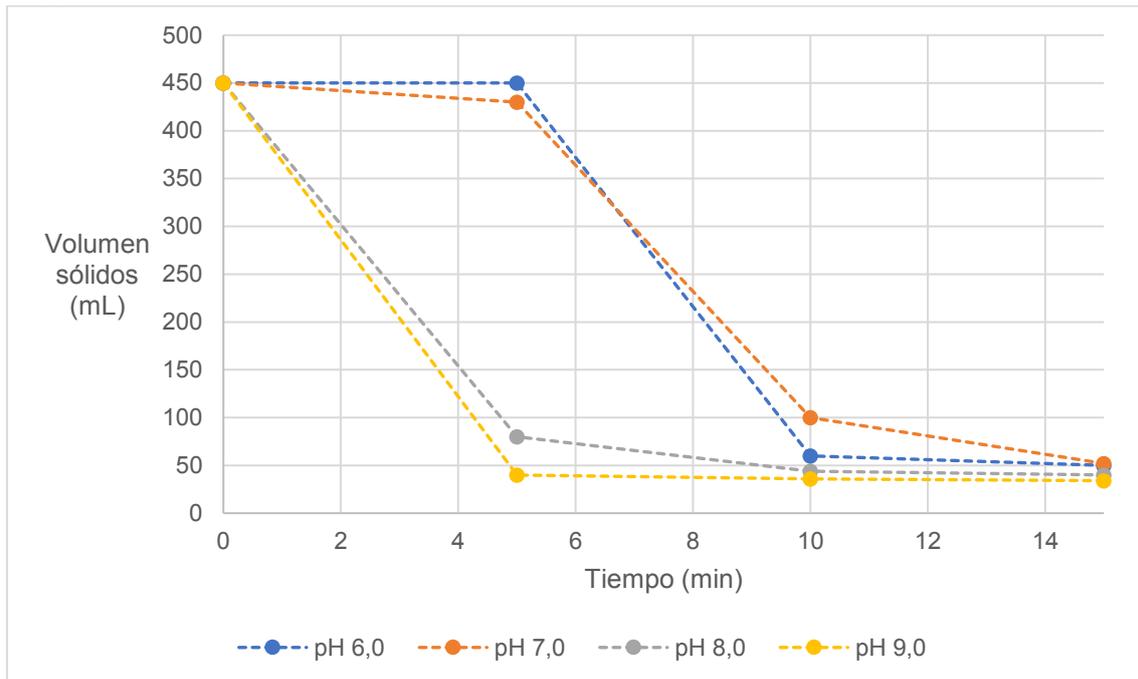


Fig. 4.11. Ensayos en cono Imhoff a diferentes pH hasta los primeros 15 minutos de sedimentación.

Como se puede observar en las Fig. 4.7 a 4.10, la velocidad de sedimentación de los flóculos formados con la técnica de electrocoagulación combinada con un ajuste de pH posterior al valor deseado, generan una buena sedimentación, consiguiéndose en todos los casos, en el lapso de los primeros 5 – 10 minutos, una gran velocidad de floculación y posterior compactación de los sólidos, siendo estos valores los tiempos de residencia óptimos, los cuales resultan independientes del pH de trabajo.

Según Zhang et al., la reacción entre SiO_2 y Al^{+3} produce coloides densos y equitativamente distribuidos. En efecto del Al^{+3} en la eficiencia de remoción de sílice depende de la formación de $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitado en agua (Zhang et al., 2019). Sus formaciones son también influenciadas por la disponibilidad de alcalinidad en agua. Analizando la Fig. 4.11 se observa que, en los valores de pH más básicos, pH 8 y 9, se produce la mayor precipitación de los sólidos durante los primeros 5 minutos; en cambio, a pH 6 y 7 esto ocurre a los 10 minutos. Este efecto se correlaciona con la presencia de mayor alcalinidad en el medio que favorece la formación de $\text{Al}(\text{OH})_3$, mejorando la velocidad de precipitación y la eficiencia en la remoción de sílice.

Por otro lado, se realizaron en el laboratorio ensayos con electrodos de acero al carbono 1040 y se observó que genera una coloración verdosa en el sobrenadante producida por la presencia de los iones Fe^{+3} , lo cual obligaría a una etapa posterior extra para su remoción. Por lo tanto, en este estudio se descartó la posibilidad de emplear electrodos de acero al carbono.

4.4. Conclusiones

Los ensayos realizados empleando la técnica de electrocoagulación con electrodos de aluminio dieron resultados satisfactorios demostrando que se puede obtener una reducción considerable de sílice sin modificar abruptamente el pH, como sucedió en el Capítulo 3, cuando se realizaron tratamientos similares empleando coagulación y floculación química convencional. El agregado de bases para modificar el pH, junto con la dosificación de coagulante y floculante también ocasionaban un aumento de la conductividad final del sobrenadante.

Se corroboró que la separación entre electrodos afecta al consumo energético, generando un aumento del potencial para lograr que la fuente mantenga la misma corriente constante, sin influir en la generación del coagulante Al^{+3} , el cual depende de la corriente suministrada al electrodo.

Se comprobó la influencia del pH en las condiciones de floculación, observándose las mejores condiciones de remoción de sílice cuando se trabaja en el rango neutro a levemente básico. Se encontró también una incidencia del pH en la velocidad de precipitación de los flóculos formados, siendo mejor trabajar a pH levemente básico. De todos modos, en los ensayos realizados, a los 10 minutos de empezar la floculación se alcanza casi el máximo de precipitación, por lo que se puede considerar un relativamente bajo tiempo de residencia para la formación y extracción de los flóculos.

Un análisis con mayor detalle de la técnica de electrocoagulación con electrodos de aluminio se realizará en los próximos capítulos.

4.5. Bibliografía

- Al-Qodah, Z., Tawalbeh, M., Al-Shannag, M., Al-Anber, Z., & Bani-Melhem, K. (2020). Combined electrocoagulation processes as a novel approach for enhanced pollutants removal: A state-of-the-art review. *Science of the Total Environment*, 744, 140806. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140806>
- Arturi, T. S., Seijas, C. J., & Bianchi, G. L. (2019). A comparative study on the treatment of gelatin production plant wastewater using electrocoagulation and chemical coagulation. *Heliyon*, 5(5), e01738. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01738>
- Can, O. T., & Bayramoglu, M. (2014). A comparative study on the structure-performance relationships of chemically and electrochemically coagulated $Al(OH)_3$ flocs. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/ie402789w>
- Dura, A., & Breslin, C. B. (2019). The removal of phosphates using electrocoagulation with Al-Mg anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 846(May), 113161. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.05.043>
- El-Ashtouky, E. S. Z., Amin, N. K., Fouad, Y. O., & Hamad, H. A. (2020). Intensification of a new electrocoagulation system characterized by minimum energy consumption and maximum removal efficiency of heavy metals from simulated wastewater. *Chemical Engineering and Processing - Process*

Intensification, 154(May), 108026. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108026>

- Liu, F., Zhang, Z., Wang, Z., Li, X., Dai, X., Wang, L., Wang, X., Yuan, Z., Zhang, J., Chen, M., & Wang, S. (2019). Experimental study on treatment of tertiary oil recovery wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 144(May), 107640. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107640>
- Moussa, D. T., El-Naas, M. H., Nasser, M., & Al-Marri, M. J. (2017). A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*, 186, 24–41. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032>
- Patel, S. R., & Parikh, S. P. (2020). Statistical optimizing of electrocoagulation process for the removal of Cr(VI) using response surface methodology and kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(9), 7032–7044. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.07.009>
- Terrazas, E., Vázquez, A., Briones, R., Lázaro, I., & Rodríguez, I. (2010). EC treatment for reuse of tissue paper wastewater: Aspects that affect energy consumption. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.086>
- Uğurlu, M., Gürses, A., Doğar, Ç., & Yalçın, M. (2008). The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.01.007>
- Zhang, X., Lu, M., Idrus, M. A. M., Crombie, C., & Jegatheesan, V. (2019). Performance of precipitation and electrocoagulation as pretreatment of silica removal in brackish water and seawater. *Process Safety and Environmental Protection*, 126, 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.024>

Capítulo 5. ELECTROCOAGULACIÓN Y PH

Índice

5.1. Introducción	77
5.2. Parte experimental	77
5.2.1. Ensayos en agua de pozo.....	77
5.2.2. Ensayos en agua de rechazos de ósmosis inversa.....	79
5.2.3. Análisis micrográfico.....	80
5.3. Resultados y discusión	80
5.3.1. Ensayos en agua de pozo.....	80
5.3.2. Ensayos en agua de rechazo de ósmosis inversa.....	87
5.3.3. Análisis micrográfico.....	93
5.6. Conclusiones	102
5.7. Bibliografía	103

5.1. Introducción

Ampliando lo desarrollado en el Capítulo 4, en este capítulo se presentan resultados del tratamiento de agua de pozo y de agua de rechazo de ósmosis inversa empleando electrocoagulación con electrodos de aluminio, en donde se variaron los tiempos de proceso entre 2 – 10 minutos, a una corriente constante de 1 A, para generar diferentes concentraciones de Al^{+3} , a los que luego se les ajustaron los valores de pH para comparar si se producen cambios en la formación de los flóculos, así como en las características finales del sobrenadante tratado.

5.2. Parte experimental

5.2.1. Ensayos en agua de pozo

Las muestras que se emplearon son de agua de pozo provenientes de la provincia de Buenos Aires, zona sur del Gran Buenos Aires. Las características fisicoquímicas se presentan en la Tabla 5.1. Estas muestras se extrajeron en fechas diferentes a las de los capítulos previos.

Tabla 5.1. *Parámetros fisicoquímicos del agua de pozo.*

Parámetro	Valor
pH	7,82
Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	1060
Turbidez (NTU)	0,46
Sílice (mg/L)	62,4
Dureza (mg/L)	201
Alcalinidad (mg/L)	507

Para cada ensayo se emplearon 900 mL de muestra en un vaso de precipitados pírrex de 1000 mL, empleando dos electrodos de aluminio de alta pureza de dimensiones 14,0 x 6,0 x 0,6 cm, con una separación de 1,5 cm, siendo el área sumergida de 108 cm². Se suministró corriente continua de 1 A empleando la fuente Keithley, fijando el tiempo de proceso en 2, 4, 6, 8 o 10 minutos. Para favorecer la interacción del Al⁺³ generado in situ con las distintas sales presentes en el medio, el mezclado de la solución se hizo por agitación mecánica con buzo magnético.

En esta etapa experimental, antes de cada ensayo, a ambos electrodos se les realizó el siguiente procedimiento de limpieza:

- Inicialmente, lijado superficial con lijas al agua de granulometría 150, 220, 360 y 600.
- Posteriormente, lavado con esponja y detergente no iónico.
- Para finalizar, se los sumergieron durante un minuto en una solución de HCl 0,1N con posterior enjuague con agua destilada y secado con aire a 50°C.

Finalizada la etapa electroquímica, luego de la generación del Al⁺³ se ajustó el pH a 5,5, 6,0, 6,5 o 7,0, empleando HCl 6N. Se dejó flocular durante 60 minutos y se procedió a extraer sobrenadante para medir los parámetros finales del agua tratada.

La razón de emplear este rango de pHs se debe a que, como indican El-Ashtoukhy et al., a pH < 4 predomina el catión Al⁺³ soluble, mientras que a pH > 10 predomina el aluminato soluble; de otra manera el que predomina es el Al(OH)₃. La hidrólisis genera diferentes productos diméricos, triméricos y polinucleares, como son Al₂(OH)₂⁴⁺, Al₃(OH)₄⁵⁺, Al₆(OH)₁₅³⁺, Al₇(OH)₁₇⁴⁺, Al₈(OH)₂₀⁴⁺, Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺, y Al₁₃(OH)₃₄⁵⁺. Si el potencial del ánodo es suficientemente alto una reacción secundaria puede ocurrir donde el agua se oxida al ion hidronio y a gas oxígeno. Si hay iones Cl⁻ presentes, éstos se oxidan a gas cloro. El Cl₂ es un oxidante fuerte y contribuye a la oxidación de compuestos disueltos o forma iones ClOH que actúan como un oxidante (El-Ashtoukhy et al., 2020).

5.2.2. Ensayos en agua de rechazos de ósmosis inversa

Las características fisicoquímicas del agua de rechazo de ósmosis inversa, provenientes de la provincia de Buenos Aires, zona sur del Gran Buenos Aires, se presentan en la Tabla 5.2. Estas muestras se extrajeron en fechas diferentes a las de los capítulos previos.

Tabla 5.2. *Parámetros fisicoquímicos del agua de rechazo de ósmosis inversa.*

Parámetro	Valor
pH	7,82
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1938
Turbidez (NTU)	0,39
Sílice (mg/L)	91,3
Alcalinidad (mg/L)	1111,5

En la Tabla 5.2 no se presenta el valor de dureza debido a que, previamente al ingreso a las membranas de ósmosis, el agua pasa por un ablandador con el objetivo de disminuir su dureza, para aumentar la vida útil de las membranas. En esos casos, al determinarle la dureza, al agua de rechazo de ósmosis inversa, presenta valores que se consideran muy bajos para contemplar en el estudio de factibilidad con técnicas electroquímicas.

Se procedió de la misma manera que en la Sección 5.2.1. Para cada ensayo se emplearon 900 mL de muestra en un vaso de precipitados pírax de 1000 mL, empleando dos electrodos de aluminio de alta pureza de dimensiones 14,0 x 6,0 x 0,6 cm, con una separación de 1,5 cm, siendo el área sumergida de 108 cm². Se suministró corriente continua de 1 A empleando la fuente Keithley, fijando el tiempo de proceso en 2, 4, 6, 8 o 10 minutos. Para favorecer la interacción del Al⁺³ generado in situ con las distintas sales presentes en el medio, el mezclado de la solución se hizo por agitación con buzo magnético.

Finalizada la etapa electroquímica, luego de la generación del Al⁺³ se ajustó el pH a 5,5, 6,0, 6,5 o 7,0, empleando HCl 6N. Se dejó flocular durante 60 minutos y se procedió a extraer sobrenadante para medir los parámetros finales del agua tratada.

Antes de cada ensayo, a los electrodos se les realizó el mismo procedimiento de limpieza que en la Sección 5.2.1.

5.2.3. Análisis micrográfico

Del tratamiento electroquímico de la sección 5.2.2, los flóculos formados en los ensayos donde se ajustó previamente el pH a 6,0, y para tiempos de 8-10 minutos de electrocoagulación, se filtraron con membrana de celulosa de 0,45 μm , y luego se secaron en la mufla Estigia a 70°C durante 24 horas.

Una vez secos, se molieron, se metalizaron y fueron observados por microscopía electrónica de barrido de alto vacío (MEB), y analizada su composición química por técnicas de dispersión de rayos X (EDS), con que cuenta el mismo equipo MEB.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Ensayos en agua de pozo

Los resultados obtenidos en el sobrenadante, luego de los procesos de electrocoagulación, ajuste de pH y floculación, se presentan en la Tablas 5.3 – 5.6. La concentración de aluminio generado se calcula con la Ec. 4.6; el resto de los parámetros se determinan con los equipos y técnicas mencionadas en el Capítulo 2.

Tabla 5.3. Resultados del proceso de electrocoagulación en agua de pozo a pH 5,5.

	Tiempo (min)	Aluminio generado (mg/L)	Conductividad final ($\mu\text{S/cm}$)	Aluminio final (mg/L)	Alcalinidad final (mg/L)	Dureza final (mg/L)	Turbidez final (NTU)	Sílice final (mg/L)
pH 5,5	0	0,0	1060,0	< 0,01	507,0	201,0	0,46	62,4
	2	12,4	1361,0	0,118	67,5	200,0	4,75	40,6
	4	24,9	1335,5	0,119	72,0	196,5	1,17	28,4
	6	37,3	1261,5	0,223	86,3	193,5	2,16	30,9
	8	49,7	1236,0	0,138	47,0	190,5	0,96	21,0
	10	62,2	1290,0	0,183	36,8	177,0	5,68	17,4

Tabla 5.4. Resultados del proceso de electrocoagulación en agua de pozo a pH 6,0.

	Tiempo (min)	Aluminio generado (mg/L)	Conductividad final ($\mu\text{S/cm}$)	Aluminio final (mg/L)	Alcalinidad final (mg/L)	Dureza final (mg/L)	Turbidez final (NTU)	Sílice final (mg/L)
pH 6,0	0	0,0	1060,0	< 0,01	507,0	201,0	0,46	62,4
	2	12,4	1296,5	0,097	183,8	195,0	0,80	38,0
	4	24,9	1234,5	0,141	197,3	193,5	1,59	25,6
	6	37,3	1204,5	0,126	188,3	195,0	1,47	27,7
	8	49,7	1158,5	0,203	184,5	180,0	1,64	17,9
	10	62,2	1223,5	0,140	102,8	181,5	5,67	15,2

Tabla 5.5. Resultados del proceso de electrocoagulación en agua de pozo a pH 6,5.

	Tiempo (min)	Aluminio generado (mg/L)	Conductividad final ($\mu\text{S/cm}$)	Aluminio final (mg/L)	Alcalinidad final (mg/L)	Dureza final (mg/L)	Turbidez final (NTU)	Sílice final (mg/L)
pH 6,5	0	0,0	1060,0	< 0,01	507,0	201,0	0,46	62,4
	2	12,4	1244,5	0,137	302,0	195,0	3,25	36,3
	4	24,9	1171,5	0,348	308,3	187,5	3,34	23,3
	6	37,3	1144,5	0,278	276,0	189,0	1,65	24,8
	8	49,7	1073,0	0,314	290,3	174,0	0,64	15,3
	10	62,2	1129,0	0,240	257,3	172,5	2,96	13,4

Tabla 5.6. Resultados del proceso de electrocoagulación en agua de pozo a pH 7,0.

	Tiempo (min)	Aluminio generado (mg/L)	Conductividad final ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Aluminio final (mg/L)	Alcalinidad final (mg/L)	Dureza final (mg/L)	Turbidez final (NTU)	Sílice final (mg/L)
pH 7,0	0	0,0	1060,0	< 0,01	507,0	201,0	0,46	62,4
	2	12,4	1143,0	0,243	412,3	183,0	3,09	34,3
	4	24,9	1102,0	0,481	409,5	172,5	1,34	20,4
	6	37,3	1063,5	0,326	394,5	171,0	0,72	19,4
	8	49,7	1037,5	0,588	385,5	157,5	1,38	11,1
	10	62,2	1031,5	0,498	367,5	157,5	6,87	11,8

En las Fig. 5.1 – 5.6, se presentan las comparativas de variación de diferentes parámetros fisicoquímicos del efluente tratado, a los diferentes valores de pH con que fueron ajustados posteriormente.

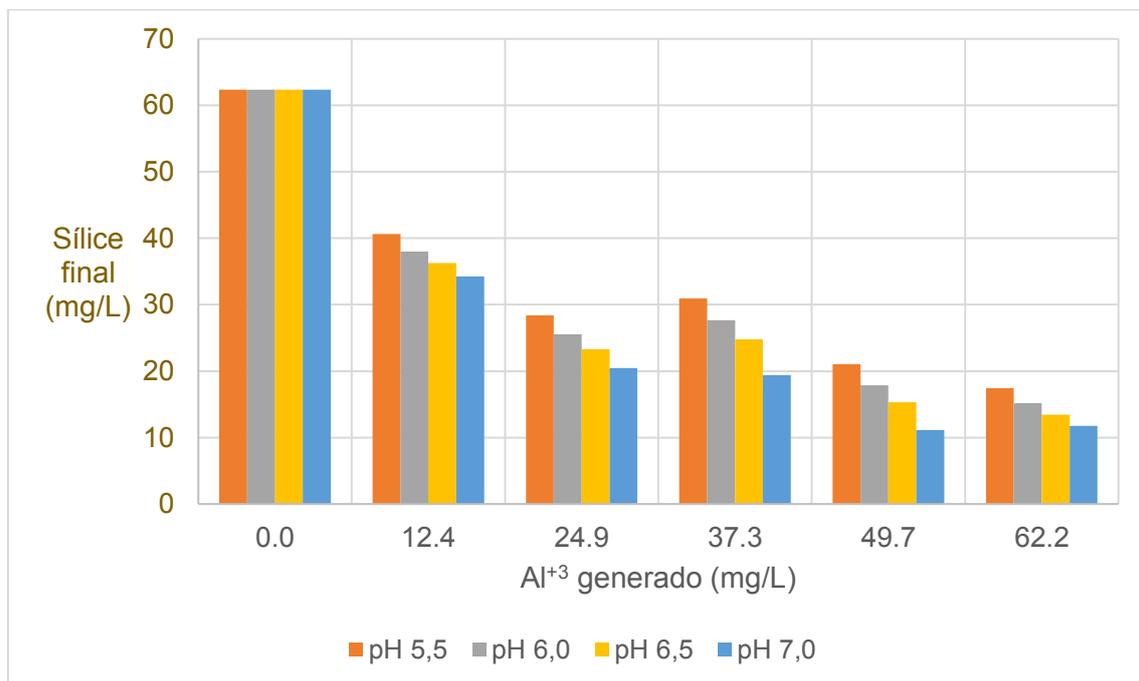


Fig. 5.1. Evolución de la concentración de sílice en el sobrenadante de agua de pozo a diferentes concentraciones de Al^{3+} y de pH.

En la Fig. 5.1 se observa, para los diferentes valores de pHs ensayados, una tendencia en función de la concentración de aluminio generado, en la que se encuentra que, a medida que más Al^{3+} se genera electroquímicamente, hay mayor interacción de estos iones favoreciendo la reducción de sílice en el medio. También se observan que los

menores valores remanentes se encuentran en condiciones de pH cercanas al neutro (6,5 y 7,0).

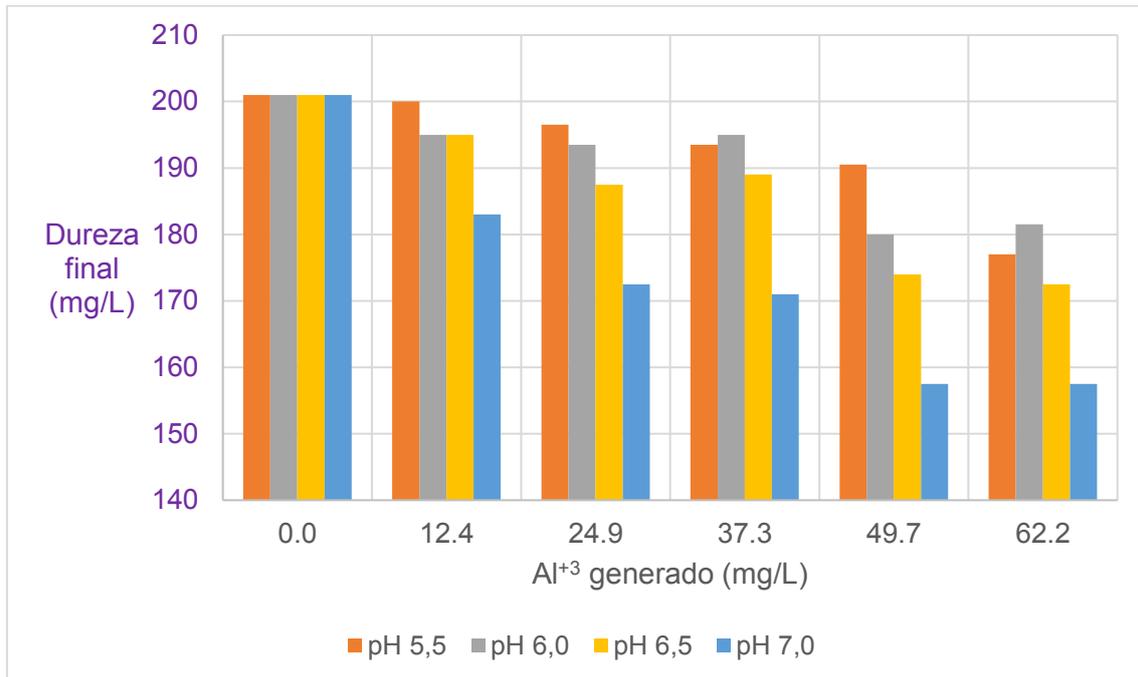


Fig. 5.2. Evolución de la concentración de dureza en el sobrenadante de agua de pozo a diferentes concentraciones de Al³⁺ y de pH.

En el caso de la dureza, en la Fig. 5.2, también se observa que hay una tendencia decreciente con respecto al aumento de la concentración de Al³⁺, lo que demuestra que hay una dependencia entre ambos parámetros. Nuevamente, se observan los mejores resultados en condiciones de pH neutro de la misma forma que ocurriría con la sílice analizada previamente.

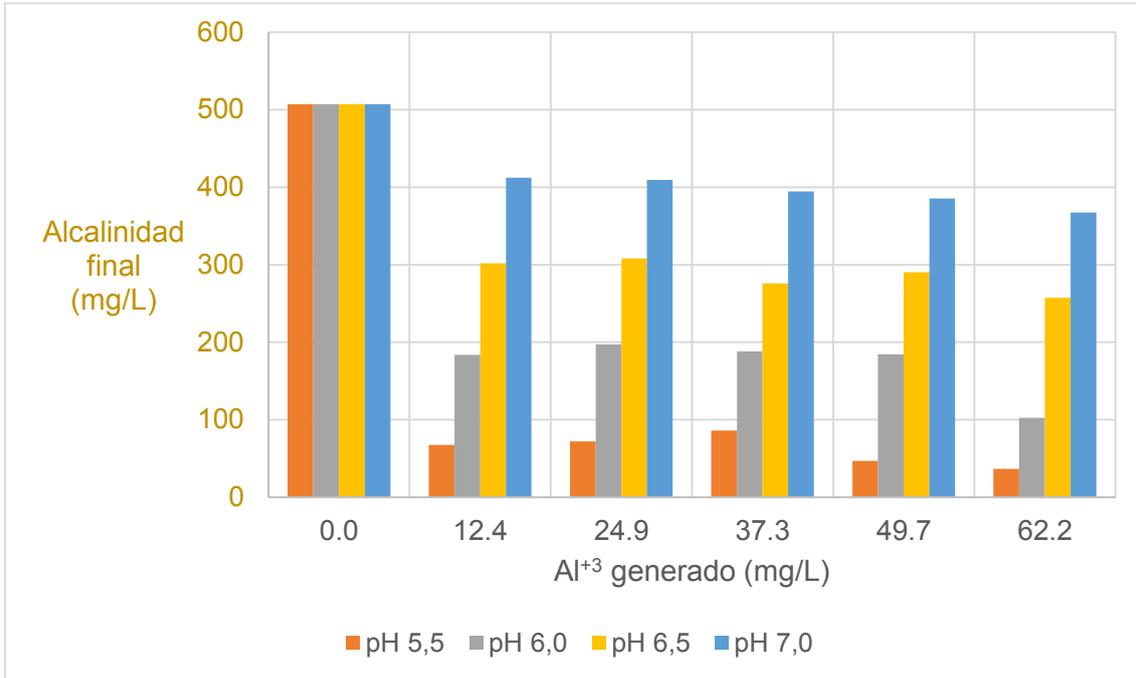


Fig. 5.3. Evolución de la concentración de alcalinidad en el sobrenadante de agua de pozo a diferentes concentraciones de Al^{+3} y de pH.

En la Fig. 5.3, al analizar el comportamiento de la alcalinidad, para cada pH y en función de la concentración de Al^{+3} se observa una reducción del parámetro vinculado a un pH dado, alcanzando un plateau de concentración en una determinada condición.

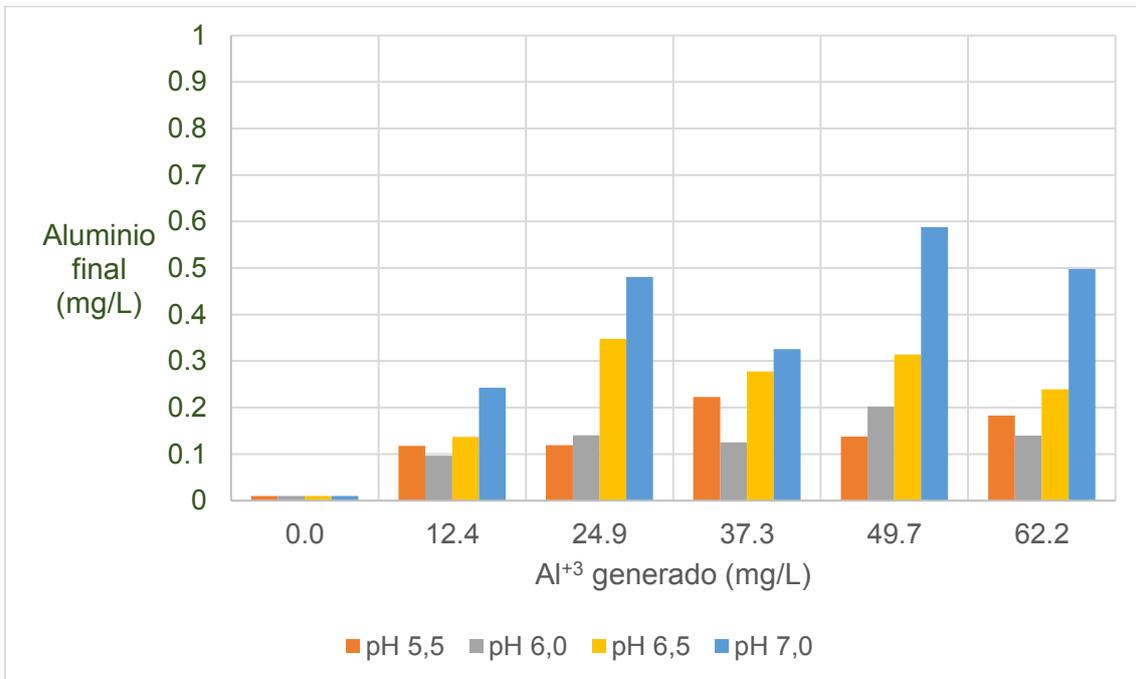


Fig. 5.4. Evolución de la concentración de aluminio en el sobrenadante de agua de pozo a diferentes concentraciones de Al^{+3} y de pH.

En la Fig. 5.4, en el caso del Al^{+3} remanente en el sobrenadante, resulta importante conocer esta información porque no sólo da un indicio de que la electrocoagulación está funcionando bien y se está aprovechando ese Al^{+3} generado, sino que además si ese remanente es superior a 2 mg/L se lo va a considerar como un nuevo contaminante en el sobrenadante. En este caso, se puede observar que a todos los pHs y tiempos ensayados, el aluminio remanente está por debajo de 0,6 mg/L lo cual es indicativo de que fue aprovechado satisfactoriamente el coagulante generado in situ.

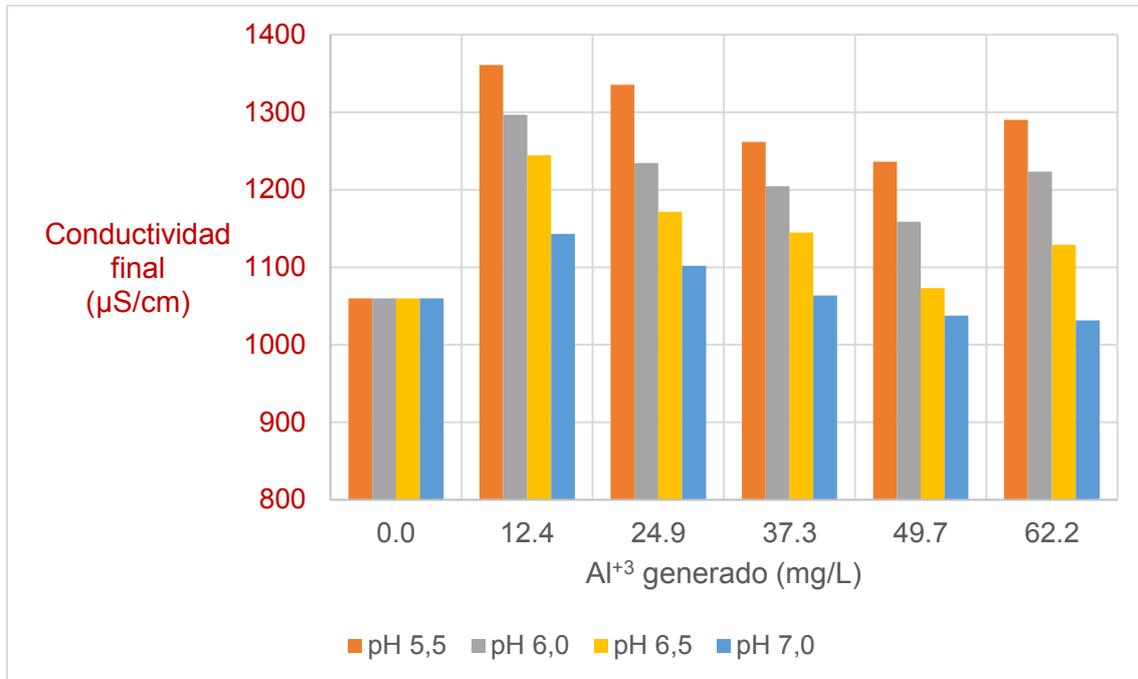


Fig. 5.5. Evolución de la conductividad en el sobrenadante de agua de pozo a diferentes concentraciones de Al^{+3} y de pH.

En la Fig. 5.5, se observa que se produce un aumento de la conductividad del medio. Esto es esperable producto de la propia electrocoagulación sumado al uso de ácido para el ajuste de pH. Al observarse valores cuasi constantes se puede concluir que hay un balance entre el aumento por agregado de iones y la eliminación de otros por medio de los flocs, observándose la mejor condición posible cuando se generan 49,7 mg/L de Al^{+3} junto con valores de pH cercanos al neutro, lo cual coincide con las mejores condiciones operativas para sílice y dureza.

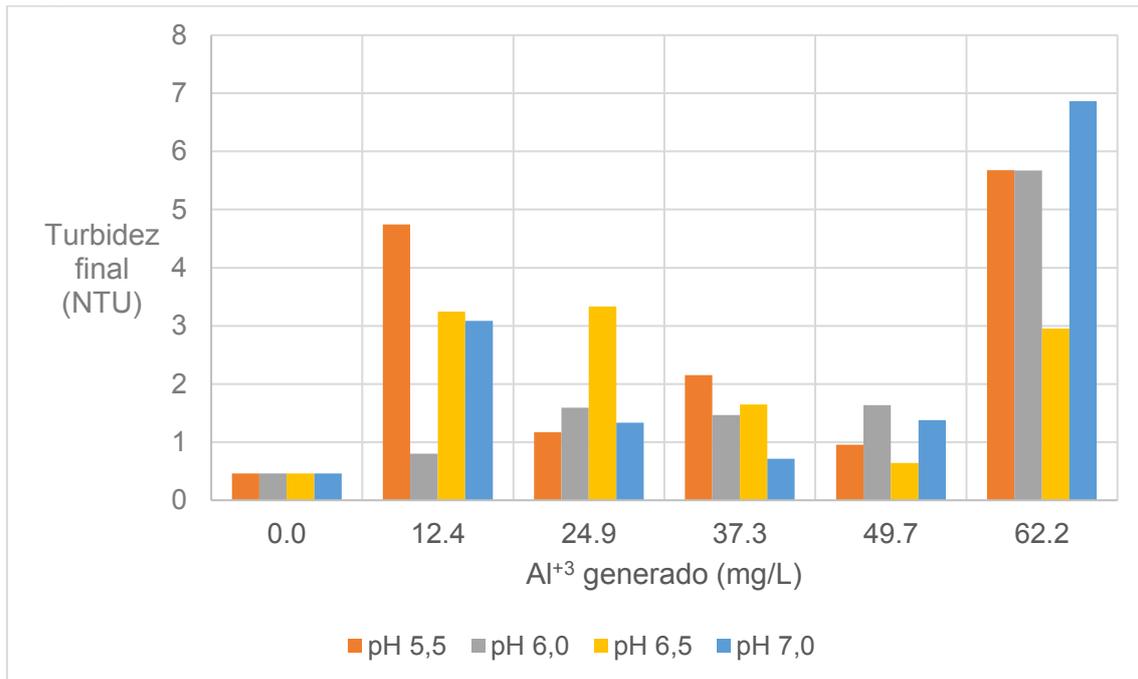


Fig. 5.6. Evolución de la turbidez en el sobrenadante de agua de pozo a diferentes concentraciones de Al³⁺ y de pH.

En la Fig. 5.6, la turbidez final del sobrenadante se va a ver afectada por coloides desestabilizados que no aglomeraron posteriormente en un floc más grande. Se puede observar que, respecto al valor inicial de la muestra sin tratar, hay un leve aumento de turbidez en el sobrenadante, el cual en el peor de los casos no supera las 7 NTU. Se aprecia que no hay una tendencia en el comportamiento dependiente de la concentración de Al³⁺ y del pH, pero se puede observar que los mejores resultados se obtuvieron cuando se generaron 49,7 mg/L de Al³⁺ en condiciones de pH neutras, lo cual se complementa con lo observado para la conductividad, la sílice y la dureza.

De las Tablas 5.3 – 5.6, y las Fig. 5.1 – 5.6, se puede determinar que, para el caso de agua de pozo, el tiempo de proceso óptimo es de 8 minutos a 1 A, y que luego es necesario un ajuste de pH hasta el valor de 6,0, 6,5 ó 7,0 antes de que inicie la etapa final de floculación. En estas condiciones se obtiene buena formación de floc y buena velocidad de decantación (esto se observó in situ en los ensayos experimentales), y donde se consigue la mejor relación en cuanto a aluminio generado respecto a disminución de sílice (aproximadamente 80%), alcalinidad (cercana al 60%) y dureza (es la que menos se logra reducir, hasta un 20%), baja concentración de aluminio remanente (Al³⁺ < 0,6 mg/L), junto con una baja turbidez final (menor a 2,0 NTU) y sin generar una variación considerable en la conductividad del sobrenadante (menor a 1200 µS/cm). Esto hace factible que se considere hacer un pretratamiento del agua de pozo con electrocoagulación antes del ingreso del sistema de ósmosis inversa, con el objetivo de aumentar la vida útil de las membranas y reducir el tiempo de limpieza de éstas.

Como mencionan Akter et al., el pH es uno de los parámetros más importantes que afectan la conductividad de la solución, la distribución del contaminante, la potencial zeta de las partículas cargadas, las características iónicas de las moléculas orgánicas,

la disolución de electrodos y la concentración de las burbujas de gas. También gobierna la formación de especies metálicas hidrolizadas y, por lo tanto, determina el mecanismo de coagulación. Durante la EC, el pH de la solución cambia a valores neutros (alrededor 6-8) dependiendo del material del electrodo y el pH inicial. Este efecto de amortiguación durante la EC lo hace diferente de la coagulación química tradicional y se puede atribuir debido al equilibrio entre la generación y el consumo de iones hidroxilo durante la EC.

También mencionan que, a una mayor densidad de corriente, aumenta la tasa de disolución de metales anódicos que trae una mayor cantidad de flocs del hidróxido del metal para la eliminación de los contaminantes. Además, a alta densidad de corriente, la electroflotación domina sobre la precipitación, mientras que, a baja densidad de corriente, la precipitación o sedimentación domina sobre la flotación. Esto se debe a la mayor densidad de burbujas de H₂ a una densidad de corriente más alta (Akter et al., 2022).

5.3.2. Ensayos en agua de rechazo de ósmosis inversa

Los resultados obtenidos en el sobrenadante, luego de los procesos de electrocoagulación, ajuste de pH y floculación, se presentan en las Tablas 5.7 – 5.10. La concentración de aluminio generado se calcula con la Ec. 4.6; el resto de los parámetros se determinan con los equipos y técnicas mencionadas en el Capítulo 2.

Tabla 5.7. Resultados del proceso de electrocoagulación en agua de rechazo de ósmosis inversa a pH 5,5.

	Tiempo (min)	Aluminio generado (mg/L)	Conductividad final (µS/cm)	Aluminio final (mg/L)	Alcalinidad final (mg/L)	Turbidez final (NTU)	Sílice final (mg/L)
pH 5,5	0	<0,01	1938,0	< 0,01	1111,5	0,39	91,3
	2	12,4	2745,5	0,796	201,0	11,90	89,8
	4	24,9	2781,5	0,473	195,8	16,41	86,5
	6	37,3	2849,5	0,121	180,0	4,11	71,9
	8	49,7	2675,0	0,095	172,5	4,13	65,1
	10	62,2	2722,5	0,078	168,0	3,24	56,2

Tabla 5.8. Resultados del proceso de electrocoagulación en agua de rechazo de ósmosis inversa a pH 6,0.

	Tiempo (min)	Aluminio generado (mg/L)	Conductividad final ($\mu\text{S/cm}$)	Aluminio final (mg/L)	Alcalinidad final (mg/L)	Turbidez final (NTU)	Sílice final (mg/L)
pH 6,0	0	<0,01	1938,0	< 0,01	1111,5	0,39	91,3
	2	12,4	2657,5	1,174	495,8	8,43	91,5
	4	24,9	2684,5	0,882	463,5	28,65	90,6
	6	37,3	2769,5	0,732	420,0	40,80	87,4
	8	49,7	2674,0	0,138	396,0	5,16	62,7
	10	62,2	2633,5	0,070	381,8	2,87	52,0

Tabla 5.9. Resultados del proceso de electrocoagulación en agua de rechazo de ósmosis inversa a pH 6,5.

	Tiempo (min)	Aluminio generado (mg/L)	Conductividad final ($\mu\text{S/cm}$)	Aluminio final (mg/L)	Alcalinidad final (mg/L)	Turbidez final (NTU)	Sílice final (mg/L)
pH 6,5	0	<0,01	1938,0	< 0,01	1111,5	0,39	91,3
	2	12,4	2310,4	0,866	726,0	11,20	89,8
	4	24,9	2583,0	1,116	766,5	27,55	90,2
	6	37,3	2633,0	2,599	762,8	55,35	89,4
	8	49,7	2562,0	2,118	706,5	85,45	89,2
	10	62,2	2568,0	0,986	692,3	30,75	72,2

Tabla 5.10. Resultados del proceso de electrocoagulación en agua de rechazo de ósmosis inversa a pH 7,0.

	Tiempo (min)	Aluminio generado (mg/L)	Conductividad final ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Aluminio final (mg/L)	Alcalinidad final (mg/L)	Turbidez final (NTU)	Sílice final (mg/L)
pH 7,0	0	<0,01	1938,0	< 0,01	1111,5	0,39	91,3
	2	12,4	2517,5	1,765	1023,8	8,10	91,3
	4	24,9	2479,5	0,759	909,5	24,95	91,2
	6	37,3	2548,0	2,497	975,0	52,50	91,1
	8	49,7	2429,5	1,978	942,8	89,40	90,4
	10	62,2	2442,0	2,123	924,0	97,60	89,9

En las Fig. 5.7 – 5.12, se presentan las comparativas de las variaciones de diferentes parámetros fisicoquímicos del efluente tratado, a los diferentes valores de pH con que fueron ajustados posteriormente.

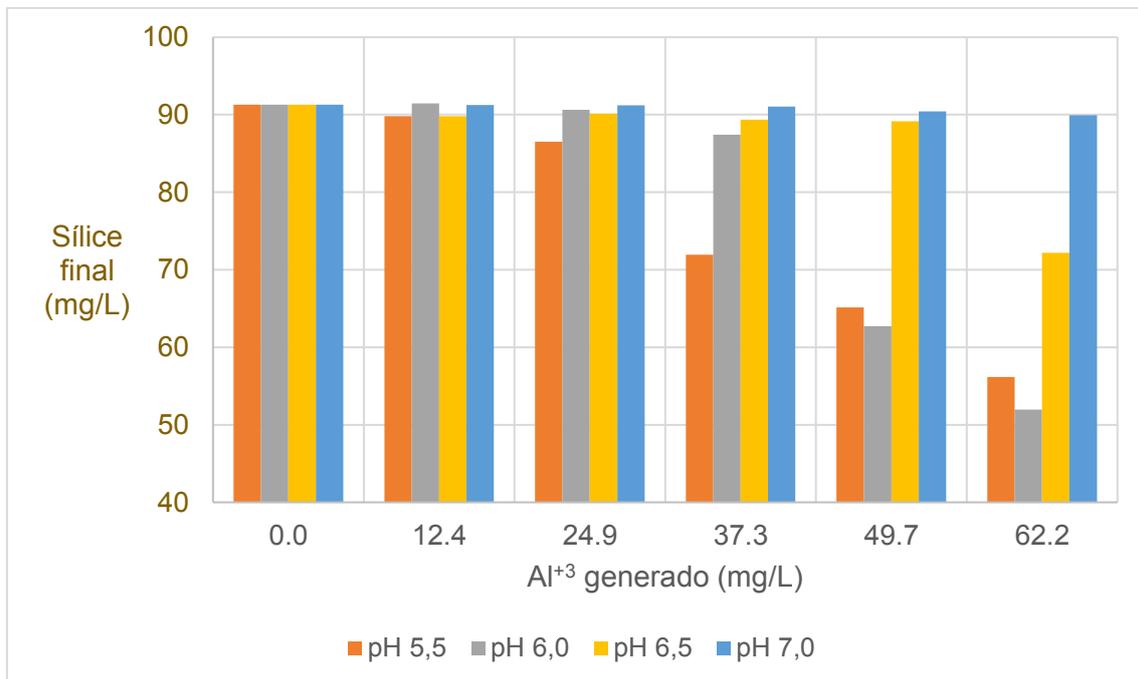


Fig. 5.7. Evolución de la concentración de sílice en el sobrenadante de agua de rechazo de ósmosis a diferentes concentraciones de Al^{3+} y de pH.

En la Fig. 5.7, se puede observar que, en este caso, como el agua de rechazo de ósmosis presenta mayor concentración de sales que el agua de pozo, ante una misma concentración de Al^{3+} , como en el caso de la Sección 5.3.1, sólo hay un efecto de

reducción de sílice a concentraciones mayores de 37,3 mg/L de Al^{+3} , y se observan mejores resultados a pH 6,0. Para el tratamiento de este efluente sería necesario aumentar la corriente o el tiempo de proceso para tener mayor contenido de Al^{+3} disponible como coagulante.

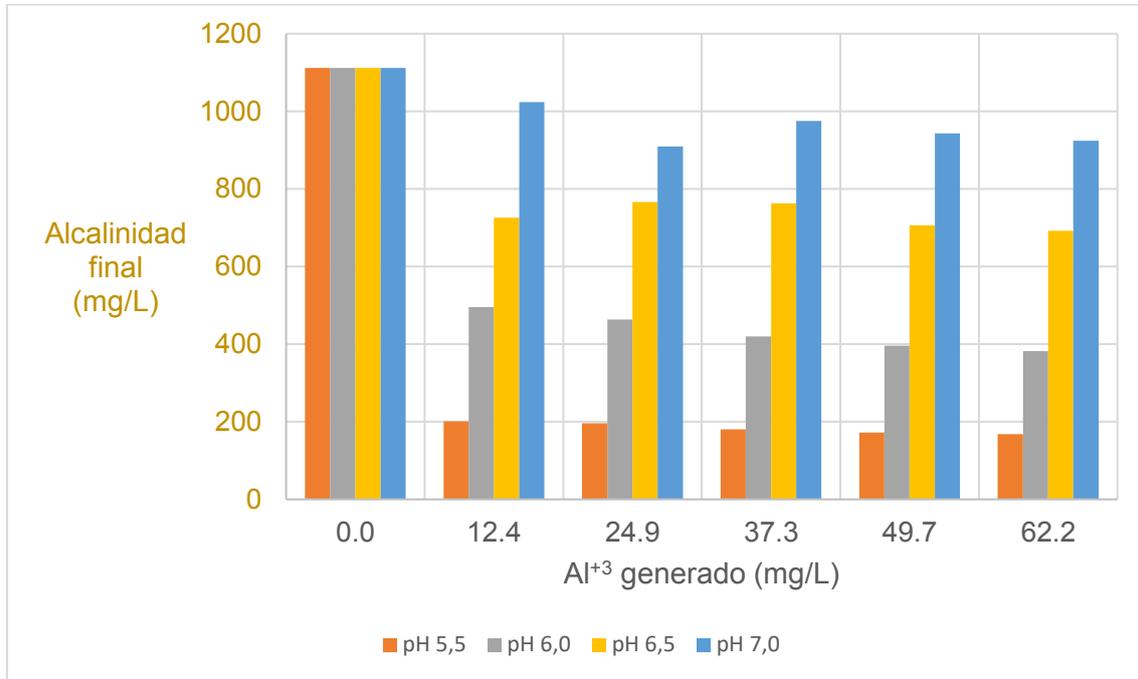


Fig. 5.8. Evolución de la concentración de alcalinidad en el sobrenadante de agua de rechazo de ósmosis a diferentes concentraciones de Al^{+3} y de pH.

En la Fig. 5.8, para cada pH y en función de la concentración de Al^{+3} , se observa una reducción del parámetro vinculado a un pH dado, alcanzando un plateau de concentración en una determinada condición.

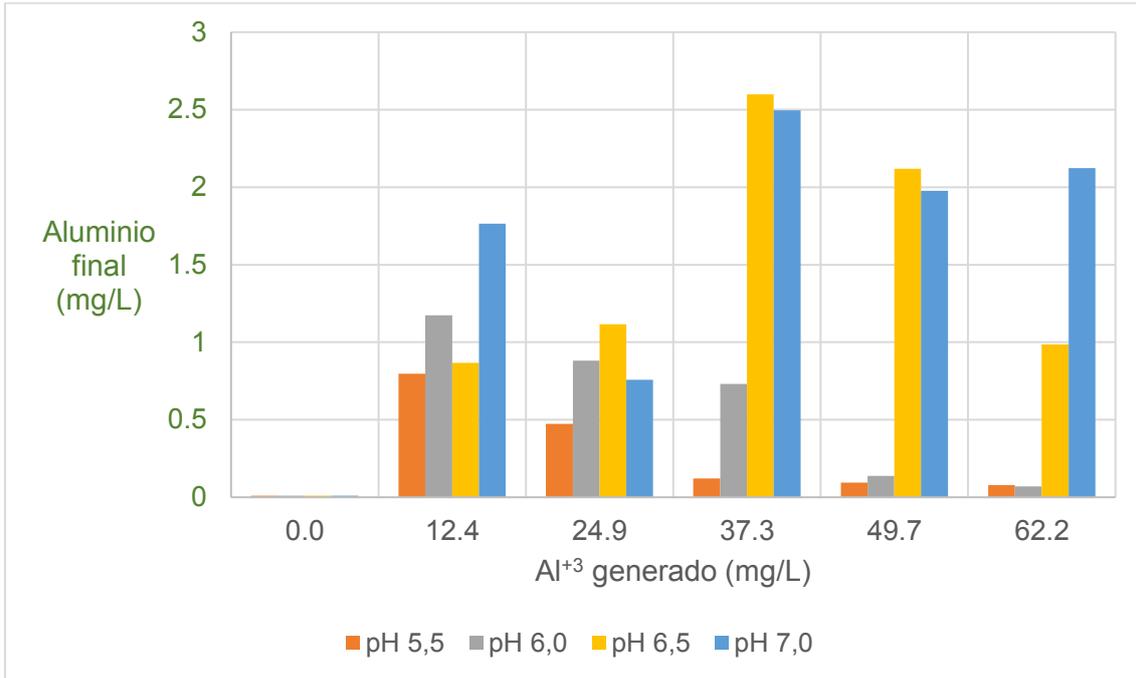


Fig. 5.9. Evolución de la concentración de aluminio en el sobrenadante de agua de rechazo de ósmosis a diferentes concentraciones de Al^{+3} y de pH.

En la Fig. 5.9 se observan valores fuera del límite tolerable de vertido, dependiendo de la generación de aluminio inicial y del pH final. Esto se debe a que la concentración inicial de aluminio no fue suficiente para lograr la desestabilización de cargas coloidales, lo que provocó que al no reaccionar quedarán en el medio, ocasionando concentraciones finales de Al^{+3} mayores a 2 mg/L comparado con el tratamiento del agua de pozo.

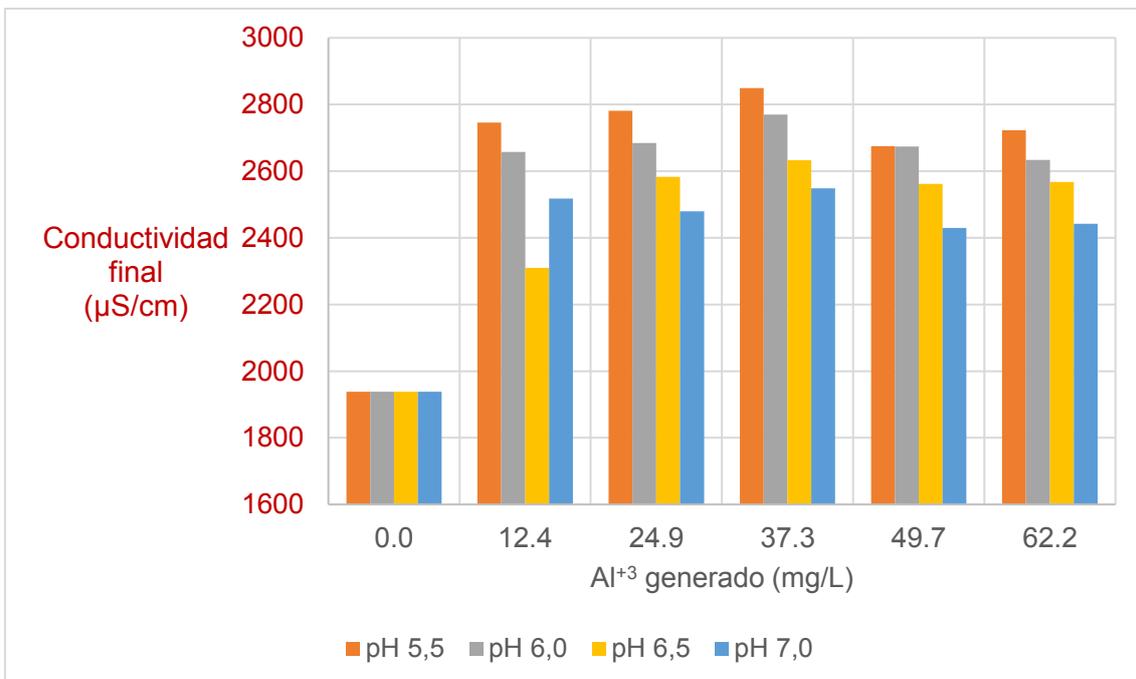


Fig. 5.10. Evolución de la conductividad en el sobrenadante de agua de rechazo de ósmosis a diferentes concentraciones de Al^{+3} y de pH.

En la Fig. 5.10, de igual manera que con el caso equivalente en la sección 5.3.1, se observa el mismo comportamiento y tendencia en la conductividad final del sobrenadante. El problema es que, debido a la alta conductividad inicial del efluente, junto con el proceso de electrocoagulación y el ajuste de pH con HCl, se sobrepasa el límite tolerable de 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, lo cual no es recomendable si se quiere recircular este caudal nuevamente por el tren de ósmosis inversa para un mejor ajuste de los parámetros fisicoquímicos.

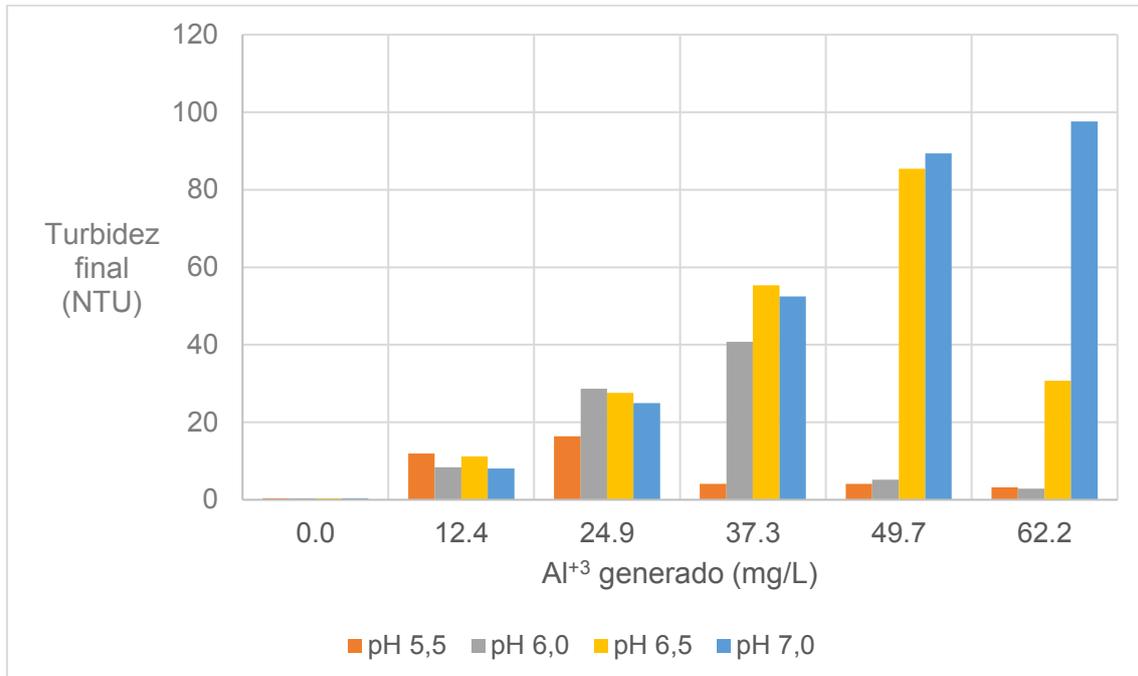


Fig. 5.11. Evolución de la turbidez en el sobrenadante de agua de rechazo de ósmosis a diferentes concentraciones de Al^{3+} y de pH.

En la Fig. 5.11, se observa un aumento considerable en la turbidez final, en algunos casos cercanas a 100 NTU. La causa de esto se debe a que como la concentración de Al^{3+} generada no es suficiente, el coagulante genera desestabilización de los coloides que luego no encuentran nuevo Al^{3+} con el que aglomerarse y formar el floc de mayor tamaño que luego decantará, por lo que ese coloide desestabilizado queda en suspensión en el sobrenadante final. Una alternativa para el tratamiento sería agregar floculantes de alto peso molecular que aglomeren los coágulos formados favoreciendo su decantación o flotación.

De las Tablas 5.7 – 5.10, y en las Fig. 5.7 – 5.11, se puede determinar que, para el caso de agua de rechazo de ósmosis inversa, el tiempo de proceso es de 8 minutos a 1 A de corriente constante, generando una concentración de 49,7 mg/L de Al^{3+} y que luego es necesario un ajuste de pH hasta el valor de 6,0 antes de que inicie la etapa final de floculación. En estas condiciones se obtiene buena formación de floc y buena velocidad de decantación (esto se vio en los ensayos experimentales, junto con las condiciones de pH a 6,5 y 7,0), y donde se consiguen la mejor relación en cuanto a aluminio generado respecto a disminución de sílice (aproximadamente 30%) y alcalinidad (hasta cerca del 65%), baja concentración de aluminio remanente ($\text{Al}^{3+} < 0,25 \text{ mg/L}$), junto con

una baja turbidez final (menor a 5,5 NTU). Con este tipo de aguas, y por el agregado del HCl para ajustar el pH a los valores deseados, se genera un incremento en la conductividad final del sobrenadante (cercana a 2700 $\mu\text{S}/\text{cm}$), lo cual podría ser un limitante al momento de usar parte de este caudal para recircular en el sistema de ósmosis inversa de la planta y disminuir el consumo de agua de pozo. Con esta última condición debería evaluarse la posibilidad de un mezclado con otras corrientes de rechazo o con agua de pozo.

5.3.3. Análisis micrográfico

Los resultados obtenidos con las técnicas microscópicas y de rayos X se presentan en la Fig. 5.12 – 5.16.

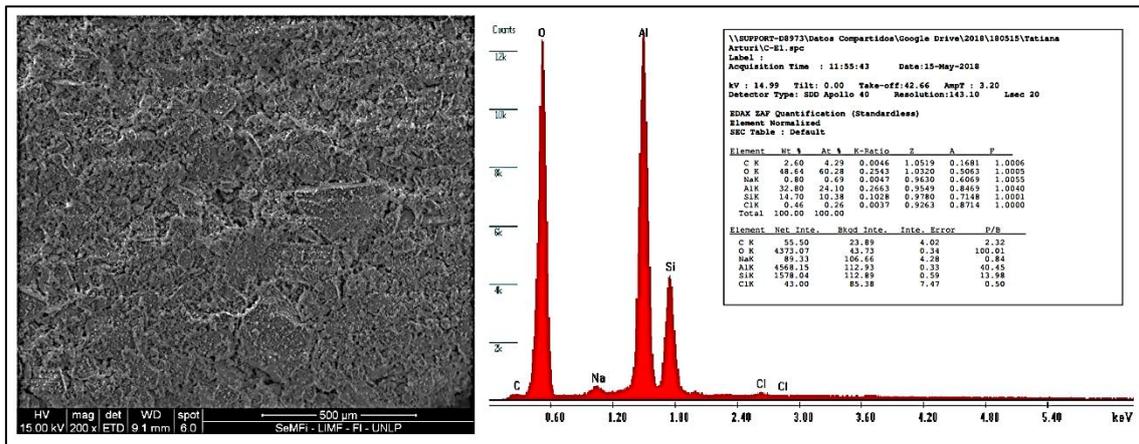


Fig. 5.12. Floc a 200X con análisis EDS.

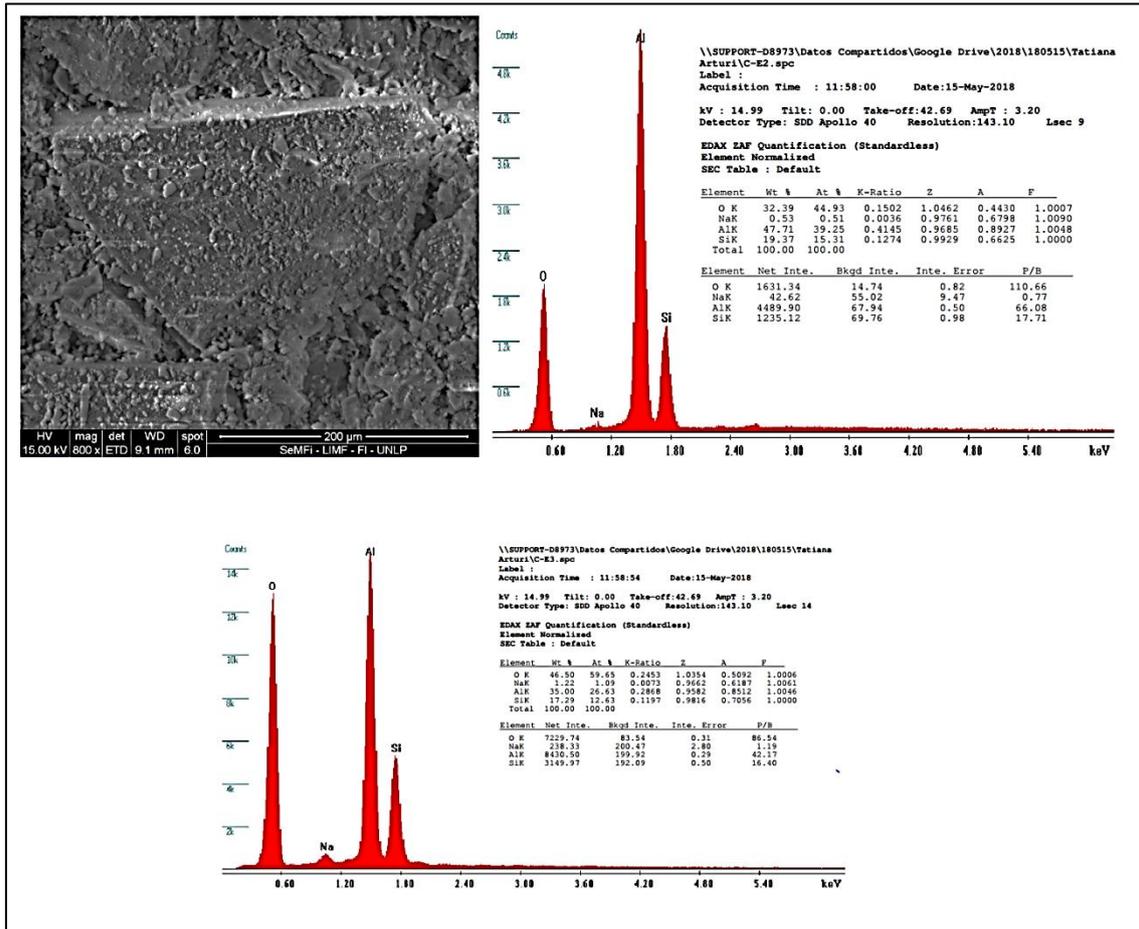


Fig. 5.13. Floc a 800X con análisis EDS en dos zonas diferentes del sólido.

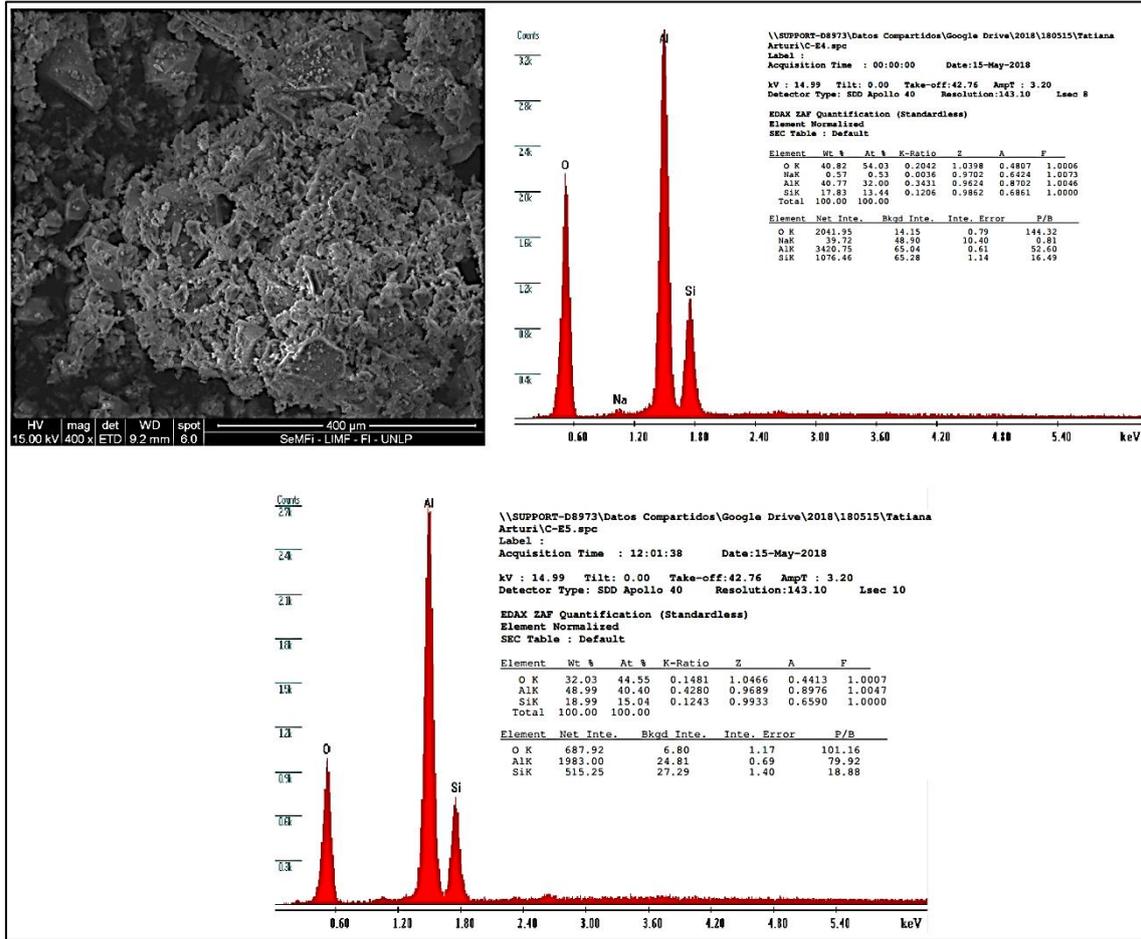


Fig. 5.14. Floc a 400X con análisis EDS en dos zonas diferentes del sólido.

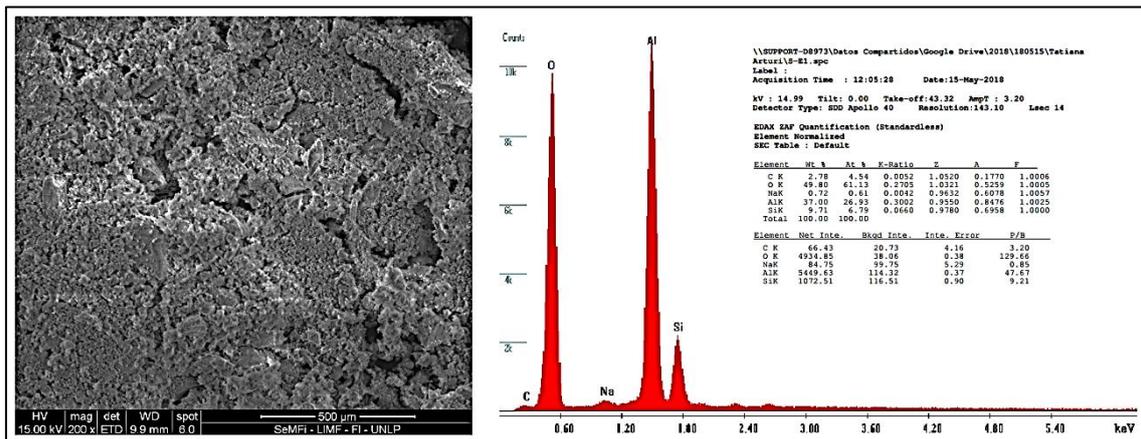
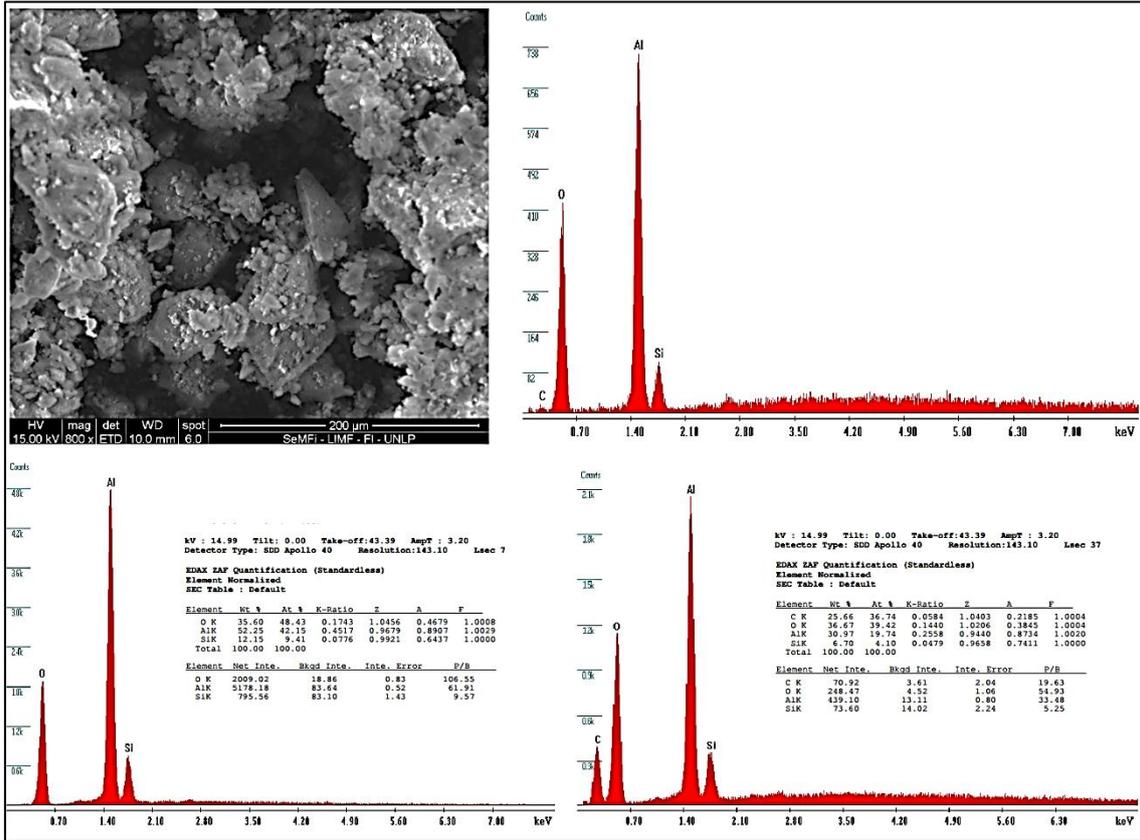


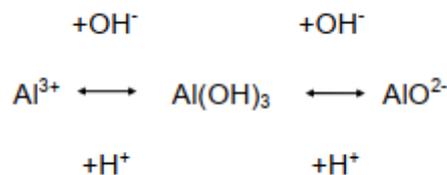
Fig. 5.15. Floc a 200X con análisis EDS.



En las Fig. 5.12 – 5.16, a través de la microscopía electrónica de barrido, se puede observar la microestructura de los flocs formados. Los análisis EDS indicaron que estas estructuras corresponden a silicoaluminatos donde, en base a la relación porcentual de sílice, se considera que lo observado en el MEB/EDS está vinculado a diferentes especies de hidróxidos de aluminio.

De acuerdo con Castruita & Perera, el hidróxido de aluminio posee una forma de precipitado gelatinoso de color blanco y es anfótero; esto concuerda con lo observado al filtrar los flóculos formados ya que los sólidos hidratados tenían una consistencia gelatinosa de color blanco.

Un exceso de hidróxido disuelve el precipitado por formación de aluminato. Acidulando cuidadosamente esta solución de aluminato reprecipita el hidróxido, el cual, en un exceso de ácido, también se disuelve originando el catión aluminico. Por consiguiente, se puede formular esquemáticamente, de la siguiente manera:



Además del hidróxido de aluminio amorfo, que puede representarse como $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, existen los siguientes ortohidróxidos y metahidróxidos de aluminio cristalinos:

Gibbsita $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ (También llamado hidrargilita)

Bayerita $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (Metaestable)

Boehmita $\gamma\text{-AlOOH}$

Diasporo $\alpha\text{-AlOOH}$

El orden de estabilidad creciente de estas formas parece ser: hidróxido de aluminio amorfo < boehmita < bayerita < gibbsita, pero el equilibrio se alcanza con lentitud. Las condiciones de precipitación y envejecimiento del hidróxido de aluminio determinan la composición del precipitado, que usualmente es una mezcla de componentes. Las fases presentes pueden identificarse por difracción de rayos X y análisis térmico diferencial.

La Fig. 5.17 muestra la solubilidad del $\text{Al}(\text{OH})_3$ en función del pH. Las tres zonas correspondientes a aquellas en que tiene lugar la existencia del Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Cuando el hidróxido envejece se hace más insoluble y la zona de pH en la que puede existir el $\text{Al}(\text{OH})_3$ es más amplia.

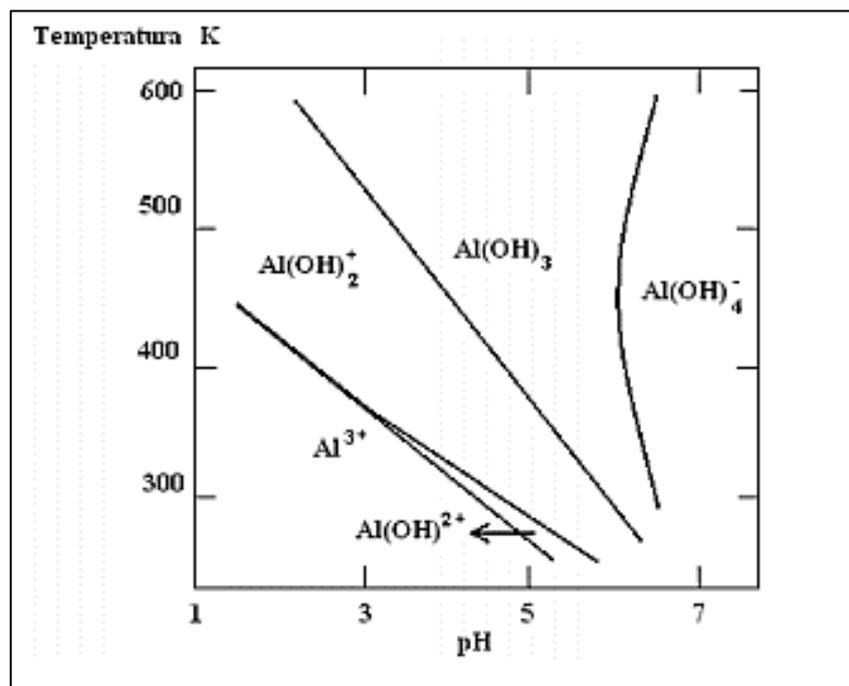


Fig. 5.17. Solubilidad de las especies de Al en función del pH.

Debido a la complejidad del equilibrio cerca del punto isoeléctrico (pH de mínima solubilidad del $\text{Al}(\text{OH})_3$) el cual es cercano a pH 7,7, éste no puede calcularse satisfactoriamente usando la solubilidad en esta región, a partir de constantes de equilibrio obtenidas en tablas. Sin embargo, estudios de la solubilidad del aluminio en la región crítica, después de la precipitación con amoníaco, indican que la precipitación es cuantitativa a pH 7 (o cerca de este valor) y la redisolución del precipitado es verdaderamente significativa a pH 9.

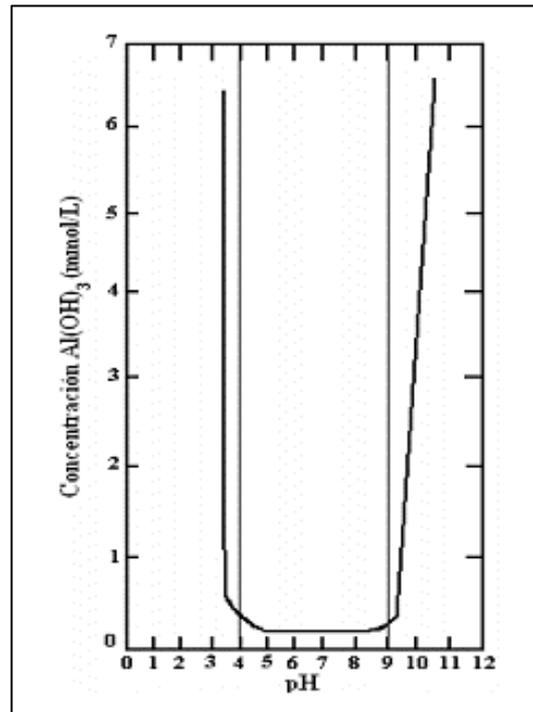


Fig. 5.18. Solubilidad del Al(OH)_3 en función del pH.

La figura 5.18 muestra la relación de la solubilidad del Al(OH)_3 en función del pH; debido a la pronunciada pendiente de la curva de solubilidad, un pequeño cambio en el pH puede causar una considerable supersaturación y, en consecuencia, la rápida precipitación. Los hidróxidos de aluminio son hidrofílicos y forman coloides los cuales se coagulan fácilmente y forman geles (Castruita & Perera, 2012).

Como mencionan Zhang et al, las partículas de gibbsita tienden a adoptar una morfología de plaquetas. La gibbsita tiene una estructura cristalina hexagonal, compuesta por capas cuasi bidimensionales de $\text{Al}^{3+}(\text{OH})_6$ en hojas octaédricas compartiendo bordes. La temperatura modula el alcance de la sobresaturación y también afecta la cinética de crecimiento del cristal. Los productos preparados a baja temperatura (60 y 70 °C) contienen una fase amorfa, que no sólo aparece en los patrones de XRD, sino que también fue identificable en análisis TEM y SAED. Sin embargo, los productos preparados a temperaturas más altas (80, 90 y 100 °C) eran de gibbsita pura, como fue determinado por XRD, TEM y SAED, y el rendimiento fue mayor al 80%. El tamaño y la morfología de la partícula se vieron fuertemente afectados por la temperatura. El MEB indicó que los productos de baja temperatura contenían nanopartículas irregulares, pero, a mayor temperatura, los cristales tomaron la forma de nanoplacas uniformes hexagonales, que también fue confirmada por XRD. El tiempo de reacción también afecta, con respecto al rendimiento del producto apareció una cantidad mínima de producto cristalino después de tiempos de reacción cortos (12 y 24 h). El rendimiento aumentó sustancial y sistemáticamente del 29% al 83% cuando el tiempo de reacción se incrementó a 48 h y luego a 72 h. Sin embargo, no hubo un aumento adicional obvio en el rendimiento cuando el tiempo de reacción se extendió a 96 h. El XRD indicó que las muestras recolectadas a 48, 72 y 96 h eran pura gibbsita. El MEB demostró que las morfologías de todas estas tres muestras fueron nanoplacas hexagonales con tamaños de 200 a 400 nm. También realizaron ensayos evaluando el

efecto del pH. El análisis de XRD indicó que las muestras entre pH 1 a 12 eran gibbsita pura. Sin embargo, la muestra a pH 13,5 fue una mezcla de 70% de gibbsita y 30% de bayerita (Zhang et al., 2017).

Mamedov et al han argumentado que la boehmita se forma en condiciones ácidas. A pH 6,5 – 6,7, un rango estrecho en el que la solubilidad del hidróxido de aluminio es mínima, precipita como boehmita. Por otro lado, la formación de la boehmita en condiciones más alcalinas ha sido registrado en algunos experimentos. La boehmita se forma en soluciones débilmente mineralizadas con un bajo contenido de SiO₂ y alta concentración de aluminio (Mamedov et al., 2022).

Esto último es consistente con las condiciones operativas en que se realizaron los ensayos de electrocoagulación, donde en esa región de pHs se observaron las mejores condiciones para el tratamiento.

Es por lo expuesto anteriormente que se considera que en la formación de flóculos en el proceso de electrocoagulación con electrodos de aluminio en aguas con contenidos inorgánicos como son el caso de estas aguas de pozo y de rechazos de ósmosis inversa se forman diferentes especies de hidróxidos de aluminio, con una posible predominancia de boehmita, por la concentración de aluminio y el bajo porcentaje de SiO₂. Esto se pudo comprobar por los análisis de SEM-EDS, pero no se verificó con la técnica de difracción de rayos X, ya que el volumen de fase cristalina era muy bajo, lo que resulta insuficiente para el límite de detección del equipo al que se tercerizó esta determinación; la causa de esto último puede deberse al poco tiempo de secado al que se expuso al gel de flóculos en la mufla ya que sólo estuvieron 24 hs, cuando Zhang et al observaron que lo recomendable eran al menos 48 hs y hasta 72 hs de secado para darle tiempo a favorecer la reacción de formación de la gibbsita, y obtener una alta concentración de ésta.

Las zeolitas son una familia de minerales aluminosilicatados cristalinos e hidratados, dentro de la familia de los tectosilicatos, silicatos tridimensionales o silicatos de estructura en armazón constituido por una estructura principal de tetraedros (TO₄), donde T representa a un ion tetravalente como el Si⁺⁴ y/o trivalente como el Al³⁺ que comparten sus cuatro vértices y que encierra cavidades ocupadas por iones y por moléculas de agua, teniendo libertad de movimiento y permitiendo por tanto, un intercambio iónico y deshidratación. Esta relación Si/Al es realmente importante debido a que cada átomo de Al que sustituye isomórficamente a uno de Si proporciona una carga negativa, lo que se traduce en la neutralización de las cargas positivas por parte de los cationes. De forma general la proporción de átomos de Al puede variar en un amplio rango (Si/Al = 1 → ∞). Se consideran zeolitas de baja relación Si/Al, cuando esos valores oscilan entre 1 a 5, y de alta relación Si/Al para valores superiores a 5 (Chaves, 2017).

En los resultados obtenidos a escala laboratorio, se comprueba al analizar los análisis por EDS que la relación Si/Al < 1 en todos los casos, descartando la posibilidad de que se traten de estructuras zeolíticas, pero si se corresponden con las estructuras de los hidróxidos de aluminio ya que se encuentra alto contenido de aluminio en los sólidos analizados junto con bajos valores de silicio. Estos hidróxidos de aluminio son los pasos intermedios en los procesos de síntesis para la formación de distintas zeolitas artificiales (Kusumawati, Munasir Diah Hari, Sunaryono, Nugrahani Primary Putri, Nurul Hidayat, Ahmad Taufiq, 2018) (Rodríguez-Castro et al., 2021); la formación de zeolitas se observó en un trabajo previo realizado en el grupo (Arturi et al., 2019). Estos hidróxidos

de aluminio también son promotores de la formación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que es un material nanoporoso sólido con baja densidad aparente, baja conductividad térmica y tiende a tener una estructura amorfa, alta porosidad y superficie específica. A continuación, se presentan las Fig. 5.19 – 5.23, donde se observan micrografías en MEB de boehmita, gibbsita, hidróxido de aluminio, y gamma alúmina.

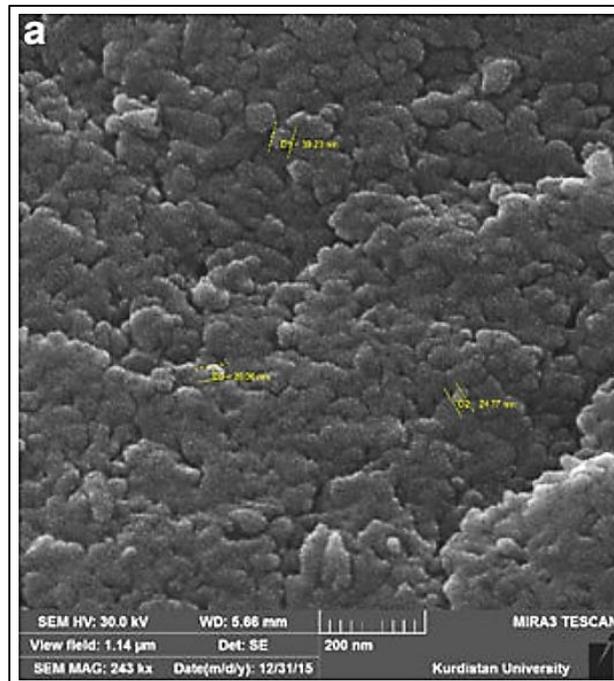


Fig. 5.19. Imagen MEB de boehmita (Fuente: Pd(0)-Arg-boehmite: As Reusable and Efficient Nanocatalyst in Suzuki and Heck Reactions).

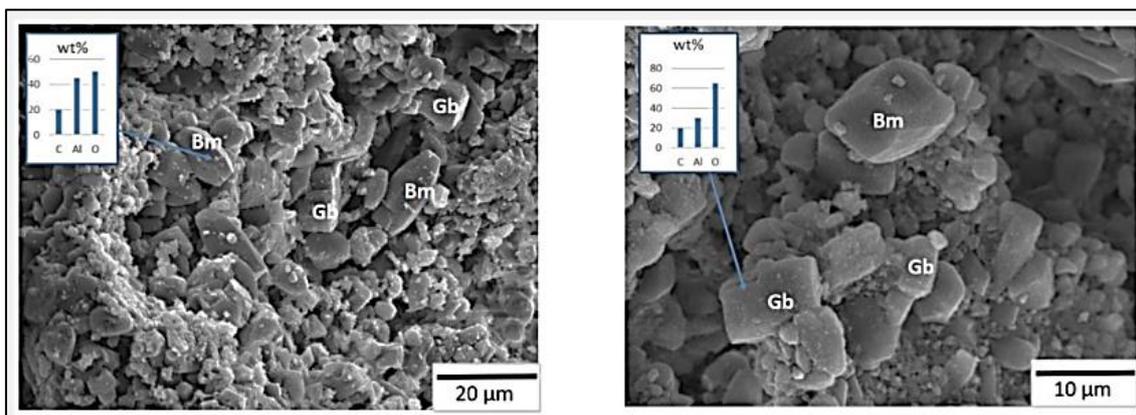


Fig. 5.20. Imagen MEB de boehmita y gibbsita (Fuente: The Problem of the Formation of Boehmite and Gibbsite in Bauxite-Bearing Lateritic Profiles).

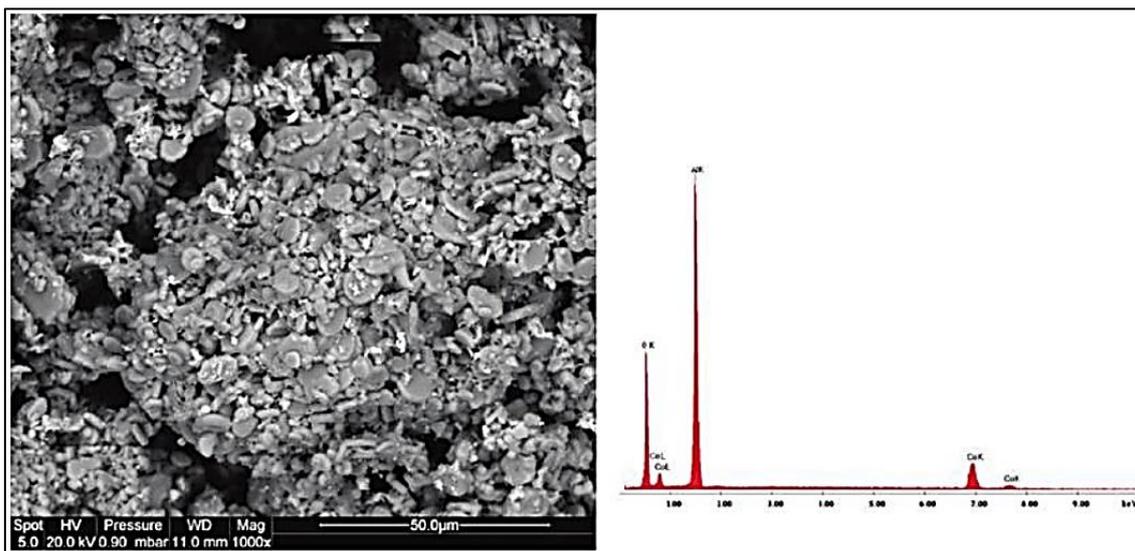


Fig. 5.21. Imagen MEB y EDS de un catalizador a base de Al_2O_3 y óxido de cobalto (Fuente: Dissolution of Cobalt from CoO/Al_2O_3 Catalyst with Mineral Acids).

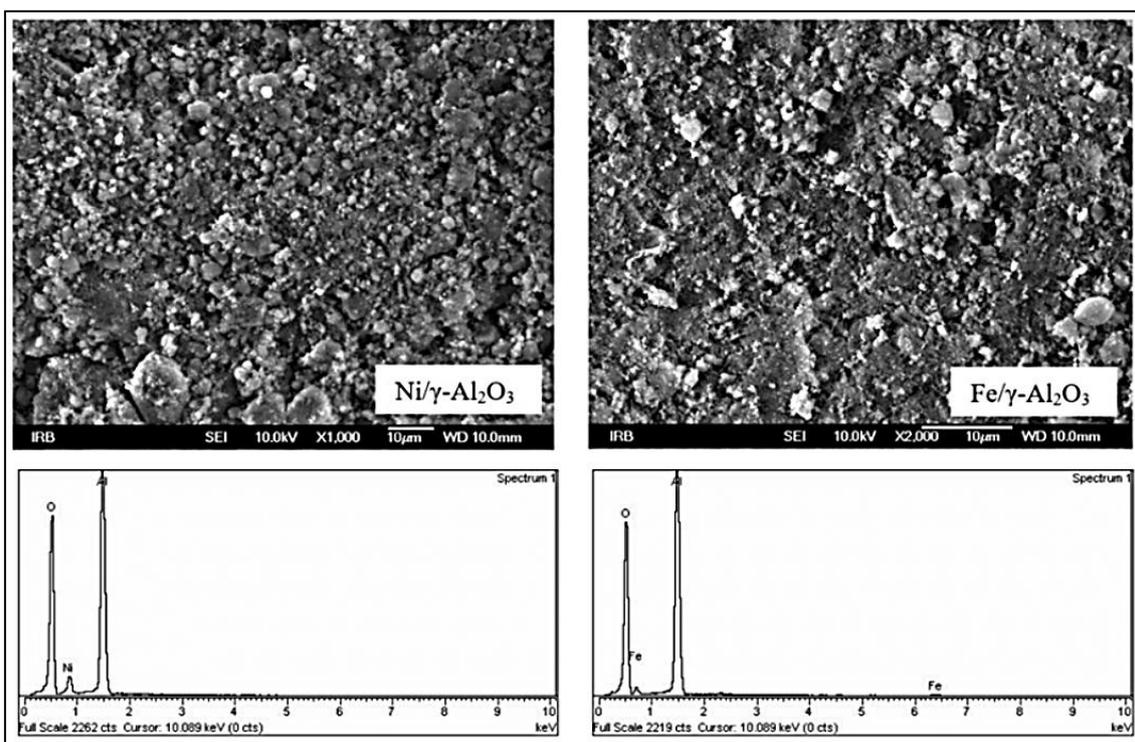


Fig. 5.22. Imágenes MEB y EDS de catalizadores a base de Al_2O_3 (Fuente: Catalytic decomposition and kinetic study of mixed plastic waste).

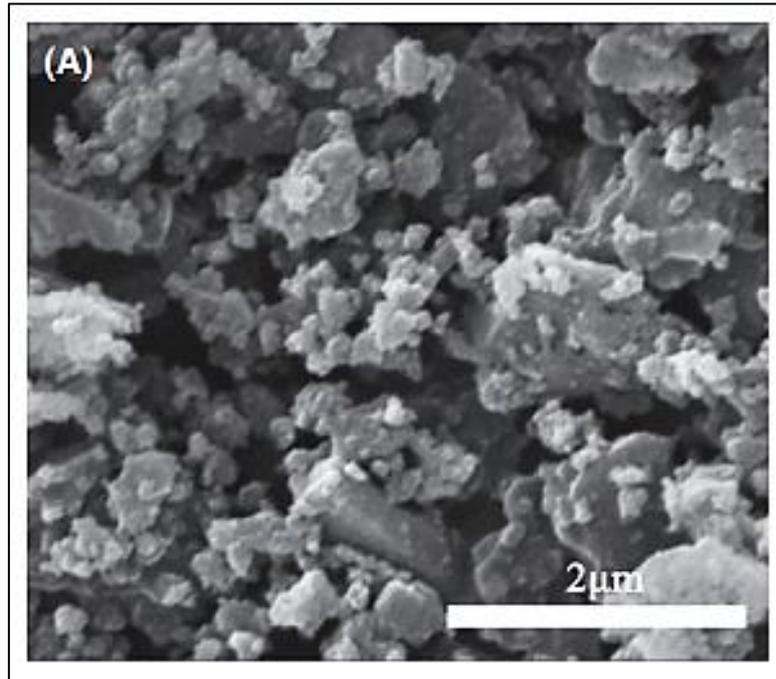


Fig. 5.23. Imagen MEB de $Al(OH)_3$ a pH 6,0 (Fuente: *Nanostructural characterization of $Al(OH)_3$ formed during the hydration of calcium sulfoaluminate cement*).

Comparando las Fig. 5.12 – 5.16 con las Fig. 5.19 – 5.23, se puede decir que en el proceso de electrocoagulación se obtuvieron diferentes especies de óxidos e hidróxidos de aluminio, los cuales actúan como paso intermedio en la formación de las zeolitas, disueltas en el medio acuoso, favoreciendo la eficiencia del proceso aumentando la capacidad de retención de diferentes iones para removerlos del agua a través de la precipitación, como se había observado en el trabajo previo (Arturi et al., 2019). Comparado con la coagulación y floculación química convencional, se observa una mejora sustancial para las mismas concentraciones de coagulante agregado.

5.6. Conclusiones

Se demuestra que se consiguen resultados satisfactorios tanto en agua de pozo como en agua de rechazo de ósmosis inversa aplicando procesos de electrocoagulación con bajos tiempos de proceso y a una corriente constante relativamente baja de 1 A. Si antes de la etapa de floculación se ajusta el pH en valores cercanos a la neutralidad se observa que se favorece la formación del floc y la velocidad de decantación de éstos, lográndose las mejores condiciones fisicoquímicas finales en el sobrenadante.

La mayor limitante se puede presentar en el tratamiento del agua de rechazo de ósmosis inversa el cual inicialmente ya presenta una alta conductividad y que luego del proceso electroquímico junto con el ajuste de pH hace que se eleve por encima de los 2500 $\mu S/cm$, lo cual no sería recomendable para el ingreso a las membranas de ósmosis sin un ajuste previo de esta conductividad por debajo de los 2000 $\mu S/cm$ ya sea por dilución con otra corriente de rechazo o con agua de pozo.

El análisis por MEB-EDS, de los sólidos formados por electrocoagulación, indicó que se obtienen especies de hidróxidos de aluminio, que favorecen los procesos de aglomeración y precipitación de diferentes contaminantes por medio de la floculación, los cuales resultarían en el paso intermedio de formación de zeolitas, encontrándose disueltos en el medio acuoso.

5.7. Bibliografía

- Akter, S., Suhan, B. K., Islam, S., Suhan, B. K., & Islam, S. (2022). *Recent advances and perspective of electrocoagulation in the treatment of wastewaters. A review.*
- Arturi, T. S., Seijas, C. J., & Bianchi, G. L. (2019). A comparative study on the treatment of gelatin production plant wastewater using electrocoagulation and chemical coagulation. *Heliyon*, 5(5), e01738. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01738>
- Castruita, G., & Perera, Y. (2012). Síntesis y caracterización de alúmina-alfa vía sol-gel: a partir de sistemas acuosos y empleando como precursores sales de aluminio. *Editorial Academia Española, January 2012*, 4–28. https://www.researchgate.net/publication/260677055_Sintesis_y_Caracterizacion_de_Alumina-Alfa_via_Sol-Gel_A_partir_de_sistemas_acuosos_y_empleando_como_precursores_Sales_de_Aluminio
- Chaves, S. (2017). “Ensayo de intercambio catiónico de zeolitas naturales con elementos de tierras raras”. *Universidad Politécnica de Madrid.*, 95. <http://oa.upm.es/47314/>
- El-Ashtoukhy, E. S. Z., Amin, N. K., Fouad, Y. O., & Hamad, H. A. (2020). Intensification of a new electrocoagulation system characterized by minimum energy consumption and maximum removal efficiency of heavy metals from simulated wastewater. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 154(May), 108026. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108026>
- Kusumawati, Munasir Diah Hari, Sunaryono, Nugrahani Primary Putri, Nurul Hidayat, Ahmad Taufiq, Z. A. I. S. (2018). Synthesis and Characterization of γ -Al₂O₃/SiO₂ Composite Materials. *Journal of Physics: Conference Series*, 1093. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1093/1/012015>
- Mamedov, V., Boeva, N., Makarova, M., Shipilova, E., & Melnikov, P. (2022). The Problem of the Formation of Boehmite and Gibbsite in Bauxite-Bearing Lateritic Profiles. *Minerals*, 12(3). <https://doi.org/10.3390/min12030389>
- Rodríguez-Castro, L. M., Urbiztondo-Castro, M., & Pina-Iritia, M. P. (2021). Influence of boehmite intermediate layer as covalent linker on synthesis of LTA zeolite coatings. *Revista Facultad de Ingeniería*, 101, 64–73. <https://doi.org/10.17533/udea.redin.20200693>
- Zhang, X., Zhang, X., Graham, T. R., Pearce, C. I., Layla Mehdi, B., N'Diaye, A. T., Kerisit, S., Browning, N. D., Clark, S. B., & Rosso, K. M. (2017). Fast synthesis of gibbsite nanoplates and process optimization using box-behnken experimental design. *Crystal Growth and Design*, 17(12), 6801–6808. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01400>

Capítulo 6. TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS ELECTRODOS

Índice

6.1. Introducción	104
6.1.1. <i>Diagramas de fase de las aleaciones y tratamientos térmicos</i>	105
<i>Aluminio de alta pureza (>99,9%)</i>	105
<i>Aleación de aluminio – magnesio</i>	106
<i>Aleación de aluminio – cobre</i>	107
6.2. Parte experimental	109
6.2.1. <i>Tratamientos térmicos seleccionados</i>	109
6.2.2. <i>Micrografías de las aleaciones tratadas térmicamente</i>	110
6.3. Resultados y discusión	111
6.3.1. <i>Micrografías de la aleación de aluminio de alta pureza (>99,9%)</i>	111
6.3.2. <i>Micrografías de la aleación de aluminio – magnesio</i>	116
6.3.3. <i>Micrografías de la aleación de aluminio cobre</i>	122
6.3.5. <i>Comparación de los consumos energéticos</i>	128
6.3.6. <i>Comparación de la remoción de sílice</i>	133
6.3.7. <i>Comparación de la remoción de dureza</i>	135
6.3.8. <i>Comparación de la remoción de calcio</i>	138
6.3.10. <i>Comparación de los cambios en la conductividad</i>	141
6.3.12. <i>Comparación de los cambios en la concentración de los cloruros</i>	144
6.3.13. <i>Comparación de los cambios en concentración de los sulfatos</i>	147
6.3.13. <i>Comparación de los cambios en la turbidez</i>	150
6.4. Conclusiones	153
6.5. Bibliografía	154

6.1. Introducción

En la bibliografía, se han encontrado pocas referencias a las características de los materiales empleados como electrodos para las técnicas de electrocoagulación, tanto para el cátodo como para el ánodo, ya sean de aluminio o de hierro. Generalmente, mencionan que usaron electrodos de diferentes dimensiones de aleaciones de hierro, de aluminio o una combinación de éstos, pero sin ampliar en lo relativo a la composición química de estas aleaciones o características metalográficas. A modo de ejemplos, Niza

et al. mencionan que emplearon electrodos de aluminio de la aleación 5052 (Muhammad Niza et al., 2020); Kim et al. mencionan que para los diferentes ensayos emplearon electrodos de hierro y de aluminio de pureza superior al 99% (Kim et al., 2020); Özyonar et al. indican la composición del aluminio empleado y mencionan que utilizaron acero inoxidable SS 316 (Özyonar et al., 2020); Dura et al. encontraron mejores resultados empleando aleaciones de Al-Mg y Al-Zn-In, de las cuales indican los porcentajes de aleantes (Dura & Breslin, 2019). En todos los casos analizados previamente, no se detalla que hicieran tratamientos térmicos para modificar las microestructuras de las aleaciones y determinar si hay influencia en las condiciones operativas finales de los procesos electroquímicos.

En este capítulo se presentan resultados del tratamiento de agua de rechazo de ósmosis inversa empleando electrocoagulación con electrodos de diferentes aleaciones de aluminio, los cuales previamente fueron sometidos a diversos tratamientos térmicos.

6.1.1. Diagramas de fase de las aleaciones y tratamientos térmicos

Aluminio de alta pureza (>99,9%)

Para el tratamiento térmico de este material, siendo que esta aleación es de alta pureza y que el silicio es un elemento que siempre está presente en la metalurgia del aluminio, se va a tomar como referencia el diagrama de fases Al-Si que se presenta en la Fig. 6.1. En este diagrama se puede observar que, para un alto contenido de aluminio, $Si < 1,5\%$, es de esperarse encontrar una zona monofásica al momento del tratamiento térmico en el rango de los 400 – 650°C, o un mínimo precipitado de segunda fase, por debajo de los 400°C.

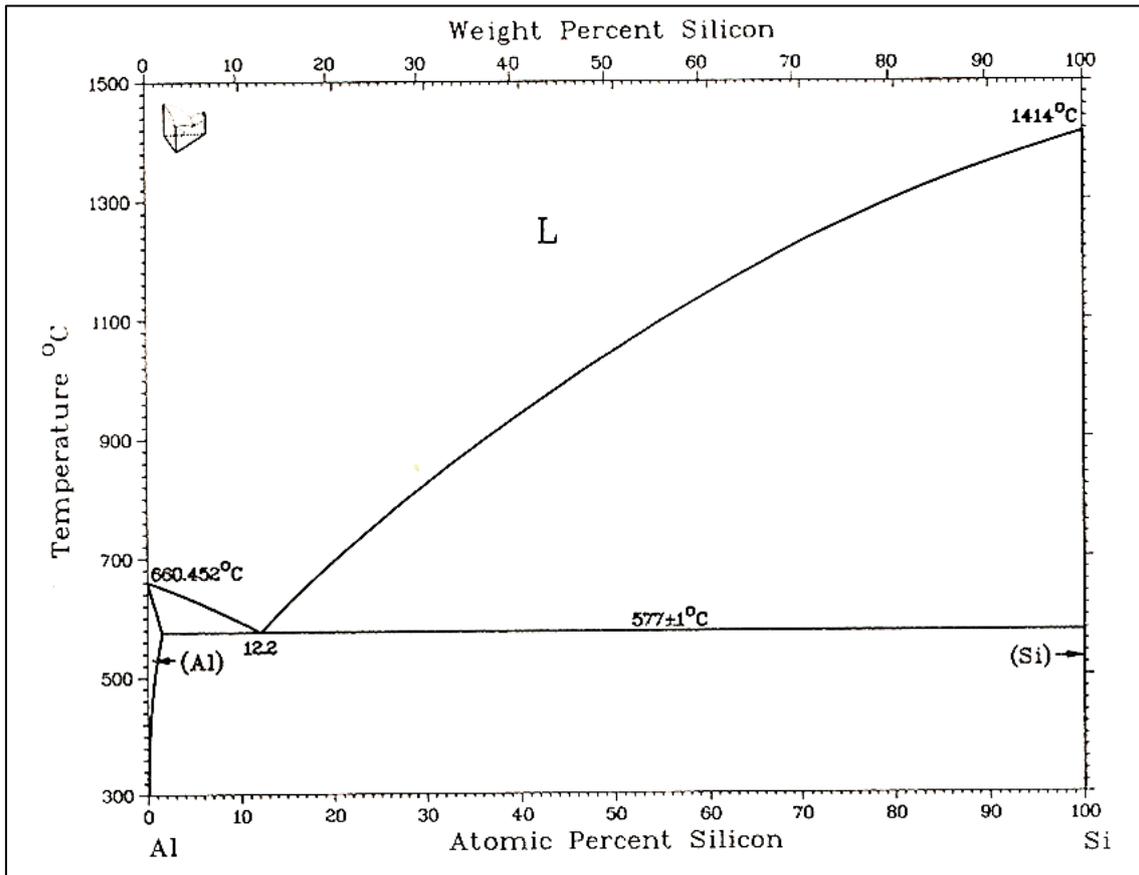


Fig. 6.1. Diagrama de fases Al-Si (Fuente: ASM Metal Handbook).

Aleación de aluminio – magnesio

Para el tratamiento termico de una aleación de aluminio cuyo segundo principal aleante es el magnesio, se va a trabajar con el diagrama de fases Al-Mg, de la Fig. 6.2. considerando un porcentaje de Mg entre 4-5%, por lo que es de esperarse la precipitación de una segunda fase de la forma Al_3Mg_2 .

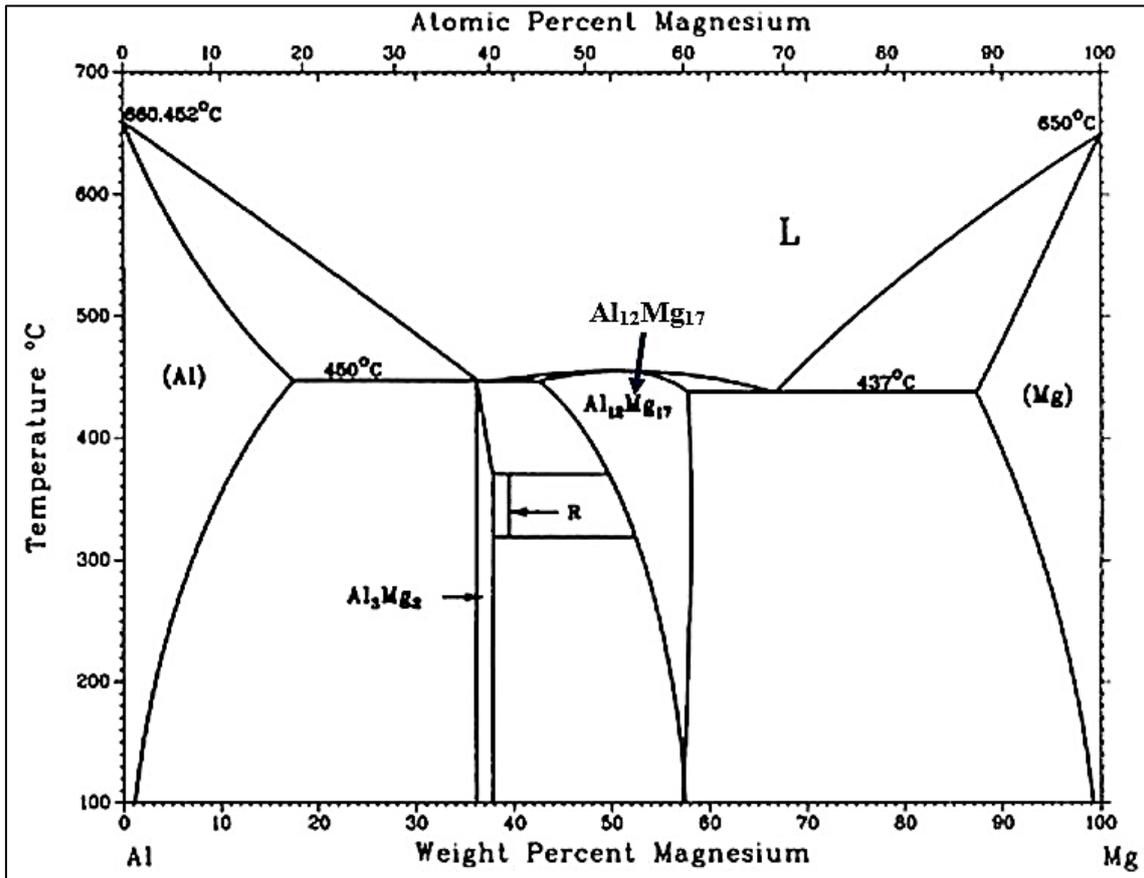


Fig. 6.2. Diagrama de fases aluminio – magnesio (Fuente: ASM Metal Handbook).

Aleación de aluminio – cobre

Para el tratamiento térmico de una aleación de aluminio cuyo segundo principal aleante es el cobre (hasta 5% Cu), se empleará el diagrama de fases Al-Cu, de la Fig. 6.3. Este tipo de aleaciones es endurecible por precipitación, por lo que es esperable la formación de una segunda fase θ ($CuAl_2$).

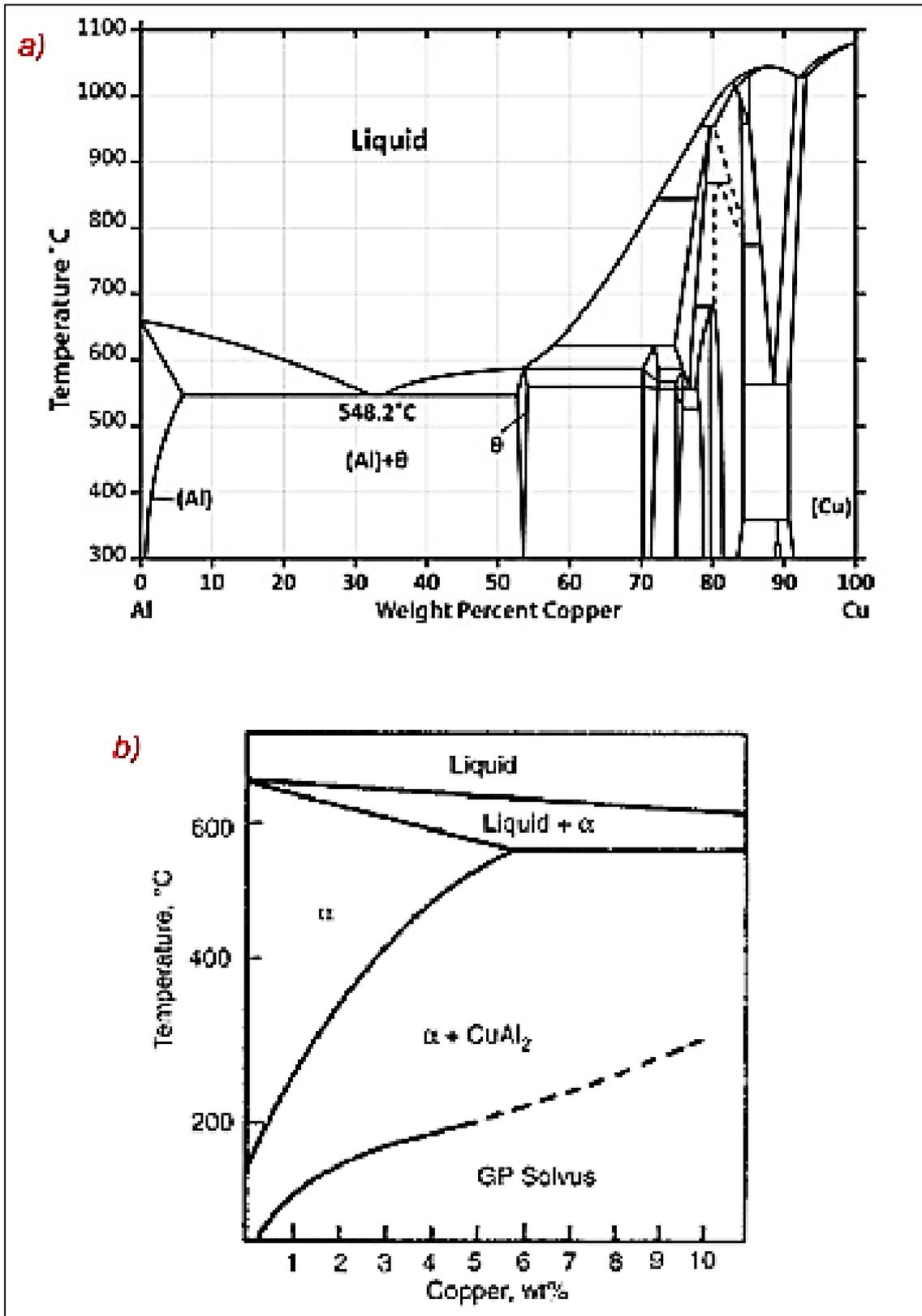


Fig. 6.3. Diagrama de fases Al-Cu. a) Diagrama completo, b) Región acotada de la zona del diagrama hasta 10% Cu (Fuente: ASM Metal Handbook).

6.2. Parte experimental

6.2.1. Tratamientos térmicos seleccionados

Tomando como referencia el diagrama de la Fig. 6.3, se presenta la Fig. 6.4 donde se pueden observar 3 zonas bien demarcadas para llevar a cabo los tratamientos térmicos de los electrodos de las aleaciones que se mencionaron en la Sección 6.1.1. (ASM, 2001).

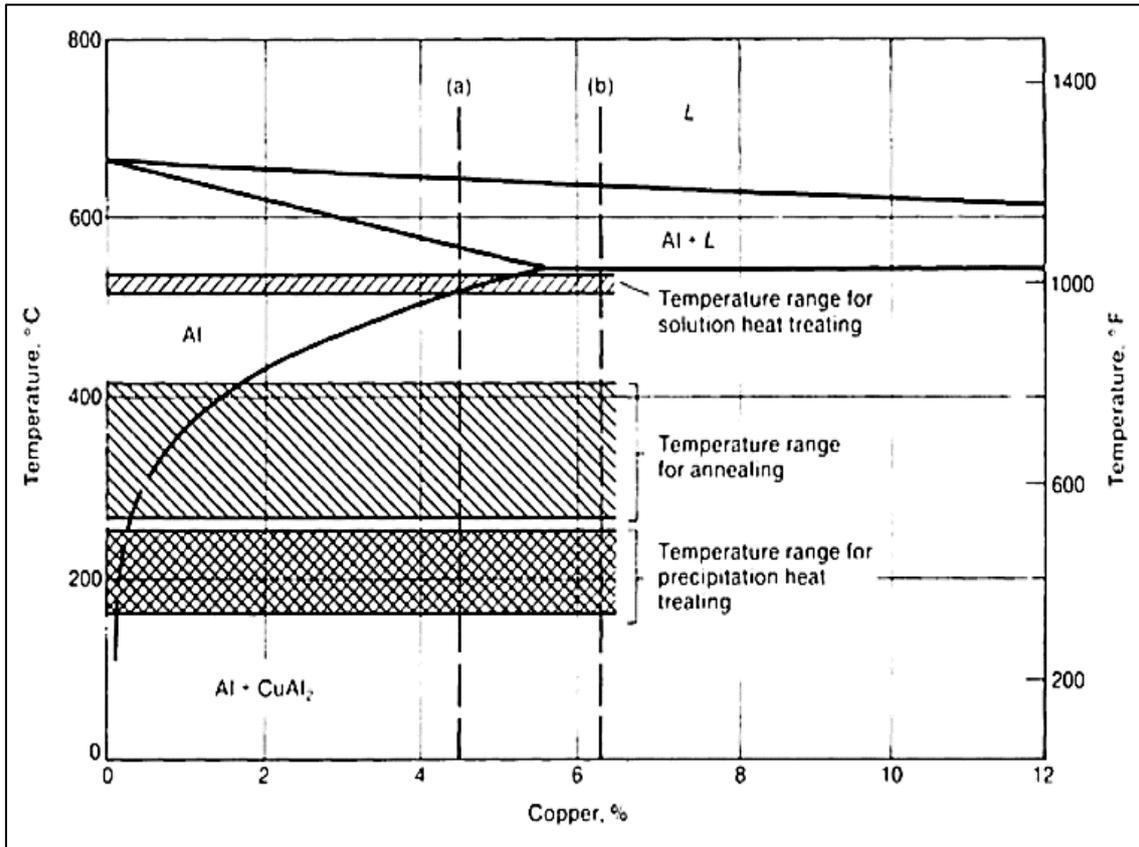


Fig. 6.4. Zonas de tratamientos térmicos para aluminio-cobre (Fuente: ASM Metal Handbook).

Como el objetivo de estos procedimientos es reducir el consumo energético en la etapa operativa de electrocoagulación, y no son de interés las propiedades mecánicas finales que pueda tener el material, dado que no van a estar sometidos a esfuerzos, impactos o deformaciones considerables durante el servicio, por ser electrodos que van fijos en el reactor, se toman como referencia las temperaturas a las que puede hacerse el tratamiento térmico "solution heat treatment" de la Fig. 6.4.

En base a esto, se decidió hacer el calentamiento hasta 550°C en la mufla Estigia; a esa temperatura se comprueba que, para este tipo de aleaciones, en base al diagrama de fases, nos encontramos en la zona monofásica alfa y, por el lado de la velocidad de enfriamiento que se emplee, cuanto más lenta sea más cercana estará a las condiciones de equilibrio. Los cambios en las velocidades de enfriamiento propiciarán la precipitación de la segunda fase distribuida en la matriz o en los bordes de grano de la fase primaria.

Los electrodos se dejan calentando durante 3 horas en la mufla a la temperatura de 550°C, ya que para las dimensiones de los electrodos que se emplearon, ese tiempo garantiza en la pieza condiciones de homogeneidad.

Los enfriamientos hasta temperatura ambiente se realizaron de las siguientes maneras:

- En medios que garantizaron condiciones de enfriamiento rápido.
- En medios que garantizaron condiciones de enfriamiento intermedio.
- En medios que garantizaron condiciones de enfriamiento lento.

Con estos electrodos se realizaron ensayos de electrocoagulación en agua de rechazo de ósmosis inversa donde, para realizar la comparación, se evaluaron las diferentes aleaciones de aluminio y el tipo de tratamiento térmico, junto con el análisis de consumos energéticos para las mismas condiciones de proceso.

6.2.2. Micrografías de las aleaciones tratadas térmicamente

Las microestructuras finales de los electrodos antes y después de los tratamientos térmicos fueron analizadas por microscopia óptica, con el objetivo de verificar que se produjeron cambios microestructurales que influyeron en la performance final en su uso en procesos de electrocoagulación.

Para el análisis metalográfico, se procedió de la siguiente manera:

- Se cortaron muestras de 1 cm² representativas de cada electrodo con su tratamiento térmico, y se incluyeron en resina fenólica.
- Se realizó el desbastado y el lijado con lijas al agua de 100, 150, 220, 360, 600 y 1000 de granulometría FEPA (Federation of European Producers of Abrasives). Por último, el pulido se realizó en paño con pasta de diamante de 6 µm y luego de 1 µm.
- El ataque químico de revelado de la superficie se realizó empleando el reactivo experimental de Weck (Weck's Reagent) (Mohammadtaheri, 2012). Éste se preparó en el laboratorio empleando 1 g de NaOH en 100 ml de solución de KMnO₄ al 5%. Los tiempos de ataque fueron variando, dependiendo del tipo de aleación de aluminio, donde se hicieron inmersiones en la solución a temperatura ambiente en etapas de 20 segundos, repitiendo si era necesario hasta llegar a un máximo acumulado de 60 segundos de contacto del metal con el reactivo. Luego de retirar la pieza del reactivo de Weck, se lavó con agua a temperatura ambiente, se enjuagó con agua destilada seguido de alcohol etílico y por último se secó con una corriente de aire.
- Las imágenes fueron tomadas con una cámara anexada al microscopio óptico de platina invertida, a través de su software LISSVIEW; los análisis de los tamaños de granos se realizaron empleando el software FIJI-ImageJ.

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Micrografías de la aleación de aluminio de alta pureza (>99,9%)

Los resultados observados en el revelado metalográfico para la aleación de aluminio de alta pureza se presentan en las Fig. 6.5 – 6.8. En cada imagen se presentan con flechas rojas las mediciones de los tamaños de grano observados, y en el margen inferior derecho una escala de referencia para la medición de estas longitudes.

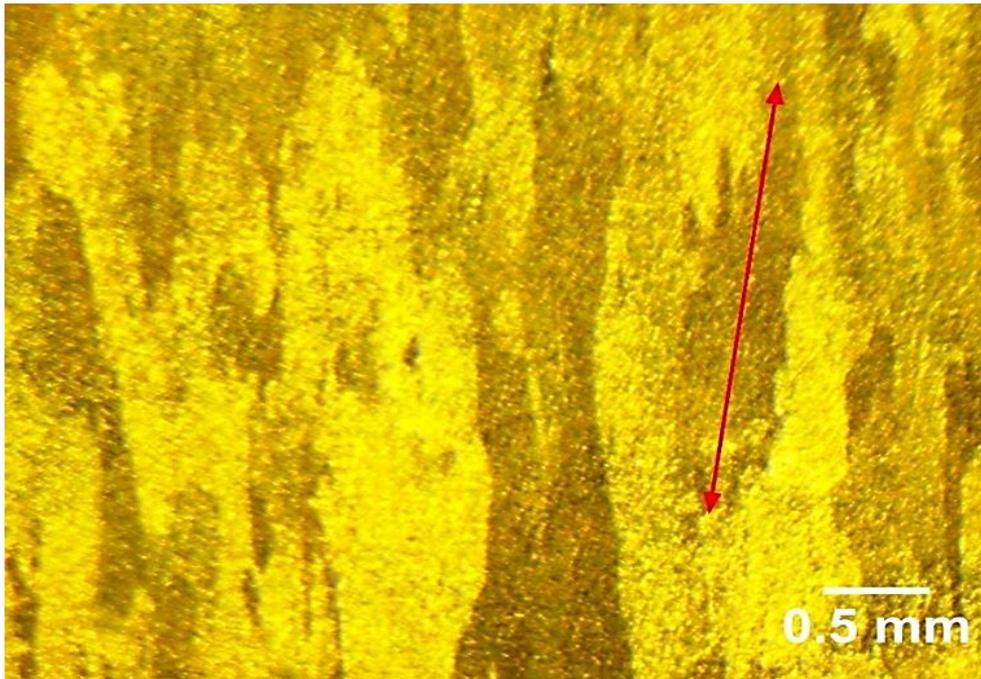


Fig. 6.5. Aleación de aluminio de alta pureza sin tratamiento térmico.

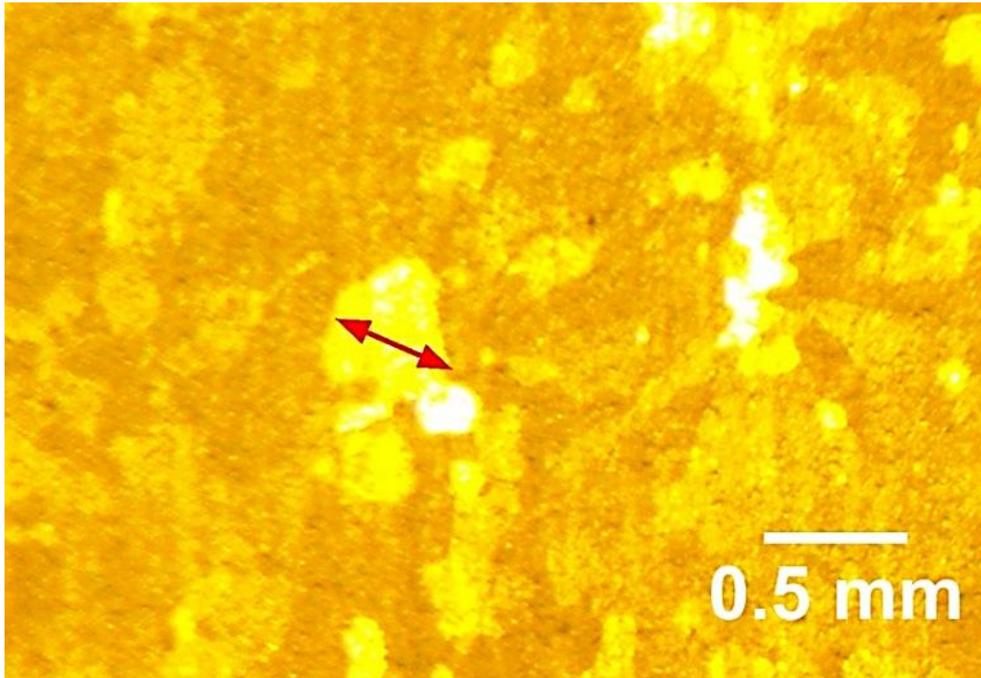


Fig. 6.6. Aleación de aluminio de alta pureza, 3 hs de calentamiento a 550°C y enfriado hasta temperatura ambiente en condiciones de enfriamiento rápido.

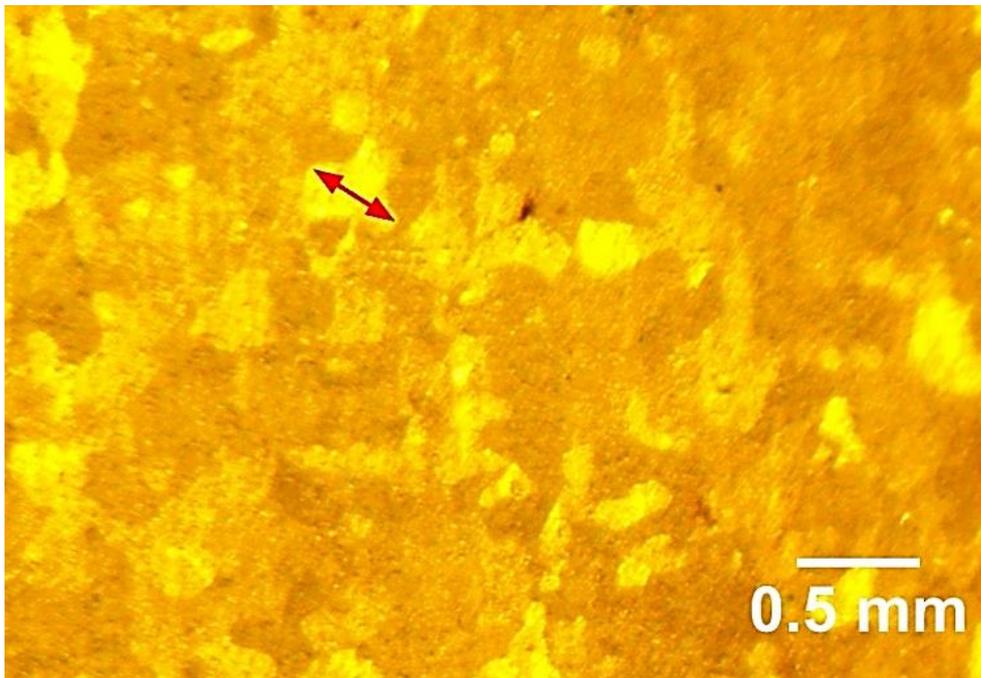


Fig. 6.7. Aleación de aluminio de alta pureza, 3 hs de calentamiento a 550°C y enfriado hasta temperatura ambiente en condiciones de enfriamiento intermedio.

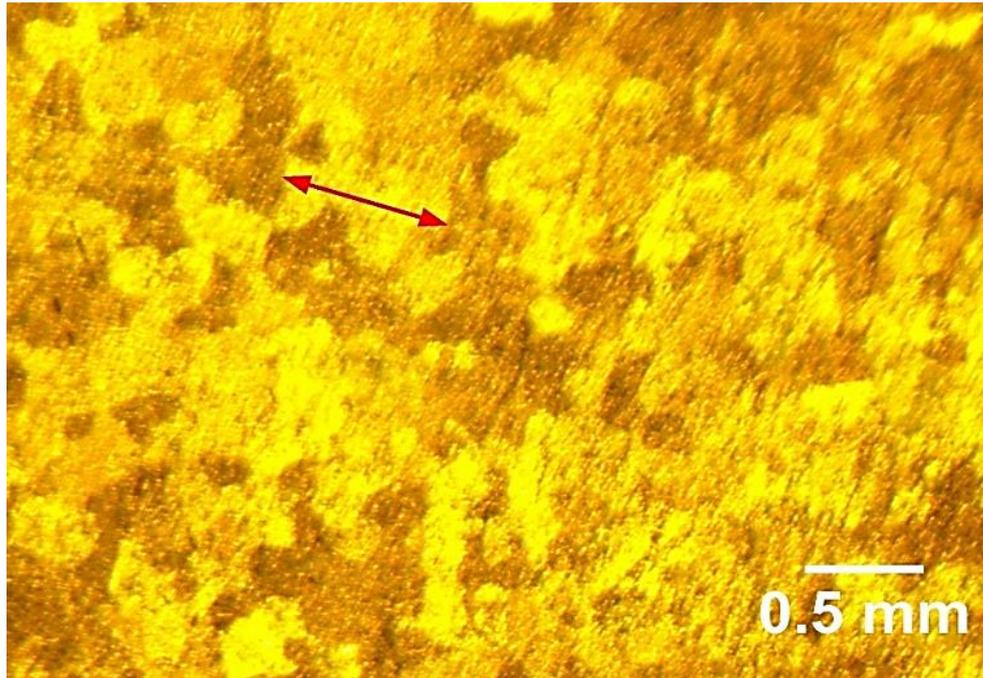


Fig. 6.8. Aleación de aluminio de alta pureza, 3 hs de calentamiento a 550°C y enfriado hasta temperatura ambiente en condiciones de enfriamiento lento.

En la Fig. 6.9 se presentan imágenes de la bibliografía, correspondientes a un aluminio 1100, una aleación comercial de aluminio de alta pureza, en diferentes condiciones de tratamientos (ASM, 2000).

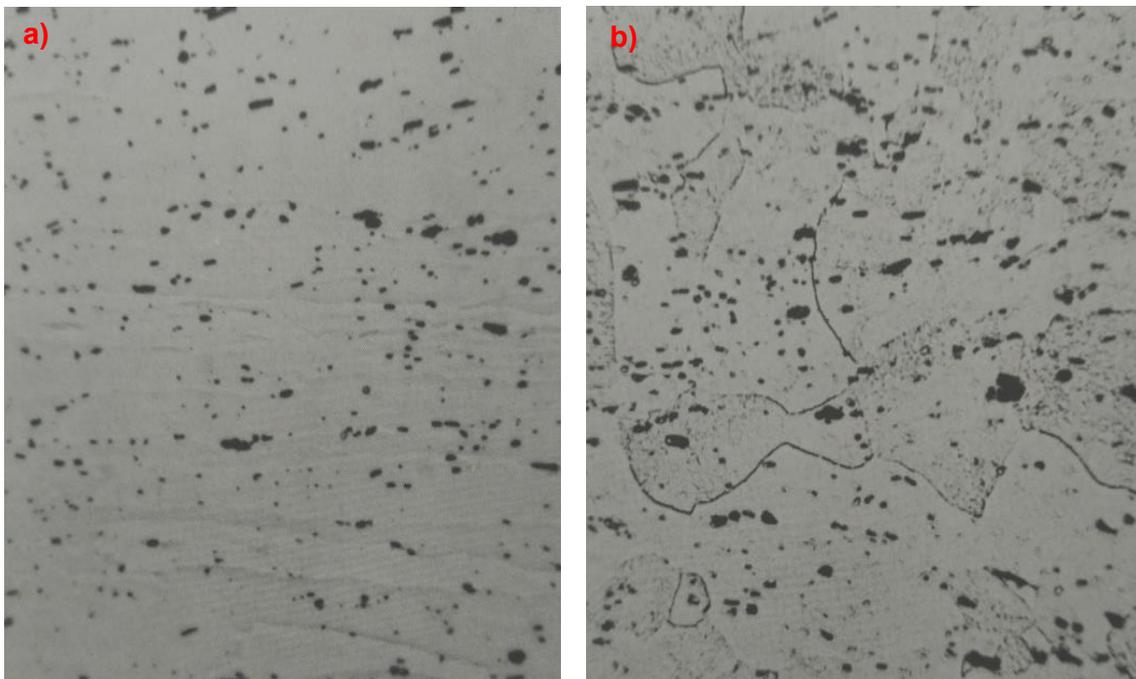


Fig. 6.9. Aleación de aluminio 1100 de alta pureza. a) Deformada en frío. 500X. b) Deformada en frío y con un tratamiento térmico. 500X. (Fuente: ASM Metal Handbook).

En la Fig 6.9 los puntos oscuros son partículas insolubles de FeAl_3 . Comparando la Fig. 6.9.a) con la Fig. 6.5 se puede decir que la aleación de alta pureza que se usó en estos procesos tiene una deformación en frío desde fábrica, ya que ambas muestran un grano alargado. Luego de los tratamientos térmicos, Fig. 6.6 – 6.8, los granos se regeneran y se asemejan a los observado en la Fig. 6.9.b). En las Fig. 6.5 – 6.8 no se observan los precipitados de FeAl_3 , como se indica en la Fig. 6.9.

En base a lo observado en las Fig. 6.5 a 6.8, se puede realizar una comparación de los tamaños de grano antes y después del tratamiento térmico. Estos resultados se presentan en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. *Tamaños de grano vinculados a los tratamientos térmicos de la aleación de aluminio de alta pureza.*

Aluminio de alta pureza	Sin tratamiento térmico	Enfriamiento rápido	Enfriamiento intermedio	Enfriamiento lento
Tamaño de grano (mm)	1,52	0,49	0,43	0,53

De los valores obtenidos en la Tabla 6.1 se puede observar que con los tres tratamientos térmicos se generaron nuevos granos de menor tamaño respecto a los granos deformados en la aleación sin tratar. Los cambios en el medio de enfriamiento no generaron variaciones considerables en el tamaño del nuevo grano.

En las Fig. 10 y 11 se presenta el análisis de esta aleación de aluminio de alta pureza por medio de la tecnología MEB-EDS.



Fig. 6.10. Imagen MEB de la aleación de aluminio de alta pureza.

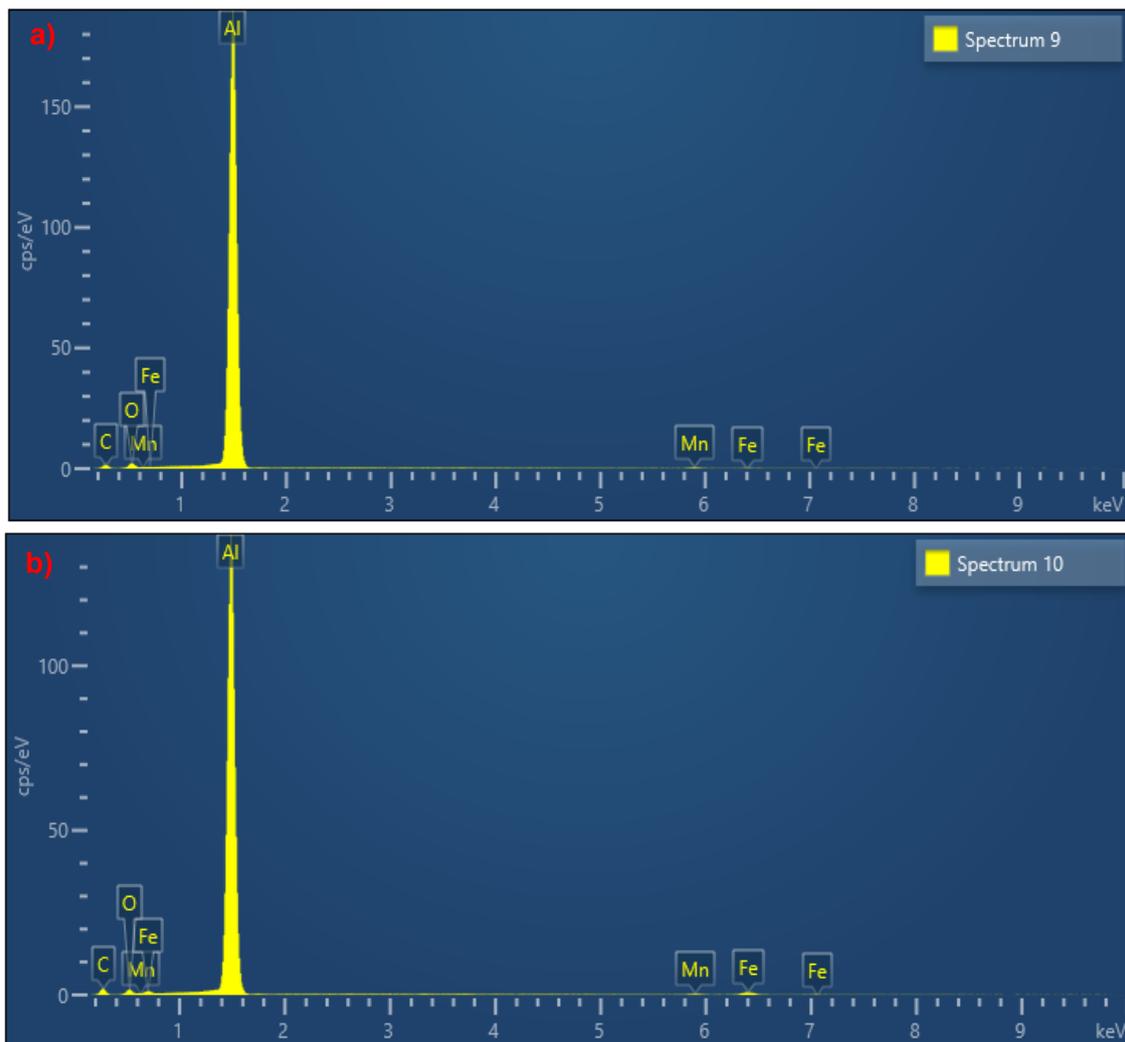


Fig. 6.11. a) y b). Análisis por EDS de dos sectores en el aluminio de alta pureza de la Fig. 6.10.

Del análisis por EDS, en la Fig. 6.11 a) y b) se observa que hay oxígeno en un 11% lo que indica la presencia del óxido de aluminio Al_2O_3 que se forma naturalmente. Y se observa un bajo porcentaje de Fe (máximo 1,5%), lo que se correspondería con los puntos negros de $FeAl_3$, los cuales también se observaban en la Fig. 6.9.

6.3.2. Micrografías de la aleación de aluminio – magnesio

Los resultados observados en el revelado metalográfico para la aleación de aluminio – magnesio se presentan en las Fig. 6.12 – 6.15. En cada imagen se presentan con flechas rojas las mediciones de los tamaños de grano observados, y en el margen inferior derecho una escala de referencia para la medición de estas longitudes.

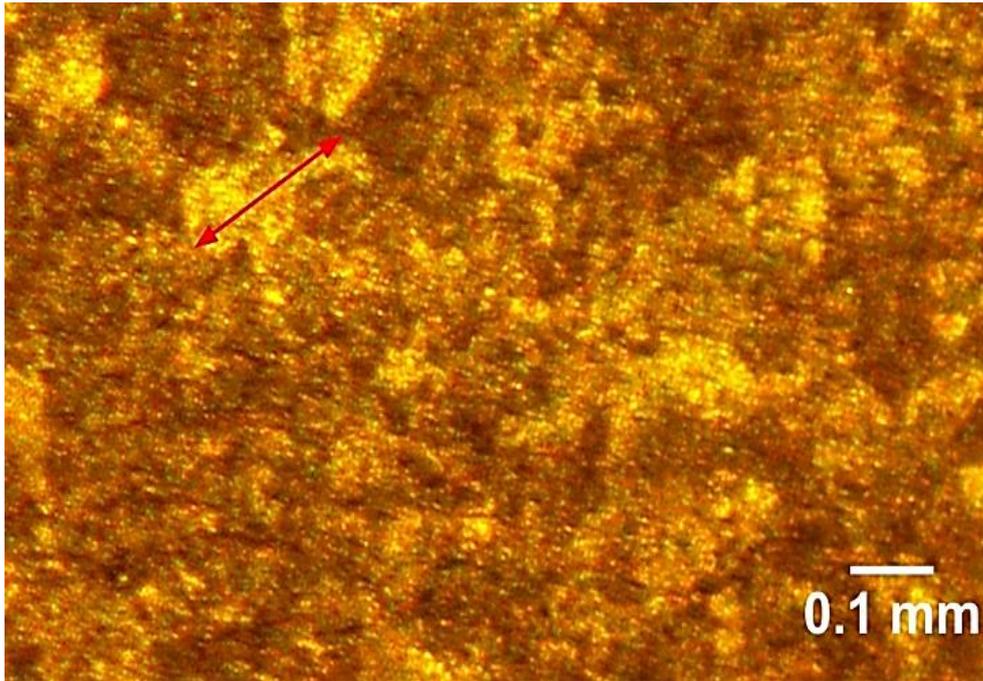


Fig. 6.12. Aleación de aluminio – magnesio sin tratamiento térmico.

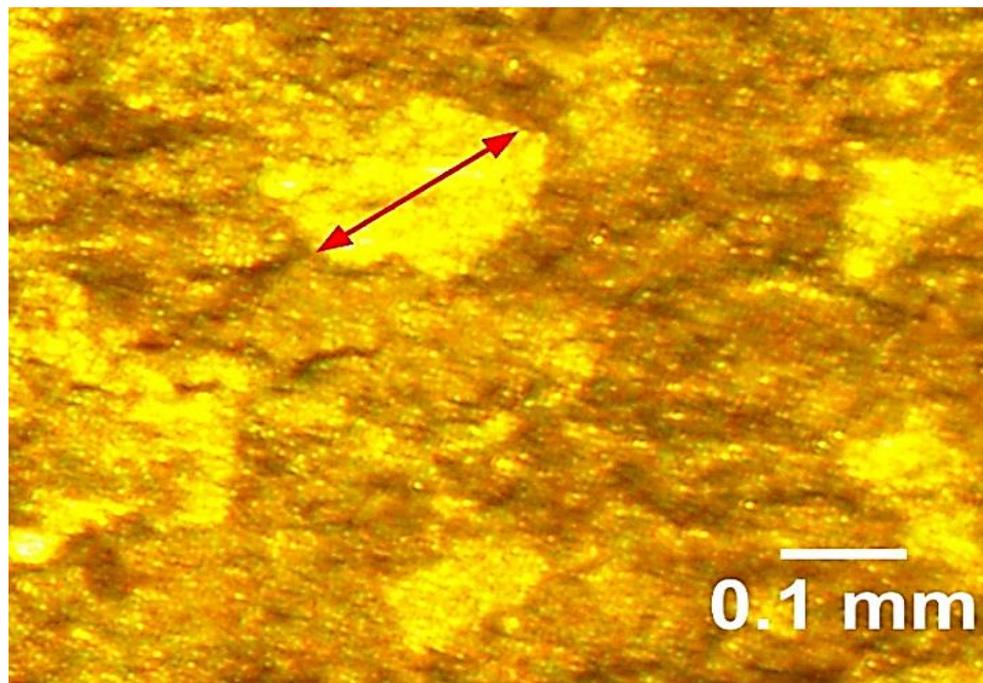


Fig. 6.13. Aleación de aluminio – magnesio, 3 hs de calentamiento a 550°C y enfriado hasta temperatura ambiente en condiciones de enfriamiento rápido.

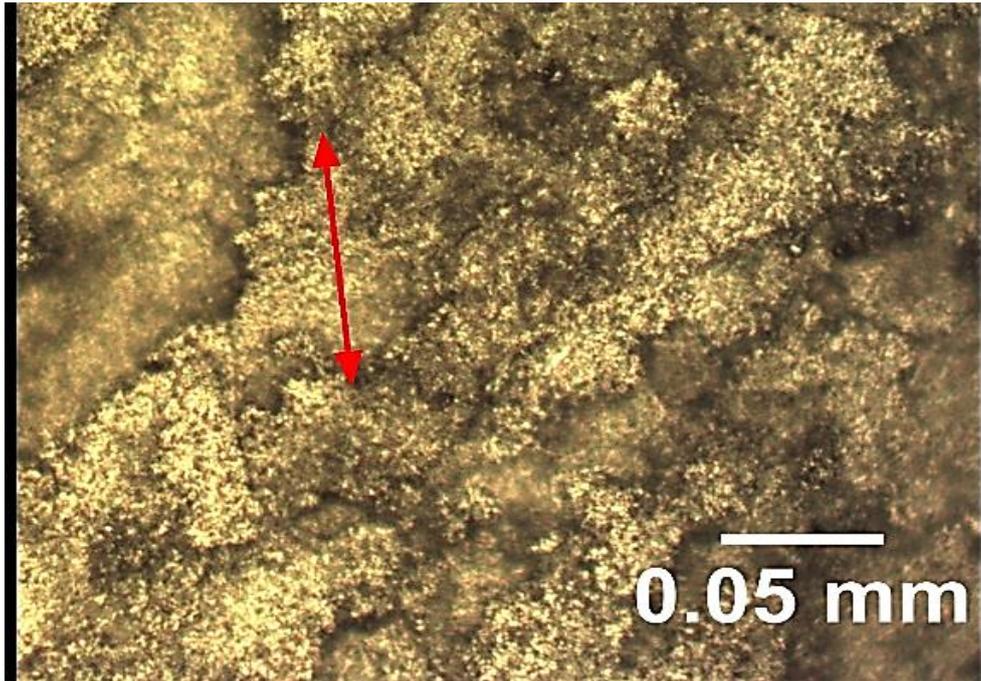


Fig. 6.14. Aleación de aluminio – magnesio, 3 hs de calentamiento a 550°C y enfriado hasta temperatura ambiente en condiciones de enfriamiento intermedio.

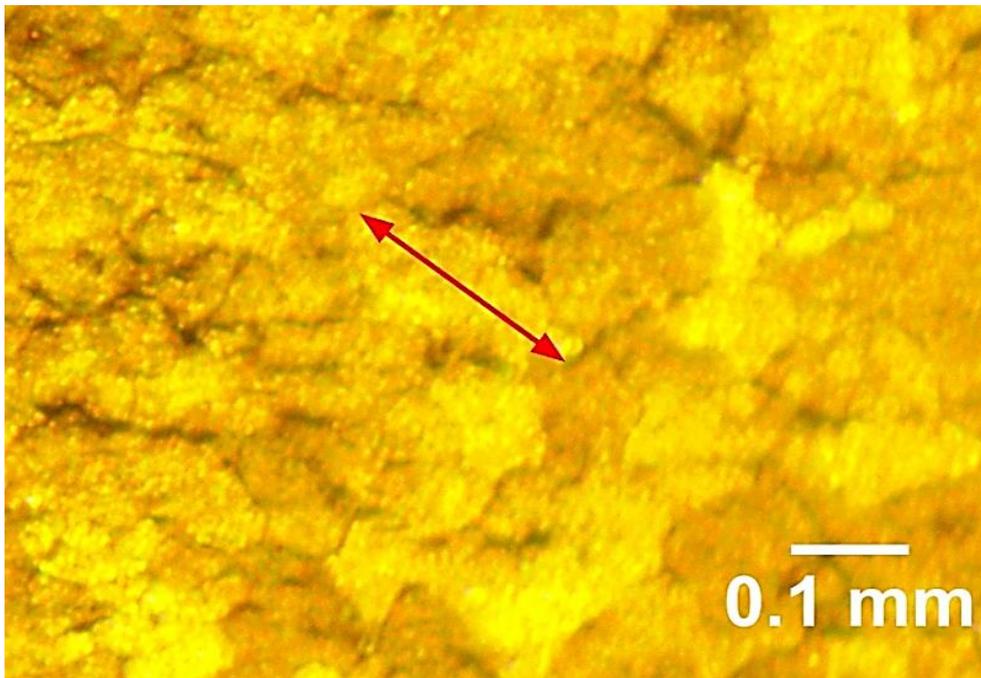


Fig. 6.15. Aleación de aluminio – magnesio, 3 hs de calentamiento a 550°C y enfriado hasta temperatura ambiente en condiciones de enfriamiento lento.

En la Fig. 6.16 se presentan imágenes de la bibliografía correspondientes a aleaciones comerciales de aluminio – magnesio de la serie 5086, en diferentes condiciones de tratamientos ([ASM, 2000](#)).

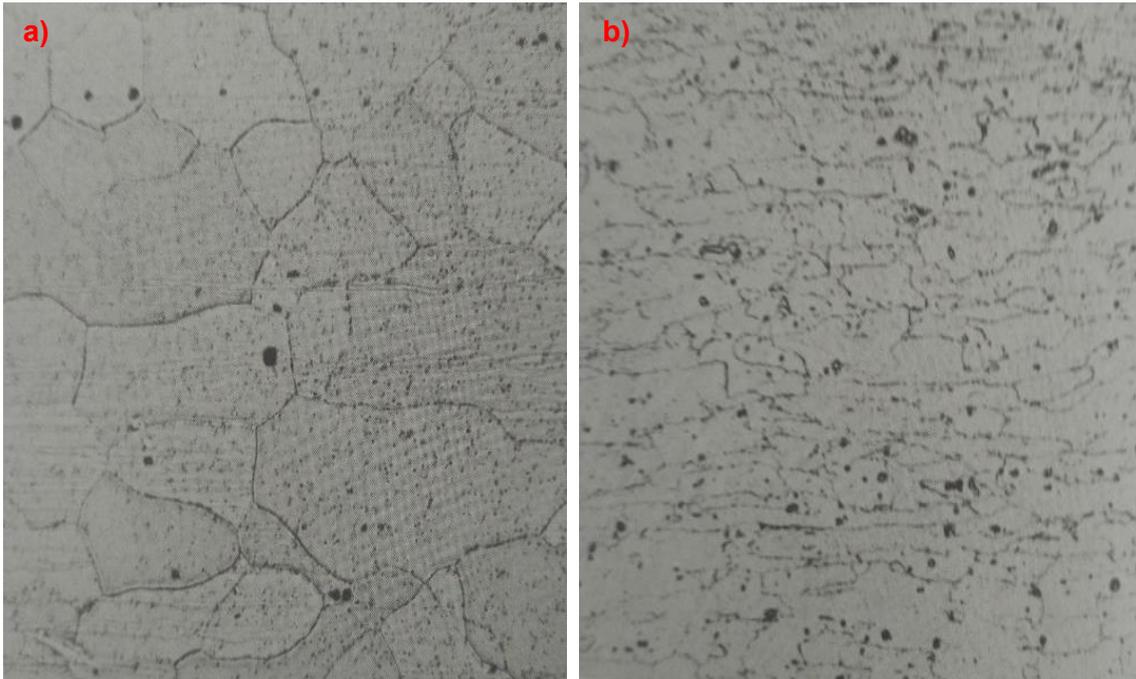


Fig. 6.16. Aleación de aluminio – magnesio 5086. 250X. **a)** Lingote como se obtiene de la colada **b)** laminada en frío y tratada térmicamente. 250X. (Fuente: ASM Metal Handbook).

La Fig. 6.16.a) representa una muestra de la aleación 5086, donde se observan bien demarcados los granos. La Fig.6.16.b) corresponde a una placa deformada plásticamente y estabilizada a 120 – 175 °C. Hay Mg_2Al_3 (puntos negros) que precipita en bordes de grano. Las partículas más grandes son fases insolubles. Comparando con las Fig. 6.13 – 6.15, se puede observar consistencia con las formas de los granos comparados con las Fig 6.16, pero no pareciera que se hubiesen formado las fases que precipitan en borde de grano o las fases insolubles.

En base a lo observado en las Fig. 6.12 a 6.15, se puede realizar una comparación de los tamaños de grano antes y después del tratamiento térmico. Estos resultados se presentan en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Tamaños de grano vinculados a los tratamientos térmicos de la aleación aluminio – magnesio.

Aleación de Al – Mg	Sin tratamiento térmico	Enfriamiento rápido	Enfriamiento intermedio	Enfriamiento lento
Tamaño de grano (mm)	0,17	0,19	0,09	0,17

De los valores obtenidos en la Tabla 6.2 se puede observar que con los tres tratamientos térmicos sólo se hubieran generado nuevos granos en condiciones de enfriamiento intermedio, en los otros dos casos no se observan variaciones significativas comparados con el tamaño del grano sin tratamiento térmico.

En las Fig. 6.17 y 6.18 se presenta el análisis por MEB-EDS de la aleación de aluminio – magnesio.

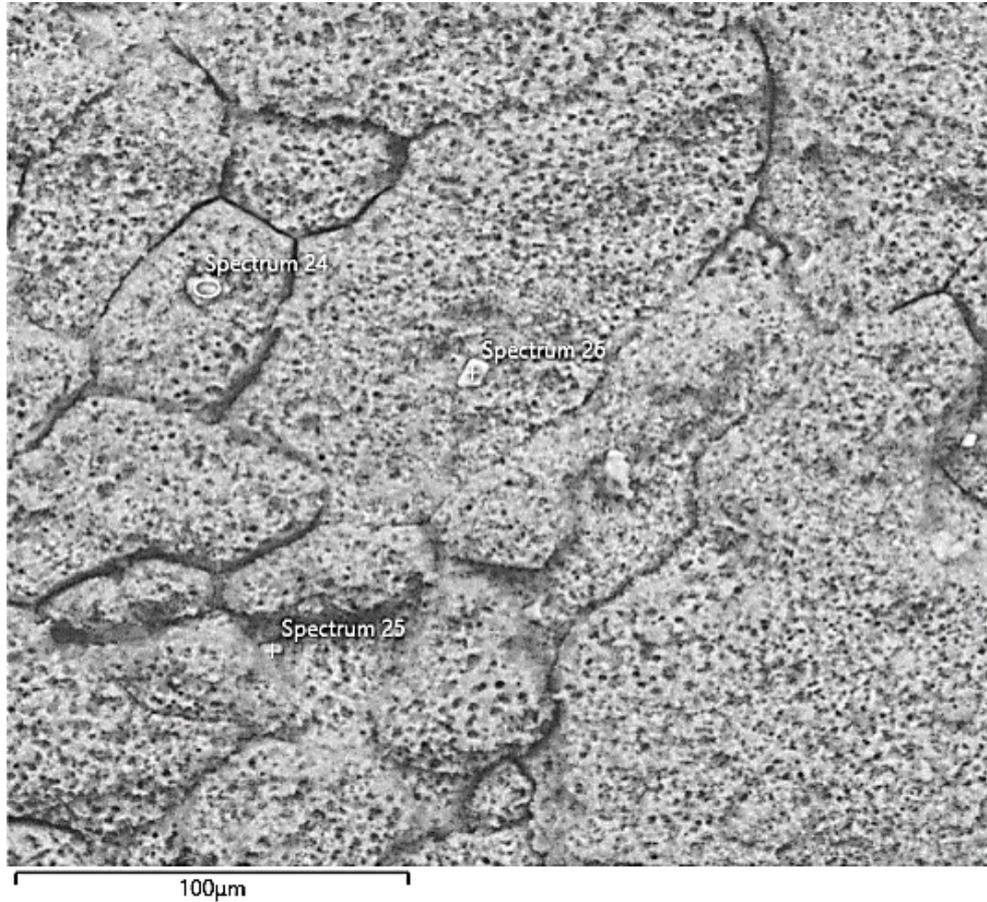


Fig. 6.17. Imagen MEB de la aleación de aluminio – magnesio.

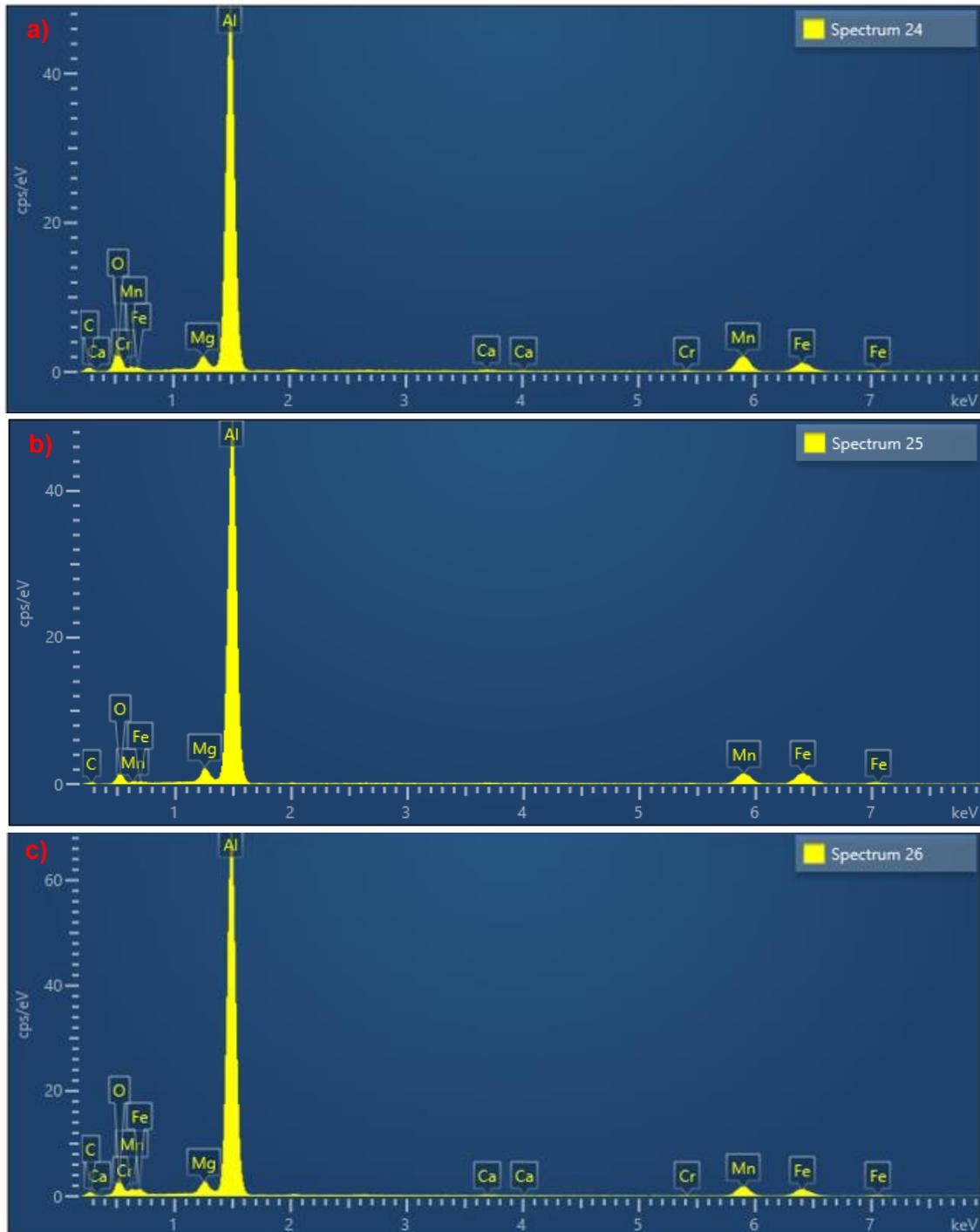


Fig. 6.18. a), b) y c). Análisis por EDS de tres sectores en la aleación de aluminio – magnesio de la Fig. 6.17.

Del análisis EDS, en la Fig. 6.18. a) y b) se observa la presencia de oxígeno entre 14 – 23%, propio del óxido de aluminio Al_2O_3 . También hay un 2 – 3% de Mg indicando lo que sería el porcentaje de magnesio propio de la aleación, y también comprueba la presencia de los precipitados negros de Mg_2Al_3 que se indicaban en la Fig. 6.16, que no habían sido observados por microscopía óptica en las Fig. 6.12 – 6.15.

6.3.3. Micrografías de la aleación de aluminio cobre

Los resultados observados en el revelado metalográfico para la aleación de aluminio – cobre se presentan en las Fig. 6.19 – 6.22. En cada imagen se presentan con flechas rojas las mediciones de los tamaños de grano observados, y en el margen inferior derecho una escala de referencia para la medición de estas longitudes.

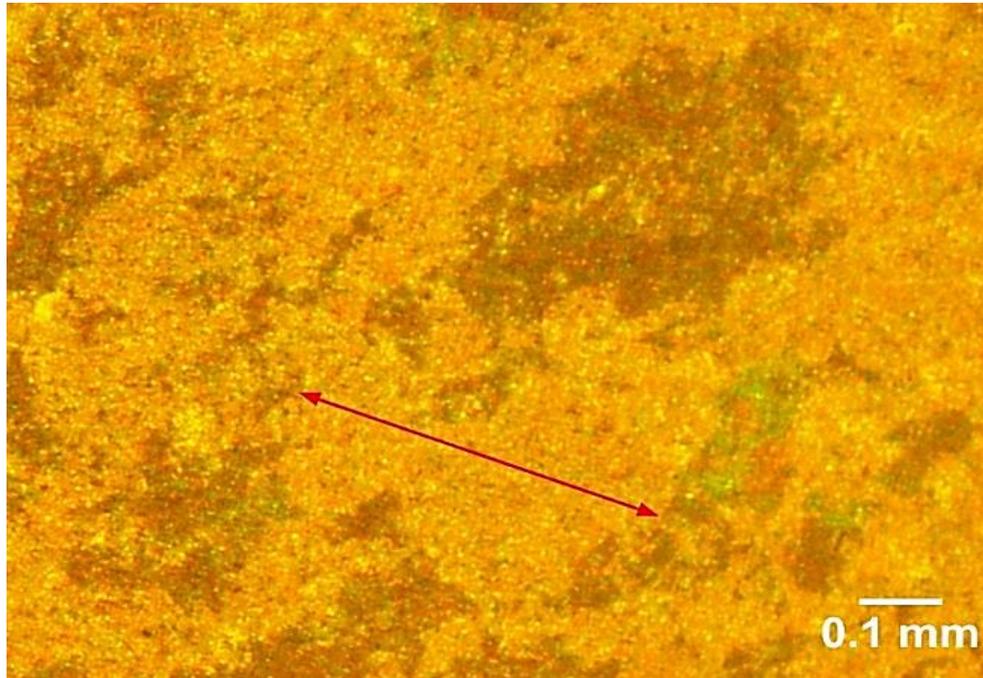


Fig. 6.19. Aleación de aluminio – cobre sin tratamiento térmico.

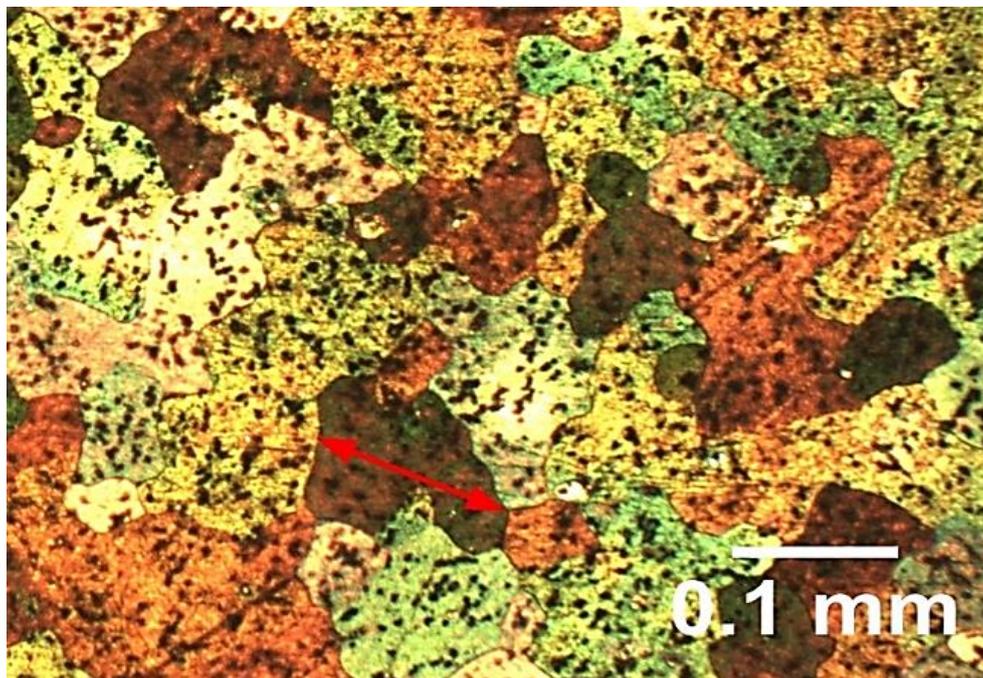


Fig. 6.20. Aleación de aluminio – cobre, 3 hs de calentamiento a 550°C y enfriado hasta temperatura ambiente en condiciones de enfriamiento rápido.

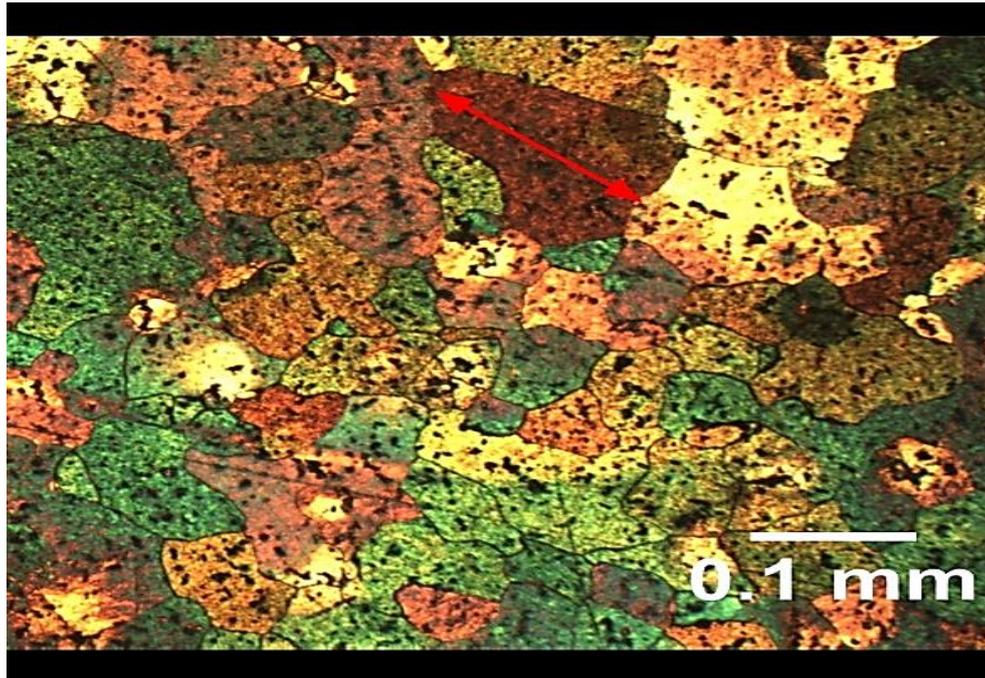


Fig. 6.21. Aleación de aluminio – cobre, 3 hs de calentamiento a 550°C y enfriado hasta temperatura ambiente en condiciones de enfriamiento intermedio.

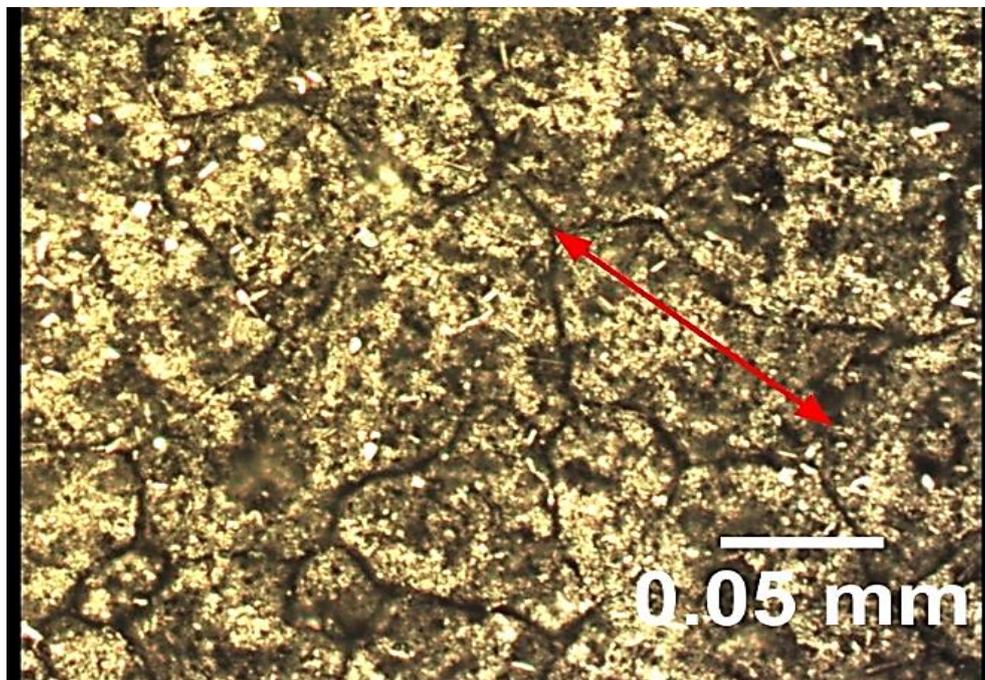


Fig. 6.22. Aleación de aluminio – cobre, 3 hs de calentamiento a 550°C y enfriado hasta temperatura ambiente en condiciones de enfriamiento lento.

En la Fig. 6.23 se presentan imágenes de aleaciones comerciales de aluminio – cobre de la serie 2000, en diferentes condiciones de tratamientos (ASM, 2000).

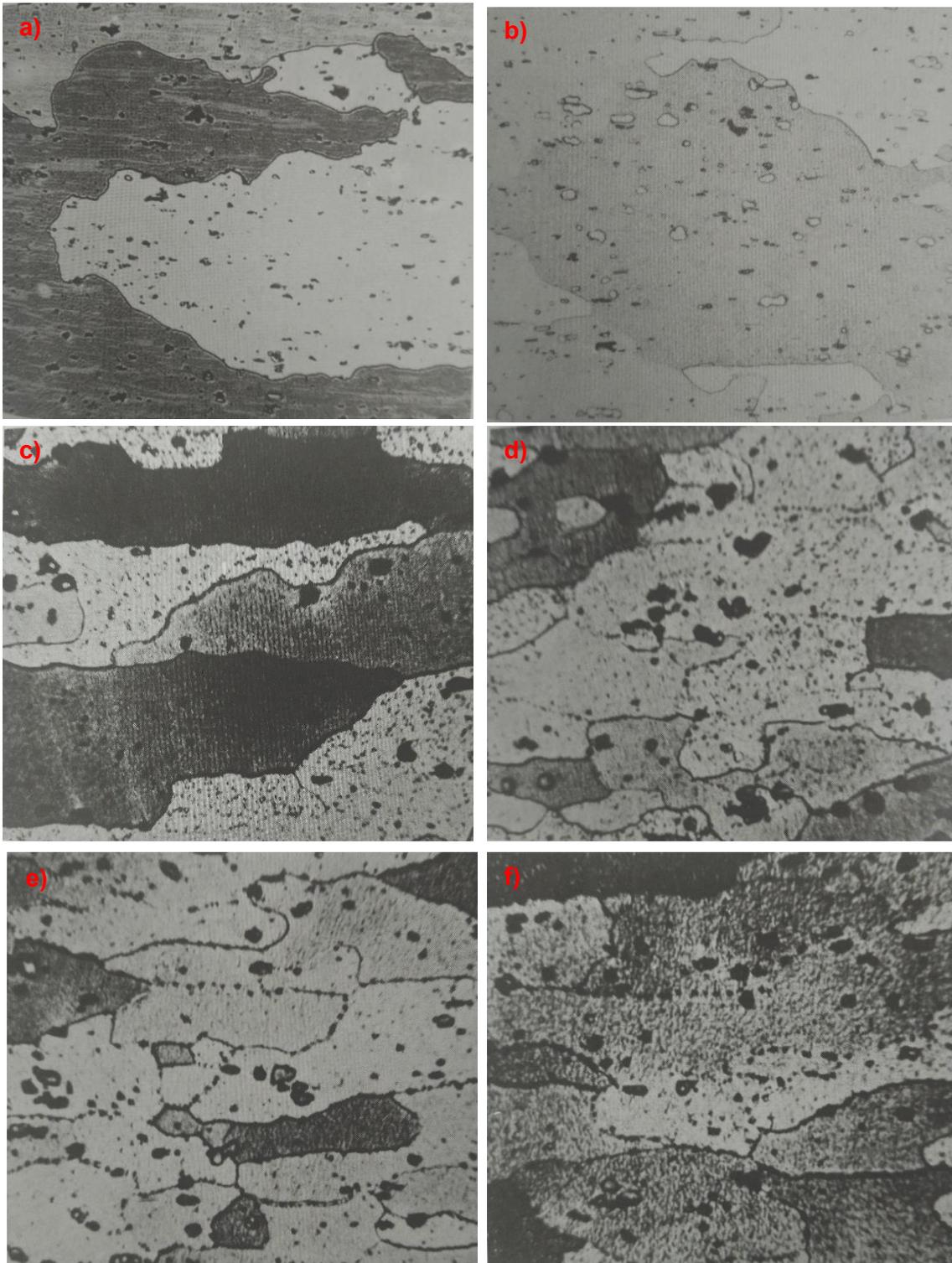


Fig. 6.23. Aleaciones de aluminio – cobre de la serie 2000. **a)** aleación 2014 forjada y tratada térmicamente. 100X. **b)** igual que a) pero con tratamiento térmico insuficiente. 250X. **c)** placa de aleación 2024 tratada térmicamente y enfriada en agua. 500X. **d)** igual que en c) pero a menor velocidad de enfriamiento. 500X. **e)** igual que c) pero enfriada en corriente de aire. 500X. **f)** igual que c) pero enfriada en aire estanco. 500X. (Fuente: ASM Metal Handbook).

En la Fig. 6.23.a se presenta una aleación de la serie 2014 forjada y luego tratada térmicamente a 500°C por 2 hs y enfriada en agua hasta 60 – 70°C. La estructura contiene partículas de CuAl_2 (blancas delineadas) y de $(\text{Fe,Mn})_3\text{SiAl}_{12}$ insoluble (negras). La Fig. 6.23.b es igual a la anterior que recibió tratamiento térmico insuficiente; hay más CuAl_2 visible porque hay menos en solución. La Fig. 6.23.c es una aleación de la serie 2024 con tratamiento térmico T3, tratada luego térmicamente hasta 495°C y enfriada en agua fría. La Fig. 6.23.d es igual que en Fig. 6.23.c pero enfriada en agua hirviendo; la menor velocidad de enfriamiento resulto en el precipitado de CuMgAl_2 en bordes de grano. La Fig. 6.23.e es igual que en Fig. 6.23.c pero enfriada con corriente de aire; la menor velocidad de enfriamiento resulto en un aumento de la precipitación de CuMgAl_2 en borde de grano. La Fig. 6.23.f es igual que en Fig. 6.23.c pero enfriado en aire estanco; el enfriamiento más lento resulto en precipitación de CuMgAl_2 intergranular y en borde de grano. Estas imágenes son consistentes con lo que se observa en las Fig. 6.20 – 6.22, donde se observan granos de geometrías similares junto con precipitados de color negro y algunos precipitados blancos delineados.

En base a lo observado en las Fig. 6.19 a 6.22, se puede realizar una comparación de los tamaños de grano antes y después del tratamiento térmico. Estos resultados se presentan en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. *Tamaños de grano vinculados a los tratamientos térmicos de la aleación de aluminio – cobre.*

Aleación de Al – Cu	Sin Tratamiento Térmico	Enfriamiento rápido	Enfriamiento intermedio	Enfriamiento lento
Tamaño de grano (mm)	0,44	0,12	0,13	0,12

De los valores obtenidos en la Tabla 6.3 se puede observar que con los tres tratamientos térmicos se generaron nuevos granos de menor tamaño respecto a los granos de la aleación sin tratar. Los cambios en el medio de enfriamiento no generaron variaciones considerables en el tamaño de los nuevos granos.

En las Fig. 6.24 y 6.25 se presenta el análisis por MEB-EDS de la aleación de aluminio – cobre.

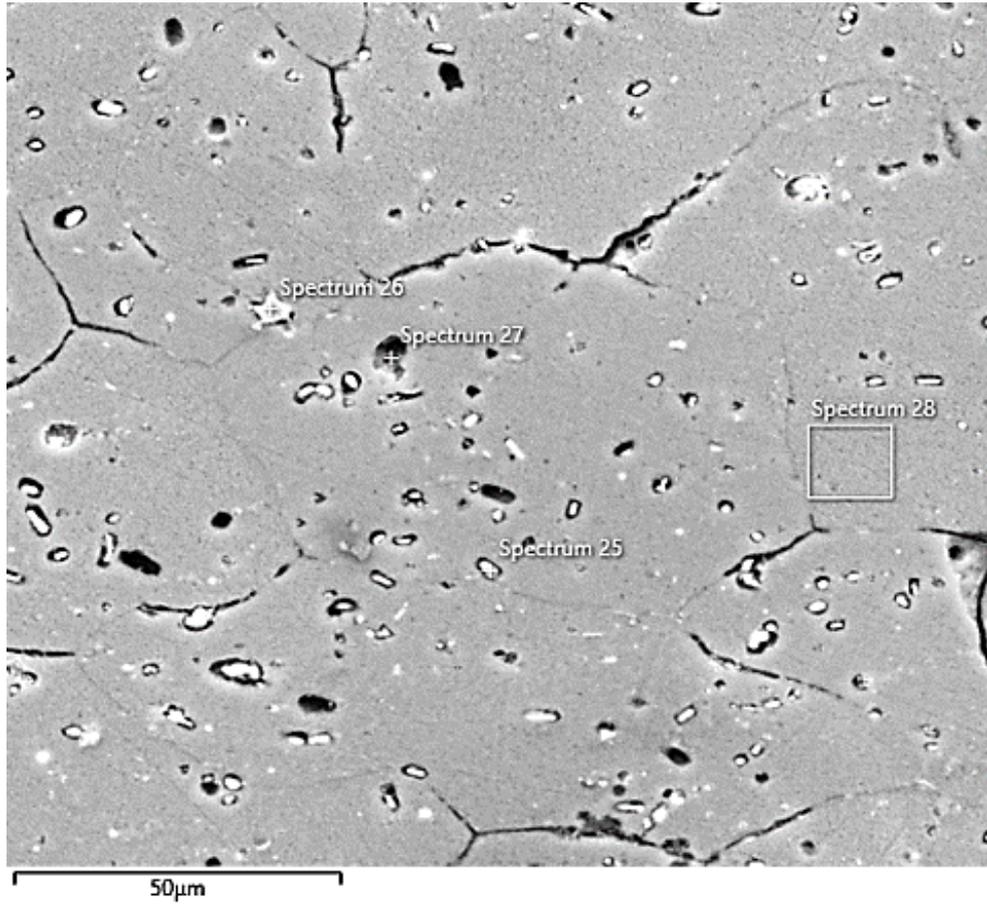


Fig. 6.24. Imagen MEB de la aleación de aluminio – cobre.

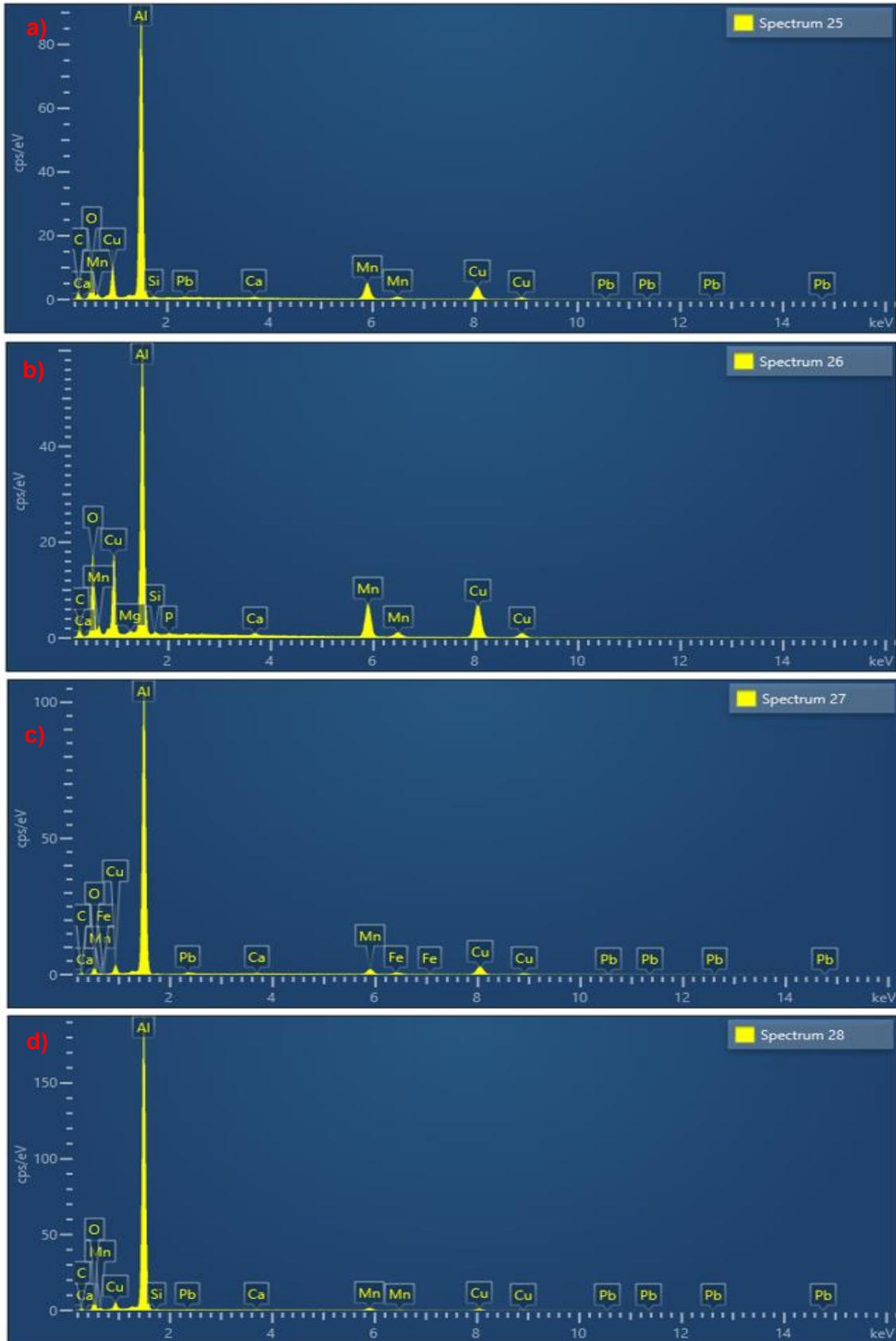


Fig. 6.25. a), b), c) y d). Análisis por EDS de cuatro sectores en la aleación de aluminio – cobre de la Fig. 6.24.

Del análisis EDS, en la Fig. 6.25. a), b), c) y d) se observa la presencia de oxígeno entre 16 – 26%, propio del óxido de aluminio Al_2O_3 superficial que se forma. También hay un 6 – 12% de Cu indicando el porcentaje de cobre propio de la aleación y que también comprueba la presencia de los precipitados de $CuAl_2$ que se indicaban en la Fig. 6.23.a) observándose en la forma de precipitados blancos característicos. También se detecta entre 2,5 – 6% de Mn y entre 0,25 – 0,4% de Si, que representarían los precipitados negros de Mn_3SiAl_{12} , como también se indicaban en la Fig. 6.23, y que se pueden observar en las Fig. 6.20 – 6.22 y en la Fig. 6.24 obtenidas de los tratamientos térmicos en el material.

6.3.5. Comparación de los consumos energéticos

Como se mencionó previamente, los tratamientos térmicos consistieron en modificar las condiciones de enfriamiento empleando diferentes medios refrigerantes. Finalizada la etapa de calentamiento, unos electrodos se enfriaron hasta temperatura ambiente en condiciones de enfriamiento rápido, otros a una velocidad intermedia y otros fueron enfriados lentamente. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.4 y en las Fig. 6.17 – 6.19.

Tabla 6.4. Consumo energético empleando las aleaciones de aluminio con los diferentes tratamientos térmicos y variando el pH.

		CONSUMO ENERGÉTICO (kWh/kg Al generado)			
		pH 6,0	pH 7,0	pH 8,5	pH 10,0
Aluminio de alta pureza	Sin tratamiento térmico	45,3	51,8	56,6	53,9
	Enfriamiento rápido	43,8	52,7	64,3	47,6
	Enfriamiento intermedio	45,0	53,3	57,8	58,1
	Enfriamiento lento	44,0	51,8	58,4	48,8
Aleación de aluminio - magnesio	Sin tratamiento térmico	45,0	44,7	49,7	43,5
	Enfriamiento rápido	44,1	38,7	60,5	49,1
	Enfriamiento intermedio	38,7	35,1	58,1	52,7
	Enfriamiento lento	42,9	45,9	54,8	50,0
Aleación de aluminio - cobre	Sin tratamiento térmico	41,1	44,7	56,9	53,0
	Enfriamiento rápido	40,8	40,8	57,5	54,2
	Enfriamiento intermedio	40,8	43,5	52,7	55,7
	Enfriamiento lento	42,0	40,5	61,3	53,9

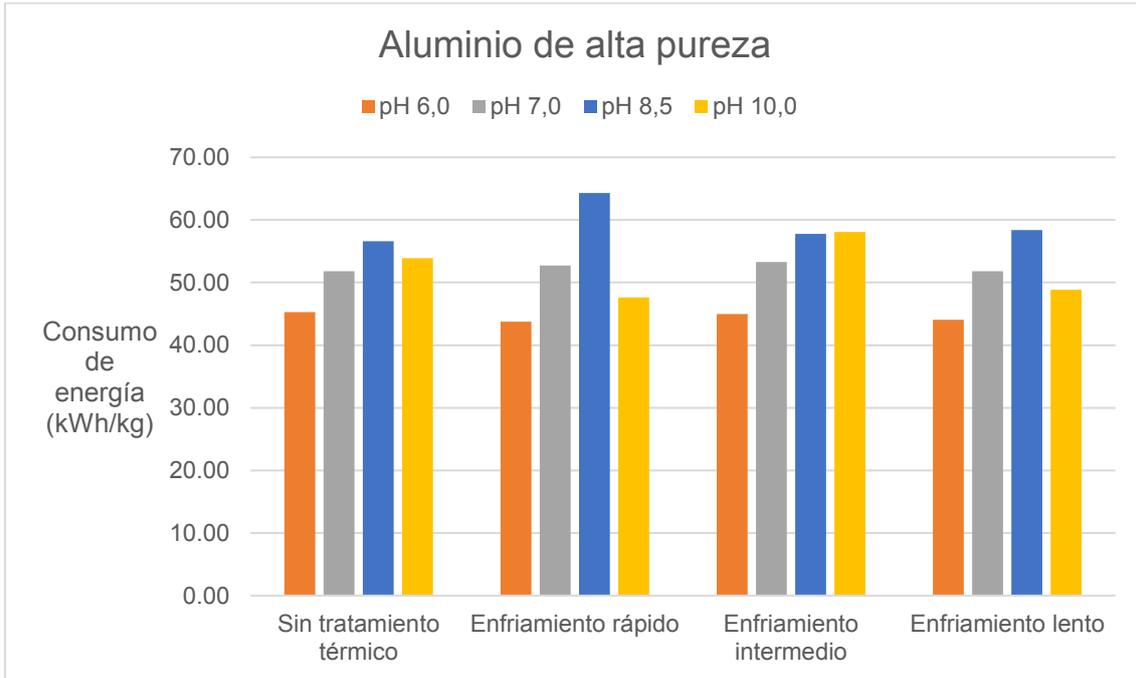


Fig. 6.26. Consumo energético empleando aluminio de alta pureza (>99.9%) con diferentes tratamientos térmicos.

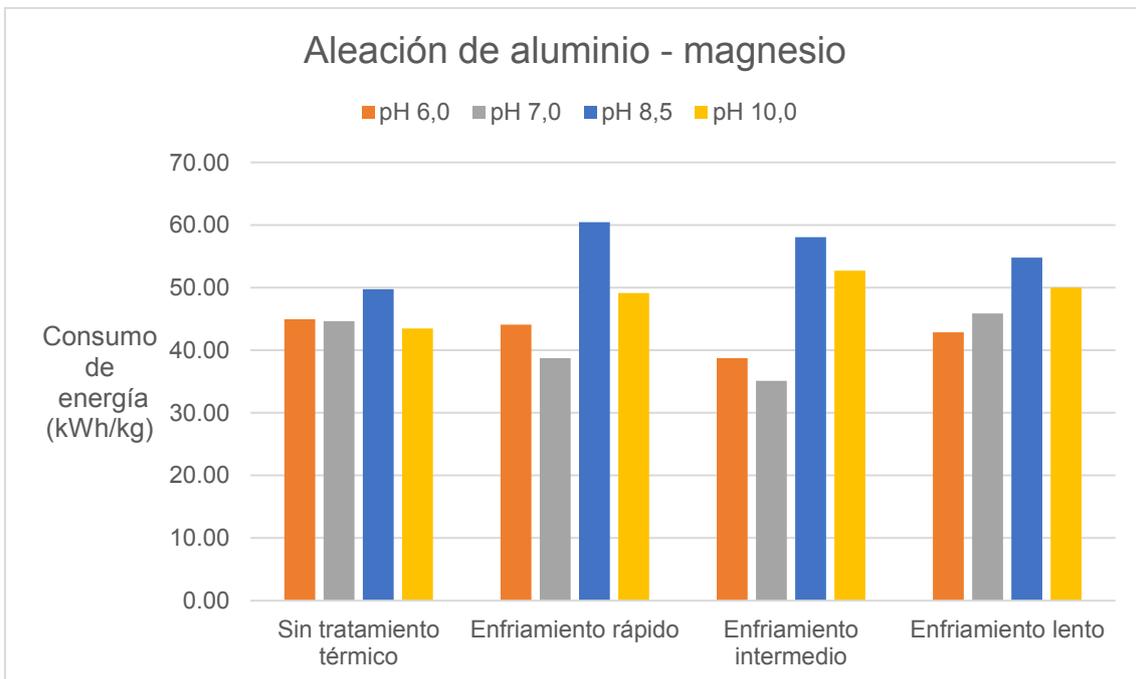


Fig. 6.27. Consumo energético empleando la aleación de aluminio – magnesio con diferentes tratamientos térmicos.

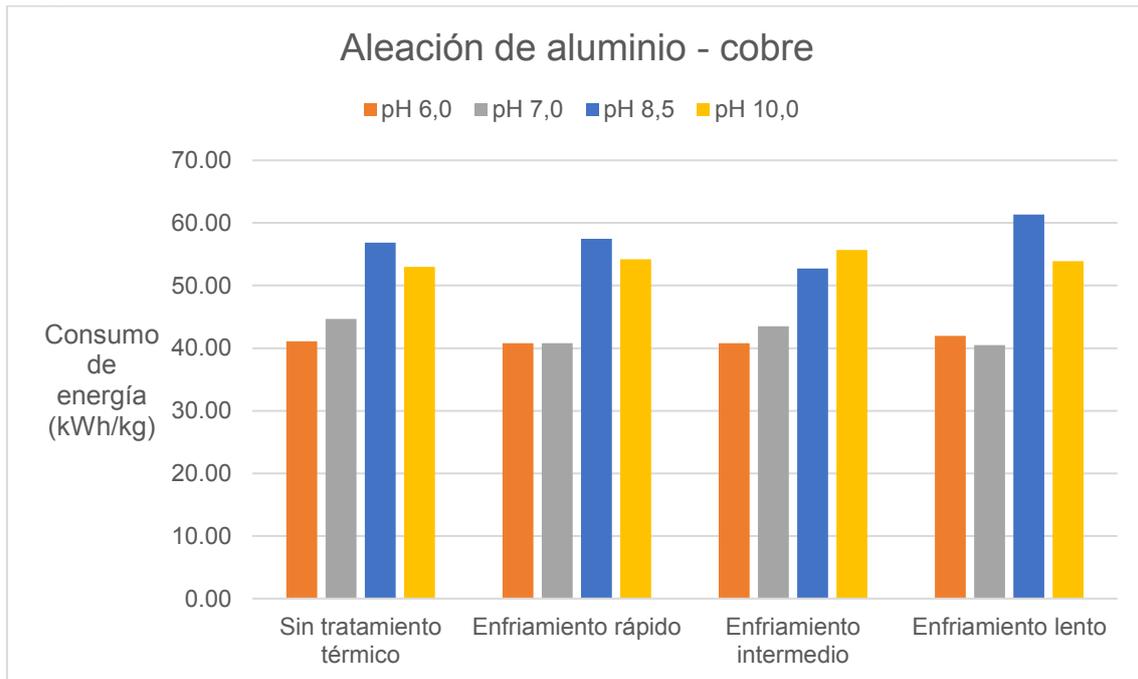


Fig. 6.28. Consumo energético empleando la aleación de aluminio – cobre con diferentes tratamientos térmicos.

En la Fig. 6.26 se observa que no hay mejoras en el consumo energético empleando electrodos de aluminio de alta pureza (>99,9%) con diferentes tratamientos térmicos y a diferentes pHs. Como se presentó en la Tabla 6.1, no se aprecian cambios significativos en el tamaño de grano, independientemente del tratamiento térmico usado.

En la Fig. 6.27 se observa que, empleando el electrodo de aluminio - magnesio sin tratamiento, al bajar el pH de 8 a 7, se pasa de un consumo de 49,73 kWh/kg Al generado a 44,7 kWh/kg Al generado. Este ahorro energético del 10% se debe a la presencia de cloruros por el aporte del HCl al ajustar el pH. Los cloruros favorecen la disolución del aluminio evitando la pasivación de la aleación en el proceso. Cuando en conjunto con el ajuste de pH a 7, se empleó el electrodo tratado térmicamente y enfriado en condiciones de velocidad intermedia, ese consumo bajó a 35,14 kWh/kg Al generado, lo que resulta en un 30% de ahorro energético. Como se observa en la Tabla 6.2, en esta última condición el material presenta el tamaño de grano más pequeño de todos los analizados (0,087 mm), lo que representa un mayor límite de grano expuesto al medio (mayor entropía), lo cual favorece la corrosión del material para liberar el ion Al^{+3} al efluente que se quiere tratar.

En la Fig. 6.28 se observa que no hay mejoras en el consumo energético empleando electrodos de aluminio – cobre con diferentes tratamientos térmicos y a diferentes pHs, similar a lo que sucedió con el aluminio de alta pureza. Como se presentó en la Tabla 6.3, no se aprecian cambios significativos en el tamaño de grano, independientemente del tratamiento térmico usado.

Se observa que al modificar el pH con HCl hasta pH 6 y 7, disminuye el consumo energético, esto es de esperarse porque el agregado de iones genera un aumento de la conductividad en la solución y la presencia de cloruros en solución favorecen el picado en las aleaciones de aluminio, evitando una posible pasivación de los electrodos

(principalmente en el ánodo). No ocurre lo mismo con el ajuste de pH a valores básicos con NaOH, donde no se observa una mejora en el consumo, aunque la conductividad aumente, ya que no está la incidencia de los iones cloruros.

Sikora et al. informan que una aleación de aluminio de la serie 5083, en presencia de NaCl, exhibió corrosión localizada en torno a las inclusiones. También indican que en una aleación de la serie 2024 se mejora fácilmente su resistencia por la presencia de partículas intermetálicas presentes en la superficie de la aleación, dado que la película de óxido que cubre estas partículas intermetálicas es más conductora que la película pasiva formada en el aluminio elemental, sirviendo como sitios preferenciales para el ataque electroquímico. Por último, mencionan que la baja reacción en el aluminio de alta pureza se debe a la película aislante de óxido de aluminio (Al_2O_3) que limita la transferencia de electrones (Sikora et al., 2004).

Ralston et al. indican que el refinamiento de grano puede ser beneficioso para ralentizar algunos tipos de corrosión, pero perjudicial para otros. En presencia de NaCl, el refinamiento de grano puede provocar una disminución de la susceptibilidad a las picaduras, pero puede hacer que la aleación sea más susceptible al ataque intergranular. Si un electrolito provoca un comportamiento activo de una muestra con un determinado tamaño de grano, entonces el refinamiento de grano probablemente hará que la superficie sea más activa y tiende a aumentar la corrosión (Ralston et al., 2011).

Chen et al. señalan que, en el caso de las aleaciones de aluminio, la combinación de alta resistencia mecánica y buena resistencia a la corrosión resulta contradictoria, y se ve significativamente afectada por la composición y el tratamiento térmico. Por ejemplo, el magnesio y el zinc aumentan la resistencia mecánica mientras disminuyen la resistencia a la corrosión. Esto se debe a que estos elementos, en la solución sólida, cambian el potencial de corrosión a la dirección activa. Por otro lado, el cobre cambia el potencial de corrosión a la dirección noble. La concentración de cobre en los precipitados cambia durante los tratamientos térmicos y el contenido de cobre en el precipitado aumenta con el aumento de la temperatura y el contenido de cobre en la aleación (Chen et al., 2012).

Lyndon et al. mencionan que la corrosión de las aleaciones de aluminio está significativamente influenciada por la química y, por lo tanto, la electroquímica, de las fases intermetálicas que conforman la aleación. En lo que respecta a las aleaciones de aluminio de la serie 5000 (no aclaran si se trata de una aleación específica), estas aleaciones se basan en adiciones de magnesio, junto con adiciones secundarias de manganeso y, a menudo, niveles menores de cromo. Las aleaciones de aluminio – magnesio con concentraciones de magnesio superiores a 3.5% en peso se vuelven sobresaturadas con este aleante a temperaturas inferiores a 200°C. Si bien esto se realiza para lograr el endurecimiento por solución, esta sobresaturación también puede conducir a la precipitación perjudicial de la fase β (Mg_2Al_3). Desde una perspectiva electroquímica, la fase β provoca una susceptibilidad importante a la corrosión intergranular. Como tal, la presencia de fase β en aleaciones de la serie 5000 se conoce como sensibilización y puede ocurrir después de una exposición prolongada a temperatura tan bajas como 50°C. En las aleaciones de la serie 5000, la fase β presente en los límites de grano está en la escala de tamaño de 100 nm (o menos), lo que dificulta la caracterización del comportamiento electroquímico de esta fase in situ (Lyndon et al., 2013).

6.3.6. Comparación de la remoción de sílice

Los resultados obtenidos al tratar el agua de rechazo de ósmosis inversa a 4 pHs diferentes, y 3 aleaciones de aluminio con 4 estados finales por diferentes condiciones de tratamiento térmicos, se presentan en la Tabla 6.5 en las Fig. 6.29 – 6.31.

Tabla 6.5. Remoción de sílice empleando las aleaciones de aluminio con los diferentes tratamientos térmicos y variando el pH.

		SÍLICE (mg/L)			
		pH 6,0	pH 7,0	pH 8,5	pH 10,0
Efluente sin tratamiento		50,4	48,9	42,4	40,8
Aluminio de alta pureza	Sin tratamiento térmico	3,7	2,2	5,8	5,9
	Enfriamiento rápido	2,2	1,9	5,3	6,5
	Enfriamiento intermedio	3,4	1,3	6,6	6,1
	Enfriamiento lento	4,4	5,8	5,7	5,9
Aleación de aluminio - magnesio	Sin tratamiento térmico	4,2	1,3	5,3	5,5
	Enfriamiento rápido	5,5	1,8	5,1	5,5
	Enfriamiento intermedio	5,6	1,6	5,7	5,9
	Enfriamiento lento	5,6	2,1	5,7	5,7
Aleación de aluminio - cobre	Sin tratamiento térmico	5,3	1,6	6,1	5,7
	Enfriamiento rápido	3,5	2,0	5,9	2,9
	Enfriamiento intermedio	4,9	3,2	5,7	6,0
	Enfriamiento lento	5,0	2,9	5,7	5,9

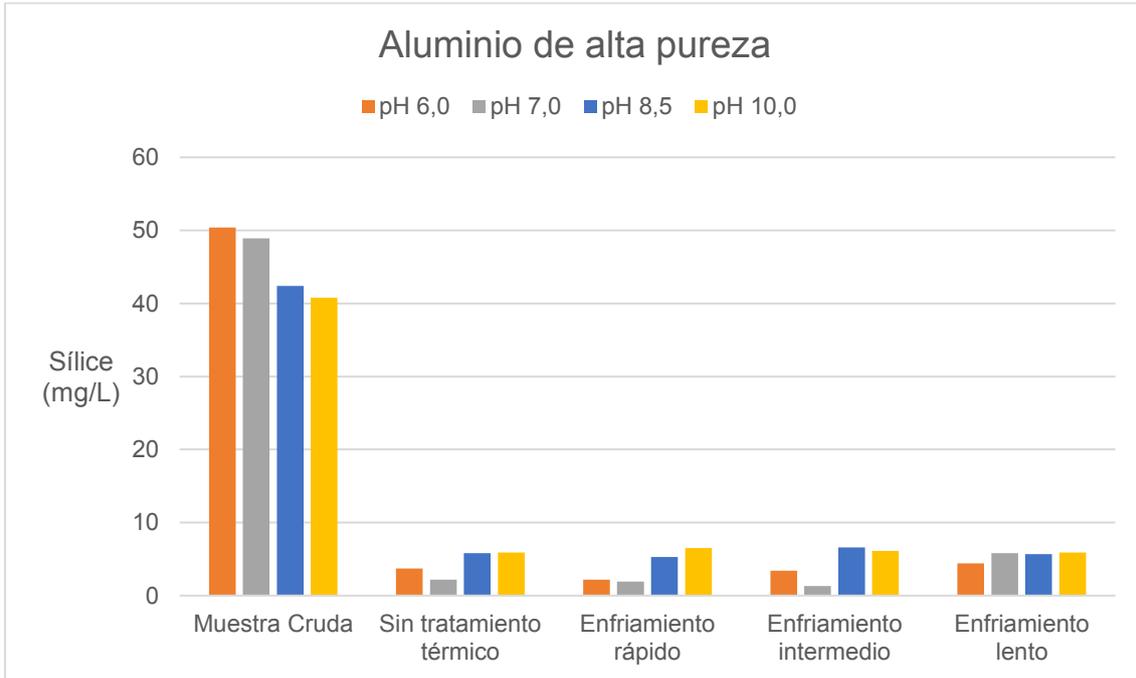


Fig. 6.29. Remoción de sílice empleando electrodos de aluminio de alta pureza (>99.9%).

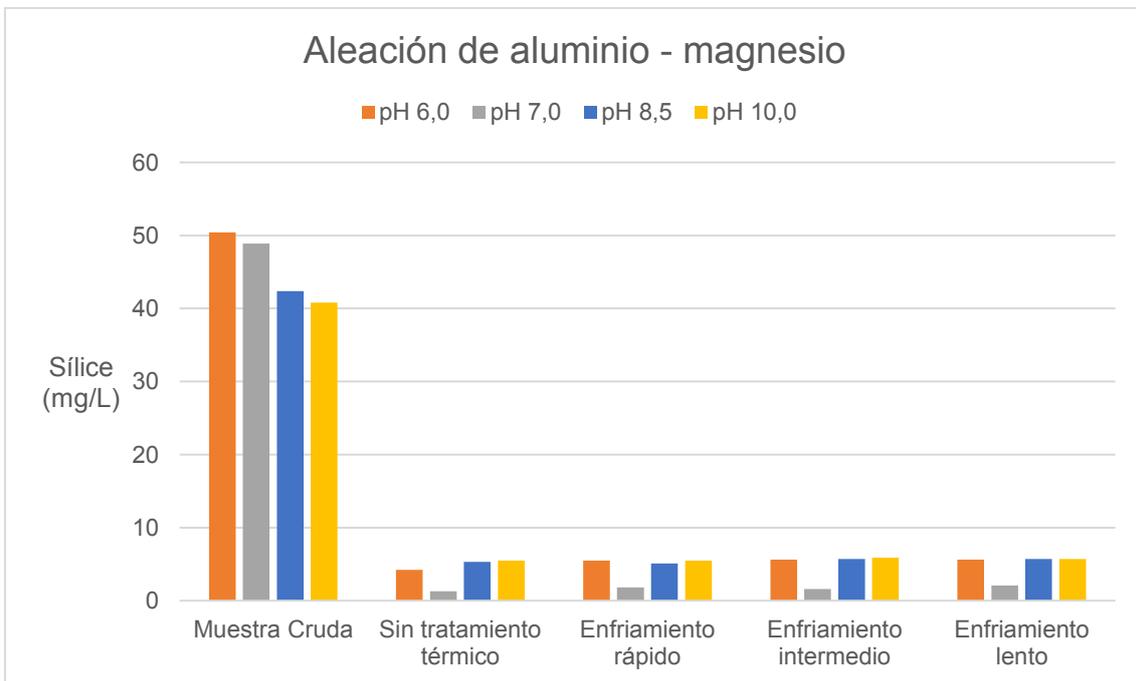


Fig. 6.30. Remoción de sílice empleando electrodos de la aleación de aluminio – magnesio.

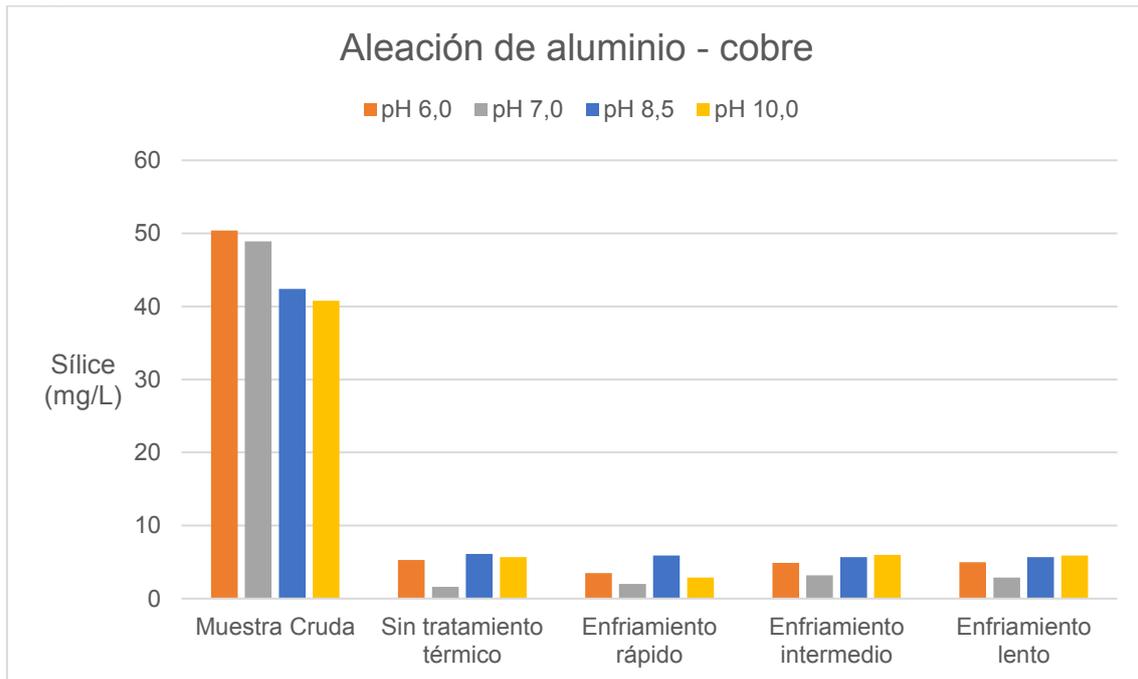


Fig. 6.31. Remoción de sílice empleando electrodos de la aleación de aluminio – cobre.

En las Fig. 6.29 – 6.31 se puede observar que, en la condición inicial de la muestra cruda, al ajustar el pH previo al tratamiento, el agregado del ácido o la base va a generar leves variaciones en el valor inicial medido. Tomando estos valores como punto de partida, se observa que luego de los tratamientos, todos los sobrenadantes quedan con un contenido de sílice por debajo del umbral de 10 mg/L.

6.3.7. Comparación de la remoción de dureza

Los resultados obtenidos al tratar el agua de rechazo de ósmosis inversa a 4 pHs diferentes, y 3 aleaciones de aluminio con 4 estados finales del material por diferentes condiciones de tratamiento térmicos, se presentan en la Tabla 6.6 y las Fig. 6.32 – 6.34.

Tabla 6.6. Remoción de dureza empleando las aleaciones de aluminio con los diferentes tratamientos térmicos y variando el pH.

		DUREZA (mg CaCO ₃ /L)			
		pH 6,0	pH 7,0	pH 8,5	pH 10,0
Efluente sin tratamiento		215,6	220,2	150,0	127,2
Aluminio de alta pureza	Sin tratamiento térmico	197,2	156,0	70,0	36,7
	Enfriamiento rápido	197,2	123,8	72,5	27,5
	Enfriamiento intermedio	192,6	142,2	60,0	36,7
	Enfriamiento lento	188,1	151,4	90,0	36,7
Aleación de aluminio - magnesio	Sin tratamiento térmico	197,2	165,1	82,5	45,9
	Enfriamiento rápido	206,4	165,1	92,5	59,6
	Enfriamiento intermedio	178,9	162,8	85,0	55,0
	Enfriamiento lento	188,1	146,8	80,0	45,9
Aleación de aluminio - cobre	Sin tratamiento térmico	156,0	146,8	110,0	41,3
	Enfriamiento rápido	151,4	151,4	95,0	50,5
	Enfriamiento intermedio	165,1	174,3	67,5	36,7
	Enfriamiento lento	169,7	142,2	80,0	45,9

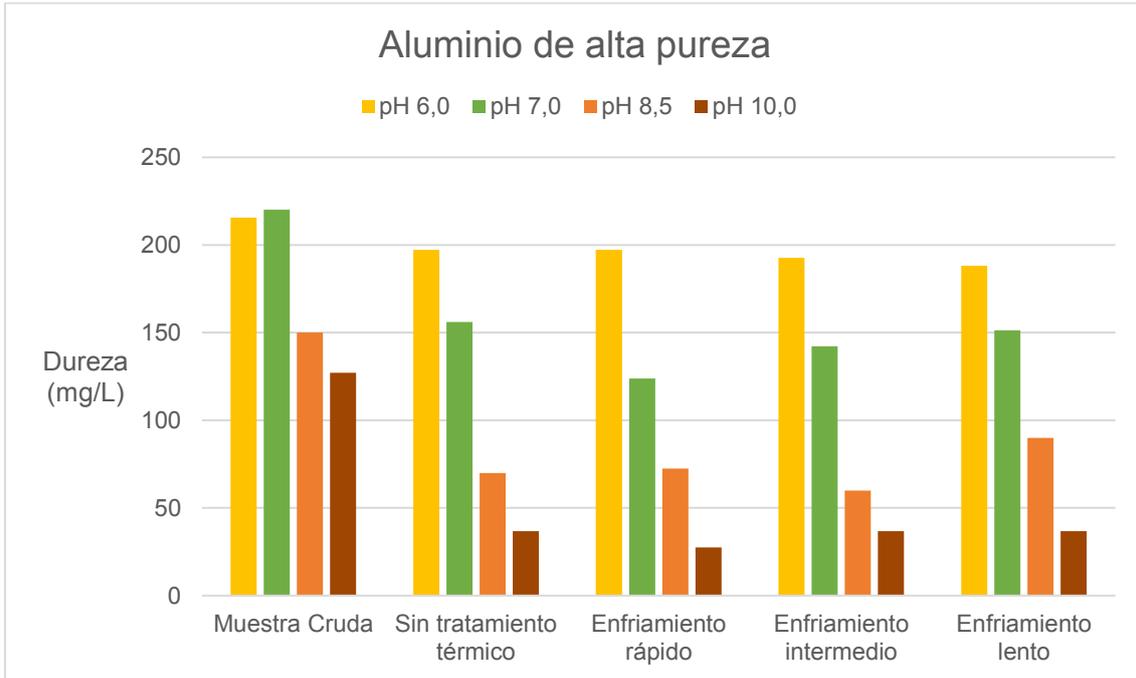


Fig. 6.32. Remoción de dureza empleando electrodos de aluminio de alta pureza (99.9%).

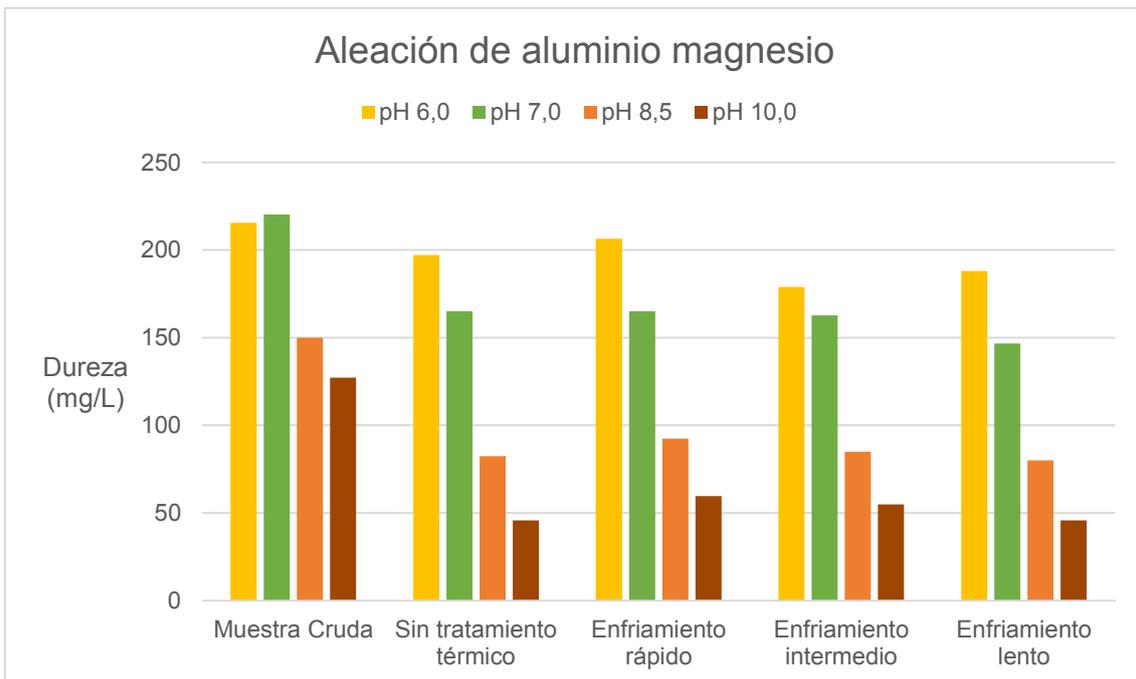


Fig. 6.33. Remoción de dureza empleando electrodos de la aleación de aluminio – magnesio.

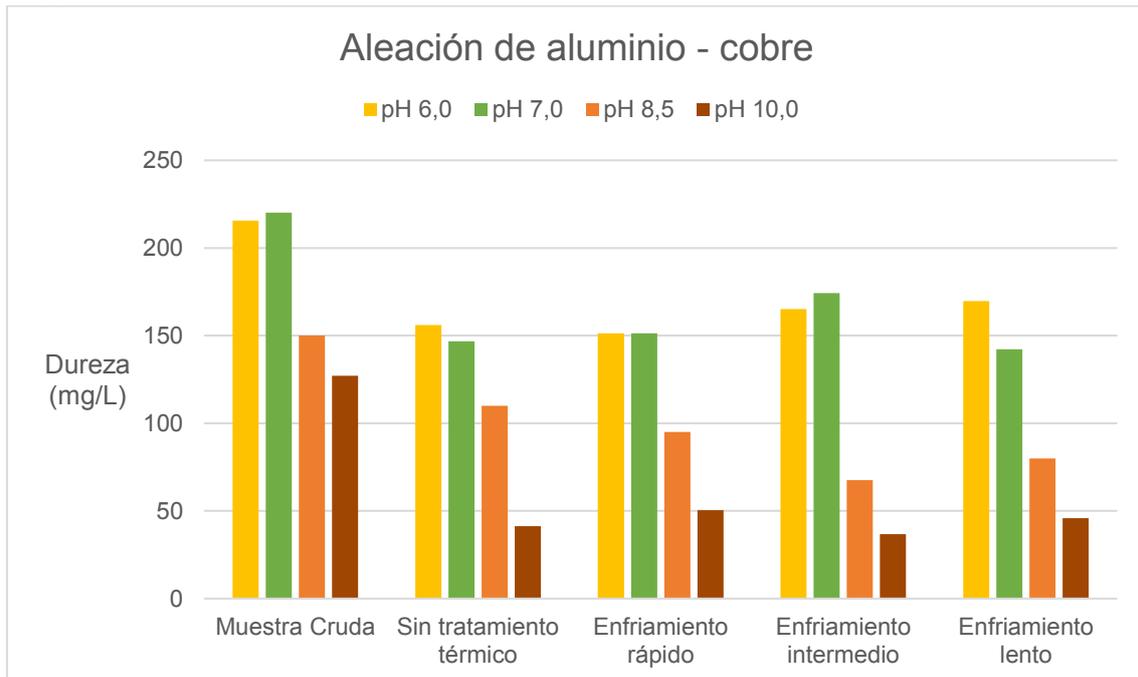


Fig. 6.34. Remoción de dureza empleando electrodos de la aleación de aluminio – cobre.

En las Fig. 6.32 – 6.34 se puede observar que, como ocurría con la sílice, en la condición inicial de la muestra cruda, al ajustar el pH previo al tratamiento, el agregado del ácido o la base va a generar leves variaciones en el valor inicial medido, debido a que la técnica de determinación se realiza por medio de una titulación. Se observa que, luego de los tratamientos, se pueden lograr porcentajes de remoción de hasta 25%.

6.3.8. Comparación de la remoción de calcio

Los resultados obtenidos al tratar el agua de rechazo de ósmosis inversa a 4 pHs diferentes, y 3 aleaciones de aluminio con 4 estados finales del material por diferentes condiciones de tratamiento térmicos, se presentan en la Tabla 6.7 y en las Fig. 6.35 – 6.37.

Tabla 6.7. Remoción de calcio empleando las aleaciones de aluminio con los diferentes tratamientos térmicos y variando el pH.

		CALCIO (mg/L)			
		pH 6,0	pH 7,0	pH 8,5	pH 10,0
Efluente sin tratamiento		33,0	27,5	28,0	16,5
Aluminio de alta pureza	Sin tratamiento térmico	25,6	22,0	14,0	9,2
	Enfriamiento rápido	29,3	18,3	12,0	3,7
	Enfriamiento intermedio	25,7	11,0	11,0	9,2
	Enfriamiento lento	29,3	12,8	10,0	3,7
Aleación de aluminio - magnesio	Sin tratamiento térmico	30,3	20,2	10,0	16,5
	Enfriamiento rápido	22,0	14,7	10,0	11,0
	Enfriamiento intermedio	23,8	16,5	14,0	5,5
	Enfriamiento lento	25,7	14,7	12,0	9,2
Aleación de aluminio - cobre	Sin tratamiento térmico	22,0	20,2	10,0	5,5
	Enfriamiento rápido	29,3	14,7	10,0	11,0
	Enfriamiento intermedio	27,5	12,8	12,0	12,8
	Enfriamiento lento	27,5	11,0	12,0	9,2

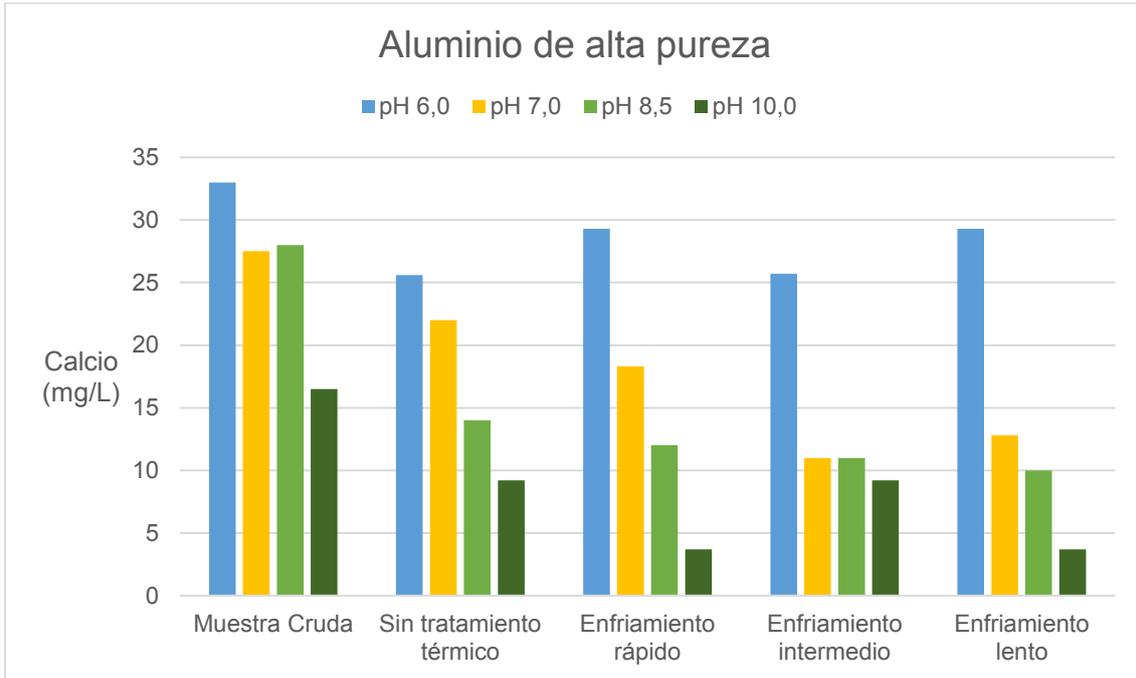


Fig. 6.35. Remoción de calcio empleando electrodos de aluminio de alta pureza (99.9%).

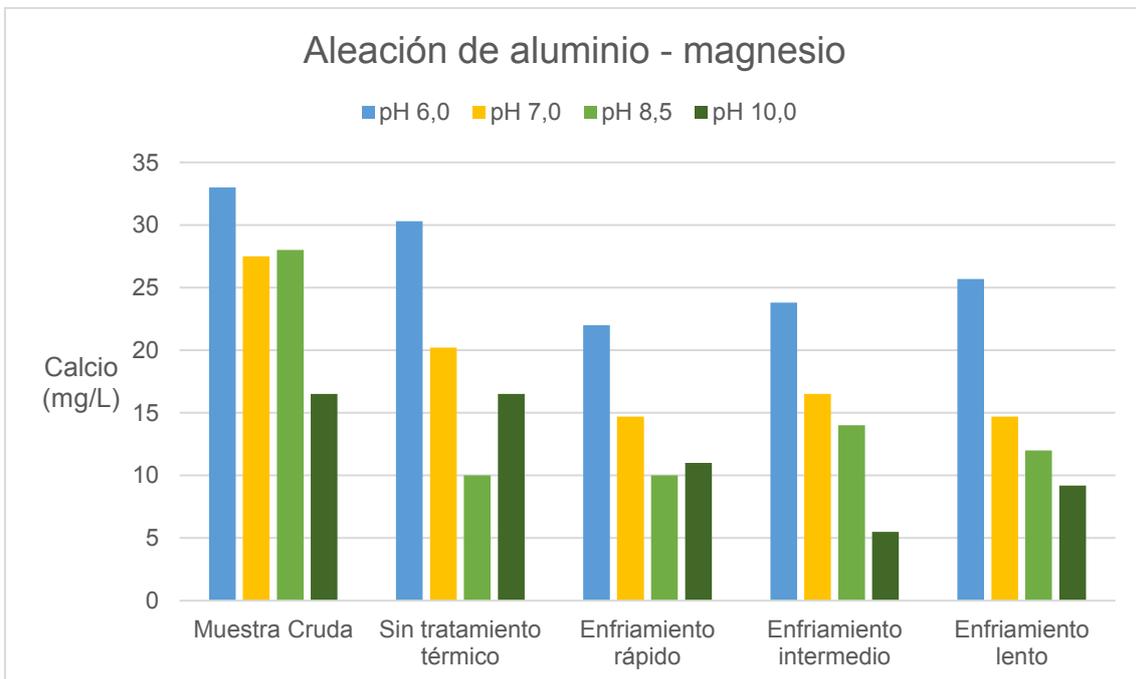


Fig. 6.36. Remoción de calcio empleando electrodos de la aleación de aluminio – magnesio.

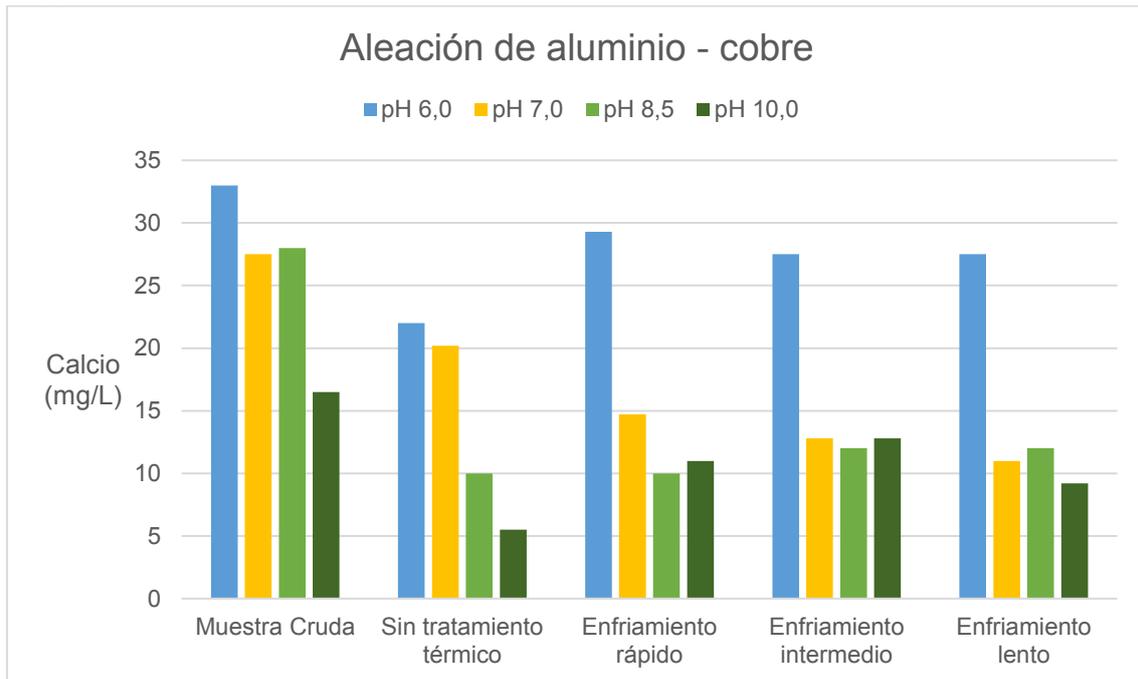


Fig. 6.37. Remoción de calcio empleando electrodos de la aleación de aluminio – cobre.

En las Fig. 6.35 – 6.37 se puede observar que, en el caso del calcio, también la técnica de determinación se realiza por medio de una titulación, por lo que la variación de pH inicial modifica el valor de partida de este parámetro. Se observa que, luego de los tratamientos, se pueden lograr porcentajes de remoción de hasta 60%.

6.3.10. Comparación de los cambios en la conductividad

Los resultados obtenidos al tratar el agua de rechazo de ósmosis inversa a 4 pHs diferentes, y 3 aleaciones de aluminio con 4 estados finales del material por diferentes condiciones de tratamiento térmicos, se presentan en la Tabla 6.8 y en las Fig. 6.38 – 6.40.

Tabla 6.8. Conductividad empleando las aleaciones de aluminio con los diferentes tratamientos térmicos y variando el pH.

		CONDUCTIVIDAD ($\mu\text{S/cm}$)			
		pH 6,0	pH 7,0	pH 8,5	pH 10,0
Efluente sin tratamiento		1249	1120	975	1240
Aluminio de alta pureza	Sin tratamiento térmico	1397	1147	998	1150
	Enfriamiento rápido	1301	1067	1013	1096
	Enfriamiento intermedio	1309	1060	970	1087
	Enfriamiento lento	1302	1091	962	1111
Aleación de aluminio - magnesio	Sin tratamiento térmico	1341	1068	1001	1081
	Enfriamiento rápido	1302	1061	984	1095
	Enfriamiento intermedio	1271	1055	1018	1093
	Enfriamiento lento	1302	1070	1034	1091
Aleación de aluminio - cobre	Sin tratamiento térmico	1270	1056	1090	1051
	Enfriamiento rápido	1266	1083	976	1143
	Enfriamiento intermedio	1276	1058	977	1083
	Enfriamiento lento	1287	1057	981	1066

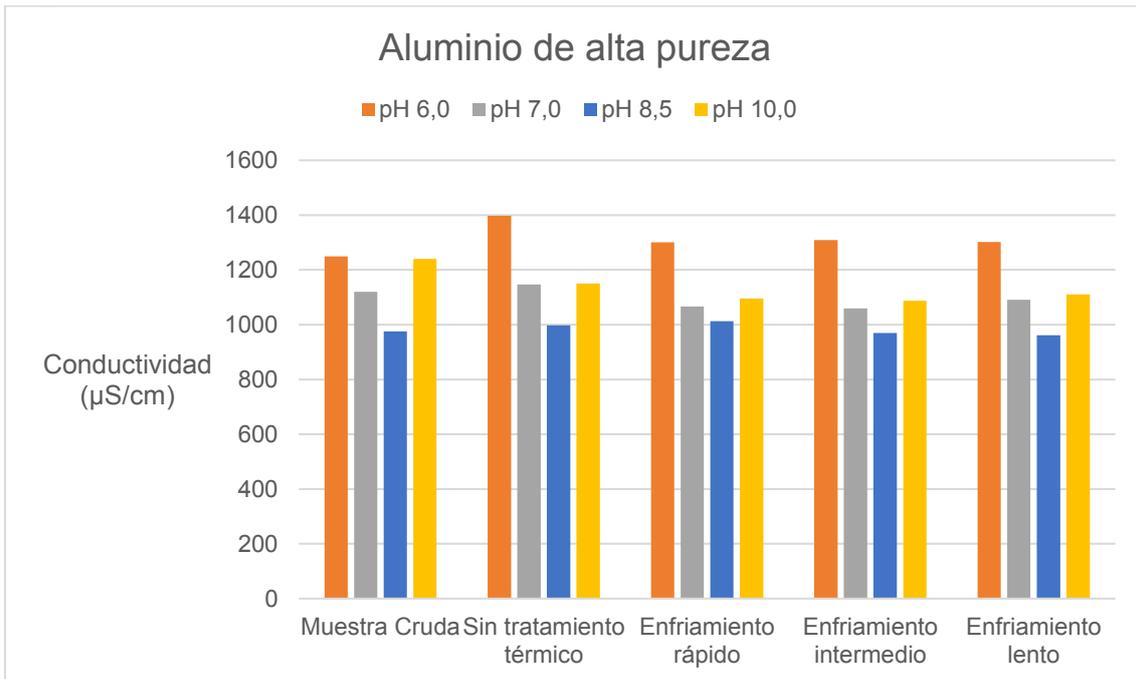


Fig. 6.38. Conductividad empleando electrodos de aluminio de alta pureza (99.9%).

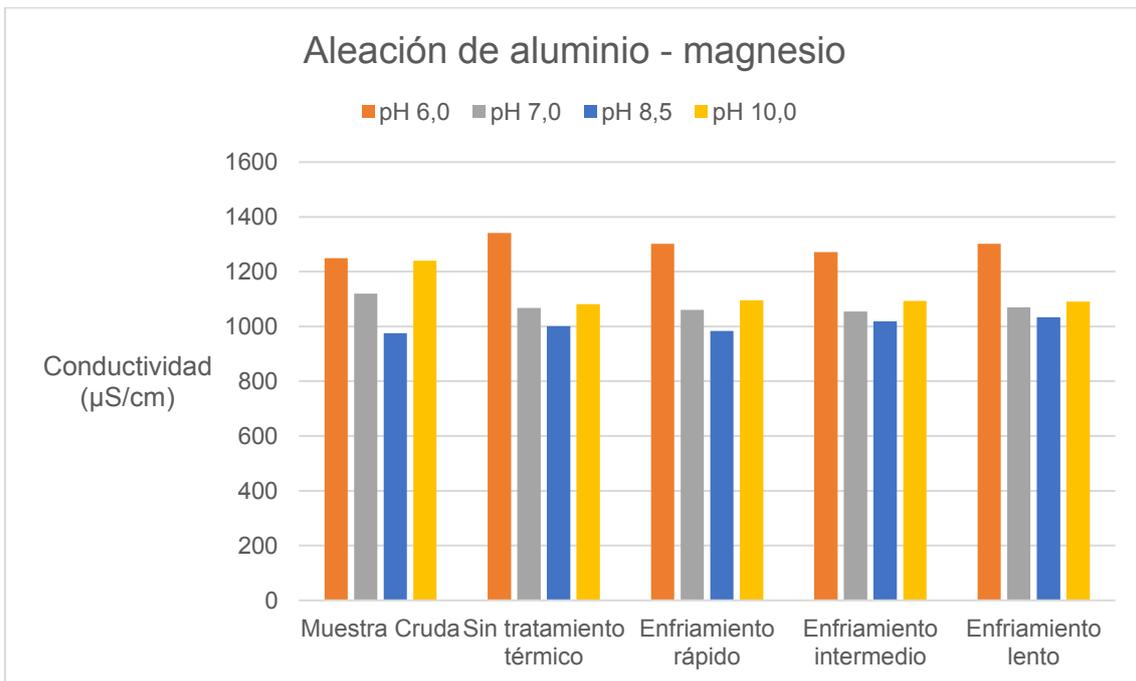


Fig. 6.39. Conductividad empleando electrodos de la aleación de aluminio – magnesio.

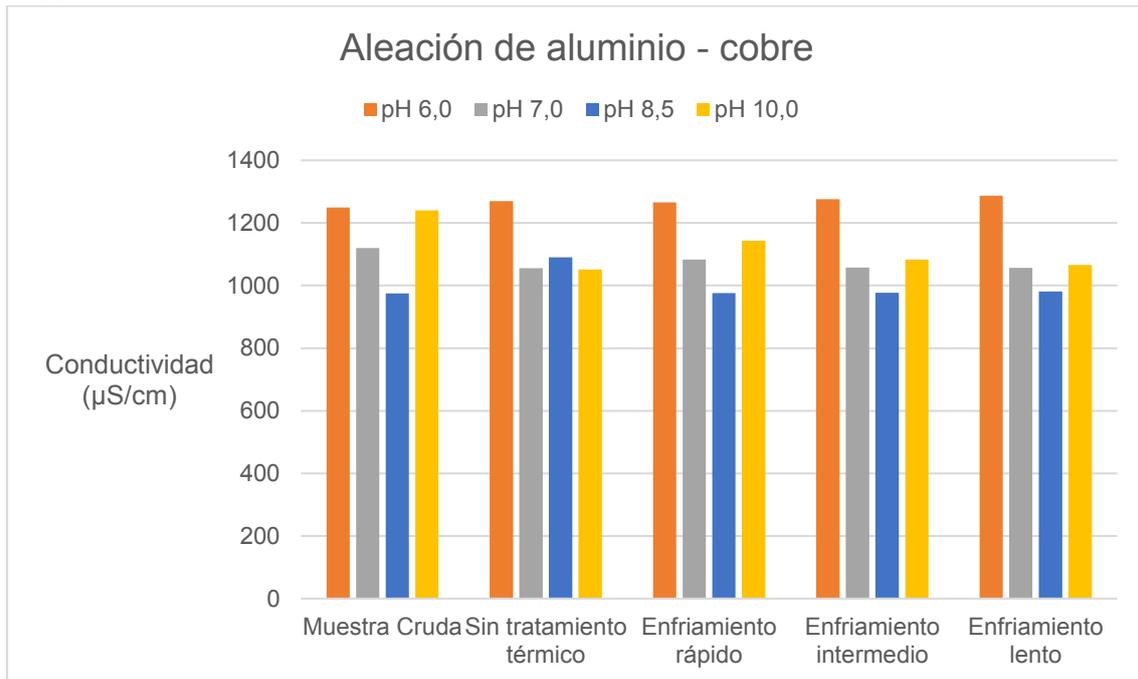


Fig. 6.40. Conductividad empleando electrodos de la aleación de aluminio – cobre.

En las Fig. 6.38 – 6.40 se puede observar que, al modificar el pH, se va a generar un aumento de la conductividad a causa de los iones que se introducen con el ácido o la base. Este aumento global no supera el umbral de 1400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, siendo un valor tolerable hasta 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en aguas que deben ingresar en un proceso de ósmosis inversa. Por otro lado, se comprueba que el sistema de electrocoagulación no resulta útil para reducir la conductividad, pero que el proceso tampoco genera un incremento en este parámetro independientemente de las condiciones operativas.

6.3.12. Comparación de los cambios en la concentración de los cloruros

Los resultados obtenidos al tratar el agua de rechazo de ósmosis inversa a 4 pHs diferentes, y 3 aleaciones de aluminio con 4 estados finales del material por diferentes condiciones de tratamiento térmicos, se presentan en la Tabla 6.9 y en las Fig. 6.41 – 6.43.

Tabla 6.9. Cloruros empleando las aleaciones de aluminio con los diferentes tratamientos térmicos y variando el pH.

		CLORUROS (mg/L)			
		pH 6,0	pH 7,0	pH 8,5	pH 10,0
Efluente sin tratamiento		378,3	166,7	96,6	100,0
Aluminio de alta pureza	Sin tratamiento térmico	458,3	160,0	102,6	100,0
	Enfriamiento rápido	463,3	156,7	114,7	96,7
	Enfriamiento intermedio	441,7	156,7	105,6	90,0
	Enfriamiento lento	438,3	160,0	102,6	96,7
Aleación de aluminio - magnesio	Sin tratamiento térmico	425,0	160,0	108,6	96,7
	Enfriamiento rápido	418,3	163,3	108,6	100,0
	Enfriamiento intermedio	425,0	156,7	108,6	103,3
	Enfriamiento lento	420,0	156,7	108,6	103,3
Aleación de aluminio - cobre	Sin tratamiento térmico	415,0	153,3	105,6	90,0
	Enfriamiento rápido	418,3	156,7	105,6	90,0
	Enfriamiento intermedio	425,0	153,3	105,6	90,0
	Enfriamiento lento	421,7	166,7	105,6	90,0

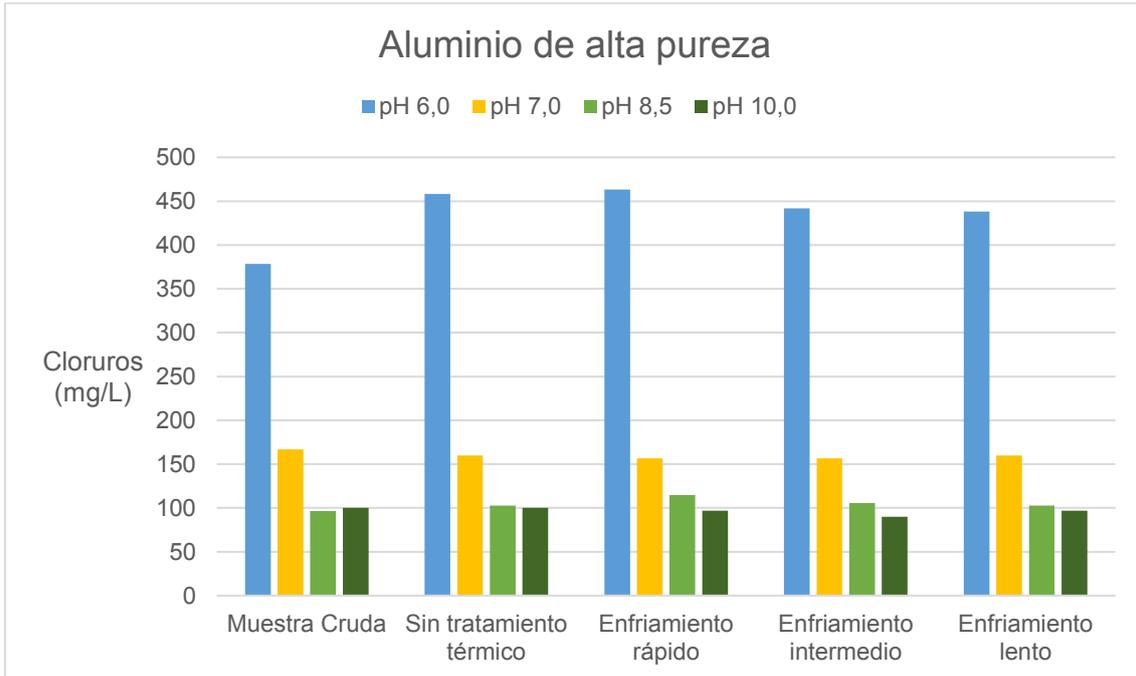


Fig. 6.41. Cloruros empleando electrodos de aluminio de alta pureza (99.9%).

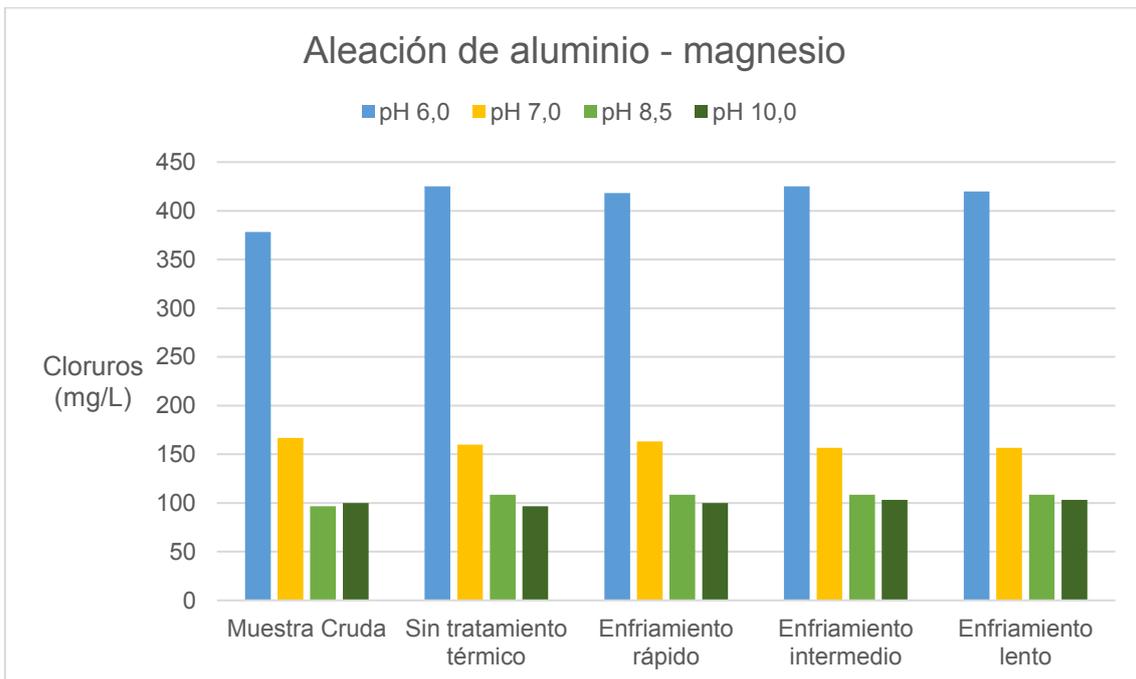


Fig. 6.42. Cloruros empleando electrodos de la aleación de aluminio – magnesio.

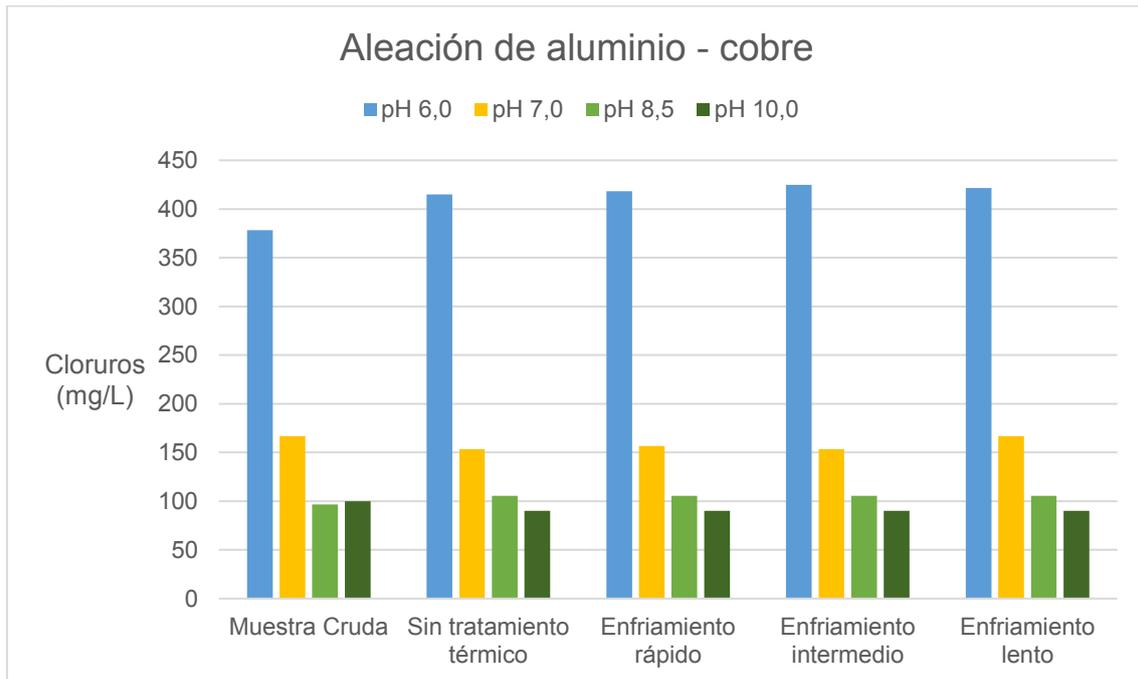


Fig. 6.43. Cloruros empleando electrodos de la aleación de aluminio – cobre.

En las Fig. 6.41 – 6.43 se observa que, al ajustar el pH a valores de 6,0 y de 7,0 empleando HCl, va a producir un aumento en los cloruros en solución. Se comprueba que con el tratamiento de electrocoagulación no se logra remover los cloruros, pero es necesario ese ajuste de pH para obtener mejoras en los tratamientos consiguiendo el ahorro energético, como se viene observando en este capítulo. Al momento de escalar estos tratamientos, será necesario evaluar que este ajuste de pH no resulte perjudicial para los procesos o vertidos posteriores a los que se destine este efluente tratado.

Una alternativa sería ajustar el pH hacia valores ácidos empleando H_2SO_4 , para evitar el agregado extra de cloruros, pero varios autores coinciden en que la presencia de cloruros resulta favorable en el proceso electroquímico, evitando posibles pasivaciones de los electrodos. Con el H_2SO_4 ocurre lo contrario, indicándose como un potenciador de la pasivación. Por otro lado, se pudo comprobar que los iones SO_4^- tampoco son eliminados del efluente por técnicas de electrocoagulación, como se verá en la sección 6.3.13.

6.3.13. Comparación de los cambios en concentración de los sulfatos

Los resultados obtenidos al tratar el agua de rechazo de ósmosis inversa a 4 pHs diferentes, y 3 aleaciones de aluminio con 4 estados finales del material por diferentes condiciones de tratamiento térmicos, se presentan en la Tabla 6.10 y en las Fig. 6.44 – 6.46.

Tabla 6.10. Sulfatos empleando las aleaciones de aluminio con los diferentes tratamientos térmicos y variando el pH.

		SULFATOS (mg/L)			
		pH 6,0	pH 7,0	pH 8,5	pH 10,0
Efluente sin tratamiento		97,0	79,0	79,0	82,0
Aluminio de alta pureza	Sin tratamiento térmico	104	74	104	87
	Enfriamiento rápido	94	82	89	85
	Enfriamiento intermedio	95	71	80	84
	Enfriamiento lento	91	82	85	86
Aleación de aluminio - magnesio	Sin tratamiento térmico	83	72	87	82
	Enfriamiento rápido	106	77	85	84
	Enfriamiento intermedio	92	74	83	76
	Enfriamiento lento	87	80	84	83
Aleación de aluminio - cobre	Sin tratamiento térmico	92	77	134	84
	Enfriamiento rápido	90	75	118	77
	Enfriamiento intermedio	88	76	126	83
	Enfriamiento lento	156	75	125	87

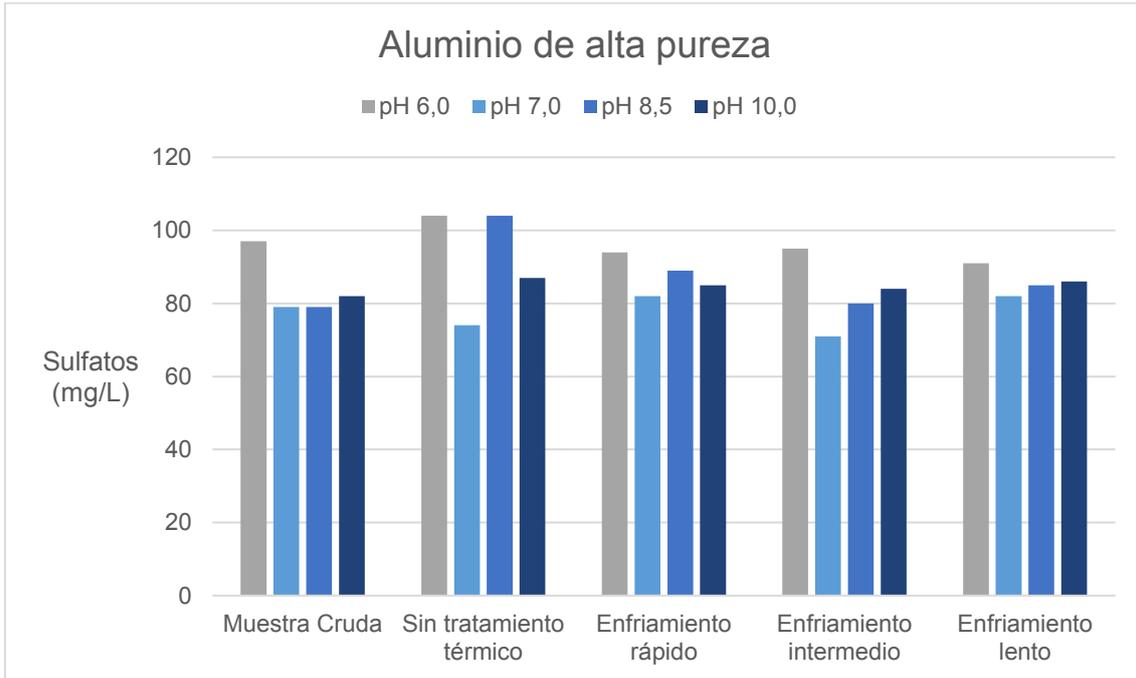


Fig. 6.44. Sulfatos empleando electrodos de aluminio de alta pureza (99.9%).

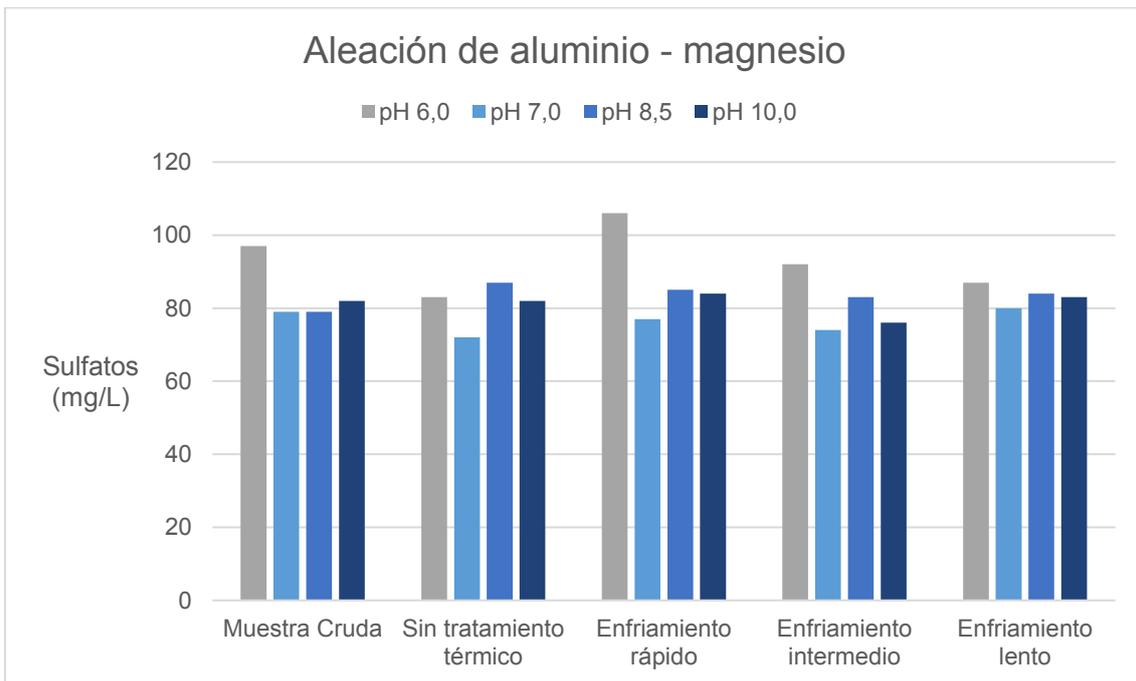


Fig. 6.45. Sulfatos empleando electrodos de la aleación de aluminio – magnesio.

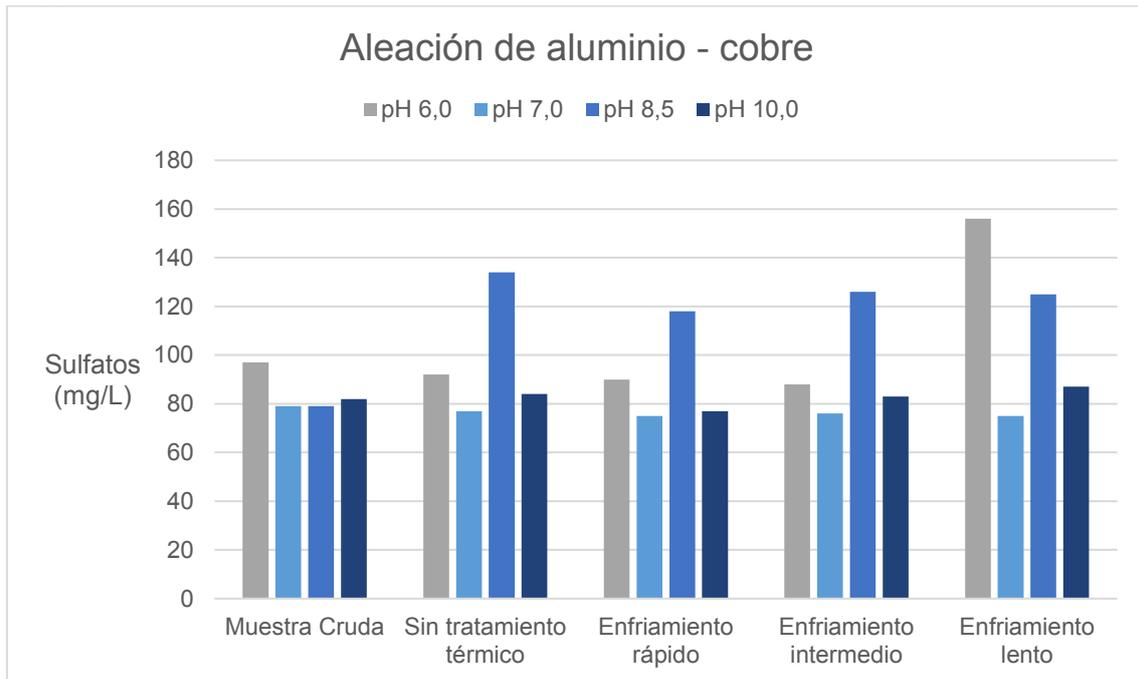


Fig. 6.46. Sulfatos empleando electrodos de la aleación de aluminio – cobre.

En las Fig. 6.44 – 6.46 se puede observar que, en todos los casos, con condiciones operativas similares, no se logra reducir la concentración de sulfatos, los cuales serían independientes del pH de trabajo, así como de los tipos y tratamientos térmicos de los electrodos. En base a esto, se puede decir que la remoción de sulfatos no es factible de realizar con técnicas electroquímicas.

6.3.13. Comparación de los cambios en la turbidez

Los resultados obtenidos al tratar el agua de rechazo de ósmosis inversa a 4 pHs diferentes, y 3 aleaciones de aluminio con 4 estados finales del material por diferentes condiciones de tratamiento térmicos, se presentan en la Fig. 6.11 y en las Fig. 6.47 – 6.49.

Tabla 6.11. Turbidez empleando las aleaciones de aluminio con los diferentes tratamientos térmicos y variando el pH.

		TURBIDEZ (NTU)			
		pH 6,0	pH 7,0	pH 8,5	pH 10,0
Efluente sin tratamiento		0,91	0,85	0,63	3,47
Aluminio de alta pureza	Sin tratamiento térmico	0,98	1,06	0,59	2,85
	Enfriamiento rápido	1,66	0,78	0,67	1,86
	Enfriamiento intermedio	1,67	3,23	0,79	2,00
	Enfriamiento lento	0,81	1,58	0,56	1,25
Aleación de aluminio - magnesio	Sin tratamiento térmico	1,18	0,92	0,89	1,45
	Enfriamiento rápido	1,24	0,92	1,28	2,97
	Enfriamiento intermedio	0,72	0,63	1,01	2,01
	Enfriamiento lento	1,35	1,03	0,77	3,04
Aleación de aluminio - cobre	Sin tratamiento térmico	0,81	0,76	0,88	4,33
	Enfriamiento rápido	0,94	0,99	0,44	2,63
	Enfriamiento intermedio	0,83	1,43	0,40	2,18
	Enfriamiento lento	1,50	2,76	0,33	2,74

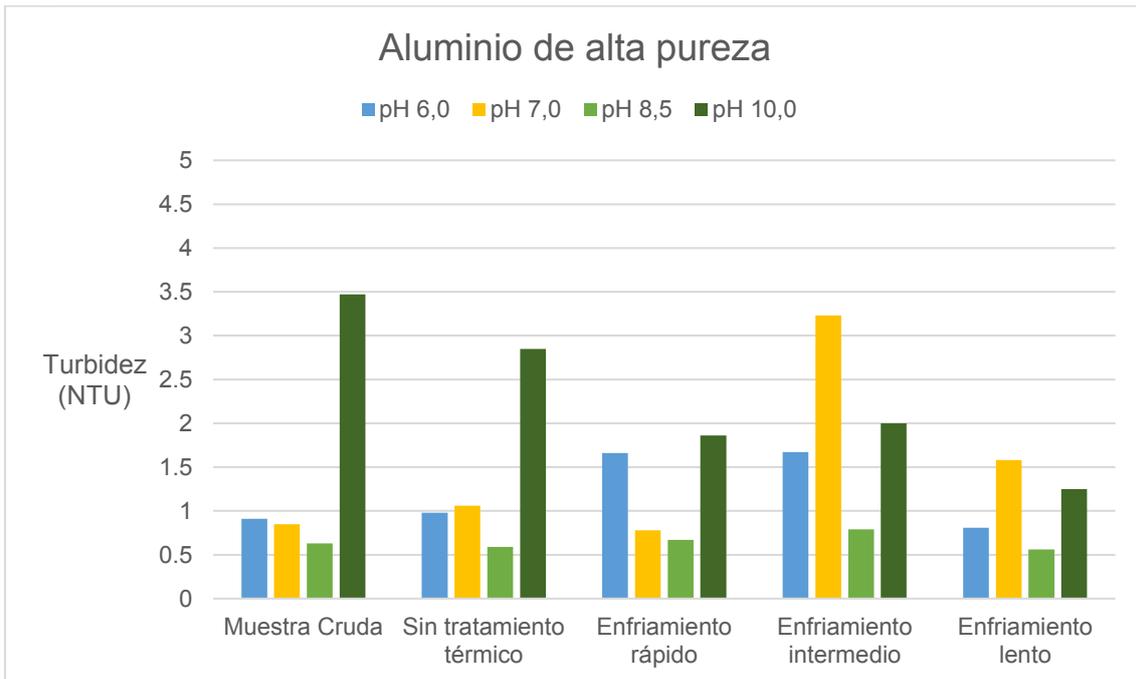


Fig. 6.47. Turbidez empleando electrodos de aluminio de alta pureza (>99,9%).

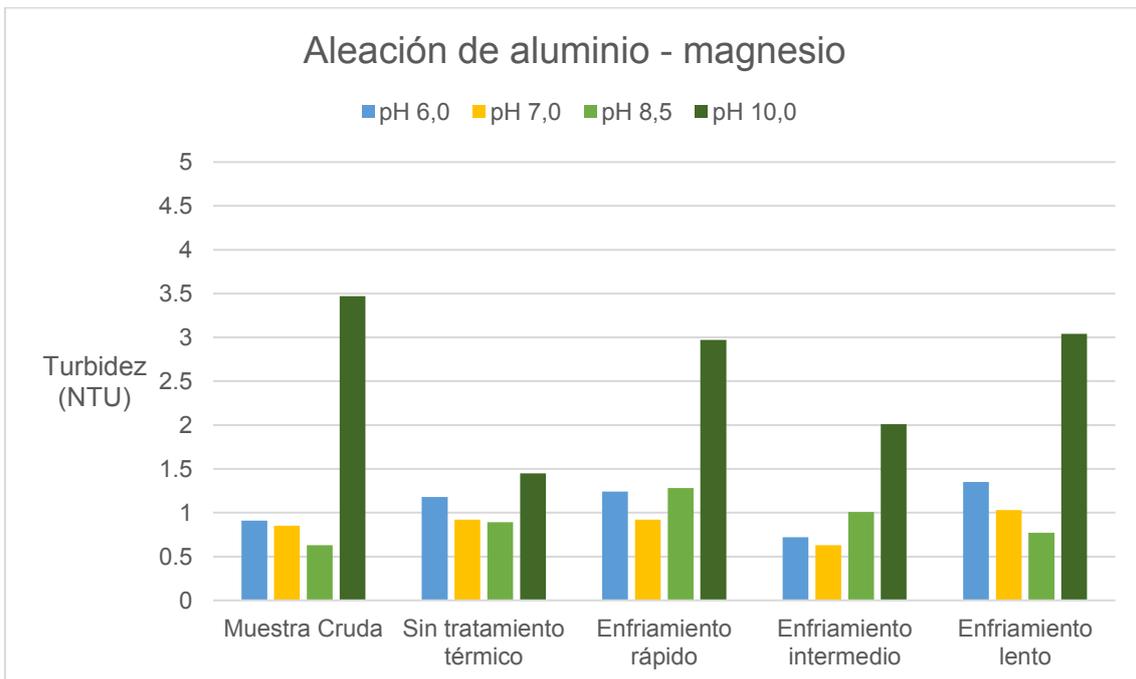


Fig. 6.48. Turbidez empleando electrodos de aleación de aluminio – magnesio.

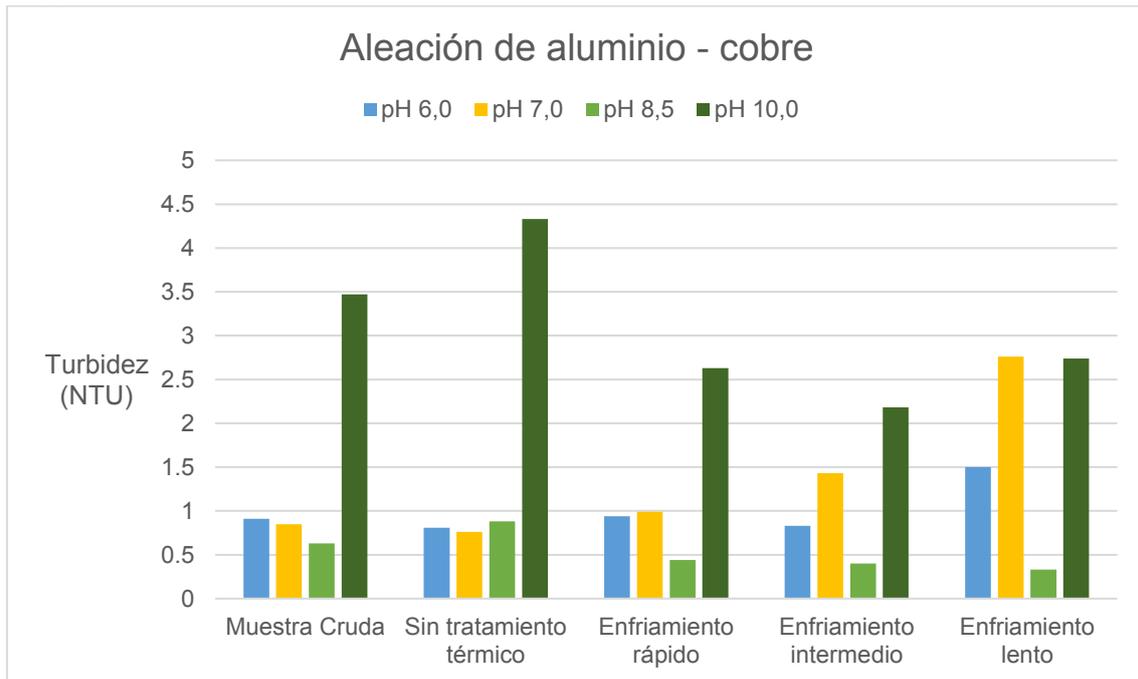


Fig. 6.49. Turbidez empleando electrodos de aleación de aluminio – cobre.

En las Fig. 6.47 – 6.49 se puede observar que los menores valores de turbidez final se encuentran al trabajar en el rango de pH cercano al neutro. Se había corroborado en los capítulos previos que en valores de pH próximos a 7, se favorecía al proceso de tratamiento del efluente al formarse, en esas condiciones, las especies de aluminio que mejor flocculan. Una mejor capacidad de floculación genera que haya mejor precipitación, resultando en una menor turbidez final en el sobrenadante.

6.4. Conclusiones

Al analizar por microscopía óptica las microestructuras generadas en las distintas aleaciones, se observaron variaciones en el tamaño de los granos. Por microscopía electrónica y análisis EDS se comprobó la presencia de diferentes precipitados como se mencionaba en la bibliografía. Con esto se puede concluir que los tratamientos térmicos resultaron efectivos generando modificaciones en el material de los electrodos. Estos cambios produjeron un efecto marcado en ahorro energético en la aleación de aluminio – magnesio, enfriada hasta temperatura ambiente empleando condiciones de enfriamiento rápidas e intermedias, junto con un leve ajuste del pH inicial hasta el valor de 7,0, representando en estas condiciones hasta un 30% de ahorro energético, junto con buenos porcentajes de remoción de sílice, dureza, calcio y magnesio; por otro lado, la conductividad, la concentración de cloruros y la concentración de sulfatos no variaron, como ya se había podido observar también en los capítulos previos.

En un futuro, podría evaluarse la posibilidad de remover los parámetros que no bajaron aplicando técnicas de electrodiálisis o de ósmosis inversa en combinación con los tratamientos de electrocoagulación.

6.5. Bibliografía

- ASM. (2000). *ASM Handbook Volume 9 Metallography and Microstructures* (9th ed.).
- ASM. (2001). *ASM Handbook Volume 4 Heat Treating*.
- Chen, S., Chen, K., Peng, G., Jia, L., & Dong, P. (2012). Effect of heat treatment on strength, exfoliation corrosion and electrochemical behavior of 7085 aluminum alloy. *Materials and Design*, 35, 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.09.033>
- Dura, A., & Breslin, C. B. (2019). The removal of phosphates using electrocoagulation with Al–Mg anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 846(May), 113161. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.05.043>
- Kim, T., Kim, T. K., & Zoh, K. D. (2020). Removal mechanism of heavy metal (Cu, Ni, Zn, and Cr) in the presence of cyanide during electrocoagulation using Fe and Al electrodes. *Journal of Water Process Engineering*, 33(December 2019), 101109. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101109>
- Lyndon, J. A., Gupta, R. K., Gibson, M. A., & Birbilis, N. (2013). Electrochemical behaviour of the β -phase intermetallic (Mg₂Al₃) as a function of pH as relevant to corrosion of aluminium-magnesium alloys. *Corrosion Science*, 70, 290–293. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.12.022>
- Mohammadtaheri, M. (2012). A New Metallographic Technique for Revealing Grain Boundaries in Aluminum Alloys. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 1(5), 224–226. <https://doi.org/10.1007/s13632-012-0033-9>
- Muhammad Niza, N., Yusoff, M. S., Mohd Zainuri, M. A. A., Emmanuel, M. I., Mohamed Hussien Shadi, A., & Kamaruddin, M. A. (2020). Performance of batch electrocoagulation with vibration-induced electrode plates for landfill leachate treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 36(December 2019). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101282>
- Özyonar, F., Gökkuş, Ö., & Sabuni, M. (2020). Removal of disperse and reactive dyes from aqueous solutions using ultrasound-assisted electrocoagulation. *Chemosphere*, 258. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127325>
- Ralston, K. D., Fabijanac, D., & Birbilis, N. (2011). Effect of grain size on corrosion of high purity aluminium. *Electrochimica Acta*, 56(4), 1729–1736. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.023>
- Sikora, E., Wei, X. J., & Shaw, B. A. (2004). Corrosion behavior of nanocrystalline bulk Al-Mg-based alloys. *Corrosion*, 60(4), 387–398. <https://doi.org/10.5006/1.3287748>

Capítulo 7. PLANTAS PILOTOS

Índice

7.1. Introducción	155
7.2. Primer prototipo de planta piloto	156
7.3. Segundo prototipo de planta piloto	157
7.4. Tercer prototipo de planta piloto	160
7.5. Futuros avances en el diseño de plantas pilotos electroquímicas	161
7.5. Bibliografía	162

7.1. Introducción

En la bibliografía se encontró que, al realizar el escalado de las celdas electroquímicas a escala laboratorio, que se presentan en los distintos trabajos y publicaciones, los nuevos sistemas electroquímicos cuentan con una capacidad de tratamiento de efluentes de unos pocos litros, los cuales funcionan normalmente en modo discontinuo (batch) ([Chen et al., 2019](#)), ([Lacasa et al., 2019](#)), ([Cotillas et al., 2020](#)), ([Benekos et al., 2019](#)). También se ha observado que, en la mayoría de los casos, no se llega a implementar en la industria el desarrollo o la investigación realizada, o al menos no reportan su aplicación en el campo, por lo que no se encontraron referencias bibliográficas donde se especifiquen diseños para tratar caudales de hasta 3 m³/h, valores más acordes correspondientes a efluentes presentes en una pequeña o mediana empresa.

Por otro lado, se investigó en el mercado local la presencia de compañías que actualmente estuvieran comercializando estas tecnologías electroquímicas o similares. Se encontró que la empresa Ecodrop presenta en su página web un sistema combinado de electrocoagulación, electrooxidación y electroflotación como sistemas de tratamiento electroquímicos de efluentes ([Ecodrop, 2021](#)). Este sistema que comercializan está compuesto por un reactor que cuenta con electrodos de hierro o aluminio que son disueltos por una corriente eléctrica directa que proporciona una fuente de potencia. Indican que las reacciones de oxidación producidas en esta etapa ayudan a eliminar microorganismos y remover olores, y las microburbujas generadas van a arrastrar los flóculos de contaminantes en el proceso de flotación. La separación por flotación se realiza de forma continua en un tanque de flotación. También indican que el sistema de electrooxidación sirve para la oxidación de compuestos orgánicos disueltos no biodegradables o difíciles de remover por floculación, el cual está compuesto por una serie de electrodos no consumibles que no aportan iones metálicos al efluente, pero incrementan las reacciones de formación del radical hidroxilo, oxidando así los compuestos orgánicos. Puede acoplarse a la etapa de electrocoagulación para incrementar la eficiencia del tratamiento o como un equipo independiente cuando se

requieran oxidar compuestos orgánicos disueltos. Para mejorar la eficiencia en distintas etapas del proceso cuentan con la posibilidad de agregar filtros o separadores ciclónicos. En la Fig. 7.1 se presentan imágenes del sistema de electrocoagulación comercializado por Ecodrop.



Fig. 7.1. Equipos de electrocoagulación perteneciente a la empresa Ecodrop.

Por lo tanto, los desarrollos que se presentarán a continuación fueron llevándose a cabo en los últimos años de la presente tesis, trabajando en simultáneo con la empresa WET Argentina S.A., la cual cuenta con experiencia previa en instalación de diferentes equipos y tecnologías para el tratamiento de efluentes (WET Argentina S.A., 2021), pero no así de sistemas de electrocoagulación específicamente, razón por la cual se hizo este desarrollo en conjunto entre la empresa y la UIDET-IEA, ubicada en el Instituto Malvinas, Facultad de Ingeniería, UNLP.

7.2. Primer prototipo de planta piloto

Al hacer el cambio de escala desde los ensayos en laboratorio, el primer diseño que se realizó implicó construir un reactor electroquímico utilizando un tanque cilíndrico de acrílico de 27 litros, con un diámetro de 270 mm. El ingreso del efluente se realizaba por la parte inferior para generar turbulencia y la boca de salida se encontraba en la parte superior, donde el efluente tratado iba a un tanque de decantación de sección rectangular. Los electrodos empleados fueron 2 chapas planas de aluminio de alta pureza distanciadas entre ellas 20 mm. En el interior del reactor se colocaron unas guías correderas de acrílico para sostener los electrodos y para facilitar su extracción y colocación cuando fuera necesario cambiarlos. El diseño mencionado se muestra en la Fig. 7.2.



Fig. 7.2. Primer prototipo escalado de planta piloto para electrocoagulación. a) Disposición de los electrodos en el reactor. b) Reactor de electrocoagulación. c) Tanque superior para la decantación; tanque inferior para reservorio de efluente a tratar.

En este primer diseño se observó que, con las chapas planas y ese distanciamiento propuesto, junto con una velocidad de flujo lento de 2 L/min, durante el tratamiento del efluente se generaba mucha espuma que hacía de tapón para el correcto funcionamiento del reactor, dificultando el paso del agua tratada hacia el tanque de decantación, ocasionando precipitación de los flocos formados dentro del mismo reactor electroquímico, por lo que se descartó este prototipo.

Otras causas que generaron que no se siguiera avanzando con este modelo, fue que para sacar e instalar los electrodos en este sistema no era rápido, resultando en una demora considerable durante el recambio de los mismos (pensando en aplicar un sistema similar y de mayor tamaño en la industria). Además, no se podía estandarizar la fabricación de los electrodos ya que, si se buscaba un sistema con mayor contenido de electrodos, a medida que se alejan del centro, las medidas varían, por lo que iba a requerir un trabajo extra de herrería/tornería impidiendo estandarizar el tamaño de electrodos.

No se consideró un cambio de geometría en el reactor, debido a que con la forma cilíndrica se pueden conseguir numerosos proveedores locales de tanques cilíndricos o troncocónicos, en diferentes materiales poliméricos. Se descartó la utilización de reactores electroquímicos metálicos debido a que los polímeros tienen la capacidad de ser aislantes por lo que, ante una eventualidad que pudiera generar un cortocircuito entre los electrodos, empleando un material polimérico evitaría que se produjera una posible electrificación en las paredes del reactor que pudiera generar algún peligro o accidente laboral en los operarios de la planta.

7.3. Segundo prototipo de planta piloto

El siguiente diseño desarrollado mantuvo la idea del reactor cilíndrico pero esta vez se realizó un nuevo diseño del sistema de electrodos. La configuración elegida fue de un ánodo central el cual es una barra cilíndrica maciza de la aleación de aluminio, que será

el que se disuelva electroquímicamente generando el coagulante, rodeado por 4 cátodos los cuales también son barras macizas cilíndricas de aluminio. En ambos casos se empleó la aleación de aluminio magnesio con el tratamiento térmico de enfriamiento intermedio que permitió el mayor ahorro energético, como se determinó en el Capítulo 6, sección 6.3.5.

En este caso el ingreso del efluente a tratar es también por la parte inferior, con un accesorio dentro del reactor el cual le da un movimiento lateral para favorecer la turbulencia. La salida del efluente tratado se encuentra en el lateral superior. Se agregó una doble salida y un deflector por si se generaba la espuma que se observó en el diseño de la Sección 7.2, la cual pudiera llegar a generar obstrucciones en las salidas. La envolvente del reactor electroquímico se construyó de un material polimérico. En la Fig. 7.3 se presenta el esquema de este reactor mencionado.

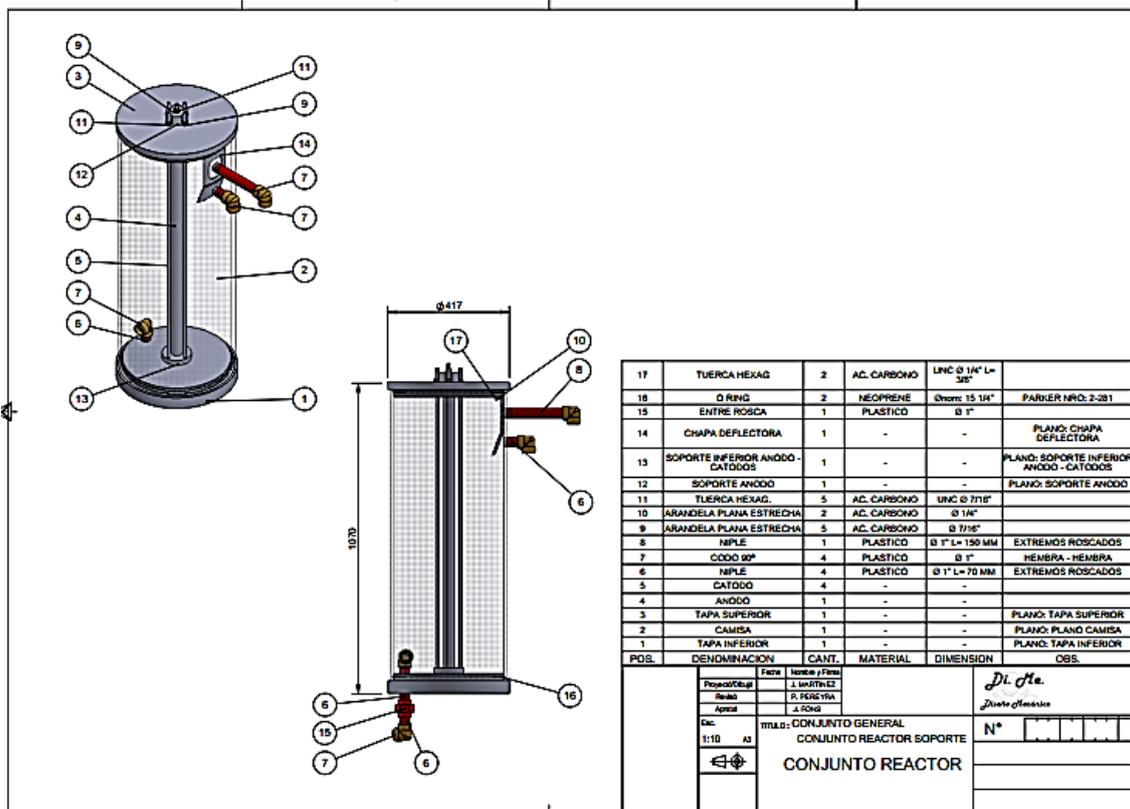


Fig. 7.3. Segundo reactor para electrocoagulación.

Este reactor se pensaba ensamblar en una plataforma con un sistema de skimmer de palas superiores para extracción por arrastre de los barros generados durante el proceso de electrocoagulación. El sistema implicaba que los barros flotaran o que fueran forzados a flotar con un sistema de flotación por aire disuelto DAF (Dissolved Air Flotation).

Como inicialmente el prototipo se pensó para montar en las instalaciones de la UIDET-IEA en el Instituto Malvinas, y el sistema de separación de lodos se iba a construir con barras y chapas de acero al carbono, se descartó este diseño debido al peso final que iba a tener una vez realizado el montaje y, por otro lado, también por los costos que iban a implicar su construcción con estas dimensiones y en esos materiales. El factor peso

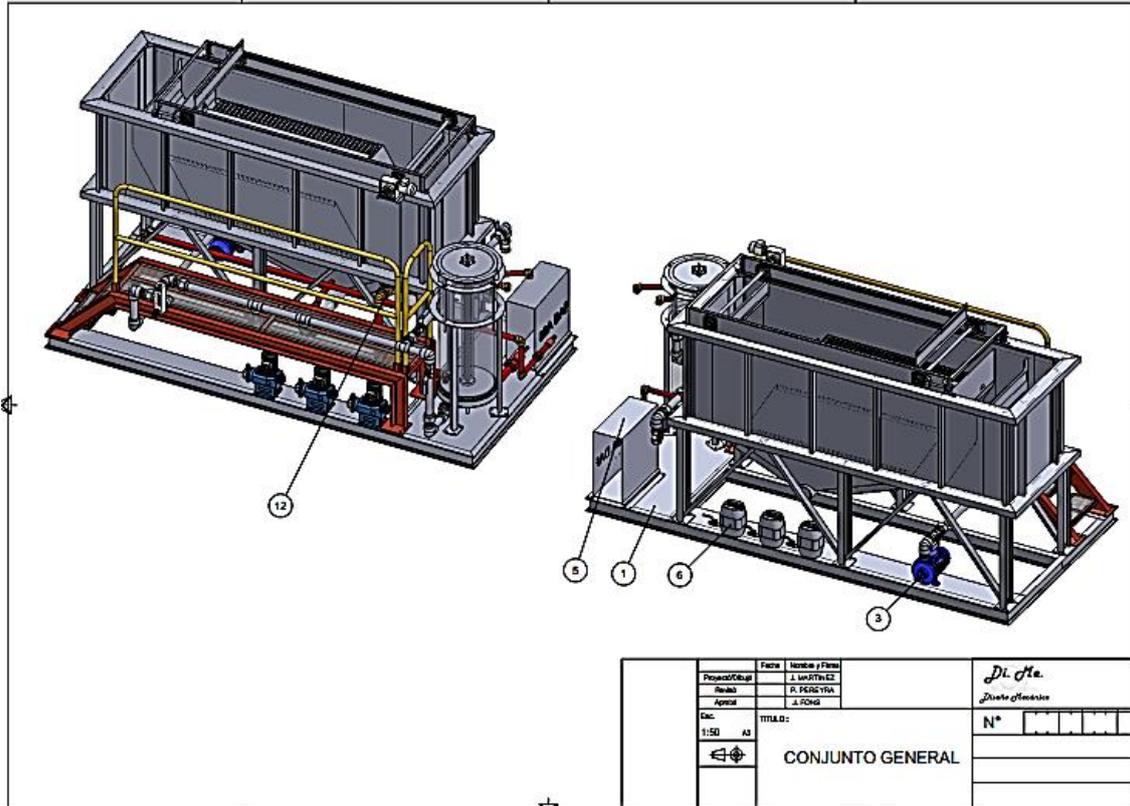


Fig. 7.5. Segundo prototipo escalado; planta piloto completa, vista tridimensional.

7.4. Tercer prototipo de planta piloto

Descartado el prototipo de la Sección 7.3 como alternativa de planta piloto de electrocoagulación, el siguiente diseño mantuvo el mismo sistema de reactor electrocoagulador, pero se modificó el sistema de extracción de lodos con el sistema DAF. En este caso, se eligió una alternativa de tanque troncocónico para el DAF, fabricado en material polimérico, permitiendo un volumen para contención del efluente de 2 m³ y una reducción notable en el peso final de la planta piloto. Este sistema completo se montó en las instalaciones del laboratorio de la UIDET-IEA en el Instituto Malvinas, el cual se presenta en la Fig. 7.6.



Fig. 7.6. Planta piloto de electrocoagulación instalada en la UIDET-IEA.

7.5. Futuros avances en el diseño de plantas pilotos electroquímicas

Lo presentado en la Sección 7.4 no fue la versión definitiva del escalado a planta piloto de las técnicas electroquímicas para tratamiento de efluentes industriales.

Por un lado, la planta piloto presentada en la Fig. 7.6 se está rediseñando y adaptando para que pueda ser instalada en un container, para contar con la posibilidad de trasladarla a cualquier punto del país a la industria que lo requiera, previamente verificando a escala laboratorio la factibilidad de un tratamiento electroquímico en el tipo de efluente que se requiera tratar.

Por otro lado, desde mediados del año 2021, se encuentra en desarrollo un nuevo diseño que toma como base el modelo de reactor y DAF de la Fig. 7.6, con modificaciones internas de los electrodos para aumentar el volumen y calidad del agua tratada, buscando optimizar y disminuir el consumo energético. Este nuevo diseño actualmente se está desarrollando para instalar en una planta automotriz, ubicada en la provincia de Córdoba. Va a contar con un sistema de electrocoagulación y también con uno de electrooxidación, para ajustar adecuadamente diferentes parámetros, principalmente iones divalentes y DQO del efluente antes de que ingrese a un sistema de ósmosis inversa para obtención de agua de ultra alta pureza. Los planos y

especificaciones de los distintos equipos para este tratamiento se encuentran protegidos como información corporativa de la empresa WET Argentina S.A., con quienes se realizó el desarrollo en conjunto.

7.5. Bibliografía

- Benekos, A. K., Zampeta, C., Argyriou, R., Economou, C. N., Triantaphyllidou, I. E., Tatoulis, T. I., Tekerlekopoulou, A. G., & Vayenas, D. V. (2019). Treatment of table olive processing wastewaters using electrocoagulation in laboratory and pilot-scale reactors. *Process Safety and Environmental Protection*, 131, 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.08.036>
- Chen, Y., Jiang, W., Liu, Y., Chen, M., He, Y., Edem, M. A., Wang, T., & Chen, J. (2019). Optimization of an integrated electrocoagulation/sedimentation unit for purification of polymer-flooding sewage. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 842(April), 193–202. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.04.049>
- Cotillas, S., Llanos, J., Moraleda, I., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2020). Scaling-up an integrated electrodisinfection-electrocoagulation process for wastewater reclamation. *Chemical Engineering Journal*, 380(February). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122415>
- Ecodrop. (2021). *Equipos de Electrocoagulación*. <https://ecodrop.com.ar/index.php/equipos/>
- Lacasa, E., Cotillas, S., Saez, C., Lobato, J., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2019). Environmental applications of electrochemical technology. What is needed to enable full-scale applications? *Current Opinion in Electrochemistry*, 16(July), 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.07.002>
- WET Argentina S.A. (2021). *Equipamiento & Ingeniería*. <https://www.wet-corp.com/equipamiento-e-ingenieria/>

BIBLIOGRAFÍA COMPLETA

- Abdelwahab, O., Amin, N. K., & El-Ashtoukhy, E. S. Z. (2009). Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.016>
- Akter, S., Suhan, B. K., Islam, S., Suhan, B. K., & Islam, S. (2022). *Recent advances and perspective of electrocoagulation in the treatment of wastewaters. A review*.
- Al-Qodah, Z., Tawalbeh, M., Al-Shannag, M., Al-Anber, Z., & Bani-Melhem, K. (2020). Combined electrocoagulation processes as a novel approach for enhanced pollutants removal: A state-of-the-art review. *Science of the Total Environment*, 744, 140806. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140806>
- APHA; AWWA; WPCF. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters* (23rd ed.).
- Arturi, T. S., Seijas, C. J., & Bianchi, G. L. (2019). A comparative study on the treatment of gelatin production plant wastewater using electrocoagulation and chemical coagulation. *Heliyon*, 5(5), e01738. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01738>
- ASM. (2000). *ASM Handbook Volume 9 Metallography and Microstructures* (9th ed.).
- ASM. (2001). *ASM Handbook Volume 4 Heat Treating*.
- Babor, J., & Ibarz, J. (1973). *Química general moderna*.
- Balasubramanian, N., & Madhavan, K. (2001). Arsenic Removal from Industrial Effluent through Electrocoagulation. *Chemical & Engineering Technology*, 24(5).
- Balmer, L.M., Foulds, A. W. (1986). Separation oil from oil in water emulsions by electroflocculation/electroflotation. *Filtr. Sep.*
- Barrera-Díaz, C., Roa-Morales, G., Ávila-Córdoba, L., Pavón-Silva, T., & Bilyeu, B. (2006). Electrochemical Treatment Applied to Food-Processing Industrial Wastewater. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/ie050594k>
- Bayramoglu, M., Eyvaz, M., & Kobya, M. (2007). Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation. Economical evaluation. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.10.008>
- Benekos, A. K., Zampeta, C., Argyriou, R., Economou, C. N., Triantaphyllidou, I. E., Tatoulis, T. I., Tekerlekopoulou, A. G., & Vayenas, D. V. (2019). Treatment of table olive processing wastewaters using electrocoagulation in laboratory and pilot-scale reactors. *Process Safety and Environmental Protection*, 131, 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.08.036>
- Betz. (1991). *Betz Handbook of Industrial Water Conditioning*.

- Bondalti. (2021). *Sulfato de Aluminio*.
<https://www.bondalti.com/es/productos/quimicos-industriales/sulfato-de-aluminio/>
- Can, O. T., Bayramoglu, M., & Kobya, M. (2003). Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/ie020951g>
- Can, Orhan Taner, & Bayramoglu, M. (2014). A comparative study on the structure-performance relationships of chemically and electrochemically coagulated Al(OH)₃ flocs. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/ie402789w>
- Castruita, G., & Perera, Y. (2012). Síntesis y caracterización de alúmina-alfa vía sol-gel: a partir de sistemas acuosos y empleando como precursores sales de aluminio. *Editorial Academia Española, January 2012*, 4–28.
https://www.researchgate.net/publication/260677055_Sintesis_y_Caracterizacion_de_Alumina-Alfa_via_Sol-Gel_A_partir_de_sistemas_acuosos_y_empleando_como_precursores_Sales_de_Aluminio
- Chaves, S. (2017). “Ensayo de intercambio catiónico de zeolitas naturales con elementos de tierras raras”. *Universidad Politécnica de Madrid.*, 95.
<http://oa.upm.es/47314/>
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>
- Chen, S., Chen, K., Peng, G., Jia, L., & Dong, P. (2012). Effect of heat treatment on strength, exfoliation corrosion and electrochemical behavior of 7085 aluminum alloy. *Materials and Design*, 35, 93–98.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.09.033>
- Chen, Y., Jiang, W., Liu, Y., Chen, M., He, Y., Edem, M. A., Wang, T., & Chen, J. (2019). Optimization of an integrated electrocoagulation/sedimentation unit for purification of polymer-flooding sewage. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 842(April), 193–202.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.04.049>
- Cotillas, S., Llanos, J., Moraleda, I., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2020). Scaling-up an integrated electrodisinfection-electrocoagulation process for wastewater reclamation. *Chemical Engineering Journal*, 380(February).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122415>
- Daneshvar, N., Ashassi Sorkhabi, H., & Kasiri, M. B. (2004). Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.03.021>
- Den, W., & Wang, C. J. (2008). Removal of silica from brackish water by electrocoagulation pretreatment to prevent fouling of reverse osmosis membranes. *Separation and Purification Technology*.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.025>

- Dimoglo, A., Akbulut, H. Y., Cihan, F., & Karpuzcu, M. (2004). Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochemical technologies. *Clean Technologies and Environmental Policy*.
<https://doi.org/10.1007/s10098-004-0248-9>
- Duman, O., & Tunç, S. (2009). Electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite in some electrolyte solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.07.007>
- Dura, A., & Breslin, C. B. (2019). The removal of phosphates using electrocoagulation with Al-Mg anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 846(May), 113161.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.05.043>
- Ecodrop. (2021). *Equipos de Electrocoagulación*.
<https://ecodrop.com.ar/index.php/equipos/>
- El-Ashtoukhy, E. S. Z., Amin, N. K., Fouad, Y. O., & Hamad, H. A. (2020). Intensification of a new electrocoagulation system characterized by minimum energy consumption and maximum removal efficiency of heavy metals from simulated wastewater. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 154(May), 108026.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108026>
- Emamjomeh, M., & Sivakumar, M. (2005). Electrocoagulation (EC) technology for nitrate removal. *Environmental Postgrad Conference; Environmental Change: Making It Happen*.
- Emamjomeh, M., Sivakumar, M., & Schafer, A. (2004). Fluoride removal by using a batch electrocoagulation reactor. *Journal of Environmental Management*.
- Espinoza-Quiñones, F. R., Fornari, M. M. T., Módenes, A. N., Palácio, S. M., da Silva, F. G., Szymanski, N., Kroumov, A. D., & Trigueros, D. E. G. (2009). Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.043>
- García-Segura, S., Eiband, M. M. S. G., de Melo, J. V., & Martínez-Huitle, C. A. (2017). Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801(July), 267–299. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.047>
- Ghernaout, D., Naceur, M. W., & Ghernaout, B. (2011). A review of electrocoagulation as a promising coagulation process for improved organic and inorganic matters removal by electrophoresis and electroflotation. In *Desalination and Water Treatment*.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2011.1493>
- Holt, P. K., Barton, G. W., & Mitchell, C. A. (2004). Deciphering the science behind electrocoagulation to remove suspended clay particles from water. *Water Science and Technology*. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0711>
- Ingeniería Liquid Tehnologies. (2021a). *Floculantes Aniónicos*.

<https://floculantes.com/floculantes-anionicos.html>

Ingeniería Liquid Tehnologies. (2021b). *Floculantes Catiónicos*.
<https://floculantes.com/floculantes-canionicos.html>

Isusa. (2021). *Sulfato de Aluminio*. <http://isusa.com.uy/producto/sulfato-de-aluminio-en-polvo>

Jiang, J. Q. et al. (2002). Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. *Water Research*.

Kaliniichuk, E. M. V. et al. (1976). Treating refinery wastewaters to remove emulsified oils by electrocoagulation and electroflotation. *Int. Chem. Eng.*

Khaled, B., Wided, B., Béchir, H., Elimame, E., Mouna, L., & Zied, T. (2019). Investigation of electrocoagulation reactor design parameters effect on the removal of cadmium from synthetic and phosphate industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.012>

Kim, T., Kim, T. K., & Zoh, K. D. (2020). Removal mechanism of heavy metal (Cu, Ni, Zn, and Cr) in the presence of cyanide during electrocoagulation using Fe and Al electrodes. *Journal of Water Process Engineering*, 33(December 2019), 101109. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101109>

Kobyas, M., & Demirbas, E. (2015). Evaluations of operating parameters on treatment of can manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Journal of Water Process Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.09.006>

Kobyas, M., Gengec, E., & Demirbas, E. (2016). Operating parameters and costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.11.012>

Koparal, A. S., & Öütveren, Ü. B. (2002). Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00301-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00301-6)

Kusumawati, Munasir Diah Hari, Sunaryono, Nugrahani Primary Putri, Nurul Hidayat, Ahmad Taufiq, Z. A. I. S. (2018). Synthesis and Characterization of γ -Al₂O₃/SiO₂ Composite Materials. *Journal of Physics: Conference Series*, 1093. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1093/1/012015>

Lacasa, E., Cotillas, S., Saez, C., Lobato, J., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2019). Environmental applications of electrochemical technology. What is needed to enable full-scale applications? *Current Opinion in Electrochemistry*, 16(July), 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.07.002>

Lai, C. L., & Lin, S. H. (2004). Treatment of chemical mechanical polishing wastewater by electrocoagulation: System performances and sludge settling characteristics. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.08.014>

Lakshmanan, D., Clifford, D. A., & Samanta, G. (2009). Ferrous and ferric ion

- generation during iron electrocoagulation. *Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1021/es8036669>
- Lin, C.-J., Lo, S.-L., Kuo, C.-Y., & Wu, C.-H. (2005). Pilot-Scale Electrocoagulation with Bipolar Aluminum Electrodes for On-Site Domestic Greywater Reuse. *Journal of Environmental Engineering*. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9372\(2005\)131:3\(491\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0733-9372(2005)131:3(491))
- Linares-Hernández, I., Barrera-Díaz, C., Roa-Morales, G., Bilyeu, B., & Ureña-Núñez, F. (2009). Influence of the anodic material on electrocoagulation performance. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.08.007>
- Liu, F., Zhang, Z., Wang, Z., Li, X., Dai, X., Wang, L., Wang, X., Yuan, Z., Zhang, J., Chen, M., & Wang, S. (2019). Experimental study on treatment of tertiary oil recovery wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 144(May), 107640. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107640>
- López, R. L., Coreño, O., & Nava, J. L. (2019). Abatement of hydrated silica and simultaneous removal of coexisting ions from deep well water by electrocoagulation using an up-flow reactor. *Journal of Water Process Engineering*, 32(April). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100923>
- Lyndon, J. A., Gupta, R. K., Gibson, M. A., & Birbilis, N. (2013). Electrochemical behaviour of the β -phase intermetallic (Mg₂Al₃) as a function of pH as relevant to corrosion of aluminium-magnesium alloys. *Corrosion Science*, 70, 290–293. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.12.022>
- Mamedov, V., Boeva, N., Makarova, M., Shipilova, E., & Melnikov, P. (2022). The Problem of the Formation of Boehmite and Gibbsite in Bauxite-Bearing Lateritic Profiles. *Minerals*, 12(3). <https://doi.org/10.3390/min12030389>
- Mendoza, I. E. V. (2011). *Influencia de parámetros hidráulicos y fisicoquímicos en la eficiencia de remoción de sílice mediante un sistema de electrocoagulación*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Mohammadtaheri, M. (2012). A New Metallographic Technique for Revealing Grain Boundaries in Aluminum Alloys. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 1(5), 224–226. <https://doi.org/10.1007/s13632-012-0033-9>
- Mollah, M. Y. A., Morkovsky, P., Gomes, J. A. G., Kesmez, M., Parga, J., & Cocke, D. L. (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.08.009>
- Moreno C, H. A., Cocke, D. L., Gromes, J. A., Morkovsky, P., Parga, J. R., Peterson, E., & Garcia, C. (2009). Electrochemical reactions for electrocoagulation using iron electrodes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/ie8013007>
- Mores, R., Treichel, H., Zakrzewski, C. A., Kunz, A., Steffens, J., & Dallago, R. M. (2016). Remove of phosphorous and turbidity of swine wastewater using electrocoagulation under continuous flow. *Separation and Purification*

Technology. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.07.016>

- Moussa, D. T., El-Naas, M. H., Nasser, M., & Al-Marri, M. J. (2017a). A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. In *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032>
- Moussa, D. T., El-Naas, M. H., Nasser, M., & Al-Marri, M. J. (2017b). A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*, 186, 24–41. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032>
- Muhammad Niza, N., Yusoff, M. S., Mohd Zainuri, M. A. A., Emmanuel, M. I., Mohamed Hussen Shadi, A., & Kamaruddin, M. A. (2020). Performance of batch electrocoagulation with vibration-induced electrode plates for landfill leachate treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 36(December 2019). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101282>
- N. Mameri, A.R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, B. B. (1998). Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water Research*.
- Nasser, M. S., & James, A. E. (2006). The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolinite suspensions. *Separation and Purification Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.04.005>
- Nikolaychuk, P. A. (2014). The Revised Pourbaix Diagram for Silicon. *Silicon*, 6(2), 109–116. <https://doi.org/10.1007/s12633-013-9172-0>
- Özyonar, F., Gökkuş, Ö., & Sabuni, M. (2020). Removal of disperse and reactive dyes from aqueous solutions using ultrasound-assisted electrocoagulation. *Chemosphere*, 258. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127325>
- Ralston, K. D., Fabijanic, D., & Birbilis, N. (2011). Effect of grain size on corrosion of high purity aluminium. *Electrochimica Acta*, 56(4), 1729–1736. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.023>
- Rodríguez-Castro, L. M., Urbiztondo-Castro, M., & Pina-Iritia, M. P. (2021). Influence of boehmite intermediate layer as covalent linker on synthesis of LTA zeolite coatings. *Revista Facultad de Ingeniería*, 101, 64–73. <https://doi.org/10.17533/udea.redin.20200693>
- Rodriguez, J., Stopić, S., Krause, G., & Friedrich, B. (2007). Feasibility assessment of electrocoagulation towards a new sustainable wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1065/espr2007.05.424>
- Sánchez Calvo, L., Leclerc, J. P., Tanguy, G., Cames, M. C., Paternotte, G., Valentin, G., Rostan, A., & Lapique, F. (2003). An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD. *Environmental Progress*. <https://doi.org/10.1002/ep.670220117>

- Sanitronec. (2021). *Polímero floculante sólido catiónico*.
<https://sanitronec.com/producto/polimero-floculante-solido-cationico/>
- Sikora, E., Wei, X. J., & Shaw, B. A. (2004). Corrosion behavior of nanocrystalline bulk Al-Mg-based alloys. *Corrosion*, 60(4), 387–398.
<https://doi.org/10.5006/1.3287748>
- Sillanpää, M. V. M. (2020). Chapter 1 - Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters. *Advanced Water Treatment*.
- Tadros, T. F. (1990). Disperse systems in pesticidal formulations. *Advances in Colloid and Interface Science*. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(90\)80019-V](https://doi.org/10.1016/0001-8686(90)80019-V)
- Terrazas, E., Vázquez, A., Briones, R., Lázaro, I., & Rodríguez, I. (2010). EC treatment for reuse of tissue paper wastewater: Aspects that affect energy consumption. *Journal of Hazardous Materials*.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.086>
- Uğurlu, M., Gürses, A., Doğar, Ç., & Yalçın, M. (2008). The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.01.007>
- Ülker Bakir Ögütveren, N. G. & S. K. (1992). Removal of dye stuffs from waste water: Electrocoagulation of Acilan Blau using soluble anode. *Journal of Environmental Science and Health*, 27.
- Vik, E. A., Carlson, D. A., Eikum, A. S., & Gjessing, E. T. (1984). Electrocoagulation of potable water. *Water Research*, 18(11), 1355–1360.
[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90003-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90003-4)
- WET Argentina S.A. (2021). *Equipamiento & Ingeniería*. <https://www.wet-corp.com/equipamiento-e-ingenieria/>
- Xu, X., & Zhu, X. (2004). Treatment of refractory oily wastewater by electrocoagulation process. *Chemosphere*.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.003>
- Yilmaz, A. E., Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M. M., Yilmaz, M. T., & Paluluoğlu, C. (2008). Boron removal from geothermal waters by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1–2), 146–151.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.030>
- Zhang, X., Lu, M., Idrus, M. A. M., Crombie, C., & Jegatheesan, V. (2019). Performance of precipitation and electrocoagulation as pretreatment of silica removal in brackish water and seawater. *Process Safety and Environmental Protection*, 126, 18–24.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.024>
- Zhang, X., Zhang, X., Graham, T. R., Pearce, C. I., Layla Mehdi, B., N'Diaye, A. T., Kerisit, S., Browning, N. D., Clark, S. B., & Rosso, K. M. (2017). Fast synthesis of gibbsite nanoplates and process optimization using box-behken experimental design. *Crystal Growth and Design*, 17(12), 6801–6808. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01400>



Zhao, C., Zhou, J., Yan, Y., Yang, L., Xing, G., Li, H., Wu, P., Wang, M., & Zheng, H. (2021). Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review. *Science of the Total Environment*, 765, 142795. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142795>