



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

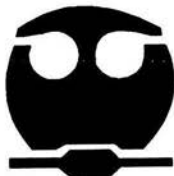
**RECUPERACIÓN ELECTROQUÍMICA  
DE COAGULANTES QUE CONTIENEN  
ALUMINIO EN LOS LODOS  
RESIDUALES**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**P R E S E N T A :**

**JAVIER ROSAS LUNA**



**MÉXICO, D.F.**



**EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA**

**AÑO, 2004**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente	Prof.	SALOMA TERRAZAS MIGUEL
Vocal	Prof.	CASTELLS GARCÍA YOLANDA
Secretario	Prof.	FARRERA GAMBOA LUIS F.
1er. Suplente	Prof.	RAMÍREZ BURGOS LANDY IRENE
2º. Suplente	Prof.	REDON DE LA FUENTE MA. DEL ROCÍO

Sitio donde se desarrolló el tema:

**Laboratorio 110 de Electroquímica de la Unidad de Posgrado del edificio "B" de la Facultad de Química.**

Nombre completo y firma del asesor del tema:

Dr. Miguel Saloma Terrazas

  
Firma

Nombre completo y firma del sustentante:

Javier Rosas Luna

  
Firma

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: JAVIER ROSAS LUNA

FECHA: 26- ENERO - 2006

FIRMA: 

**A MIS PADRES  
CANDELARIO Y MARÍA LUISA**

**A MI ESPOSA  
ANA BERTHA**

**A MIS HIJOS  
Yael Y ARATH**

## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	1
1. – Introducción	1
<b>CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES TEÓRICOS</b>	3
2.1.- Ciclo del agua	3
2.1.1.- Impurezas del agua	5
2.1.2.- Agua potable	6
2.2.- Proceso de coagulación-floculación	6
2.3.- Métodos de disposición y confinamiento de lodos	7
2.4.- Métodos de recuperación de sales de aluminio de los lodos	8
2.4.1.- Medio ácido	8
2.4.2.- Medio básico	10
2.4.3.- Intercambio iónico (membranas)	11
2.4.4.- Intercambio iónico (extracción)	12
2.4.5.- Electroquímico	13
2.5.- Electroodos y tipos de electroodos	15
2.5.1.- Electrodo de dióxido de estaño	16
2.5.1.1.- Propiedades físicas del electrodo de dióxido de estaño	17
2.5.1.2.- Preparación del electrodo de dióxido de estaño	18
2.5.2.- Electrodo de dióxido de plomo	19
2.5.2.1.- Propiedades físicas del electrodo de dióxido de plomo	19
2.5.2.2.- Preparación del electrodo de dióxido de plomo	20
2.5.3.- Signo de los electroodos	20
2.6.- Potencial de descomposición	21
2.7.- La interfase electrodo solución	25
<b>CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS</b>	26
3.1.- Introducción	26
3.2.- Celda electrolítica	26
3.3.- Diafragmas	26
3.4.- Análisis del lodo de aluminio	27
3.4.1.- Descripción de los análisis del lodo	28
3.4.2.- Concentración de aluminio	29
3.4.3.- Valor del pH	29
3.4.4.- Demanda química de oxígeno	30
3.4.5.- Sólidos suspendidos totales	31
3.5.- Cálculos para la electrólisis	31
3.6.- Monitoreo del pH en función del tiempo de reacción	35
3.6.1.- Sales de aluminio antes y después de la electrólisis	36
3.7.- Comprobación de los productos de la electrólisis	38
3.7.1.- Resultados de la prueba de jarras con el anolito	38
3.7.2.- Resultados de la prueba de jarras con el catolito	38
3.7.3.- Gráficas de remoción de D.Q.O. y S.S.T. del A.R.T.	39
3.7.4.- Titulación de la D.Q.O. realizada a la prueba de jarras	40

3.8.- Variación del pH a diferentes tiempos de reacción	41
3.8.1.- Resultados del monitoreo del pH a diferentes tiempos de reacción	42
3.8.2.- Gráfica de resultados del pH a diferentes tiempos de reacción	42
3.8.3.- Recuperación de sales de aluminio variando tiempo de reacción	43
3.8.4.- Resultados de las pruebas de jarras variando tiempo de reacción	43
3.9.- Variación de la densidad de corriente	44
3.9.1.- pH variando densidad de corriente	44
3.9.2.- Recuperación de sales de aluminio variando densidad de corriente	45
3.9.3.- Resultados de las pruebas de jarras variando densidad de corriente	45
3.10.- Resumen de resultados	46
3.11.- Costo por m <sup>3</sup> de lodo tratado	46

## **CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES** 49

## **CAPÍTULO 5. BIBLIOGRAFÍA** 50

## **GLOSARIO** 53

### **Índice de figuras, gráficas y tablas**

Figura 2.1. Ciclo del agua.	3
Figura 2.2. Celda unitaria de la estructura cristalina del SnO <sub>2</sub> .	17
Figura 2.3. Relación entre la corriente y la f.e.m. en una celda electrolítica.	22
Figura 3.1. Celda electrolítica.	27
Grafica 3.1. Solubilidad del Al(OH) <sub>3</sub> en función del pH.	29
Grafica 3.2. Variación del pH a diferentes cantidades de sales agregadas.	36
Grafica 3.3. DQO y SST utilizando como floculante el anolito.	39
Grafica 3.4. DQO y SST utilizando como floculante el catolito.	39
Grafica 3.5. Monitoreo del pH a diferentes tiempos de reacción.	42
Tabla 2.1. Impurezas del agua.	5
Tabla 3.1. Determinación de conc., pH y conductividad de la suspensión de lodo.	28
Tabla 3.2. Variación de voltaje en la suspensión de lodo.	34
Tabla 3.3. pH en función del tiempo a densidad constante de 50 mA/cm <sup>2</sup> .	35
Tabla 3.4. Por ciento de recuperación de sales de aluminio.	37
Tabla 3.5. Prueba de jarras con el anolito.	38
Tabla 3.6. Prueba de jarras con el catolito.	38
Tabla 3.7. DQO utilizando como floculante el anolito.	40
Tabla 3.8. DQO utilizando como floculante el catolito.	40
Tabla 3.9. Monitoreo del pH a diferentes tiempos de reacción teórica.	42
Tabla 3.10. Porcentaje de recuperación de sales de aluminio a diferentes tiempos de reacción.	43

Tabla 3.11.	Comprobación de los productos recuperados mediante la prueba de la DQO y de los SST	43
Tabla3.12.	Monitoreo del pH, al 50% de la reacción teórica de la electrólisis a diferentes densidades de corriente.	44
Tabla 3.13.	Recuperación de sales de aluminio variando densidad de corriente.	45
Tabla 3.14.	Remoción de DQO y SST variando densidad de corriente.	45
Tabla 3.15	Resumen general de resultados obtenidos.	46



## 1.- INTRODUCCIÓN

En la actualidad los diferentes procesos para el acondicionamiento del agua que utilizan sales de aluminio para disminuir o eliminar partículas en suspensión, generan lodos a los cuales no se les da un tratamiento adecuado para su recuperación o su disposición final.

De acuerdo a su naturaleza estos tipos de lodos dificultan su recuperación o su confinamiento por métodos convencionales, como son: en medio ácido/base o por deshidratación empleando medios mecánicos.

Actualmente se han desarrollado nuevas técnicas para la recuperación de las sales de aluminio de estos lodos, para posteriormente reutilizarlos y de esta manera evitar en lo posible confinarlos directamente.

Dentro de estas técnicas, sobresale el método electroquímico, este método tiene como principales ventajas oxidaciones y reducciones directas e indirectas donde el principal reactivo es el electrón (el cual es un reactivo “limpio”), ya que este reactivo no genera productos secundarios de desecho que requieran de un postratamiento para su reutilización.

En el método electroquímico de recuperación, el tipo de electrodos y la membrana de separación tienen una gran importancia. Para ello se requiere de un tipo de electrodo especial denominado electrodo de alto sobrepotencial de oxígeno y, una membrana de tipo semipermeable para evitar que se mezclen los productos obtenidos en cada comportamiento de la celda de reacción.

El presente trabajo de tesis tuvo como objetivo principal, emplear el método electroquímico para la recuperación de sales de aluminio de los lodos generados en el proceso de coagulación-floculación. El tipo de electrodo que se utilizó fue de dióxido de estaño y la membrana de separación fue una tipo semipermeable. Los lodos que se utilizaron para las pruebas fueron tomados de una embotelladora.

Se obtuvieron recuperaciones hasta del 91% de sales de aluminio. A su vez estas sales recuperadas removieron hasta un 70% de DQO y 50% de SST, en una muestra de agua residual tratada empleada como prueba de eficiencia de los productos recuperados.

Los electrodos y la membrana de separación muestran gran estabilidad, ya que se empleo solo el 50% del tiempo teórico de reacción con densidades de corriente desde 50 hasta de 80 mA/cm<sup>2</sup>.

De esta manera se comprueba la eficiencia del método electroquímico como una alternativa para la recuperación de floculantes de aluminio sin generar productos secundarios indeseados.

## CAPÍTULO 2.- ANTECEDENTES TEORICOS

### 2.1.- CICLO DEL AGUA

El agua es el compuesto más abundante en la superficie del planeta, el más utilizado y más necesario para el desarrollo de la vida en todas sus fases.

El agua, como todos sabemos, sigue un ciclo de vaporización, condensación y precipitación en forma de lluvia, para de esta forma filtrarse en las capas permeables de la tierra y formar mantos acuíferos, de otro modo, precipitándose por las capas impermeables hasta llegar a los ríos o zonas de almacenamiento. Ver Fig. 2.1.

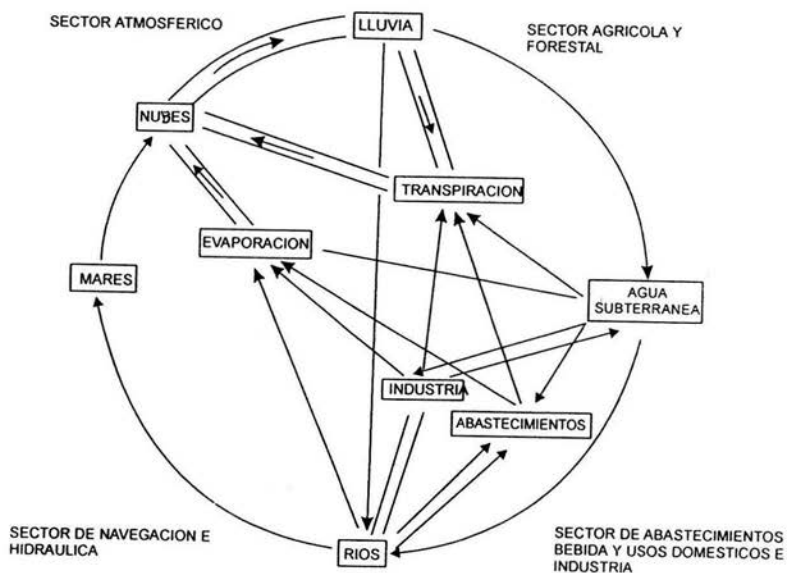


Figura 2.1. Ciclo del agua

De acuerdo al ciclo del agua y su importancia sus usos los podemos clasificar de la siguiente manera:

DOMÉSTICO	{ Bebida. Uso doméstico.	{ Higiene personal. Higiene de la vivienda. Vehículo para eliminar. residuos varios, etc.
COMERCIAL	{ Higiene. Vías de comunicación, etc.	
INDUSTRIAL	{ Fuente de energía. Incorporada a diversos productos manufacturados. Como elemento auxiliar de fabricación. Como refrigerante o transportador de calor. Agua para fines generales.	
AGRÍCOLA	{ Riego. Lavado de terrenos, etc.	
PÚBLICO	{ Demanda de incendios Higiene de las poblaciones, etc.	

Cualquiera que sea su utilización y en todos los campos industriales de su aplicación, el agua siempre requiere un tratamiento previo, ya que de no ser así, se presentaran problemas de diversa índole, tal como; sedimentación, incrustación, fragilización y corrosión, así como productos no deseados, de acuerdo a las impurezas que contenga<sup>(1)</sup>

### 2.1.1. Impurezas del agua

A causa del poder disolvente del agua sobre algunas materias que se encuentra a su paso, las aguas naturales contienen sales de sodio, potasio, magnesio e hierro principalmente, así como materia orgánica extraída de restos vegetales y animales en descomposición.

Además el agua puede llevar sustancias en suspensión, como arcilla fina y microorganismos vivos, como se puede apreciar en la siguiente tabla.<sup>(2)</sup>

#### Materiales solubles

Clase 1	Componentes primarios – generalmente en más de 5 mg/l			
	Bicarbonato	Magnesio	Sodio	
	Calcio	Materia orgánica	Sulfato	
	Cloruro	Silice	Sólidos disueltos totales	
Clase 2	Componentes secundarios – generalmente en más de 0.1 mg/l			
	Amoniaco	Hierro	Potasio	
	Borato	Nitrato		Estroncio
	Fluoruro			
Clase 3	Componentes terciarios – generalmente en más de 0.01 mg/l			
	Aluminio	Cobre		Fosfato
	Arsénico	Plomo		Zinc
	Bario		Litio	
	Bromuro	Manganeso		
Clase 4	Antimonio	Cobalto	Estaño	
	Cadmio	Mercurio		Titanio
	Cromo	Níquel		
Clase 5	Componentes transitorios			
		Acidez-alcalinidad		
		Ciclos biológicos		
		Componentes del ciclo de carbono		
		Orgánicos / tejidos		
	Ciclos del oxígeno	Componentes del ciclo del nitrógeno		
		Aminoácidos orgánicos		
		Componentes del ciclo del azufre		
		Orgánicos		
	Reacciones Redox	Materiales oxidantes		
		Del ambiente natural		
		Residuos de tratamiento		
		Materiales reductores		
	Del ambiente natural-			
	Sustancias orgánicas			
	Residuos del tratamiento-			
	Sustancias orgánicas			
	Radionúclidos			

#### Componentes insolubles

Clase 1	Sólidos			
		Flotando		
		Sedimentables		
	Suspendidos			
Clase 2	Organismos microbianos			
		Algas		
		Bacterias		
		Hongos		
		Virus		

Tabla 2.1 Impurezas del agua

Algunas de estas impurezas se eliminan parcial o totalmente para su uso industrial o consumo humano, a esta se le considera como agua potable.<sup>(2)</sup>

### **2.1.2. Agua potable**

El agua destinada para consumo humano, que no contiene nada nocivo para la salud se denomina potable.

La materia coloidal que generalmente se encuentra en el agua no es perjudicial; por el contrario, su presencia en cierta proporción es ventajosa, pues suministra una parte de los componentes minerales necesarios para el crecimiento del cuerpo.

El agua debe estar libre de impurezas en suspensión y de bacterias patógenas.

Los métodos adoptados para la purificación del agua subterráneas y superficiales, varían con las condiciones locales de donde se sustraiga el agua, uno de estos procesos es el de coagulación-floculación.

## **2.2. PROCESO DE COAGULACION-FLOCULACION**

Como se menciona el agua contiene ciertas impurezas que hay que eliminar de acuerdo al fin a que se vaya a utilizar. Uno de los métodos más empleado para ello es el método físico-químico denominado coagulación/floculación, el cual facilita la remoción de sólidos suspendidos y material coloidal, para posteriormente separarlos por sedimentación y/o filtración. A continuación se explican los términos principales de esta teoría.<sup>(3)</sup>

### **Coagulación**

Es la desestabilización de partículas coloidales mediante la adición de reactivos químicos denominados coagulantes.

### **Floculación**

Es la aglomeración de las partículas coloidales desestabilizadas primero en microflocs y después en flocs de mayor tamaño que permiten sedimentarse fácilmente para su separación. En la adición del coagulante ocurren reacciones de ionización, hidrólisis y polimerización con el agua.

#### Desestabilización de coloides (coagulación)

Comprende la compresión de la doble capa, la adsorción de iones del coagulante sobre la superficie de la partícula, inducción de coloides en el coagulante, enlaces específicos entre iones o especies sobre la superficie de la partícula, y enlaces interpartícula por especies poliméricas del coagulante.

#### Transporte (floculación)

Se lleva a cabo la eliminación del movimiento browniano, que promueve la formación de microflocs y la disipación de energía o eliminación de carga (gradiente de velocidad), que permite la formación y crecimiento de los flocs para facilitar la separación por los métodos mencionados anteriormente.<sup>(2)</sup>

Este tipo de procesos genera una gran cantidad de lodo secundarios los cuales son difíciles de manejar debido a su naturaleza coloidal. En base a que estos lodos contienen sales de aluminio que pueden alterar el medio ambiente si se descargan al drenaje municipal directamente, se han desarrollado dos vías principales para su descarga, una es su confinamiento y disposición final y la otra más viable y recomendable es la recuperación de las sales de aluminio, a continuación se mencionan ambas alternativas para el manejo de estos lodos.<sup>(4,5)</sup>

### **2.3. METODOS DE DISPOSICIÓN Y CONFINAMIENTO DE LODOS**

Los métodos frecuentemente empleados son:

- Deshidratación
- Disposición en lagunas para su posterior confinamiento
- Utilización como fertilizantes
- Como contribuyente en la industria de la cerámica
- Agente estabilizador para caminos

Estos tipos de disposición y/o confinamiento, reducen en gran parte el volumen de lodos generados del proceso coagulación/floculación, sin embargo, no resuelven el problema de

la contaminación ambiental que puede generar el coagulante de sales de aluminio empleado.

Los métodos mencionados están sujetos al área y tipo de suelo disponible para su disposición, el tipo de clima para favorecer las operaciones de deshidratación, secado o enfriamiento. Además requiere sistemas de transporte, equipos para las operaciones mecánicas, tanques de almacenamiento y costos de operación.

De acuerdo a lo anterior, se requiere de otro tipo de operaciones ó procesos para hacer mas atractivo y viable el tratamiento de los lodos generados en las plantas de tratamiento de agua, enseguida se mencionan los métodos de recuperación.<sup>(6,7,8,9)</sup>

## 2.4 MÉTODOS DE RECUPERACIÓN DE SALES DE ALUMINIO DE LOS LODOS

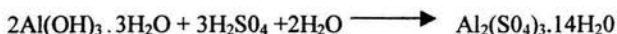
Los principales métodos de recuperación son los siguientes:

- Medio ácido
- Medio básico
- Intercambio iónico (extracción)
- Intercambio iónico (membrana)
- Electroquímico

Enseguida se describen cada uno de los métodos mencionados.

### 2.4.1. Medio ácido

Reacciones



El hidróxido más ácido fuerte  $\longrightarrow$  iones  $\text{Al}^{3+}$  +  $\text{H}_2\text{O}$  no disociada



El agua no esta disociada a fin de que el Kw permanezca constante en las mismas condiciones  $K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+] = 1 \times 10^{-14}$ .

La remoción de  $\text{OH}^-$  requiere una disolución ulterior de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  por que es el  $K_{ps}$  del  $\text{Al}(\text{OH})_3$  es muy pequeño y debe ser satisfecho simultáneamente.



$K_{ps} = 1.9 \times 10^{-33}$  valor bajo por tanto poco soluble.

$$K_{ps} = [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$$

Ahora como  $[\text{H}^+]$  es muy grande (ácido fuerte) la disolución ulterior del  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y su siguiente disolución continuará hasta la disolución completa del  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Procedimiento:

- Compactación de los lodos de  $\text{Al}(\text{OH})_3$
- Colección de los lodos de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y su mezcla con el ácido
- Clarificación de la solución de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y recepción en un tanque colector
- Remoción de los lodos secundarios y neutralización para su disposición
- Suministro de la solución de coagulante obtenido para su reutilización

Ventajas

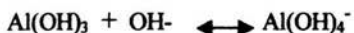
- Promedio de recuperación del 60-80%
- El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que se requiere es un poco más de la relación estequiométrica
- Tiempo de digestión de 5-45 minutos
- Recuperación de  $\text{CaCO}_3$  como  $\text{CaO}$

#### Desventajas

- El  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  obtenido puede contener metales solubles y sustancias orgánicas
- Generación de lodos secundarios ácidos
- Requiere oxidantes para eliminar las sustancias orgánicas disueltas
- Contiene impurezas propias del  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Uso de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o  $\text{CaCO}_3$  para precipitar los metales solubles. <sup>(10,11,12)</sup>

#### 2.4.2 Medio básico

##### Reacciones



La formación de  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  reduce la concentración de los iones  $\text{Al}^{3+}$  con el resultado de que el producto iónico  $[\text{Al}^{3+}][\text{OH}]^3$  es menor que el  $K_{ps}$  y el hidróxido se disuelve.

Es claro que para mantener constante el producto iónico del agua y el producto de solubilidad del  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en las nuevas condiciones, más  $\text{Al}(\text{OH})_3$  se debe disociar, y debido a la concentración elevada de iones  $[\text{OH}]$  este proceso continuara hasta que toda el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  haya pasado a la solución en forma de  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

##### Procedimiento

Es semejante al procedimiento de digestión ácida, solo varía el reactivo de disolución y el de neutralización, por base y ácido respectivamente.

Ventajas

- Mayor pureza que la digestión ácida

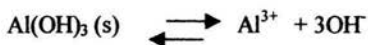
Desventajas

- Bajo nivel de recuperación, 55%
- Baja concentración en relación con la digestión ácida.
- Generación de residuos básicos.<sup>(12)</sup>

### 2.4.3 Intercambio iónico (membranas)

Reacciones:

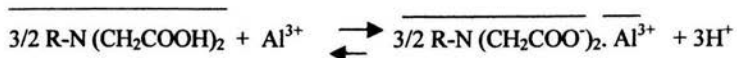
Disolución



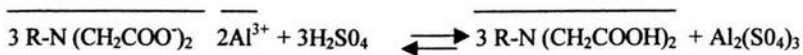
Mecanismo



Absorción



Desorción



La parte de la ecuación subrayada representa a la membrana.

Procedimiento

- Compactación del lodo
- Disolución de lodo con  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Absorción selectiva de  $\text{Al}^{3+}$
- Desorción de  $\text{Al}^{3+}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$

#### Ventajas

- 90% de recuperación.
- Rechazo de absorción de materia orgánica.
- Alta afinidad de los iones  $Al^{3+}$ .
- Gran durabilidad de la membrana.
- Alta eficiencia de regeneración de la membrana.

#### Desventajas

- Alto costo de las membranas
- Generación de lodos secundarios. <sup>(12,13)</sup>

### **2.4.4 Intercambio iónico (extracción)**

#### Procedimiento

Esta regeneración es semejante a la de intercambio iónico por membranas solo que en este caso se utilizan solventes ácidos mono/di-2 etilhexilfosfórico o keroseno u otros solventes semejantes usados como disolventes y extractante. Además del  $H_2SO_4$  para formar el  $Al_2(SO_4)_3$ .

- Compactación de los lodos
- Disolución de los lodos con  $H_2SO_4$
- Mezcla de la solución ácida con ácido mono/di-2etilhexilfosfórico o keroseno
- Absorción en fase orgánica de iones  $Al^{3+}$
- Desorción en fase acuosa de iones  $Al^{3+}$

#### Ventajas

- Hasta el 95% de regeneración
- Alta pureza

Desventajas

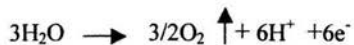
- Solventes flamables
- Residuos ácidos
- Acarrear disolventes
- Operacionalmente complejo.<sup>(12,14)</sup>

#### 2.4.5 Electroquímico

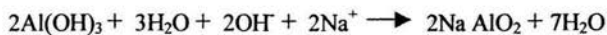
Reacciones: a pH de 4.0 a 9.0

A este pH el aluminio se encuentra en forma de  $\text{Al}(\text{OH})_3$

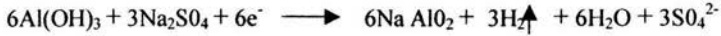
Ánodo



Cátodo

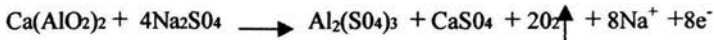
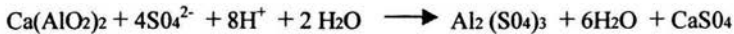
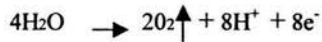


Multiplicando la ec. anterior por 3 para balancear la media reacción del ánodo



Reacciones a pH >9, a este pH el aluminio se encuentra en forma de  $\text{AlO}_2^-$

Ánodo (En el proceso se agrega  $\text{Ca(OH)}_2$  para la dureza y ajuste de pH)



Cátodo



Multiplicando la ecuación anterior por 4 para balancear con la reacción del ánodo



#### Procedimiento

- Preparación de los lodos para cada compartimento de la celda
- Electrólisis
- Filtración para separación de residuos

#### Ventajas

- No se requiere compactar demasiado los lodos.
- 70-90% de recuperación.
- Obtención de 2 productos separados.
- Eliminación de subproductos (los residuos se pueden reutilizar).
- Oxidación de la materia orgánica.

#### Desventajas

- Alto consumo de energía
- Alto costo de electrodos
- Los coagulantes pueden contener ciertas impurezas solubles.<sup>(12,15,16,17)</sup>

De los métodos anteriores nos enfocaremos al método electroquímico de recuperación por sus ventajas antes mencionadas. Para llevar a cabo este tipo de reacciones referiremos antes algunos términos de electroquímica para su mejor comprensión.

### **2.5 ELECTRODOS Y TIPOS DE ELECTRODO**

En una reacción electroquímica uno de los elementos más importantes son los electrodos, y más aún si se llevan reacciones del tipo sobrepotencial de oxígeno, los cuales requieren de un tipo de electrodos especiales.

El electrodo es un material conductor o semiconductor en contacto con el electrolito y en cuya interface tiene lugar las reacciones electroquímicas. De acuerdo a la función que desempeña a la solución electrolítica con la que interactuarán, los electrodos se pueden clasificar en:

a) Electrodo de referencia

Se utiliza para controlar el potencial aplicado a otro electrodo.

b) Electrodo de trabajo o indicador

En este electrodo ocurre el proceso electroquímico que se desea analizar, puede ser anódico o catódico.

c) Electrodo auxiliares o contraelectrodos

Su función es únicamente cerrar el circuito eléctrico

### 2.5.1 Electrodo de dióxido de estaño

En los últimos años ha sobresalido el uso de técnicas electroquímicas para remover contaminantes contenidos en tratamientos de aguas residuales industriales.

Estas técnicas tiene como principales ventajas oxidaciones y reducciones directas e indirectas, el principal residuo es el electrón (el cual es un “reactivo limpio”). Frecuentemente no hay necesidad de agregar aditivo extra y tiene una alta selectividad que ayuda a prevenir la generación de productos secundarios indeseados.

Uno de los elementos más importantes en el tratamiento electroquímico es sin duda, los electrodos que se utilizan.

Existen varios electrodos que nos pueden satisfacer, para lograr el objetivo del presente trabajo. Sin embargo hay dos tipos de electrodos que han llamado la atención por sus características oxidantes y su ya conocido sobrepotencial de oxígeno, estos son el electrodo de dióxido de plomo y el electrodo de dióxido de estaño.

Las propiedades únicas del  $\text{SnO}_2$  hacen que se pueda utilizar en múltiples aplicaciones. Películas delgadas policristalinas y cerámicas con  $\text{SnO}_2$  han sido extensamente usadas para la fabricación de resistores, para la producción de transistores y otras partes de equipo eléctrico donde se requiere transparencia. El  $\text{SnO}_2$  dopado ha sido usado como material, para electrodos transparentes en foto electroquímica. El  $\text{SnO}_2$  es un electrodo con un alto sobrepotencial de oxígeno que se puede utilizar para la oxidación de refractarios orgánicos, los cuales no pueden ser degradados por microorganismos bajo condiciones normales.



### 2.5.1.1 Propiedades físicas del electrodo de dióxido de estaño

El cristal de  $\text{SnO}_2$  tiene una estructura rutilo tetragonal, la celda unitaria contiene seis átomos, dos de estaño y cuatro de oxígeno como se observa en la figura siguiente. Cada átomo de estaño está en el centro de seis átomos de oxígeno colocados aproximadamente en las esquinas de un octaedro rectangular, y cada átomo de oxígeno es redondeado por tres átomos de estaño aproximadamente en las esquinas de un triángulo equilátero. Ver fig.2.2

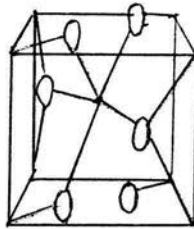


Figura. 2.2 Celda unitaria de la estructura cristalina del  $\text{SnO}_2$ . Los círculos largos indican átomos de oxígeno y los pequeños círculos indican los átomos de estaño

Introduciendo una pequeña cantidad de impurezas químicas dentro de un cristal semiconductor puro, es posible obtener un exceso de electrones o hueco, de acuerdo con la naturaleza de dichas impurezas. Por ejemplo, la introducción de un átomo de antimonio por cien millones de átomos de germanio es suficiente para cambiar la resistividad de 47 a 0.038 Ohms-cm.

Cuando a un elemento de la cuarta columna de la tabla periódica (como son el Se, Sn, C, etc.), se le introduce otro elemento de la quinta columna (Sb, As, P, etc.), los átomos de este último tomarán el lugar de algunos átomos del primer elemento dentro de su red cristalina. Cuatro de los cinco electrones de cada átomo del elemento de la quinta columna formarán iones covalentes con sus cuatro átomos vecinos del elemento de la cuarta columna. El quinto electrón de valencia quedará débilmente ligado al átomo al cual pertenece, y su comportamiento será igual al de un electrón libre dentro del cristal.

La impureza que puede producir un electrón de esta manera, se denomina impureza donadora y a el semiconductor se llama de tipo "N", debido a que tiene un exceso de electrones (cargadores de carga negativa). El SnO<sub>2</sub> dopado es un semiconductor tipo "N" con una amplitud de banda de aproximadamente 3.5 eV y puede ser usado como un material de electrodo con alta conductividad.

Las propiedades ópticas, de la misma manera que las eléctricas de un semiconductor dependen de la cantidad de impurezas que existen dentro de su red cristalina. Cuando dicha cantidad alcanza valores muy elevados, las interacciones entre los diferentes átomos de impurezas hacen variar notablemente las propiedades del semiconductor.

La combinación de su estabilidad electroquímica, gran amplitud de banda, elevada conductividad y alto sobrepotencial de oxígeno, hacen del electrodo de dióxido de estaño dopado un material atractivo para la oxidación anódica de compuestos orgánicos en soluciones acuosas.

#### **2.5.1.2 Preparación del electrodo de dióxido de estaño**

Existe una gran cantidad de métodos para fabricar electrodos de dióxido de estaño, entre todos ellos, la técnica "spray pyrolysis" (pirólisis por aerosol), es la más eficiente para formar la capa de dióxido de estaño. La técnica involucra un pretratamiento al metal base, este básicamente es un lijado, un decapado y un desengrasado.

Después del pretratamiento, se aplica una solución precursora para formar la capa de óxido de estaño sobre la superficie antes preparada. La solución consiste de SnCl<sub>4</sub>, SbCl<sub>3</sub>, HCl y etanol. Una pequeña concentración de PtCl<sub>4</sub> aumenta notablemente la conductividad del electrodo (medida como disminución de voltaje). El metal base debe estar caliente cuando se aplique sobre la solución precursora, para formar la capa de SnO<sub>2</sub>. La capa de dióxido de estaño es según varios investigadores, una película transparente de una cuantas micras.<sup>(18)</sup>

### **2.5.2 Electrodo de dióxido de plomo**

Aunque los ánodos de grafito están en uso por algunas industrias para la producción de cloro e hipoclorito de sodio, el crecimiento tiende ser hacia electrodos con base de titanio, los cuales permitan construir celdas metálicas superiores con electrodos más delgados.

El concepto de un electrodo sobre un sustrato de titanio (un metal fuertemente reductor), con una capa de  $\text{PbO}_2$  ha estado siempre presente. La capa de  $\text{PbO}_2$  es altamente oxidante y por ello también se le ha tenido en mente para ser utilizado en tratamiento de aguas residuales.

#### **2.5.2.1 Propiedades físicas de electrodo de dióxido de plomo**

El coeficiente térmico de expansión de Ti es cercano al reportado para el  $\text{PbO}_2$ , esto minimiza los problemas de choque térmicos. El dióxido de plomo tiene una alta conductividad (equivalente a la del metal bismuto) debido a la movilidad de electrones.

Se ha sugerido que la conductividad esta asociada con el exceso de plomo presente en el compuesto no estequiométrico; otras aplicaciones han sido sugeridas, pero todo parece evidenciar que el  $\text{PbO}_2$  es un semiconductor altamente dopado con exceso de plomo y una amplitud de banda de aproximadamente 1.5 eV.

Existen dos formas de  $\text{PbO}_2$ . Electroquímicamente el X- $\text{PbO}_2$  (de forma ortorrómbica o estructura columbita) y es preparado por electro oxidación de acetato de plomo en solución alcalina. El b- $\text{PbO}_2$  (de forma tetragonal o estructura rutilo) es preparado por la electro oxidación de plomo (II) de soluciones ácidas, usualmente de perclorato o nitrato.

Para formar exclusivamente el b- $\text{PbO}_2$ , debe controlarse cuidadosamente la densidad de corriente. El X- $\text{PbO}_2$  es un mejor conductor que el b- $\text{PbO}_2$ . Sin embargo Ruetschi y Cahan encuentran que X- $\text{PbO}_2$  es más activa que b- $\text{PbO}_2$ . Existe una estrecha relación entre X- $\text{PbO}_2$  y b- $\text{PbO}_2$ . En ambos casos cada ion metálico esta en el centro del octaedro distorsionado. Las distancias Pb-O ( $2.15 \text{ \AA}$  -  $2.16 \text{ \AA}$ ) son casi las mismas para ambos

cristales. Solamente utilizando rayos X se pueden distinguir entre estas dos formas cristalinas, existe una forma  $\beta$  de  $\text{PbO}_2$  pseudo tetragonal que ha sido sugerida; sin embargo, la identificación de esta estructura todavía no se ha confirmado.

### **2.5.2.2 Preparación de electrodos de óxido de plomo**

La preparación se efectúa en dos pasos, un pretratamiento y un proceso de electrodeposición. El pretratamiento consiste en remover la capa de óxido de titanio por medio de la abrasión mecánica o atacar la placa con HF, NaF o ácido oxálico, también se ha llegado a utilizar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$

El proceso se efectúa por deposición anódica por medio de diferentes baños. Baños a bases de sales de  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TaCl}_5$  y HCl y un compuesto de platino, nitratos y percloratos de plomo, también hay los que tiene sales de cobre o níquel. El plomo se deposita cuantitativamente como dióxido de plomo, en presencia de una concentración alta de ácido nítrico (10-15 ml de ácido concentrado por 1000 ml del electrolito).<sup>(18)</sup>

### **2.5.3 Signo de los electrodos**

En una celda galvánica, los electrones son alimentados al ánodo por la oxidación (pérdida de electrones) que esta ocurriendo. El ánodo empuja estos electrones al circuito externo y se considera como electrodo negativo (la fuente de capa de carga negativa). El cátodo es una pileta de electrones y constituye el electrodo positivo.

En estas celdas ocurre una reacción espontánea por lo que el  $\Delta G$  es negativo, y por medio de la reacción química, la celda entrega energía eléctrica al exterior, tal es el caso de una pila o de un acumulador que se descargan. El término "espontáneo" significa que existe la tendencia, bajo ciertas condiciones, de que la reacción se efectúe por si sola.

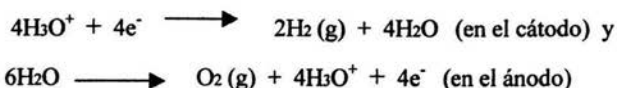
En una celda electrolítica, el cátodo es también la pila de electrones pero los electrones son alimentados al cátodo conectándolo a la terminal negativa (fuente de electrones) de un generador o de una celda galvánica. Por lo tanto, el cátodo de una celda de electrólisis constituye el electrodo negativo.

La terminal positiva de la fuente de energía extrae electrones del ánodo, y este constituye el electrodo positivo. En una celda electrolítica ocurre una reacción no espontánea, así que el  $\Delta G$  es positivo, por lo que la celda requiere de energía eléctrica del exterior para que la reacción pueda efectuarse.

Cualquiera que sea tipo de celda, la oxidación ocurre en el ánodo y la reducción en el cátodo.

## 2.6 Potencial de descomposición

Considere la electrólisis, con electrodos de Pt, de agua que contiene algo de ácido sulfúrico para hacerla conductora. Las reacciones son:



Tan pronto como comienza a fluir la corriente, la liberación de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$  convierte al aparato en una celda galvánica.

La f.e.m. de la celda es:  $E^\circ = E^\circ_{\text{r}} - E^\circ_{\text{l}} = 0 - 1.229 = -1.2\text{V}$

Si todas las concentraciones y presiones son de 1.0, y no difieren grandemente de este valor en la situación real.

La celda esta tratando de hacer fluir corriente, en dirección opuesta a la corriente con la cual estamos tratando de electrolizar la solución. Para poder contrarrestar esta f.e.m. de oposición, la f.e.m. aplicada debe ser de cuando menos 1.2V.

Por cada coulomb que pasa, el agua utiliza 1.2 joules para transformarse en la forma menos estable de hidrógeno y oxígeno. La energía en exceso a este valor es la única disponible para contrarrestar la resistencia eléctrica del circuito. Si la f.e.m. aplicada se aumenta gradualmente desde cero, no habrá flujo de corriente hasta que llegue a 1.2V. después de esto la corriente aumenta siguiendo una línea recta, cuya pendiente está determinada por la resistencia del circuito.

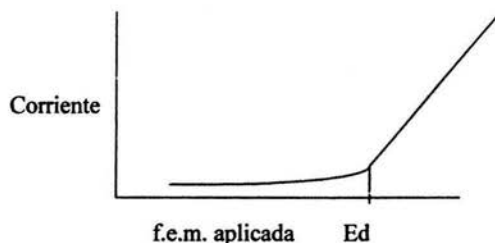


Fig.2.3. Relación entre la corriente y la f.e.m. en una celda Electrolítica;  $E_d$  voltaje de descomposición.

La f.e.m. con la cual comienza el aumento de línea recta se llama potencial de descomposición de la solución y se representa con  $E_d$ . El potencial de descomposición debe ser cuando menos igual a la f.e.m. reversible de la celda cuya reacción es opuesta la reacción de electrólisis deseada.

Sin embargo, es necesario aumentar la f.e.m. hasta un punto considerable superior a este valor, para poder provocar la reacción con velocidad apreciable. Este exceso de potencial se llama sobrepotencial, y depende de la naturaleza de la superficie de, los electrodos, de la corriente por unidad de área, y de la composición de la solución.

Los sobre potenciales de gran magnitud se presentan solamente cuando los productos de la reacción son gases. Los valores típicos de sobrepotencial varían desde cero hasta un volt.

Entonces el potencial de descomposición es el valor mínimo calculado a partir de valores  $E^\circ$ , más el sobrepotencial.

Aún en ausencia de sobrepotencial, el potencial necesario para causar la electrólisis a velocidad apreciable puede ser considerablemente mayor que el calculado  $E^\circ$ . Estos valores se aplican a concentraciones unitarias de todas las especies, y la electrólisis provoca faltas de uniformidad en la concentración del electrolito, de tal manera que el efecto es siempre de aumento en el potencial requerido. Este efecto se llama polarización y frecuentemente puede disminuirse por medio de una simple agitación de la solución.

El sobrepotencial del ánodo o del cátodo es función de las siguientes variables:

1. De la naturaleza y estado físico del metal empleado en los electrodos.
2. Del estado físico de la sustancia depositada, si es un metal, el sobrepotencial es generalmente pequeño, si es un gas, oxígeno o hidrógeno, el sobrepotencial es relativamente alto.
3. De la densidad de corriente empleada. Para densidades de corriente hasta de 0.01 amperios por centímetro cuadrado, el sobrepotencial aumenta muy rápidamente con la densidad de corriente, por arriba de este valor, el sobrepotencial sigue aumentando, pero menos rápidamente.
4. De la variación de concentración, o del gradiente de concentración, en las proximidades de los electrodos, el sobrepotencial es tanto mayor cuando mayor es el gradiente de concentración. El gradiente de concentración depende de la densidad de corriente, de la temperatura y de la agitación de la solución.

Como regla general, para los metales, los sobre potenciales son pequeños.

Al oxígeno le corresponde un sobrepotencial en el ánodo de aproximadamente 0.45 voltios, en solución ácida, y de aproximadamente de 1 voltio en solución alcalina, con electrodos de platino con superficie pulida y para una densidad de 0.02-0.03 amperios por centímetro cuadrado.

El sobrepotencial del hidrógeno tiene gran importancia en las separaciones y determinaciones de electro análisis. En soluciones alcalinas, el sobrepotencial del hidrógeno es algo más alto (0.05 - 0.3 voltios) que en soluciones ácidas.

La extensión de una reacción de electrodo se puede establecer a partir de la carga transferida. Las leyes de Faraday dan la equivalencia cuantitativa entre la cantidad de materia transformada y la carga que se ha pasado a través de las interfaces.

La transformación electroquímica de 1 mol de especie electro activa requiere el paso de  $nF$  culombios, donde "n" es el numero de cargas intercambiadas y "F" es la constante de Faraday. Esta constante es igual a  $96\,497\text{ C mol}^{-1}$ , es decir, la carga necesaria para transformar 1 mol de especie electro activa con transferencia de un número de carga unidad. Si en el curso de un proceso circula una corriente I durante un tiempo E, la carga transferida es IE, la relación  $IE/nF$  da el número de moles transformados durante el tiempo considerado.

De este modo, la extensión de la relación viene relacionada con la corriente eléctrica que circula por el electrodo. La velocidad de una reacción de electrodo se puede definir en términos del numero del moles de especies electro activas transformadas por la unidad de tiempo. Como la cantidad de sustancia transformada en el electrodo es proporcional a la transferida, resulta que la velocidad de la reacción es proporcional a la corriente. Así, se puede escribir:

$$\text{Velocidad} = \frac{I}{nF}$$

de acuerdo a las leyes de Faraday.

Puesto que las reacciones de electrodo tiene lugar en la interfase metal – disolución, su velocidad depende de dicha interfase, y, en consecuencia, se refiere a la unidad de superficie y se expresa en función de la densidad de corriente, "i", esto es, la corriente por unidad de área aparente de la superficie del electrodo.<sup>(19,20,21)</sup>



## **2.7 La interfase electrodo-solución**

La característica fundamental de un sistema electroquímico es la transferencia de la carga eléctrica entre diferentes materiales con diferentes propiedades. Esta transferencia se da en los electrones y en el electrolito, en los electrodos portadores de carga son los electrones mediante los cuales se da la conducción electrónica, por otro lado, el electrolito, en donde los portadores de carga son los iones positivos (cationes) y los iones negativos (aniones), a través de los cuales se da la conducción iónica.

Las reacciones químicas que ocurren en la interfase electrodo – electrolito generan el flujo de corriente eléctrica que proporciona la celda. Al fenómeno de la interconversión de la energía química y la energía eléctrica, se denomina electrólisis (descomposición de un sistema químico debido a el paso de corriente eléctrica a través de él). La corriente implicada en una reacción de electrodo, se llama farádica, mientras que la corriente no farádica, es la que corresponde a la carga y descarga de la doble capa electroquímica.

## **CAPÍTULO 3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS**

### **3.1.- INTRODUCCIÓN**

En el siguiente capítulo se describen las características principales del equipo con el cual se realizó la fase experimental del trabajo. Entre otras, la celda electrolítica, fuente de poder, membrana de separación y, las características del lodo residual de donde se recuperan las sales de aluminio como son: concentración de aluminio, pH y conductividad.

Se mencionan también las técnicas de análisis empleadas para cuantificar los resultados que se obtuvieron en la electrólisis.

### **3.2.- CELDA ELECTROLÍTICA**

Los experimentos de recuperación de sales de aluminio se realizaron en una celda electrolítica de placas paralelas de dos compartimientos separados por una membrana semipermeable a régimen batch ( Fig.3.1). Las dimensiones de la celda fueron 5.5 cm de largo, 5.0 cm de ancho y 12.5 cm de alto. El volumen de muestra utilizado fue de 40 ml de suspensión de lodo. La membrana de separación fue una tipo micro porosa CELGARD® 3501.

Los electrodos utilizados fueron de dos tipos, como cátodo uno de titanio y como ánodo uno de dióxido de estaño. El área de reacción fue de  $8.75 \text{ cm}^2$  para ambos electrodos. Las dimensiones de los electrodos fueron de 15 por 3.5 cm respectivamente. La fuente de poder que se utilizó fue de la marca Rhode & Schwarz de 0 – 30 V y de 0 – 20 A.

### **3.3.- DIAFRAGMAS**

El empleo del diafragma tiene por objeto evitar el mezclado del anolito (electrolito / oxígeno) con el catolito (electrolito / hidrógeno). Además actúa como barrera eficiente para la ínter difusión de los gases y facilitar su desprendimiento en cada cara, y preservar la composición iónica de la solución alrededor de cada electrodo. El material y construcción del diafragma debe prevenir la acumulación de gases dentro del mismo. Para este fin, se han propuesto recientemente materiales poliméricos (politetrafluoretileno-propileno; poliariletersulfona; poliperfluoroalquilvinil-eter; politetrafluoretileno y sulfuro de polifenileno).

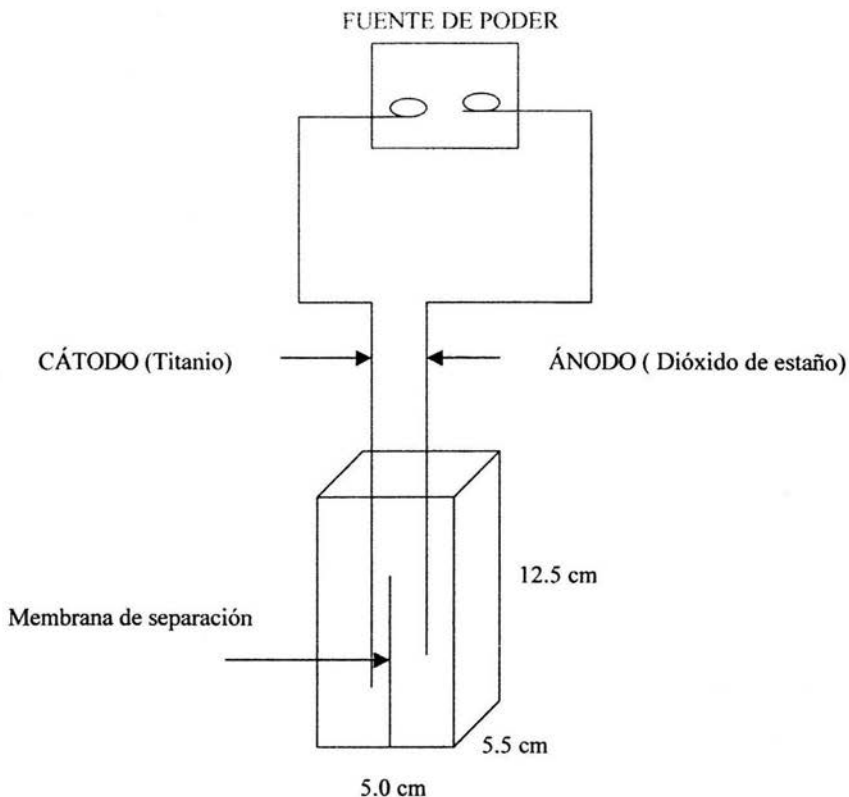


Figura 3.1 celda electrolítica

### 3.4.- ANÁLISIS DEL LODO DE ALUMINIO

Para la realización de los experimentos se utilizó una suspensión de lodo de aluminio  $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ , proveniente de una planta embotelladora de refrescos donde el agua se utiliza como materia prima. La suspensión de lodo se mantuvo debidamente almacenada y el tiempo necesario para evitar el “envejecimiento”, e impedir el rompimiento de la suspensión.<sup>(15)</sup>

Se realizaron varias determinaciones de la concentración de aluminio, pH y conductividad en diferentes muestras de lodo en fechas distintas de muestreo, con el objeto de determinar la continuidad de generación de lodos en la planta, obteniéndose los siguientes resultados.

No. DE PRUEBA	CONCENTRACION g Al / L	pH	CONDUCTIVIDAD $\mu\text{s} / \text{cm}$
1	28.0	10.49	0.38
2	24.5	10.64	0.44
3	19.6	10.35	0.36
4	20.6	10.47	0.51
5	21.9	10.61	0.47
6	20.60	10.63	0.45
PROMEDIO	22.53	10.53	0.44

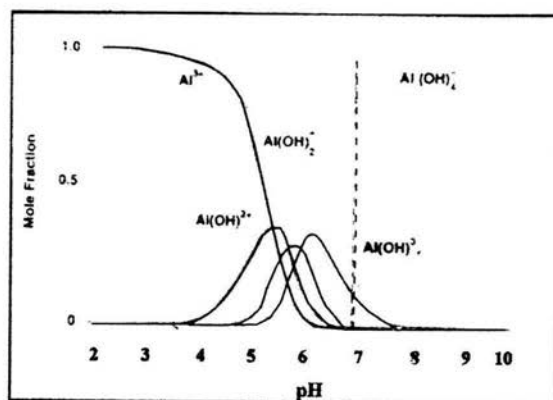
Tabla 3.1 Determinación de concentración, pH y conductividad de la suspensión de lodo.

De los datos tabulados, los experimentos siguientes se realizaron utilizando la suspensión de lodo con 20.6 g Al/L, 10.63 de pH y 0.45  $\mu\text{s}/\text{cm}$  de conductividad.

#### 3.4.1.- Descripción de los análisis del lodo

El desarrollo de la recuperación de sales de aluminio se llevo a cabo mediante monitoreo de pH ( Fig. 3.2) y análisis de aluminio en los productos obtenidos después de la electrólisis, así como su verificación reutilizándolos como floculantes usando agua residual tratada. El análisis de aluminio se realizó por titulación de la muestra con una solución valorada de sulfato de zinc utilizando como indicador una solución de ditizona <sup>(22,23)</sup>

Para el monitoreo de pH se utilizó un potenciómetro de uso común. Para la verificación de los productos como floculante se utilizo la medición de la demanda química de oxígeno a reflujo abierto y sólidos suspendidos totales por gravimetría.



Gráfica 3.1.- Solubilidad del  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en función del pH.

### 3.4.2.- Concentración de aluminio

#### a) Generalidades

La determinación de la concentración de aluminio antes de la electrólisis, nos proporciona la cantidad susceptible de recuperación y después de la electrólisis la cantidad de aluminio recuperado en la reacción, este análisis nos informa también de la eficiencia del método así como su factibilidad.

#### b) Determinación

Existen varios métodos para la determinación de aluminio. El método que se eligió fue por práctico además que las sustancias son relativamente comunes y fáciles de adquirir en el mercado nacional. El método se basa en una digestión previa con ácido sulfúrico, se agrega E.D.T.A. para evitar interferencias, se ajusta el pH adecuado y se tampona la solución para finalmente titular con sulfato de zinc al vire con la ditizona. La intensidad del color desarrollado depende de la concentración, el tiempo de reacción, la temperatura, pH, alcalinidad, y concentración de otros iones.<sup>(22,23)</sup>

### 3.4.3.- Valor del pH

#### a) Generalidades

La medida del pH es una de las pruebas más importantes y frecuentes utilizada en el análisis químico del agua. Prácticamente todas las fases del tratamiento de agua para

suministro y residual, como la neutralización ácido-base, coagulación, desinfección, etc., dependen del pH. La alcalinidad y acidez son las capacidades neutralizantes de ácidos y bases de un agua, y normalmente se expresan en ppm de  $\text{CaCO}_3$ . La capacidad tampón es la cantidad de ácido o base fuerte, normalmente expresada en mol/L, necesaria para cambiar el valor de pH de un litro de muestra en una unidad.

#### **b) Determinación**

Se utilizo un electrodo de bulbo de vidrio especial que contiene una concentración fija de HCl o una solución tamponada de cloruro en contacto con un electrodo interno de referencia tipo calomelano. Se calibra el electrodo de combinación frente a soluciones tampón estándar o pH conocido. Dado que las soluciones tampón se pueden deteriorar como consecuencia del crecimiento de hongos o contaminación se prepararon las soluciones a medida que se necesitaron.

### **3.4.4.- Demanda química de oxígeno**

#### **a) Generalidades**

La demanda química de oxígeno se utiliza como una medida del equivalente de oxígeno, del contenido de materia orgánica e inorgánica, de una muestra susceptible de oxidación por un oxidante químico fuerte.

#### **b) Determinación**

Existen varios métodos, sin embargo se prefiere el de reflujo abierto, por que es adecuado para una amplia gama de residuos en los que se prefiere un gran tamaño de muestra, utiliza dicromato de potasio como oxidante debido a su mayor capacidad oxidante, a su aplicabilidad, a una mayor variedad de muestras y a su fácil manipulación.

Se somete a reflujo la muestra en una solución ácida fuerte con un exceso conocido de dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), después de la digestión el dicromato no reducido que quede se determina con sulfato ferroso amoniacal para determinar la cantidad de dicromato consumido y calcular la materia orgánica oxidable en términos de equivalentes de oxígeno.

### 3.4.5.- Sólidos suspendidos totales

#### a) Generalidades

Los sólidos suspendidos totales son los constituidos por sólidos sedimentables, sólidos en suspensión y sólidos coloidales, cuyo tamaño de partícula no pase el filtro estándar de fibra de vidrio.

#### b) Determinación

El método se basa en la evaporación de la muestra en donde las diferencias de la operación sirven de base para el cálculo del contenido de sólidos. En función de la cantidad de sólidos probables se toma un volumen adecuado de muestra, se pesa el filtro a peso constante,

Posteriormente se filtra la muestra, se lleva a evaporación en una estufa a 102 - 104 °C durante una hora, se saca y se enfría en un desecador hasta temperatura ambiente y se determina su masa. El contenido de sólidos se calcula con siguiente fórmula.

$$SST = (G2 - G1)1000/V$$

Donde: SST = sólidos suspendidos totales en mg.

G1 = masa del filtro a peso constante en mg.

G2 = masa del filtro más la muestra después de la evaporación en mg.

V = volumen de la muestra en ml.

### 3.5.- CALCULOS PARA LA ELECTRÓLISIS

1) De análisis C = 20.602 g de Al/L

2) De literatura la mejor relación Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / NaCl es 5:1 <sup>(16)</sup>

3) Coulombs requeridos

1 Faraday (F) = 1 mol de electrones (e<sup>-</sup>) = 96000 C

En el lado del ánodo se producen 8 mol de e<sup>-</sup>

8 mol de e<sup>-</sup> ( 1F / 1 mol de e<sup>-</sup>) (96500 C / 1F) = 772000 C

Se requieren 772000 por mol de aluminato que reaccionen.

En el lado del cátodo en la reacción total se requieren 8 mol de e<sup>-</sup> por 4 mol de aluminato. Por tanto se cumple en ambos compartimientos de la celda el equilibrio de transferencia de carga.

4) Cantidad de corriente y tiempo de electrólisis.

$$\begin{array}{ccc} X \text{ mol de aluminato} & \frac{772000 \text{ C}}{1 \text{ mol de aluminato en el lodo}} & Y \text{ Coulombs requeridos} \\ \text{En el lodo} & & \end{array}$$

Utilizando la siguiente ecuación.

$$I = (S) (\rho_c)$$

Donde:

I = Corriente (amp)

S = Área del electrodo (cm<sup>2</sup>)

$\rho_c$  = Densidad de corriente (amp/cm<sup>2</sup>)

La densidad de corriente la puede uno fijar., por tanto puedo conocer la corriente (I)

Entonces:

$$\frac{Y \text{ Coulombs requeridos}}{I \text{ (amp)}} = \frac{Y \text{ ( amp*seg)}}{I \text{ (amp)}} \frac{1 \text{ min.}}{60 \text{ seg}} = T \text{ (min.)}$$

Donde T es igual a el tiempo requerido para la electrólisis.

5) Cálculo para la electrólisis de lodo en los experimentos.

a) sales agregadas: en todos los experimentos se tomo una muestra de 10 ml en el lado del ánodo y 40 ml en el lado del cátodo, en el lado del ánodo se compenso el nivel con agua. Se tomaron estas cantidades por la limitante del tamaño de la membrana.

Lado del ánodo

$$0.01 \text{ L de lodo} \left[ \frac{20.602 \text{ g de Al}}{1 \text{ L de lodo}} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol de Al}}{27 \text{ g Al}} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol de Ca(AlO}_2)_2}{2 \text{ mol de Al}} \right]$$

$$\left[ \frac{4 \text{ mol de Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol de Ca(AlO}_2)_2} \right] \left[ \frac{142 \text{ g de Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol de Na}_2\text{SO}_4} \right] = 2.167 \text{ g de Na}_2\text{SO}_4$$



Lado del cátodo

$$0.04 \text{ L de lodo} \left[ \frac{20.602 \text{ g de Al}}{1 \text{ L de lodo}} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol de Al}}{27 \text{ g Al}} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol de Ca(AlO}_2)_2}{2 \text{ mol de Al}} \right]$$
$$\left[ \frac{4 \text{ mol de Na}_2\text{SO}_4}{4 \text{ mol de Ca(AlO}_2)_2} \right] \left[ \frac{142 \text{ g de Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol de Na}_2\text{SO}_4} \right] = 2.167 \text{ g de Na}_2\text{SO}_4$$

Con lo cual se cumple el balance de masa en los dos compartimientos.

Entonces:  $\frac{2.1670 \text{ g de Na}_2\text{SO}_4}{2} = 1.0835 \text{ g de Na}_2\text{SO}_4$  en cada compartimiento

Dividiendo entre 5 para las sales de NaCl <sup>(16)</sup>

$$\frac{2.1670 \text{ g. de Na}_2\text{SO}_4}{5} = 0.4334 \text{ g de NaCl}$$

$$\frac{0.4334 \text{ g de NaCl}}{2} = 0.217 \text{ g de NaCl en cada compartimiento}$$

6) Tiempo teórico de electrólisis

$$\rho_c = 0.05 \text{ amp/cm}^2$$

$$S = (3.5 \text{ cm}) (2.5 \text{ cm}) = 8.75 \text{ cm}^2$$

$$I = (0.05 \text{ amp/cm}^2) (8.75 \text{ cm}^2) = 0.4375 \text{ amp.}$$

$$0.01 \text{ L de lodo} \left[ \frac{20.602 \text{ g de Al}}{1 \text{ L de lodo}} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol de Al}}{27 \text{ g de Al}} \right]$$

$$\left[ \frac{1 \text{ mol de Ca(AlO}_2)_2}{2 \text{ mol de Al}} \right] \left[ \frac{772000 \text{ C}}{1 \text{ mol de Ca(AlO}_2)_2} \right] = 2945 \text{ C}$$

$$T = \left[ \frac{2945 \text{ amp*seg}}{0.4375 \text{ amp}} \right] \left[ \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ seg.}} \right] = 112.20 \text{ min.}$$

7) Monitoreo de sales para beneficiar la reacción.

Como medida de referencia para una buena conductividad se tomo la variación de voltaje durante el tiempo total de electrolisis a la misma densidad de corriente, área del Electrodo y cantidad de lodo.

A continuación se resumen los resultados obtenidos de la variación de voltaje.

No. DE EXPERIMENTO	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	NaCl (g)	VARIACION DE VOLTAJE (volts)
1	1.0835	0.2167	0.1
2	1.1376	0.80	0.1
3	1.1918	0.2383	0.5
4	1.2460	0.2492	0.7
5	1.3002	0.2600	1.0
6	1.3543	0.2708	1.3

Tabla 3.2 variación de voltaje en la suspensión de lodo a densidad constante 50 mA/cm<sup>2</sup>

Donde:

Exp.No 1 es con la relación estequiométrica de sales.

Exp.No 2 con 5% más de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sin NaCl.

Exp.No 3 con 10% más de sales requeridas estequiométricamente.

Exp.No 4 con 15% más de sales requeridas estequiométricamente.

Exp.No 5 con 20% más de sales requeridas estequiométricamente.

Exp.No 6 con 25% más de sales requeridas estequiométricamente.

Sales agregadas en cada uno de los compartimientos de la celda.

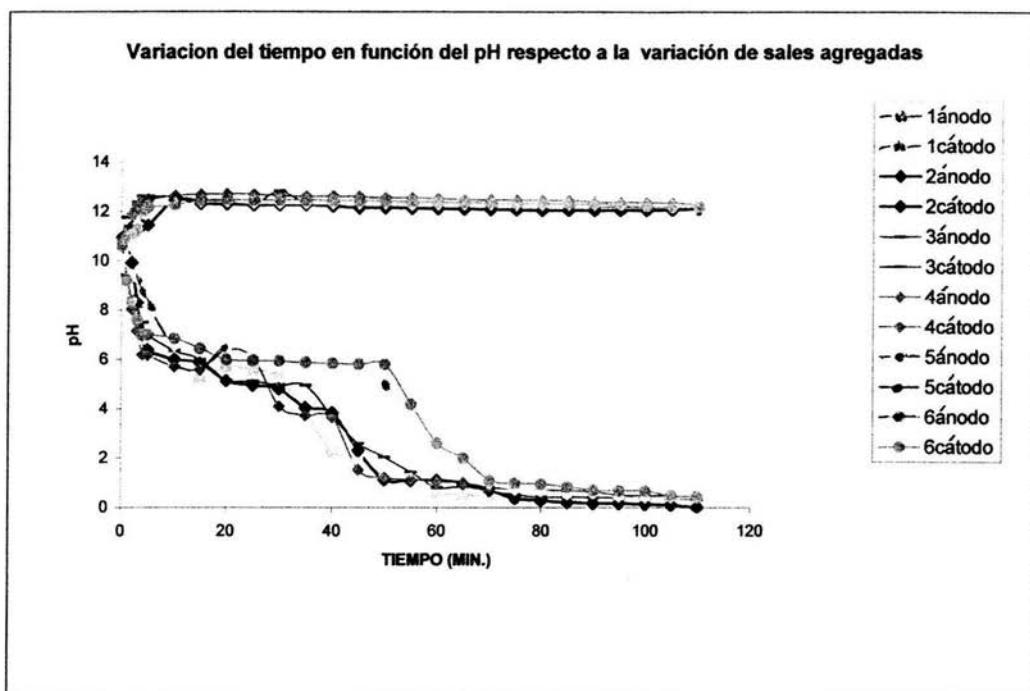
### 3.6.- MONITOREO DEL pH EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE REACCION

La reacción de electrolisis para la disolución del lodo esta en función del pH (Fig.3.1). En la tabla No.3.3 se resumen los valores generados de las pruebas que se encuentran en la tabla 3.2. Las pruebas se realizaron con el tiempo teórico de electrólisis a densidad constante de 50 mA/cm<sup>2</sup>, con electrodos de dióxido de estaño como ánodo y de titanio como cátodo.

#### Variación del pH con respecto al tiempo de reacción teórica

Tiempo (min.)	pH											
	EXP. 1		EXP. 2		EXP. 3		EXP. 4		EXP. 5		EXP. 6	
	1ánodo	1cátodo	2ánodo	2cátodo	3ánodo	3cátodo	4ánodo	4cátodo	5ánodo	5cátodo	6ánodo	6cátodo
0	10.91	10.91	10.91	10.91	10.69	10.69	10.84	10.84	10.68	10.68	10.63	10.63
2	8.12	12.01	9.92	11.38	8.46	11.02	8.03	11.91	9.45	11.12	8.4	11.1
4	6.84	12.4	7	11.42	7.5	12.63	6.19	12.46	8.7	12	7	12
10	5.91	12.46	5.99	12.46	6.35	12.6	5.69	12.64	6.56	12.32	6.85	12.27
15	5.27	12.46	5.84	12.32	6	12.44	5.6	12.7	6.4	12.37	6.45	12.47
20	5.7	12.46	5.13	12.3	5.16	12.42	6.39	12.71	6.38	12.36	6	12.5
25	5.58	12.46	4.94	12.27	5.12	12.33	6.07	12.69	6.2	12.32	5.95	12.47
30	5.28	12.46	4.8	12.27	4.94	12.83	4.1	12.63	6.2	12.29	5.93	12.47
35	3.86	12.52	4.04	12.27	4.94	12.32	3.72	12.62	6.2	12.29	5.86	12.47
40	2.27	12.73	3.85	12.21	3.69	12.31	3.64	12.61	6.1	12.29	5.83	12.45
50	1.29	12.44	1.12	12.14	2.03	12.29	1.2	12.57	5	12.29	5.8	12.41
55	0.99	12.4	1.11	12.13	1.44	12.28	1.14	12.56	4	12.24	4.2	12.39
60	0.62	12.38	1.1	12.12	0.81	12.27	1.04	12.53	2.36	12.26	2.6	12.38
70	0.44	12.2	0.7	12.08	0.66	12.27	0.82	12.48	1.01	12.26	1.1	12.34
80	0.32	12.16	0.28	12.04	0.42	12.26	0.71	12.47	0.68	12.25	0.95	12.33
90	0.16	12.11	0.16	12.04	0.4	12.22	0.63	12.4	0.56	12.25	0.7	12.31
100	0.08	12.09	0.14	12.05	0.39	12.18	0.48	12.37	0.38	12.26	0.66	12.2
110	0.07	12.07	0	12.12	0.34	12.17	0.44	12.3	0.38	12.23	0.45	12.16

Tabla 3.3 pH en función del tiempo a densidad constante de 50 mA/cm<sup>2</sup>



Gráfica No.3.2 variación del pH a diferentes cantidades de sales agregadas, respecto al tiempo a densidad constante de 50 mA/cm<sup>2</sup>

### 3.6.1.- Sales de aluminio antes y después de la electrólisis

A continuación se resumen las cantidades de aluminio antes y después de la electrólisis de los experimentos en general de la tabla 3.4

Experimento No. 1

#### Antes de la electrólisis

Concentración de aluminio en el lodo C = 20.602 g Al/L.

Ánodo = 0.20602 g de Al.

Cátodo = 0.82408 g de Al.

Total = 1.0301 g de Al.

### Después de la electrólisis.

Anolito

Volumen recuperado = 27.5 ml.

De análisis C = 17.26 g Al/L

27.5 ml ( 1L/1000ml) (17.26 g Al/L) = 0.4746 g de Al recuperado.

Catolito

Volumen recuperado = 29 ml

De análisis C = 13.2801gr Al/L

29 ml ( 1L/1000ml) (13.2801 g Al/L) = 0.3851 g de Al recuperado.

Total de sales de aluminio recuperado = g de Al en el anolito + g de Al en el catolito.

Total de sales de aluminio recuperado = 0.4746g + 0.3851g = 0.8597 g.

% de recuperación = 0.8597g ( 100%/1.0301g) = 83.045.

### Recuperación de sales de aluminio después de la electrólisis

No. De exp.	ANOLITO			CATOLITO			Rec. Total (%)
	Vol. Rec. (ml)	Conc. (g / L)	Al rec. (g)	Vol. Rec. (ml)	Conc. (g / L)	Al rec. (g)	
1	27.5	17.26	0.4746	29	13.28	0.3851	83.46
2	27	17.36	0.4687	29	16.79	0.487	92.77
3	29	16.72	0.487	28	16.84	0.4715	93.05
4	28	16.75	0.4692	27	17.18	0.4639	90.58
5	26	20.07	0.5219	29	16.31	0.473	96.58
6	29	16.81	0.4877	27	19.75	0.5333	99.12

Tabla No.3.4 Por ciento de recuperación de sales de aluminio

De la tabla 3.4 podemos observar que el experimento No.2 presenta las mejores expectativas en cuanto a por ciento de recuperación de sales de aluminio (92%), prueba que concuerda con la tabla 3.2 donde la variación de voltaje durante la electrólisis es mínima y, de la tabla 3.3 se tiene un pH del lado del ánodo de cero y del lado del cátodo de 12.23.

El experimento No. 2 se realizó sin NaCl, ya que se refleja muy poco la variación de conductividad en los experimentos que se realizaron sin nacl, además este nos genera gas

cloro, el cual hace más complejo el manejo del proceso, por ser un oxidante altamente tóxico.

### 3.7.- COMPROBACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE LA ELECTRÓLISIS

Para corroborar los resultados de recuperación del experimento No.2 se realizaron pruebas de jarras con las sales de aluminio recuperadas, para ello se utilizó agua residual tratada (A.R.T.). En la tabla No.3.5 y 3.6 se resumen los resultados obtenidos de la demanda química de oxígeno (D.Q.O.) y sólidos suspendidos totales (S.S.T) como prueba de eficiencia de los productos utilizados.

Demanda química inicial del A.R.T. = 48 ppm.

Sólidos suspendidos totales del A.R.T. = 10 ppm

#### 3.7.1.- Resultados de la prueba de jarras con el anolito

No. De Exp.	Dosis ppm	D.Q.O. ppm	S.S.T Ppm	% de remoción	
				D.Q.O.	S.S.T
1	5	40	8	16	20
2	10	32	7	33	30
3	20	20	4	58	60
4	25	14	4	71	60
5	30	10	2	79	80

Tabla No.3.5 Prueba de jarras con el anolito.

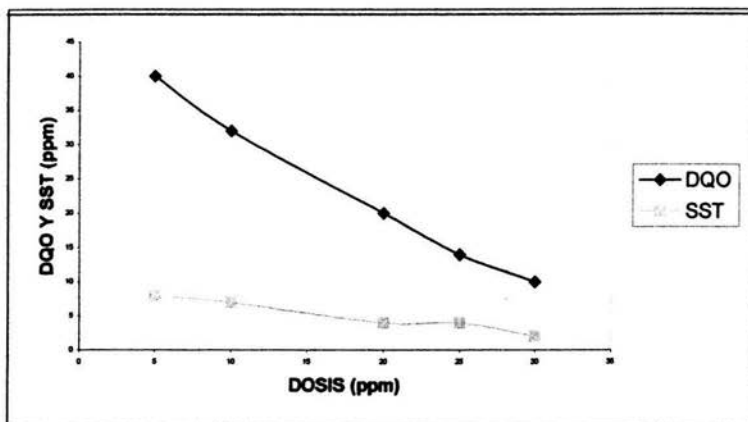
#### 3.7.2.- Resultados de la prueba de jarras con el catolito.

No. De Exp.	Dosis Ppm	D.Q.O. ppm	S.S.T Ppm	% de remoción	
				D.Q.O.	S.S.T
1	5	40	8	16	20
2	10	30	7	38	30
3	20	18	4	63	60
4	25	12	3	75	70
5	30	10	3	79	70

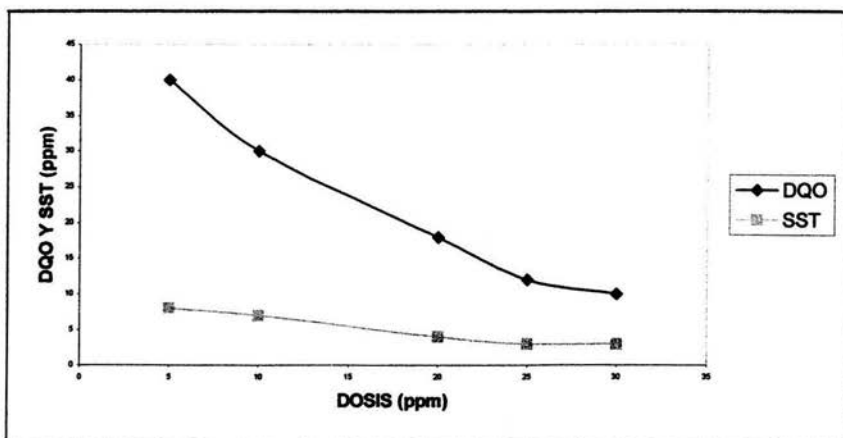
Tabla No. 3.6 Prueba de jarras con el catolito.

### 3.7.3.- Gráficas de remoción de D.Q.O. y S.S.T. del A.R.T.

En las siguientes gráficas se aprecia mejor la tendencia de remoción de la demanda química de oxígeno y de los sólidos suspendidos totales utilizando como floculante los productos obtenidos de la electrólisis.



Gráfica No.3.3 D.Q.O. y S.S.T. utilizando como floculante el anolito.



Gráfica No.3.4 DQO y SST utilizando como floculante el catolito.

### 3.7.4.- Titulación de la D.Q.O. realizada a la prueba de jarras

A continuación se muestran las tablas de titulación de la demanda química de oxígeno realizado a las pruebas de jarras utilizando como floculantes los productos recuperados del experimento No. 2

Descripción de la muestra	Blanco	Prueba No.1	Prueba No.2	Prueba No.3	Prueba No.4	Prueba No.5
Volumen de muestra (ml)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
Título de blanco	49.20					
Título de muestra		47.20	47.70	48.20	48.50	48.70
Diferencia		2.00	1.50	1.00	0.70	0.50
D.Q.O. (ppm)		40.00	32.00	20.00	14.00	10.00

Tabla No. 3.7 Demanda química de oxígeno utilizando como floculante el anolito.

Descripción de la muestra	Blanco	Prueba No.1	Prueba No.2	Prueba No.3	Prueba No.4	Prueba No.5
Volumen de muestra (ml)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
Título de blanco	49.20					
Título de muestra		47.20	47.70	48.30	48.60	48.70
Diferencia		2.00	1.50	0.90	0.60	0.50
D.Q.O. (ppm)		40.00	30.00	18.00	12.00	10.00

Tabla No.3.8 Demanda química de oxígeno utilizando como floculante el catolito.



Donde:

$D.Q.O. = Dif * N * 8000 / Vol.$

Dif. = diferencia entre el título de blanco y título de muestra.

N = normalidad del sulfato ferroso amoniacal.

Vol.= volumen de muestra (ml)

### **3.8.- VARIACIÓN DEL pH A DIFERENTES TIEMPOS DE REACCION**

En base a los resultados favorables del experimento No.2 (% de recuperación de sales de aluminio, prueba de jarras, comprobación de resultados al agua tratada por medio de la demanda química de oxígeno y de los sólidos suspendidos totales), se decide realizar todas las pruebas de acuerdo a éste, además realizar pruebas de electrolisis a diferentes tiempos de reacción, de acuerdo a la grafica No.1 pH en función del tiempo, donde se aprecia que para alcanzar el pH para la disolución del  $Ca(AlO_2)_2$  en medio ácido (lado del ánodo), se requiere aproximadamente el 50 % del tiempo teórico de reacción.

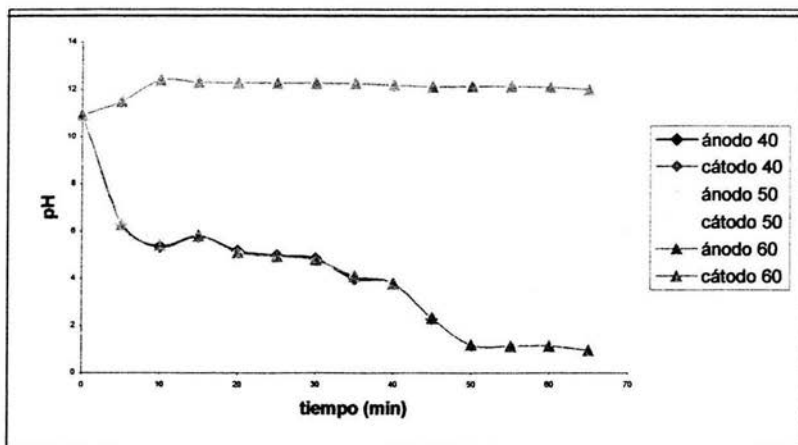
En la tabla 3.9 y en la gráfica 3.4 muestran los resultados obtenidos de la electrolisis al 40, 50 y 60 % del tiempo de reacción teórico a densidad de corriente constante de 50 ma/cm<sup>2</sup>.

### 3.8.1.- Resultados del monitoreo de pH a diferentes tiempos de reacción

tiempo (min.)	PH					
	40%		50%		60%	
	ÁNODO	CÁTODO	ÁNODO	CÁTODO	ÁNODO	CÁTODO
0	10.91	10.91	10.91	10.91	10.91	10.91
5	6.35	11.46	6.37	11.44	6.27	11.5
10	5.34	12.4	5.9	12.42	5.4	12.4
15	5.8	12.34	5.85	12.36	5.81	12.29
20	5.15	12.3	5.1	12.28	5.1	12.28
25	4.96	12.28	4.9	12.27	4.94	12.27
30	4.82	12.27	4.76	12.26	4.79	12.26
35	4	12.26	4.08	12.26	4.1	12.26
40	3.83	12.18	3.83	12.2	3.8	12.2
45	2.3	12.14	2.35	12.16	2.31	12.12
50			1.14	12.15	1.19	12.13
55			1.12	12.14	1.14	12.13
60					1.13	12.1
65					0.95	12

Tabla No.3.9 monitoreo de pH a diferentes tiempos de la reacción teórica

### 3.8.2.- Gráfica de resultados del pH a diferentes tiempos de reacción



Gráfica No.3.5 monitoreo de pH a diferentes tiempos teóricos de reacción.

En la tabla No.3.9 y en la grafica No.3.4 se comprueba que los datos de pH en el lado del ánodo de la celda electrolítica, son suficientes para la disolución ácida del aluminato, por tanto se procede a analizar las sales recuperadas de aluminio en ambos compartimientos de la celda por medio de prueba de jarras y verificación mediante la prueba de la demanda química de oxígeno y sólidos suspendidos totales.

### 3.8.3.- Recuperación de sales de aluminio variando tiempo de reacción

% de la reacción Teórica	compartimiento	Al recuperado (g)	% de recuperación total
40	Ánodo	0.4576	90.71
	Cátodo	0.4769	
50	Ánodo	0.4599	91.24
	Cátodo	0.4800	
60	Ánodo	0.4602	91.79
	Cátodo	0.4854	

Tabla No.3.10 % de recuperación de sales de aluminio a diferentes tiempos de reacción

### 3.8.4.- Resultados de la prueba de jarras variando tiempo de reacción

% de la reacción	Compartimiento	Dosis (ppm)	D.Q.O. (ppm)	S.S.T (ppm)	% de remoción	
					D.Q.O.	S.S.T
40	Ánodo	25	16	5	66	50
	Cátodo	25	14	4	71	60
50	Ánodo	25	16	5	67	50
	Cátodo	25	13	5	73	50
60	Ánodo	25	15	4	69	60
	Cátodo	25	13	4	73	60

Tabla No.3.11 Comprobación de los productos recuperados mediante La prueba de la D.Q.O. y la de los S.S.T.

El por ciento de recuperación es en base a una D.Q.O. inicial de 48 ppm y de 10 ppm de S.S.T en el agua residual tratada utilizada en la prueba de jarras.

Una vez comprobado que si se obtienen y funcionan los productos deseados de la electrolisis variando el tiempo de reacción teórico, ahora se procede a realizar electrolisis variando densidad de corriente para disminuir el tiempo de reacción.

### 3.9.- VARIACIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE

De la tabla No.3.10 y No.3.11 se puede observar una ligera variación en cuanto a recuperación de sales de aluminio, remoción de la D.Q.O. y S.S.T de las tres variaciones del tiempo de reacción, por tanto se toma el valor medio de 50% del tiempo de la reacción teórica.

Densidad de corriente mA/cm <sup>2</sup>	Tiempo de reacción teórico (min.)	Tiempo de reacción Al 50% (min.)
60	93.49	46.74
70	80.2	40.1
80	70.11	35.05

#### 3.9.1 pH variando densidad de corriente

Tiempo (min.)	pH a 60 mA/cm <sup>2</sup>		PH a 70 mA/cm <sup>2</sup>		pH a 80 mA/cm <sup>2</sup>	
	Ánodo	Cátodo	Ánodo	Cátodo	Ánodo	Cátodo
0	10.91	10.91	10.91	10.91	10.91	10.91
10	5.38	12.00	5.21	12.16	5.20	12.20
20	4.04	12.11	4.01	12.23	3.49	12.38
30	3.27	12.24	3.32	12.40	1.11	12.47
35	2.19	12.31	1.29	12.48	0.00	12.56
40	1.28	12.40	0.00	12.52		
45	0.10	12.44				

Tabla No.3.12 Monitoreo del pH al 50 % de la reacción teórica de la electrolisis a diferentes densidades de corriente.

### 3.9.2 Recuperación de sales de aluminio variando densidad de corriente

Densidad de corriente mA/cm <sup>2</sup>	Compartimiento	Al recuperado (g)	% de recuperación
			Total
60	Ánodo	0.4527	90.33
	Cátodo	0.4778	
70	Ánodo	0.4501	90.13
	Cátodo	0.4784	
80	Ánodo	0.4431	88.42
	Cátodo	0.4678	

Tabla 3.13 Recuperación de sales de aluminio variando densidad de corriente

### 3.9.3 Resultados de prueba de jarras variando densidad de corriente

Densidad de corriente mA/cm <sup>2</sup>	Compartimiento	Dosis (ppm)	D.Q.O. (ppm)	S.S.T (ppm)	% de remoción	
					D.Q.O.	S.S.T
60	Ánodo	25	15	4	69	60
	Cátodo	25	15	4	69	60
70	Ánodo	25	15	5	69	50
	Cátodo	25	16	5	67	50
80	Ánodo	25	16	5	67	50
	Cátodo	25	16	5	67	50

Tabla 3.14 Remoción de D.Q.O. y S.S.T. variando densidad de corriente.

### 3.10 RESUMEN DE RESULTADOS

Enseguida se tabula un resumen general de resultados principales, considerando la densidad de corriente empleada, el porcentaje de recuperación de sales de aluminio en total y el porcentaje de remoción de D.Q.O. y S.S.T. en agua residual tratada utilizando las sales recuperadas.

En todas las reacciones el tiempo de reacción es solo el 50% del valor teórico.

Densidad de corriente mA/cm <sup>2</sup>	% de recuperación de Al total	% de remoción	
		D.Q.O.	S.S.T
50	91.24	70	50
60	90.33	69	60
70	90.13	68	50
80	88.42	67	50

Tabla 3.15 Resumen general de resultados obtenidos.

### 3.11 COSTO POR METRO CÚBICO DE LODO TRATADO

A continuación se aborda de una manera general la factibilidad del costo - beneficio de la recuperación de sales de aluminio, bajo las siguientes consideraciones:

- El volumen de lodo para la electrolisis se toma como la suma del lado del ánodo y del lado del cátodo.
- El volumen de sales de aluminio recuperadas se toma como la suma del anolito y la del catolito.
- La concentración de los productos recuperados es muy semejante, por tanto se considero como un promedio de ambos.
- En la prueba de jarras se utilizaron 25 ppm de sales recuperadas por litro de agua residual tratada a clarificar.

### Costo por metro cúbico de lodo a tratar.

Datos

Densidad de corriente	0.05 amp/cm <sup>2</sup>
Voltaje (V)	6.0 volts
Tiempo de reacción (Tr)	0.91 hrs.
Volumen de lodo (Vol.)	50 ml = $5 * 10^{-5} \text{ m}^3$
Corriente ( I )	0.4375 amp.
Área de los electrodos	8.75 cm <sup>2</sup>

$$\text{Potencia (P)} = (V)(I)$$

$$P = (6.0 \text{ volts})(0.4375 \text{ amp}) = 2625 \text{ watts} = 0.002625 \text{ Kwatts}$$

$$\text{Energía aplicada ( Eap)} = (\text{Tr})(P)$$

$$Eap = (0.91 \text{ hrs})(0.002625 \text{ Kwatts}) = 0.00238 \text{ Kw} - \text{h}$$

$$\text{Consumo de energía} = Eap / \text{Vol.}$$

$$\text{Consumo de energía} = (0.00238 \text{ Kw} - \text{h}) / (5 * 10^{-5} \text{ m}^3) = 47.77 \text{ Kw} - \text{h} / \text{m}^3$$

$$\text{Kw} - \text{h} = \$1.34$$

$$\text{Costo por m}^3 \text{ de lodo} = (47.77 \text{ Kw} - \text{h} / \text{m}^3) (\$1.34 / \text{Kw} - \text{h}) = \$64.00$$

### Ahorro por metro cúbico de sales reutilizadas.

$$\text{Vol. anolito} = 27 \text{ ml} \quad \text{concentración} = 17.36 \text{ g Al/L}$$

$$\text{Vol. catolito} = 29 \text{ ml} \quad \text{concentración} = 16.79 \text{ g Al/L}$$

$$\text{Vol. total} = 56 \text{ ml} = 0.056 \text{ L} \quad \text{concentración promedio} = 17.075 \text{ g Al/L}$$

$$(0.056 \text{ L})(17.075 \text{ g Al/L})(1000 \text{ mg/g}) = 966.2 \text{ mg Al}$$

Considerando 25 ppm agregadas por litro de agua residual tratada entonces los 56 ml de sales recuperadas nos alcanza para clarificar:

$$(966.2 \text{ mg/L}) / (25 \text{ mg/L}) = 38.248 \text{ L de agua residual tratada} = 0.0382 \text{ m}^3$$

Por lo tanto un  $\text{m}^3$  de lodo nos alcanza para clarificar:

$1 \text{ m}^3$  de lodo (  $0.038 \text{ m}^3 / 5 * 10^{-5} \text{ m}^3$  de lodo ) =  $760 \text{ m}^3$  de agua residual tratada.

Considerando costo de producto comercial por  $\text{m}^3$  de agua residual tratada = \$0.05

$760 \text{ m}^3$  de A.R.T. ( \$0.05 /  $1 \text{ m}^3$  de A.R.T. ) = \$ 38.00

### **Resumiendo**

Costo por  $\text{m}^3$  de lodo a recuperar = \$64.00

Ahorro por reutilización de sales obtenidas = \$38.00

Costo tentativo por  $\text{m}^3$  de lodo a recuperar = \$64.00 - \$38.00 = \$26.00

### **Comparativo de recuperación por medio ácido.**

1000 L de lodo (  $0.019 \text{ mol Ca(AlO}_2)_2 / 0.056 \text{ L de lodo}$  ) (  $4 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 / 1 \text{ mol Ca(AlO}_2)_2$  )

(  $1000 \text{ ml H}_2\text{SO}_4 / 18.4 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$  ) ( \$2.00 / 1000 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ) = \$165.00

Por tanto un  $\text{m}^3$  de lodo tratado por medio ácido cuesta aproximadamente \$165.00



#### CAPÍTULO 4.- CONCLUSIONES

Se logró recuperar hasta el 91% de sales de aluminio de los lodos residuales.

Con los productos recuperados se remueve el 70 % de D.Q.O. y el 50 % de S.S.T. de una muestra de agua residual tratada.

Los subproductos de la electrólisis pueden separarse fácilmente por operaciones unitarias, sin ningún riesgo durante su manejo y sin costos adicionales, ya que no requieren un tratamiento final para su disposición, por ser sales de carbonatos y sulfatos principalmente.

El método electroquímico es viable, dado que los costos se reducen hasta en un 70 % en comparación con la recuperación ácida, así como por la eliminación de subproductos que requieran un tratamiento final para su disposición.

El electrodo de dióxido de estaño mostró gran estabilidad, alta eficiencia y tiempo de vida considerable a altas densidades de corriente.

La membrana micro porosa CELGARD® 3501 permitió la menor transferencia de masa entre los compartimientos de la celda, la mayor recuperación de sales de aluminio y una mínima resistencia de corriente.

## CAPITULO 5.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- Selmec equipos industriales S.A de C.V., Manual selmec de calderas, Sociedad electromecánica, México D.F, 1993.
- 2.- Frank N. Kemmer, John McCallion; Nalco Chemical Company; Manual del agua, su naturaleza, tratamiento y aplicaciones, McGraw-Hill, 1990.
- 3.- Metcalf and Eddy Inc, Ingeniería sanitaria, tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales, McGraw-Hill,1993.
- 4.- Reiber, S., Kukull,W. and Standish-Lee, P.; " Drinking water aluminum and bioavailability;" Journal A.W.W.A., pág.86-100, May, 1995.
- 5.- Driscoll, C.T., Baker, J.P., Bisogni, J.J. and Schofield, C.L.; " Effect of aluminium speciation on fish in dilute acidified waters;" Nature, vol.284, No.13, pág. 161-164, March 1980.
- 6.- Lucas, J.B., Reneau, R.B., Novak, J.T. and Knocke, W.R.; " Alum sludge land application and its effect on plant growth;" Journal A.W.W.A, pág. 75-83, November, 1994.
- 7.- Westerhoff, G.P. and Cornell, D.A.; " A new approach to alum recovery;" A.W.W.A., pág. 709-714, December, 1978.
- 8.- Martel, C.J. and Diener, C.J., " A pilot-scale study of alum sludge dewatering in a freezing bed;" Journal A.W.W.A., pág. 51-55, December, 1991.
- 9.- Westerhoff, G.P. and Cine, G.C.; " Planned processing beats back water-plant sludge disposal problems;" Water and sewage works, pág. 32-36, October, 1980.

- 10.- Bishop, M.M., Cornell, D.A., Rolan, A.T. and Bailey, T.L.; " Mechanical dewatering of alum solids and acidified solids: an evaluation;" Journal A.W.W.A., pág. 50-55, September, 1991.
- 11.- Cornell, D.A. and Susan, J.A.; " Characteristics of acid-treated alum sludges;" A.W.W.A., pag.604-608, October, 1979.
- 12.- Kul'skii, L.A., Epifanov, Y.V. and Matskevich, E.S.; "Present status of the technology of regeneration of aluminum-containing coagulants from water treatment hydroxide sludges;" Khimiya I Tekhnologiya Vody ;" Vol. 11, No. 2, pág. 123-137, 1989.
- 13.- Sengupta, A.K. and Shi, B.; " Selective alum recovery from clarifier sludge;" Journal A.W.W.A., pág. 96-103, January, 1992.
- 14.- Cornell, D.A.; " An overview of liquid ion exchange with emphasis on alum recovery;" A.W.W.A., pag.741-744, December, 1980.
- 15.- Epifanov, Y.V.; " Effect of aging of aluminum hydroxide gels on efficiency of acid regeneration of coagulants;" Khimiya I Tekhnologiya Vody ;" Vol. 11, No. 3, pág. 259-261, 1989.
- 16.- Epifanov, Y.V. and Matskevich, E.S.; " Features of electrolizer operation for the electrochemical regeneration of aluminum containing coagulants;" Khimiya I Tekhnologiya Vody ;" Vol. 12, No. 4, pág. 373-377, 1990.
- 17.- Epifanov, Y.V. and Matskevich, E.S.; "Technological properties of solutions of electrochemically regenerated coagulants containing aluminum;" Khimiya I Tekhnologiya Vody ;" Vol. 12, No. 2, pág. 161-165, 1990.
- 18.- Garduño Miranda, José Jesús;" Electroodos de alto sobrepotencial de oxígeno," Tesis, Facultad de Química, U.N.A.M, 1997.

- 19.- Bigotzky, V.S.; "Fundamental electrochemistry;" Plenum Press, New York, 1993.
- 20.- Bockris, J. O'M. y Amulya, K.N. Reddy; " Electroquímica moderna. Volumen 1." Editorial Reverte. España, 1979.
- 21.- Mantell, C.I.; " ingeniería electroquímica," Editorial Reverté. España, 1980.
- 22.- A.P.H.A., A.W.W.A., W.P.C.F. Standar Methods for the examination of water and wastewater, Fourteen edition, 1976.
- 23.- McCoy, J.W.;" Chemical analysis of industrial water," Chemical Publishing Company, New York, 1969.

## **Glosario**

### **Anolito**

Es el electrolito que se encuentra en la zona adyacente al ánodo.

### **Catolito**

Es el electrolito que se encuentra en la zona adyacente al cátodo.

### **Coulomb**

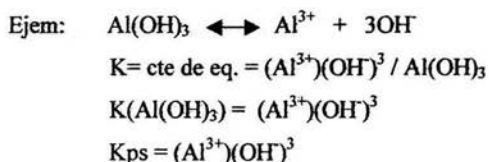
Unidad de cantidad de electricidad equivalente a  $2.99796 \times 10^9$  unidades electrostáticas y a  $6.281 \times 10^{18}$  cargas electrónicas. Su símbolo es (C).

### **Celda electroquímica**

Es un sistema químico formado por lo menos de dos electrodos (ánodo y cátodo) combinados con el electrolito, que puede producir trabajo eléctrico en el entorno, y en el interior de la celda tiene lugar una reacción química.

### **Constante de solubilidad (Kps)**

Es el producto de las concentraciones de los iones originados por una sal.



### **Demanda química de oxígeno (DQO)**

Se utiliza como una medida del equivalente de oxígeno del contenido de materia orgánica e inorgánica de una muestra susceptible de oxidación por un oxidante químico fuerte.

### **Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)**

Demanda bioquímica de oxígeno de un agua, que es el oxígeno que requieren las bacterias para oxidar la materia orgánica soluble en condiciones controladas de prueba.

### **Densidad de corriente**

Se define como la corriente referida a la superficie efectiva del electrodo.

### **Densidad de corriente límite**

Es una densidad de corriente que es independiente del potencial en un amplio rango. El origen de una densidad de corriente límite puede ser.

- Control por difusión (densidad de corriente límite por difusión)
- Control por reacción (densidad de corriente por reacción)
- Existencia de capas superficiales (corriente pasiva)

### **Densidad de corriente parcial**

Cuando varias reacciones tienen lugar simultáneamente en un electrodo, se atribuye a cada reacción una densidad de corriente parcial proporcional a la rapidez de reacción. Existen dos tipos de densidades de corriente parcial: anódica y catódica.

### **Electrólisis y procesos en los electrodos**

Cuando se introducen dos electrodos en la disolución de un electrolito y se aplica un voltaje externo al par de electrodos, se ve que fluye muy poca corriente hasta que se llega a un voltaje crítico, llamado voltaje de descomposición.

A voltaje más alto, la corriente aumenta rápidamente y se producen procesos de oxidación y reducción en el ánodo y en el cátodo, respectivamente.

### **Polarización**

Cuando a través de la separación entre un electrodo y una disolución circula una corriente intensa, la diferencia de potencial entre uno y otro difiere del valor de equilibrio, entonces a la diferencia entre estos dos valores se le da el nombre de "polarización".

La polarización da cuenta de la diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial del mismo en condiciones de equilibrio.

El potencial del electrodo y la polarización son función de la densidad de corriente, de modo que en ausencia de corriente, toman los valores del potencial de equilibrio y cero, respectivamente.

El acontecimiento de la polarización se debe al hecho que los gases formados en los electrodos no son libres enteramente, una cierta cantidad es adsorbida por ellos. Esto causa que estos electrodos actúen como electrodos de gas y desarrollen una fuerza opuesta a la de la batería. Como medida de la polarización se define un parámetro llamado sobre tensión, sobrevoltaje o sobrepotencial.

### **Potencial de electrodo**

Al sumergir un metal en una disolución electrolítica, se establece un equilibrio electroquímico entre el metal y los iones, y en la región interfacial entre el metal y la disolución se establecen diferencias de potencial.

### **Producto iónico del agua (K<sub>w</sub>)**

Es el producto de las concentraciones H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> de la disociación del agua.



$$K_I = \text{Cte. ionización del agua} = (\text{H}^+) (\text{OH}^-) / \text{H}_2\text{O}$$

$$(K_I) (\text{H}_2\text{O}) = (\text{H}^+) (\text{OH}^-)$$

$$K_w = (\text{H}^+) (\text{OH}^-)$$

### **Sobrepotencial**

Es la desviación del potencial del electrodo de su valor de equilibrio para que pase una corriente determinada a través del mismo. El sobrepotencial aparece como una consecuencia de la polarización, y es provocado por la baja velocidad de alguna o algunas de las etapas de la reacción de electrodo. De acuerdo con esto, el sobrepotencial se puede clasificar conforme a las etapas que determina la velocidad del proceso, y así si el proceso total viene retrasado por:

- Una transferencia de carga, se tiene una sobre tensión de transferencia de carga.
- Transporte de materia, da lugar a una sobre tensión de difusión.

- Una reacción química, se origina una sobre tensión de reacción.
- Difusión y reacción juntas se denomina sobre tensión de concentración.
- Formación de una nueva fase, se tiene una sobre tensión de fase o de cristalización.
- Baja conductividad entre el electrodo y la disolución, origina una sobre tensión de resistencia.

### **Sólidos suspendidos totales (SST)**

Es la expresión que se aplica a los residuos de material retenido por un filtro de una muestra y su consecutivo secado en una estufa a una temperatura definida, en un determinado tiempo.