



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Evaluación de un proceso de
electrocoagulación para el tratamiento de
purgas de torres de enfriamiento**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A N:

ELIZABETH MERARI GARCÍA PÉREZ

BRIZEIDA MOLINA MARTÍNEZ



MÉXICO, D.F.

2011



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.



JURADO ASIGNADO

Presidente Prof. **RODOLFO TORRES BARRERA**
Vocal Prof. **FRANCISCO JAVIER GARFIAS VAZQUEZ**
Secretario Prof. **ALFONSO DURÁN MORENO**
1er Suplente Prof. **LANDY IRENE RAMÍREZ BURGOS**
2do Suplente Prof. **DULCE MERARI CID LEON**

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Paseo de la investigación científica, Conjunto E, Cd. Universitaria, 04510
Coyoacán México D. F.

Asesor del tema: DR. ALFONSO DURÁN MORENO

Sustentantes:

ELIZABETH MERARI GARCÍA PÉREZ

BRIZEIDA MOLINA MARTÍNEZ





AGRADECIMIENTOS

Dr. Alfonso Durán gracias por permitirnos formar parte de su grupo de trabajo, por su apoyo y darnos la oportunidad de realizar esta tesis en la cual adquirimos grandes conocimientos.

A nuestros **sinodales** por su tiempo y consejos en la revisión de este trabajo.

Maestra Rafaela Gutiérrez fue increíble el tiempo que permanecemos en el laboratorio, nos brindo gran apoyo, experiencias, tantas palabras alentadoras, ánimos, recuerdos tan agradables y risas. Siempre nos impulso a mostrar lo mejor de nosotras y de lo que somos capaces de hacer. Cuando se presentaba una duda o problemática usted estaba en todo momento para ayudarnos a resolverla, fue una gran guía a lo largo de esta tesis, pero principalmente gracias por brindarnos su confianza y porque nuestra relación no únicamente fue la de profesor - alumno sino que encontramos en usted una gran amiga, le estamos muy agradecidas y sentimos una gran satisfacción de todo el conocimiento que nos ofreció.

Queremos agradecer por todos los momentos tan agradables que pasamos durante un importante desarrollo de esta tesis a los integrantes del laboratorio de Ingeniería Ambiental “**Bandita del 301**”, por todas las risas que compartimos, momentos, reuniones; pero principalmente por permitirnos formar parte de su grupo .

Gracias ustedes **Dr. Georgette** y **Maestro Gonzalo** que dedicaron su tiempo y paciencia; nos brindaron orientación y aportaron muchos conocimientos durante el desarrollo de este trabajo, que estuvieron apoyándonos mucho y siempre acompañándonos en todo momento pero principalmente por la amistad que nos ofrecieron.





Maestra Lucila Méndez muchas gracias por mostrarnos lo interesante que es la carrera, por todos sus consejos, enseñanzas, por su invaluable apoyo, sus palabras que nos ayudaron a continuar adelante. Consideramos que es la persona que nos incito a crecer y a ser mejores personas día con día, a ofrecer tiempo, dedicación y cariño en cada trabajo elaborado; fue una increíble experiencia trabajar con usted y sobre todo el entusiasmo y cariño que nos ofreció e hizo que creciera aun más nuestro amor hacia la Ingeniería Ambiental; la admiramos mucho y le tenemos demasiado cariño, gracias por la hermosa amistad que construimos juntas.

BRIZEIDA Y ELIZABETH





El principal y más grande agradecimiento es para mi **papá Rolando** y mi **mamá Roció** que me dieron la vida y han estado conmigo en todo momento. Gracias por darme una carrera para todos esos grandes retos que me esperan en el futuro, por creer en mí, por brindarme su amor y por ser un gran ejemplo para mí, los AMO.

A mis hermanas (**Viridiana y Esbeidy**) y mis sobrinos (**Jair y Frida**), por recorrer este gran camino conmigo, apoyarme en todo momento y darme siempre sus alegrías y hacerme sentir siempre muy feliz.

A mi familia Molina Martínez #2: Tios (**Fidel y Flor**), primas (**Nydia, Pamela y Gisela**), que estuvieron pendientes en cada etapa de mi vida y carrera, por su apoyo, consideración, todo su amor y siempre dándome ánimos en todo momento.

A mis grandes amigos y de casi toda la vida: **Alan, Andres, Cinthya, German, Laura, Nallely y Sandra**; por su gran paciencia, comprensión, apoyo y que siempre estuvieron a mi lado festejando cada logro; con quienes aprendí a expresar cada emoción y me enseñaron el verdadero significado de la amistad en cualquier circunstancia.

Gracias a mis amigos de la carrera: **Elizabeth, Erik, Gilma, Lucia y Victor**, por su gran apoyo durante este camino, el aprendizaje y experiencias lindas, por esos desvelos, risas, ese gran trabajo en equipo, esa gran amistad que creció en todos los momentos difíciles y que tuvimos que enfrentar juntos, aprendí mucho de ustedes y en especial de **Elizabeth** muchas gracias por permitirme compartir contigo de esta experiencia y sobre todo por la confianza que me depositaste a lo largo de este trabajo.

BRIZEIDA





Mi más grande agradecimiento es para mi **papá Daniel** y a mi **mamá Candy**, por ser los pilares fundamentales de mi vida, por que siempre me han apoyado y han estado conmigo en todo momento, gracias por dejarme una de las herencias más grandes de mi vida a parte de todo su amor y cariño, mi carrera. Gracias por creer siempre en mi, aun cuando ni yo misma lo hacia, gracias por estar siempre a mi lado, gracias por todos sus consejos y regaños, los AMO.

A mis hermanos (**Jorge y Delia**) por estar siempre a mi lado, apoyándome incondicionalmente, gracias por todo su tiempo y su cariño, por compartir conmigo sus experiencias, sus alegrías y tristezas, sus triunfos y fracasos, asi como por permitirme compartir los mios con ustedes, gracias por creer también siempre en mí.

Gracias **Elias** por estar a mi lado apoyando siempre desde que te conocí, por comprenderme, por animarme siempre, por todo tu amor y cariño, por todos tus consejos, te AMO.

A mis hermanitas del alma **Anita, Frida, Gloria y Vero**, porque siempre han estado conmigo, han estado ahí para escucharme para apoyarme, para darme ánimo cuando lo necesitaba, por nunca dejarme caer, por siempre estar a mi lado en las buenas y en las malas, porque me enseñaron que la verdadera amistad, perdura a través de los años, y que cada día que pasa se hace más fuerte.

A mis amigos de la carrera **Carlos, Erik, Gilma, Lucia, Mitchell y Victor**, por recorrer conmigo este camino, por todo su apoyo, por compartir conmigo tantos días de desvelo, tantas presiones, tantas risas, por que a pesar de todo eso la amistad que se dió, siempre creció, gracias por ese gran equipo que formamos, en verdad muchas gracias.



*Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento
de purgas de torres de enfriamiento*



Y sobre todo a ti **Brizeida** por haber confiado en que podríamos hacerlo, por no habernos peleado como mucha gente pensaba, bueno... jajaja no es cierto, de verdad muchas gracias

Y por supuesto a **Miriam Arreortua y Luis Miguel Rivera** por confiar en mí, por apoyarme desde que los conocí, por todos sus consejos, por darme esta oportunidad y por haberme brindado su amistad, muchas gracias.

ELIZABETH





ÍNDICE

Índice de contenido

ÍNDICE	i
ABREVIATURAS	xix
RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	5
1.1 Planteamiento del problema	5
1.2 Justificación	6
1.3 Objetivos	7
1.3.1 Objetivo general	7
1.3.2 Objetivos particulares	7
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	9
2.1 La química del agua relacionada con los sólidos en suspensión	10
2.2 Torre de Enfriamiento (TE)	12
2.2.1 Funcionamiento	13
2.2.2 Tipos de torre de enfriamiento	14
2.2.3 Balance de materia en una torre de enfriamiento	14
2.2.4 Problemática del sistema de agua en Torres de Enfriamiento	19
2.2.4.1 Incrustación	19
2.2.4.2 Corrosión	20
2.2.4.3 Índices de estabilidad	21
2.2.4.3.1 Índice de Saturación de Langelier (LSI)	22
2.2.4.3.2 Índice de Ryznar (RSI)	24





2.3	Parámetros	25
2.3.1	Sólidos	25
2.3.1.1	Sólidos Totales	25
2.3.1.2	Sólidos Suspendidos	25
2.3.1.3	Sólidos Disueltos	26
2.3.2	Calcio	26
2.3.3	Magnesio	28
2.3.4	Dureza	29
2.3.4.1	Clasificación de la Dureza	29
2.3.4.2	Dureza Total	30
2.3.4.3	Dureza Permanente (dureza de no carbonatos)	31
2.3.4.4	Dureza Temporal (dureza de carbonatos)	31
2.3.4.5	Medidas de la Dureza	32
2.3.5	Alcalinidad	33
2.3.5.1	Alcalinidad al naranja de metilo	33
2.3.5.2	Alcalinidad a la fenolftaleína	34
2.3.6	Sílice	34
2.3.7	Arrhenius y los electrolitos	37
2.3.7.1	Electrolito	38
2.3.7.2	Electrolito Fuerte	38
2.3.7.3	Electrolito Débil	38
2.3.7.4	Disociación de ácido, bases y sales	39
2.3.8	Conductividad	39



2.4	La electroquímica en los proceso de tratamiento en aguas residuales	42
2.4.1	Electroquímica básica	42
2.4.1.1	Funcionamiento de un reactor electroquímico	44
2.4.2	Ingeniería de reactores electroquímicos	45
2.4.2.1	Reactores electroquímicos	45
2.4.2.2	Conceptos generales del diseño de una celda electroquímica	46
2.4.3	Reactores de electrodos bidimensionales	49
2.4.3.1	Reactores de tanque	49
2.4.3.2	Reactores de electrodos rotatorios	50
2.4.4	Arreglos de electrodos	52
2.4.5	Pasivación de los electrodos	53
2.4.6	Usos de la electroquímica en los procesos de tratamiento de aguas residuales	54
2.4.6.1	Electroflotación	54
2.4.6.2	Electrocoagulación aplicada a aguas de purgas de TE (caso de estudio)	55
2.4.6.2.1	Mecanismo y reacciones de electrocoagulación	56
2.4.6.2.2	Factores que afectan la electrocoagulación	59
2.4.6.2.3	Ventajas y desventajas	61
2.5	Procesos convencionales en la remoción de dureza y sílice en el agua de purgas de torres de enfriamiento	62
2.5.1	Coagulación- Floculación	62
2.5.2	Electrodesionización (EDI)	63





2.5.3	Electrodialisis	63
2.5.4	Electromagnetismo	64
2.5.5	Intercambio iónico	64
2.5.6	Ósmosis inversa (RO)	65
3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	67
3.1	Caracterización Físicoquímica de purgas de torres de enfriamiento	68
3.2	Pruebas de tratamiento en reactor electroquímico batch	70
3.2.1	Justificación del tipo de celda seleccionada	70
3.2.2	Ficha técnica de la celda electroquímica	71
3.2.3	Construcción de los reactores electroquímicos en régimen batch	72
3.2.4	Pruebas de tratabilidad en el reactor electroquímico bidimensional Batch (Placas y Rotatorio)	73
3.3	Operación en un Reactor Continuo	77
3.3.1	Diseño del Reactor Continuo	77
3.3.2	Pruebas de tratabilidad en el Reactor Continuo	78
3.4	Evaluación electroquímica de los electrodos por voltamperometría	79
3.5	Cuantificación de lodos	79
4.	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	81
4.1	Caracterización físicoquímica	81
4.2	Electrolito soporte	82
4.3	Efecto del uso del reactor de electrocoagulación con electrodos bidimensionales fijos (placas de aluminio) y del reactor con electrodo bidimensional móvil (electrodo rotatorio de aluminio), en la remoción sílice, dureza total y dureza de calcio	84



4.4	Variación de la velocidad de agitación en el reactor con el electrodo bidimensional móvil (electrodo rotatorio)	87
4.5	Efecto del uso de electrolito soporte en el reactor con electrodo bidimensional móvil (electrodo rotatorio)	88
4.6	Efecto sobre la remoción de dureza total y dureza de calcio al variar el pH por medio de la adición de NaOH	90
4.7	Efecto sobre la remoción de dureza total y dureza de calcio por medio de la adición de Na ₂ CO ₃ (ablandamiento con carbonato de sodio)	92
4.8	Efecto de la variación de la intensidad de corriente sobre la remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio	96
4.9	Operación del reactor Batch bidimensional con electrodo rotatorio	100
4.10	Operación del reactor continuo con electrodo bidimensional rotatorio	104
4.11	Caracterización del electrodo bajo las condiciones de operación establecidas	107
4.11.1	Potencial de oxidación del electrodo de Al	107
4.12	Concentración de Al (III) en relación con la remoción de sílice	109
4.12.1	Remoción de sílice en función de la concentración de Al (III) Reactor Batch de electrocoagulación	109
4.12.2	Remoción de sílice en función de la concentración de Al (III) Reactor continuo	111
4.13	Concentración de Al (III)	112
4.14	Variación de la concentración de sílice en función de la carga eléctrica (Q) en el reactor con electrodo bidimensional móvil	113
4.15	Rapidez de remoción de la sílice a partir de datos experimentales	115
4.16	Rendimiento farádico (R_f)	117





4.16.1	Calculo de la producción experimental de Al	121
4.17	Cuantificación de lodos	122
4.17.1	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	122
4.17.2	Análisis elemental por espectrómetro de dispersión de energía (EDS)	124
4.18	Tiempo de filtración	126
4.19	Tiempo de secado	127
4.20	Costo de operación de la celda de electrocoagulación	128
4.21	Análisis cuantitativo comparativo entre celdas electroquímicas reportadas y la celda electroquímica con electrodo bidimensional móvil propuesta	132
5	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	139
5.1	Conclusiones	139
5.2	Recomendaciones	143
6	ANEXOS	145
6.1	Anexo 1. Resultados	145
6.1.1	Evaluación de uso de un Electrolito soporte. Reactor con electrodo bidimensional fijo (placas)	145
6.1.2	Efecto del uso de un reactor bidimensional fijo de placas y uno móvil con electrodo rotatorio, en la remoción de los parámetros de interés	146
6.1.3	Variación de la velocidad de agitación en un reactor con electrodo bidimensional móvil	148
6.1.4	Efecto del uso de un electrolito soporte en un reactor con electrodo bidimensional móvil	149



6.1.5	Efecto sobre la remoción de dureza total y dureza de calcio al variar el pH por medio de la adición de NaOH	150
6.1.6	Efecto sobre la remoción de dureza total y dureza de calcio por medio de la adición de Na ₂ CO ₃ (ablandamiento con carbonato de sodio)	151
6.1.7	Efecto de la variación de la intensidad de corriente en un proceso de electrocoagulación; Reactor electroquímico con electrodo bidimensional móvil	152
6.1.8	Reactor Batch con electrodo bidimensional móvil	153
6.1.9	Reactor continuo con electrodo bidimensional móvil	156
6.1.10	Concentración de Al (III) en relación con la remoción de sílice Reactor Batch	159
6.1.11	Concentración de Al (III) en relación con la remoción de sílice. Reactor Continuo	160
6.1.12	Concentración de Al (III)	161
6.1.13	Remoción de sílice en función de la carga eléctrica	163
6.1.14	Rapidez de remoción de la sílice en un reactor batch con electrodo bidimensional móvil	163
6.1.15	Producción experimental de Al ³⁺	164
6.2	Anexo 2. Normas	165
6.3	Anexo 3. Límites de calidad recomendados para agua de repuesto requerida para uso de las Torres de Enfriamiento en la Refinería “Miguel Hidalgo”	166
6.4	Anexo 4. Lineamientos de Calidad del Agua. Ley Federal de Derechos (últimas reformas DOF 18/11/2010)	167



6.5	Anexo 5. Condiciones particulares de descarga de la Refinería “Miguel Hidalgo”, establecidas en el permiso de descarga 13HGO100402/26FMSG97	167
6.6	Anexo 6. Metodologías para determinar la calidad del agua	168
6.6.1	Determinación de Alcalinidad Total	168
6.6.2	Determinación de ST, SST y SDT	170
6.6.3	Determinación de dureza total y dureza de calcio	172
6.6.4	Determinación de sílice soluble en agua	174
6.6.5	Determinación de aluminio por absorción atómica	176
6.6.6	Determinación de Conductividad	178
6.6.7	Determinación de pH	179
6.7	Anexo 7. Equipos utilizados durante la experimentación	180
6.8	Anexo 8. Procesos comerciales	183
6.9	Anexo 9. Tabla comparativa de procesos electroquímicos en el tratamiento de diferentes tipos de agua	188
7	BIBLIOGRAFÍA	195
7.1	Libros	195
7.2	Tesis	198
7.3	Artículos	198
7.4	Ordenamientos Jurídicos	201
7.5	Páginas de internet	202



Índice de Gráficos

Gráfico 1. Evaluación de los diferentes tipos de electrolitos soporte utilizados, sobre la remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio	83
Gráfico 2. Efecto del uso de un reactor bidimensional fijo o uno móvil sobre la remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio	85
Gráfico 3. Área requerida para tratar 1 L de purga de torre de enfriamiento	86
Gráfico 4. Volumen de lodos generado	86
Gráfico 5. Remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio, en función de la velocidad de agitación en un reactor con electrodo bidimensional móvil	87
Gráfico 6. Efecto del uso del NaCl como electrolito soporte en el reactor con electrodo rotatorio en la remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio	89
Gráfico 7. Remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio en función de la variación del pH (precipitación química con NaOH) seguido de un proceso de Electrocoagulación	91
Gráfico 8. Remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio al incrementar la alcalinidad por medio de la adición de Na_2CO_3	94
Gráfico 9. Variación de los porcentajes de remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio, al incrementar la alcalinidad de la purga de torre de enfriamiento por medio de la adición de Na_2CO_3 , seguido de un proceso de electrocoagulación	95
Gráfico 10. Remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación. Adicionando Na_2CO_3 de manera estequiométrica como primera etapa	97
Gráfico 11. Variación de la temperatura en función de la intensidad de	



corriente aplicada en el proceso de electrocoagulación	98
Gráfico 12. Cantidad de dióxido de carbono (CO_2) que se disuelve en agua a presión atmosférica en función de la temperatura [12]	98
Gráfico 13. Lodos generados por litro de purga de torre de enfriamiento tratado en función de la intensidad de corriente	100
Gráfico 14. Comportamiento de la remoción de la sílice al adicionar y no adicionar Na_2CO_3 como primera etapa, en un proceso de electrocoagulación	101
Gráfico 15. Comportamiento de la remoción de la dureza total al adicionar y no adicionar Na_2CO_3 como primera etapa, en el proceso de electrocoagulación	102
Gráfico 16. Comportamiento de la remoción de la dureza de calcio al adicionar y no adicionar Na_2CO_3 como primera etapa, en el proceso de electrocoagulación.	103
Gráfico 17. Remoción de sílice en el reactor en modo de operación en continuo en función del flujo de purga de torre de enfriamiento tratado. Visualización de los primero 30 minutos de operación	105
Gráfico 18. Remoción de dureza total en el reactor en modo de operación en continuo en función del flujo de purga de torre de enfriamiento tratado. Visualización de los primero 30 minutos de operación	106
Gráfico 19. Voltamperograma. Condiciones: Electrodo de Al, agua de purga de torre de enfriamiento, sin electrolito soporte o Na_2CO_3 , 3 ciclos, barrido a 50 mV/s	108
Gráfico 20. Voltamperograma del electrodo de Al, Agua tratada: purga de torre de enfriamiento, 1) Sin uso de electrolito soporte y Na_2CO_3 , pH de trabajo 7, 2) Uso de NaCl como electrolito soporte, pH de trabajo 7 y 3) Uso de Na_2CO_3 , pH de trabajo de 9.98 para el proceso de ablandamiento, 3 ciclos de barrido de 50 mV/s	108





Gráfico 21. Variación de la concentración de sílice (mg/L) en función de la concentración de Al^{3+} en un reactor batch con electrodo bidimensional móvil	110
Gráfico 22. Variación de la concentración de sílice en función de la concentración de Al^{3+} en un reactor continuo con electrodo bidimensional móvil	111
Gráfico 23. Concentración de Al^{3+} en función del tiempo	113
Gráfico 24. % de Remoción de sílice en función de la carga eléctrica	114
Gráfico 25. Rapidez de remoción de la sílice en un reactor batch con electrodo bidimensional móvil	117
Gráfico 26. Calculo de la producción de Al^{3+} Experimental y teórico	122
Gráfico 27. Espectro EDS que muestra la abundancia de los elementos contenidos en los lodos producidos por electrocoagulación en una intensidad de 3 A ($0.0131 A/cm^2$)	125
Gráfico 28. Espectro EDS que muestra la abundancia de los elementos contenidos en los lodos producidos por electrocoagulación en purgas a una intensidad de 1 A ($0.00437 A/cm^2$)	125
Gráfico 29. Tiempo a la filtración (tf) en dos muestras diferentes de lodos	127
Gráfico 30. % de humedad de los lodos generados a 1 A y 3 A en relación al tiempo de secado	128
Gráfico 31. Gráfica comparativa del uso de área anódica en un proceso de electrocoagulación para la remoción de Sílice, calcio y magnesio; área utilizada en el reactor con electrodo cilíndrico móvil (propuesta de tesis) y área utilizada en un reactor de placas (Schulz et al., 2009)	135
Gráfico 32. Gráfico de costos por metro cubico de agua tratado en función del tipo de tecnología. Valores reportados por Consorcio Ecológico	136



Índice de Tablas

Tabla 1. Ecuaciones simplificadas del balance de materia en una torre de enfriamiento	19
Tabla 2. Clasificación de la dureza en función de la concentración de CaCO_3 presente en el agua.	30
Tabla 3. Tipos de dureza	30
Tabla 4. Unidades de medida de la dureza	33
Tabla 5. Conductividades iónicas a dilución infinita a 25°C	42
Tabla 6. Caracterización de los parámetros analíticos y normatividad aplicada	69
Tabla 7. Caracterización, Purga de torre de enfriamiento.....	81
Tabla 8. Evaluación del orden cinético de la disminución de la concentración de sílice.	116
Tabla 9. Concentración de Al^{3+} en función del tiempo. Determinación por absorción atómica.....	118
Tabla 10. Resultados de microscopia electrónica de barrido realizado a los lodos generados. Obtenidos bajo las siguientes condiciones: 1 A, Na_2CO_3 , 50 RPM, 30 min. Lodos generados: 1.6264 g	119
Tabla 11. Cuadro comparativo entre celdas electroquímicas reportadas y la celda electroquímica con electrodo bidimensional móvil propuesta.....	133
Tabla 12. Costos por metro cubico de agua tratada en función del tipo de proceso	134
Tabla 13. Valores reportados de concentración en función de la remoción. Sistema Comercial (CEI), Sistema de tesis propuesto.....	137
Tabla 14. Tabla comparativa de la remoción de los principales parámetros de interés en función del tipo de electrolito soporte.....	145
Tabla 15. Remociones obtenidas de los principales parámetros de interés en función del tipo de electrodo utilizado; a) Electrodo fijo, placas	



y b) Electrodo móvil, aspas	145
Tabla 16. Comportamiento del potencial en el reactor electroquímico de placas.....	147
Tabla 17. Comportamiento del potencial en el reactor electroquímico rotatorio.....	147
Tabla 18. Tabla comparativa de la remoción de los principales parámetros de interés en función de la velocidad de agitación del electrodo móvil.....	148
Tabla 19. Efecto del uso y no de un electrolito soporte sobre la remoción de los principales parámetros en un reactor con electrodo bidimensional móvil.....	149
Tabla 20. Efecto de la variación del pH por medio de la adición de NaOH 6 M en un reactor electroquímico con electrodo bidimensional móvil sobre la remoción de los principales parámetros.	150
Tabla 21. Remoción de los principales parámetros en un reactor con electrodo bidimensional móvil en función de la adición de Na ₂ CO ₃	151
Tabla 22. Remoción de los principales parámetros en un reactor con electrodo bidimensional móvil en función de la intensidad de corriente.....	152
Tabla 23. Variación de la temperatura en función de la intensidad de corriente	153
Tabla 24. Remociones obtenidas sobre los principales parámetros, en función del uso y no de Na ₂ CO ₃ en un proceso de electrocoagulación. Reactor electroquímico batch con electrodo bidimensional móvil.	154
Tabla 25. Remoción de la sílice en un reactor batch de electrodo bidimensional móvil con y sin uso de Na ₂ CO ₃ . Monitoreo durante 30min.....	154
Tabla 26. Remoción de dureza total en un reactor electroquímico batch con electrodo bidimensional móvil con y sin uso de Na ₂ CO ₃ . Monitoreo durante 30 min.	155
Tabla 27. Remoción de dureza de calcio. Reactor electroquímico batch	



con electrodo bidimensional móvil. Monitoreo durante 30 min.	155
Tabla 28. Remoción de los principales parámetros en un reactor electroquímico continuo con electrodo bidimensional móvil en función del flujo.	156
Tabla 29. Remoción de la sílice en un reactor continuo con electrodo bidimensional móvil en función del flujo. Monitoreo durante 120 minutos.	157
Tabla 30. Remoción de la dureza total, en un reactor continuo electroquímico con electrodo bidimensional móvil en función del flujo. Monitoreo durante 120 min	158
Tabla 31. Remoción de la dureza de calcio en un reactor electroquímico continuo con electrodo bidimensional móvil, en función del flujo. Monitoreo durante 120 minutos.	158
Tabla 32. Remoción de sílice en función de la concentración de Al^{3+} en un reactor batch con electrodo bidimensional rotatorio, sin Na_2CO_3	159
Tabla 33. Remoción de sílice en función de la concentración de Al^{3+} en un reactor batch con electrodo bidimensional móvil, con Na_2CO_3	159
Tabla 34. Remoción de sílice en función de la concentración de Al^{3+} en un reactor continuo con electrodo bidimensional móvil. Flujo: 53.19 mL/min.	160
Tabla 35. Remoción de sílice en función de la concentración de Al^{3+} en un reactor continuo con electrodo bidimensional móvil. Flujo: 86 mL/min	160
Tabla 36. Concentración de Al^{3+} en un reactor batch con electrodo bidimensional móvil, sin Na_2CO_3	161
Tabla 37. Concentración de Al^{3+} en un reactor batch con electrodo bidimensional móvil, con Na_2CO_3	161
Tabla 38. Concentración de Al^{3+} en un reactor electroquímico continuo con electrodo bidimensional móvil, con Na_2CO_3 . Flujo: 53.19 mL/min	162
Tabla 39. Concentración de Al^{3+} en un reactor electroquímico continuo con electrodo, bidimensional móvil, con Na_2CO_3 . Flujo: 86 mL/min	162



Tabla 40. Porcentaje de remoción de la sílice en función de la carga eléctrica.....	163
Tabla 41. Valores de la curva de rapidez de 1er orden de la remoción de la sílice en un reactor con electrodo bidimensional móvil.	163
Tabla 42. Producción de Al^{3+} experimental y teórico	164
Tabla 43. Límites de calidad de agua de respuesta requerida para uso de las Torres de enfriamiento.....	166
Tabla 44. Remoción de contaminantes conseguidos por el proceso de ECOFLOW.....	184
Tabla 45. Resultados analíticos de una muestra de agua de curiduría, antes y después de tratarla con el sistema Redox	186
Tabla 46. Límites de calidad de agua de respuesta requerida para uso de las Torres de enfriamiento.....	187
Tabla 47. Tabla comparativa de procesos electroquímicos aplicados en el tratamiento de diferentes tipos de agua	188



Índice de Figuras

Figura 1. Molécula del agua.....	10
Figura 2. Modelo esquemático de los puentes de hidrógeno entre moléculas de agua.....	10
Figura 3. El agua rodea con su carga negativa a los cationes y a los aniones con su carga positiva.....	11
Figura 4. Neutralización de cargas	11
Figura 5. Representación de la disolución de sólidos iónicos.....	12
Figura 6. Sistema de recirculación en una torre de enfriamiento.....	15
Figura 7. Estructura del Dióxido de Silicio	35
Figura 8. Representación esquemática de una celda electrolítica.....	44
Figura 9. Tipos de arreglo de flujo electroquímico en un reactor de filtro prensa o de celdas de platos múltiples	50
Figura 10. Electrodo de cilindro rotatorio (ECR), a) vista lateral y b) vista inferior [31].....	52
Figura 11. Conexión de electrodos [41]	53
Figura 12. Diagrama de Pourbaix para aluminio con una capa de hidragilita ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) a 25° C. Valores de potencial frente a un electrodo normal de hidrógeno	54
Figura 13. Vista conceptual del posible mecanismo de electrocoagulación involucrado en la remoción de sílice coloidal de aguas residuales con ánodos de hierro.[56].....	59
Figura 14. Secuencia experimental.	68
Figura 15 a) Reactor de electrocoagulación batch con electrodos bidimensionales fijos. b) Reactor de electrocoagulación batch con electrodo bidimensional móvil.....	73
Figura 16. Vista lateral del reactor electroquímico para régimen continuo	77
Figura 17. Vista Superior del reactor electroquímico para régimen	



continuo	78
Figura 18. Agua recién tratada del proceso de electrocoagulación a) Sin electrolito, b) con KCl y c) con NaCl	82
Figura 19. Reactor con electrodo rotatorio, Formación del coagulante.....	85
Figura 20. a) Reactor de placas b) Purga de torre de enfriamiento, después del tratamiento de electrocoagulación	86
Figura 21. Purga de torre de enfriamiento, al agregar Na_2CO_3 de manera estequiométrica, como etapa previa al proceso de electrocoagulación.	93
Figura 22. Volumen de lodos generados al trabajar a una intensidad de 3 A.....	100
Figura 23. Reactor electroquímico batch, con ablandamiento químico (Na_2CO_3) como etapa previa.....	101
Figura 24. Purga de torre de enfriamiento, después del tratamiento, de ablandamiento químico, seguido de un proceso de electrocoagulación	103
Figura 25 Visualización del pH de trabajo, Reactor continuo de ablandamiento químico acoplado a un reactor electroquímico	104
Figura 26. Reactor continuo de ablandamiento químico acoplado a un reactor electroquímico.....	104
Figura 27. Microscopia SEM para lodos generados con diferente resolución; a) $20\mu\text{m}$ con $I = 3 \text{ A}$, b) $50\mu\text{m}$ con $I = 3 \text{ A}$; c) $100 \mu\text{m}$ y d) $200 \mu\text{m}$ $I = 1 \text{ A}$	123
Figura 28. Medidas de la estructura del reactor de acrílico.....	132
Figura 29. Espectrofotómetro de Absorción Atómica Analyst 700 PERKIN ELMER.....	180
Figura 30. Espectrofotómetro Cary Varian 50 Scan UV-Visible. Spectrophotometer.	180
Figura 31. Horno Felisa.....	181
Figura 32. Potenciómetro marca Conductronic digital PC 18°	181



Figura 33. Fuente de poder GW INSTEK modelo GPC-1850 D	181
Figura 34. Agitador eléctrico marca IKA® RW 20 digital	181
Figura 35. Horno mufla de sobremesa tipo f48000 thermolyne	182
Figura 36. Balanza Sartorius	182
Figura 37. Bomba peristáltica marca Ecoline VC-MS/CA	182
Figura 38. Planta de tratamiento ECOFLOW con capacidad de 10 L/s	185
Figura 39. Proceso REDOX® Electroflotación	187



ABREVIATURAS

AA	Absorción atómica
A	Área del electrodo activa
A_e	Área del deposito del electrodo
A_s	Área eléctrica activa por unidad de volumen
B	Agua de purga en una torre
C	Concentración de reactivos o productos
CC	Ciclos de Concentración
COD	Carbono Orgánico Disuelto
COT	Carbono Orgánico Total
C_p	Es el calor específico del agua
ΔT	Diferencia de temperaturas de entrada y salida de torre de enfriamiento
D	Arrastre en una torre
DQO_(s)	Demanda Química de Oxígeno Soluble
DQO_(T)	Demanda Química de Oxígeno Total
E	Agua evaporada en una torre
E	Fuerza electromotriz
E_A	Potencial de ánodo
EC	Electrocoagulación
E_C	Potencial de cátodo
E_{cel}	Potencial de celda electroquímico
ECR	Electrodo cilíndrico rotatorio
EDI	Electrodesionización
EDS	Análisis elemental por espectrómetro de dispersión de energía
E_e	Potencial de equilibrio del electrodo
F	Constante de Faraday
H_v	Calor latente de vaporación del agua
I	Intensidad de corriente
IR_{cel}	Caída óhmica de potencial dentro de la celda
IR_{circ}	Caída óhmica de potencial en el circuito eléctrico



Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento

j_{Placas}	Densidad de corriente reactor de placas
$j_{rotatorio}$	Densidad de corriente reactor rotatorio
κ	Conductividad
Λ	Conductividad molar
Λ°	Conductividad molar a dilución infinita
l	Longitud
λ	Conductividad ionica a dilución infinita
LSI	Índice de saturación de Langelier
M	Agua de respuesto en una torre
M	Masa molar
m	Masa de sustancia producida en el electrodo
η	Sobrepotencial relacionado con reacción electródica
n	Número de electrones implicados
NA	No aplica
ND	No determinado
pAlk	Factor logarítmico de los sólidos totales
pCa	Factor logarítmico de la dureza de calcio
pH_a	pH actual del agua
pH_m	pH medido experimentalmente
pH_s	pH de saturación del agua
PQ	Precipitación Química
ϕ	Eficiencia en la corriente
Q	Carga eléctrica total
Q_p	Carga requerida para la formación de un producto
Q_v	Flujo volumétrico
R	Agua de recirculación en torre de enfriamiento
R	Resistencia
R_f	Rendimiento farádico
RPM	Revoluciones por minuto





RSI	Índice de saturación de Ryznar
ρ	Resistencia específica
SD	Sólidos disueltos
SDT	Sólidos disueltos totales
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SI	Stability Index (índices de estabilidad)
SS	Sólidos Suspendidos
SST	Sólidos Suspendidos Totales
ST	Sólidos Totales
TE	Torre de enfriamiento
tF	Tiempo de filtración
TRH	Tiempo de residencia hidráulico.
(TS)_M	Sólidos totales en el agua de repuesto de la torre de enfriamiento
(TS)_R	Sólidos totales en la recirculación de la torre de enfriamiento
V	Volumen total en el bacín de agua fría
V_R	Unidad de volumen del reactor
w	Masa de las especies (reactivos o productos)
κ	Conductividad específica



RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el estudio de la aplicación de un sistema de electrocoagulación para el tratamiento de “purga de torres de enfriamiento” provenientes de la refinería Miguel Hidalgo en Tula, Hidalgo, con la intención de poderla reusar como agua de repuesto.

Se buscó minimizar las concentraciones iniciales de sílice, dureza total y dureza de calcio de la purga por medio de un proceso de electrocoagulación.

Para el estudio de este proceso se construyeron dos reactores en un modo de operación en batch con electrodos de aluminio. El primer reactor tiene un volumen de operación de 0.425 L, está dotado de electrodos bidimensionales fijos con un arreglo de placas paralelas conectadas de manera bipolar y con una separación entre ellas de 0.5 cm. El área anódica efectiva es de 379.5 cm². En el segundo reactor batch se adaptó un electrodo bidimensional móvil (rotatorio), con un área anódica efectiva de 228.7 cm². Para su construcción se utilizó un cilindro inmóvil funcionando como cátodo y una varilla giratoria con 7 aspas la cual giraba en el interior del cilindro. El volumen de operación fue de 1 L.

Se analizaron experimentalmente las variables siguientes: intensidad de corriente, uso de electrolito soporte, pH, precipitación con Na₂CO₃ y velocidad de agitación en el reactor rotatorio, los reactores fueron operados durante un tiempo de 30 minutos.

La primera etapa de la experimentación consistió en la operación batch de los reactores. De acuerdo con los resultados obtenidos, el reactor rotatorio presentó la mejor eficiencia de remoción de dureza total, sílice soluble, dureza de calcio, a las condiciones de operación siguientes: Intensidad de corriente de 1 A ($j_{rotatorio} = 0.00437 \text{ A/cm}^2$), utilizando Na₂CO₃ en cantidad estequiométrica





Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento

respecto a la dureza total, con el cual se obtuvo un pH de 9.98 y una velocidad de agitación de 50 RPM.

A los 30 minutos de operación se obtuvieron remociones de 99.7% en sílice soluble, 97.2% en dureza total, 98.8% en dureza de calcio, se presentó un aumento del 3% en SDT y un pH final de 9.4

Como segunda etapa de la experimentación se construyó un reactor con modo de operación en continuo el cual se dividió en tres secciones asignadas a la precipitación, electrocoagulación y sedimentación. En este reactor se hicieron pruebas experimentales con flujos de 53.19 mL/min y 86 mL/min

El primer flujo corresponde al mismo tiempo de residencia que se obtuvo en el reactor batch y el segundo se seleccionó únicamente como un valor mayor a fin de evaluar la eficiencia del reactor. El tiempo de operación fue de 2 horas. Con este reactor se mejoró el proceso y empleando el flujo de 53.19 mL/min se obtuvieron remociones del 99.03% en sílice soluble, 93.35% en dureza total, 97.29% en dureza de calcio y el efluente tratado queda con un pH final de 9.4; sin embargo los SDT aumentaron un 4.4% respecto a la concentración inicial.

Posteriormente se realizó una cuantificación de los lodos generados durante el proceso mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis elemental por energía dispersiva de electrones (EDS) y tiempo de filtración (tF).

Finalmente, se hizo una evaluación electroquímica a los electrodos por voltamperometría cíclica.

Respecto a la calidad del agua de repuesto requerida para uso de las torres de enfriamiento en la Refinería Miguel Hidalgo, se cumple con los valores de dureza total (527 ppm máximo), dureza de calcio (330 ppm máximo) y sílice (70 ppm máximo) y alcalinidad "M" (510 ppm máximo).





En relación a la concentración de aluminio en el agua, también se cumple de acuerdo a los lineamientos de Calidad del Agua establecidos en la Ley Federal de Derechos, sin embargo no se cumple con la concentración de SDT, SST y pH.

En cuanto a las condiciones particulares de descarga establecidas en el permiso 13HGO100402/26FMSG97 a nombre de la “REFINERIA MIGUEL HIDALGO”, si se cumple con los parámetros de SST y pH.



1. INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema

En las refinerías se generan grandes volúmenes de agua residual debido al consumo de agua empleados en los sistemas de enfriamiento.

Las torres de enfriamiento son equipos que son utilizados para el enfriamiento de corrientes de proceso las cuales remueven calor por medio de la evaporación. Al evaporarse el agua se incrementan las concentraciones de los sólidos disueltos totales (SDT), iones (como Mg^{2+} y Ca^{2+} que aumentan la dureza del agua) y sales como la sílice (SiO_2). Esto provoca incrustaciones en los equipos y tuberías, lo que ocasiona un mal funcionamiento de los mismos o una baja eficiencia.

También existen otros fenómenos que ocurren durante el proceso de enfriamiento como la corrosión causando el deterioro del material metálico que constituyen las partes de los equipos. Así mismo, el crecimiento de microorganismos y algas, las cuales causan el ensuciamiento, disminución de flujo y paro de equipos. Estos fenómenos hacen difícil la recirculación del agua para su reuso.

De acuerdo a lo anterior, se disminuyen los ciclos de concentración, los cuales indican el número de veces que se ha concentrado el agua recirculada sin haber sido purgada.

Para poder disminuir estos problemas se requiere de purgar una cantidad de agua de las torres de enfriamiento, la cual es desechada y posteriormente reponerla con un flujo de agua cruda. Esto implica un gasto adicional de agua así como de productos químicos que son agregados para el control de incrustaciones, corrosión y crecimiento microbiológico.



1.2 Justificación

Dentro del marco de sustentabilidad ambiental, la adecuada administración y preservación del agua, cobra un papel fundamental, debido a la importancia en el bienestar social, desarrollo económico y de preservación de la riqueza ecológica del país.

Por tal motivo, el presente trabajo propone implementar y evaluar un tratamiento electroquímico, como lo es el proceso de Electrocoagulación, para el acondicionamiento del agua residual de las purgas de torres de enfriamiento provenientes de la Refinería Miguel Hidalgo de PEMEX ubicada en Tula Hidalgo, para poder incrementar los ciclos de concentración y permitir así su reuso logrando con ello conseguir beneficios ecológicos y económicos.

A través del proceso de Electrocoagulación, que separa simultáneamente sólidos en suspensión y compuestos orgánicos entre otros contaminantes del agua, utilizando la electricidad en lugar de reactivos químicos, se logrará tratar la purga para que pueda ser utilizada como agua de repuesto.



1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Construir y evaluar reactores electroquímicos para la remoción de sílice y dureza del agua de purga de torres de enfriamiento mediante un proceso electroquímico de electrocoagulación.

1.3.2 Objetivos particulares

- Caracterizar el agua de purga de torres de enfriamiento mediante la realización de análisis fisicoquímico.
- Proponer un sistema de tratamiento electroquímico para el reuso de agua de purgas provenientes de torres de enfriamiento.
- Realizar pruebas preliminares en un reactor electroquímico con un modo de operación por lotes o batch para probar dos tipos de electrodos de aluminio: Una serie de electrodos bidimensionales fijos (placas) y un electrodo bidimensional móvil (rotatorio) y establecer las condiciones de operación tales como la intensidad de corriente y electrolito a un tiempo de residencia establecido.
- Construir un reactor electroquímico en continuo y probar el electrodo de aluminio bidimensional móvil con las mejores condiciones de operación establecidas en el reactor batch para la remoción de sílice y dureza total contenida en el efluente problema.
- Realizar las pruebas de tratabilidad adecuadas para verificar y cuantificar la eficiencia de los reactores construidos en la remoción de sílice y dureza.
- Cuantificar los lodos generados durante el proceso de electrocoagulación mediante EDS, SEM y tF.





*Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento
de purgas de torres de enfriamiento*



3. FUNDAMENTO TEÓRICO

En el mundo el agua es el líquido más común sobre la superficie terrestre. Sin embargo a pesar de que existen “1, 385, 000, 000 km³ de agua, el 97.3% es salada, el 2.06% se encuentra congelada en los polos y solo una muy pequeña parte de esta se dispone para cubrir todas nuestras necesidades” [15] y la contaminación que los seres humanos creamos, ocasiona que el porcentaje apto para nuestro consumo cada día sea menor.

El agua tiene propiedades destacables, las cuales la hacen única, lo que conlleva a que sea un recurso utilizado prácticamente en todas las actividades humanas, a pesar de ello, actualmente este recurso hídrico es considerado un recurso indispensable y costoso para la industria, debido a que su disponibilidad es cada vez menor y está condiciona el desarrollo de la civilización humana.

Por lo anterior, actualmente las industrias están buscando alternativas para el reuso del agua en los procesos donde es utilizada en grandes cantidades y la industria petrolera no es la excepción.

La industria petrolera emplea una gran cantidad de agua fresca, generando así volúmenes importantes de *aguas residuales*. Por ejemplo las torres de enfriamiento en la mayoría de las refinerías y termoeléctricas operan a bajos ciclos de concentración a causa de los problemas ocasionados por sílice, lo que significa que se tira una gran cantidad de agua diariamente por purgas.





2.1 La química del agua relacionada con los sólidos en suspensión

El agua es un líquido incoloro, inodoro e insípido, hierve a 100 °C y se congela a 0 °C a presión atmosférica.

La estructura de la molécula de agua forma una “V” con un ángulo de 104.45° entre los dos enlaces O-H (Figura 1), este hecho, junto con la mayor electronegatividad del oxígeno hacen que la molécula de agua sea una molécula fuertemente polar por lo cual atrae a otras moléculas de agua y forma agregados a través de uniones conocidas como puentes de hidrógeno, estos puentes se deben a la formación de dipolos electrostáticos.

El oxígeno al ser mucho más electronegativo que el hidrógeno, atrae más hacia éste los electrones compartidos en los enlaces covalentes con el hidrógeno, cargándose negativamente, mientras los átomos de hidrógeno se cargan positivamente, estableciéndose así los dipolos eléctricos.

Los enlaces por puentes de hidrógeno (Figura 2) que se dan entre las moléculas de agua, son los que confieren al agua las propiedades que posee y que la hacen única.

Una de las propiedades más extraordinarias de este líquido es la capacidad que tiene para disolver sustancias, la cual está dada principalmente por la polaridad de la molécula, lo que determina su capacidad como disolvente. El agua al ser un disolvente polar disuelve bien sustancias iónicas y polares. Sin embargo, no disuelve sustancias fuertemente apolares (sustancias que no tienen dipolo eléctrico).

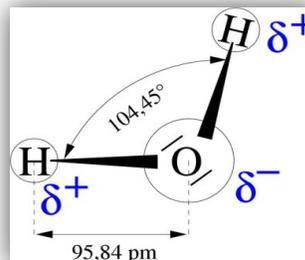


Figura 1. Molécula del agua

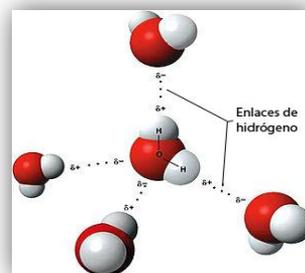


Figura 2. Modelo esquemático de los puentes de hidrógeno entre moléculas de agua.



En el agua se pueden disolver sustancias sólidas, líquidas o gaseosas. En los sólidos o líquidos puros, las moléculas se atraen entre sí fuertemente, por lo que, para que las moléculas de un soluto puedan mezclarse homogéneamente con las moléculas de agua, las atracciones intermoleculares entre las moléculas del soluto se deben de romper, para formar nuevas atracciones entre las moléculas de agua y de soluto.

La molécula de agua puede disolver sólidos iónicos solubles en agua. A esta disolución resultante se le llama disolución iónica, esto sucede debido a que las moléculas polares

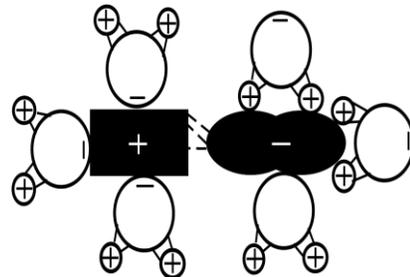


Figura 3. El agua rodea con su carga negativa a los cationes y a los aniones con su carga positiva

de agua son atraídas por los iones cargados eléctricamente y las moléculas de agua rodean a los iones que se incorporan en la disolución.

La molécula de agua rodea con su carga negativa (carga dada por el átomo de oxígeno) a los cationes y a los aniones con su carga positiva (carga dada por los 2 átomos de hidrógeno) como se puede apreciar en la

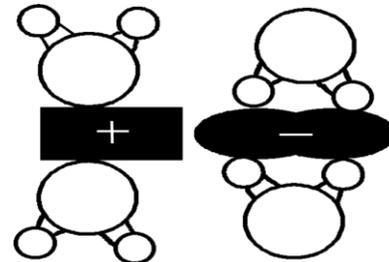


Figura 4. Neutralización de cargas

Figura 3, con lo que logra aislar al ion y neutraliza las fuerzas de atracción que mantienen la integridad de la estructura cristalina (Figura 4).

Una vez que el ión se encuentra rodeado de moléculas de agua (hidratado), éste puede salir de la malla cristalina y de esta forma llega a ser un ión disuelto libre para moverse. Gracias a este fenómeno los iones positivos y negativos pueden transportar corriente eléctrica a través de la disolución iónica.

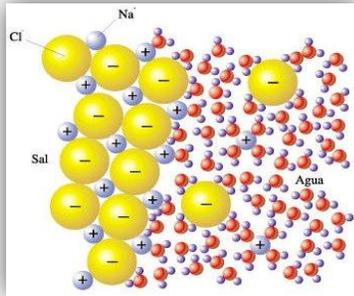


Figura 5. Representación de la disolución de sólidos iónicos

Las atracciones que se dan entre los iones y las moléculas de agua, se llaman atracciones ion-dipolo, y son relativamente fuertes. Los iones situados en las esquinas y a lo largo de las aristas del cristal se disuelven más rápidamente que los que se encuentran en las caras, ya que estos pueden ser rodeados por un mayor número de moléculas de agua mientras se encuentran aún en el

cristal, como se puede apreciar en la Figura 5. Casi todos los compuestos iónicos y moleculares se disuelven fácilmente en agua [28].

Dada la capacidad del agua de disolver casi cualquier sustancia, el agua químicamente pura (sin ninguna sustancia disuelta) no existe en la naturaleza, por lo que cualquier cuerpo de agua contendrá sustancias disueltas dependiendo de las aportaciones que reciba, puede tener materia suspendida y flotante, microorganismos y una temperatura diferente a la del ambiente. Debido a esta misma propiedad el agua contiene sales (que le confieren cierta conductividad al agua) y otros elementos en disolución.

2.2 Torre de Enfriamiento (TE)

Las industrias utilizan agua de enfriamiento para varios procesos; como resultado, existen distintos tipos de torres de enfriamiento.

Cuando el agua es reutilizada, se bombea a través de la instalación en la torre de enfriamiento. Después de que el agua se enfría, se reintroduce como agua de proceso. El agua se bombea a la parte superior de la torre de enfriamiento y de ahí fluye hacia abajo a través de tubos de plástico o madera; esto genera la formación de gotas. Cuando el agua fluye hacia abajo, emite calor que se mezcla con el aire de arriba, provocando un enfriamiento.



En las torres se colocan deflectores o eliminadores de niebla que atrapan las gotas de agua que fluyen con la corriente de aire hacia la salida de la torre, con el objeto de disminuir la posible pérdida de agua.

El enfriamiento de agua en una torre tiene su fundamento en el fenómeno de evaporación.

Cuando el agua se evapora sin recibir calor del exterior es necesario que tome de sí misma el calor que necesita, esto origina que el agua se enfríe y por lo tanto que su temperatura disminuya.

Una torre de enfriamiento en términos prácticos es una instalación que extrae calor del agua mediante evaporación o conducción.

2.2.1 Funcionamiento

En las torres de enfriamiento (TE) se disminuye la temperatura del agua caliente que proviene de un circuito de refrigeración mediante la transferencia de calor y masa al aire que circula por el interior de la torre. A fin de mejorar el contacto aire-agua, se utiliza un entramado denominado “relleno”. El agua entra en la torre por la parte superior y se distribuye uniformemente sobre el relleno utilizando pulverizadores. De esta forma, se consigue un contacto óptimo entre el agua y el aire atmosférico.

El relleno aumenta el tiempo y la superficie de intercambio entre el agua y el aire. Una vez establecido el contacto entre el agua y el aire, tiene lugar una transferencia de calor del agua hacia el aire. Ésta se produce debido a dos mecanismos: la transmisión de calor por convección (flujo de calor en dirección al aire que rodea el agua a causa de la diferencia de temperaturas entre ambos fluidos) y la transferencia de masa desde el agua al aire, produciendo el enfriamiento del agua debido a la evaporación.



La tasa de enfriamiento por evaporación es de gran magnitud en las torres de enfriamiento; alrededor del 90 % es debida al fenómeno difusivo.

Al entrar en contacto el aire con el agua se forma una fina película de aire húmedo saturado sobre la lámina de agua que desciende por el relleno. Esto es debido a que la presión parcial de vapor de agua en la película de aire es superior a la del aire húmedo que circula por la torre, produciéndose una cesión de vapor de agua (evaporación).

Esta masa de agua evaporada extrae el calor latente de vaporización del propio líquido; este calor latente es cedido al aire, obteniéndose un enfriamiento del agua y un aumento de la temperatura del aire. La diferencia de temperaturas del agua a la salida y la temperatura húmeda del aire se llama “acercamiento” o “aproximación”, ya que representa el límite termodinámico de enfriamiento al que puede llegar el agua.

2.2.2 Tipos de torre de enfriamiento

Hay dos tipos de torres de enfriamiento las cuales son:

- Torres de enfriamiento de tiro natural. Este tipo de torres puede subdividirse en: Tipo chimenea y de circulación atmosférica.
- Torres por tiro mecánico. Este tipo de torre se subdivide en: Tiro forzado y de tiro inducido.

2.2.3 Balance de materia en una torre de enfriamiento

Para poder conocer la cantidad de agua que es desperdiciada día a día en una torre enfriamiento debido a las purgas, es necesario realizar un balance de materia.

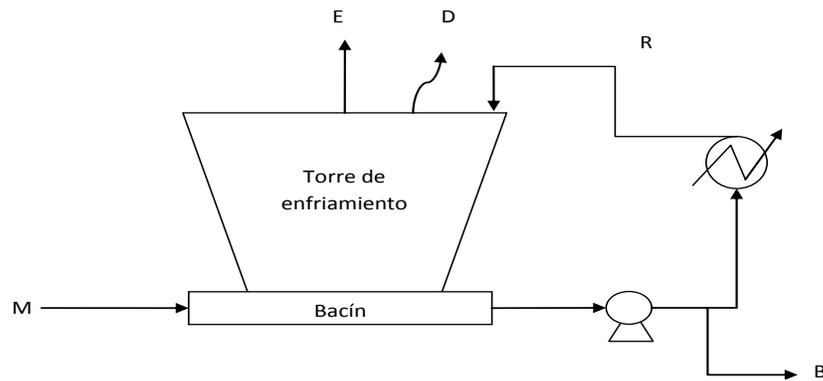


Figura 6. Sistema de recirculación en una torre de enfriamiento.

En la Figura 6, se presenta un esquema del sistema de recirculación en una torre de enfriamiento, en donde:

M es el agua de repuesto en m^3/h

R es el agua de recirculación en m^3/h

B es el agua purgada en m^3/h

E es el agua evaporada en m^3/h

D es la pérdida de agua debido al arrastre en m^3/h

TS es la cantidad de sales solubles en el agua en ppm

En dicha figura se muestra el flujo de agua que se evapora continuamente (E) en el sistema de enfriamiento, el cual ocasiona una disminución en el volumen total en el bacín de agua fría (V), por lo que es necesario añadir agua de repuesto continuamente (M) para reponer las pérdidas de agua por evaporación, purga (B) y arrastre (D).

En los procesos de enfriamiento continuos, cuando las sales incrementan su concentración en el agua de recirculación (R), la válvula del agua de retorno se abre para descargar una cierta cantidad de agua (B) y así drenar continuamente el sistema, el cual es el volumen correspondiente al volumen de purga.



Los ciclos de concentración (CC) son la relación de la concentración total de sólidos en el agua de repuesto con la concentración en el agua de recirculación, dichos ciclos de concentración indican el número de veces que se ha concentrado el agua recirculada o más bien el número de veces que el agua ha completado el circuito sin que haya sido purgada.

De acuerdo a la figura anterior y considerando que se debe de reponer el agua drenada (purga), el arrastre y las pérdidas por evaporación, el balance de materia del sistema es el siguiente:

$$M = E + B + D \quad (1)$$

Cuando el sistema está en equilibrio con un valor preseleccionado de sólidos totales $(TS)_R$, con un flujo de purga (B) ajustado para mantener dicha concentración, el peso de los sólidos en el agua de repuesto es equivalente al peso de los sólidos que son eliminados en la purga (B) y el arrastre (D), y dado que el agua evaporada (E) no tiene sales el balance de sales en el sistema es:

$$M(TS)_M = (D + B)(TS)_R \quad (2)$$

Por lo tanto:

$$\text{Ciclos de concentración} = \frac{(TS)_R}{(TS)_M} = C = \frac{M}{D + B} \quad (3)$$

Recordando que el agua de repuesto es igual a la pérdida de agua por evaporación (E), arrastre (D) y purga (B) entonces tenemos que los ciclos de concentración (CC):

$$CC = \frac{M}{D + B} = \frac{M}{M - E} = \frac{B + D + E}{D + B} = 1 + \frac{E}{D + B} \quad (4)$$



$$CC - 1 = \frac{E}{D + B} \quad (5)$$

$$B + D = \frac{E}{CC - 1} \quad (6)$$

$$B = \frac{E - D(CC - 1)}{CC - 1} \quad (7)$$

Dicha expresión permite calcular las pérdidas de agua en función de las purgas, el arrastre y los ciclos de concentración, sin embargo esta ecuación no es muy útil debido a que los valores de evaporación y arrastre no se tienen con gran certeza ni confiabilidad debido a que son muy difíciles de medir.

Sin embargo las torres de enfriamiento generalmente son diseñadas para que las pérdidas de agua por evaporación y arrastre (E y D, respectivamente) sean aproximadamente el 3% del flujo de circulación cuando el rango de enfriamiento sea de -1.1°C . La premisa E, es regularmente una estimación, un porcentaje del flujo de recirculación de la torre (-12.2°C del rango de enfriamiento).

De un balance de calor simplificado de la torre tenemos que el agua evaporada se calcula de la siguiente forma.

$$E = \frac{R * \Delta T * Cp}{Hv} \quad (8)$$

En donde:

Hv representa el calor latente de vaporización del agua el cual es aproximadamente 2260 KJ/Kg

ΔT es la diferencia de temperaturas a la entrada y la salida de la torre

Cp es el calor específico del agua, aproximadamente 4.18 KJ/Kg/ $^{\circ}\text{C}$





Las pérdidas por arrastre (D), en dado caso de ausencia de datos del fabricante, pueden estimarse este valor de la siguiente manera:

D = 0.3 a 1.0% del agua de recirculación para torres de enfriamiento de tiro natural

D = 0.1 a 0.3% del agua de recirculación para torres de enfriamiento de tiro inducido

D = alrededor del 0.01% del agua de recirculación si la torre de refrigeración tiene eliminadores del agua perdida por efecto del viento (pérdidas por arrastre)

Debido a que las pérdidas por arrastre (D) son muy pequeñas en comparación con el volumen de agua purgado (B), para fines prácticos D puede ser incluido en B, por lo que la expresión para calcular el agua que se alimenta de repuesto a la torre puede escribirse como:

$$M = E + B = \frac{R * \Delta T * Cp}{Hv} + B \quad (9)$$

Debido a que el valor de D es muy pequeño respecto a E, la ecuación (7) puede escribirse como:

$$B = \frac{E}{CC - 1} \quad (10)$$

Tomando en cuenta lo anterior podemos expresar el agua de repuesto como:

$$M = E + B = \frac{R * \Delta T * Cp}{Hv} + \frac{E}{CC - 1} \quad (11)$$

Sustituyendo E tenemos:



$$M = \frac{R * \Delta T * Cp}{Hv} + \left(\frac{R * \Delta T * Cp}{Hv} \right) \frac{1}{CC - 1} \quad (12)$$

$$M = \left(\frac{R * \Delta T * Cp}{Hv} \right) \frac{CC}{CC - 1} \quad (13)$$

Finalmente esta expresión permite calcular el volumen de agua de repuesto en función de los ciclos de concentración y del flujo de recirculación.

A continuación se presenta una tabla en donde se muestran las ecuaciones simplificadas del balance de materia en una torre de enfriamiento.

Tabla 1. Ecuaciones simplificadas del balance de materia en una torre de enfriamiento

Evaporación (E)	Ciclos de Concentración (CC)	Purga (B)	Repuesto (M)
$\frac{R * \Delta T * Cp}{Hv}$	$\frac{(TS)_R}{(TS)_M} = \frac{M}{D + B}$	$\frac{E}{CC - 1}$	$\left(\frac{R * \Delta T * Cp}{Hv} \right) \frac{CC}{CC - 1}$

2.2.4 Problemática del sistema de agua en Torres de Enfriamiento

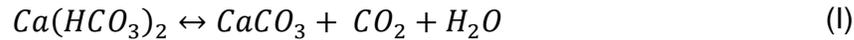
2.2.4.1 Incrustación

Una incrustación es consecuencia natural de fenómenos físicos y químicos resultantes de reacciones a altas temperaturas y presiones existentes, teniendo como resultado la deposición de minerales en las torres de enfriamiento.

Los depósitos se encuentran en forma de incrustación, los cuales son bastante perjudiciales debido a que son malos conductores del calor, causando una reducción en la eficiencia.



El compuesto principal que forma incrustaciones en los sistemas de enfriamiento es el carbonato de calcio formado por la descomposición de bicarbonato de calcio a carbonato de calcio, bióxido de carbono y agua.



Cuando se le aplica una cantidad de calor al agua que contiene bicarbonato de calcio, el bióxido de carbono se desprende de este compuesto y como la solubilidad relativamente alta del bicarbonato de calcio se debe a este gas, el carbonato de calcio se precipita rápidamente tan pronto como este gas se elimina formando dentro de las calderas incrustaciones.

La composición de las incrustaciones varía considerablemente con los distintos suministros de agua, siendo difícil de predecir con exactitud las características específicas de los depósitos formados por fuentes de agua similar bajo diferentes condiciones de generación de vapor [25].

Cuando el agua es muy dura (sobresaturada de iones calcio, magnesio, bicarbonato, carbonato o sulfato), lo que sucede primeramente es que se crean “semillas” en el agua o sobre la superficie de las tuberías que la transportan. Estas proporcionan áreas activas que facilitan con el paso de tiempo la formación de cristales, ocasionando que la costra formada crezca con facilidad sobre la superficie de las tuberías que la transportan.

2.2.4.2 Corrosión

“La corrosión es el resultado destructivo de la reacción química que se da entre un metal o aleaciones metálicas y su entorno” [16], produciendo por consiguiente el deterioro en sus propiedades físicas y químicas.

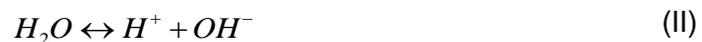
El calcio y magnesio que se encuentran disueltos principalmente en el agua en forma de dureza de bicarbonatos, dureza de no carbonatos como cloruros y sulfatos principalmente, son los que causan la incrustación y generan la



corrosión; ambos procesos también dependen de varios factores entre los que se encuentran el aumento de temperatura, la cual acelera la velocidad de incrustación y corrosión [25].

Una explicación lógica sobre cómo se desarrolla la corrosión, es la teoría electroquímica, la cual fue sugerida en 1903 por Whitney, que consiste en lo siguiente [25]:

El agua se ioniza:



El hierro en contacto con el agua se disuelve en forma de iones ferrosos. A continuación se muestra el proceso de cómo se disuelve el hierro representándolo como (M).

Se forma un ion metálico positivo:



El ion metálico cargado positivamente es atraído hacia el ion hidroxilo:



El hidróxido metálico que se forma es relativamente insoluble y se deposita sobre la superficie metálica como una película permanente o impermeable.

2.2.4.3 Índices de estabilidad

El índice de estabilidad del carbonato de calcio se emplea para evaluar la tendencia recalcitrante o corrosiva del agua. Es de suma importancia para proteger las tuberías, torres de enfriamiento o cualquier otro ducto donde circule agua caliente.

En cada sistema acuoso existe un delicado equilibrio el cual rige la composición fisicoquímica de dichos sistemas. Dicho equilibrio está en función esencialmente



de su equilibrio carbónico, es decir del CO_2 disuelto en el agua y del comportamiento que las diferentes especies carbonatadas pueden presentar.

Cuando el agua es transportada en tuberías, se da una interacción entre el agua y la tubería la cual puede ser de dos tipos:

- El agua deposita una capa de carbonato cálcico sobre la superficie de la tubería. Cuando esto sucede hablamos de aguas incrustantes.
- EL agua disuelve el carbonato cálcico ya existente en la tubería. Cuando esto sucede hablamos de aguas agresivas.

Estos dos efectos tienen una gran importancia desde el punto de vista industrial, debido a que se pueden llegar a tener situaciones indeseables dándose los fenómenos de incrustación y corrosión.

Mediante los índices de estabilidad se puede calcular la tendencia a la incrustación y a la agresividad en función del pH de saturación del agua. Algunos índices son: El de Langelier, Ryznar, Stiff y Davis, Larson-Skold y Puckorius; pero los más utilizados son el índice de Langelier y el índice de Ryznar.

La diferencia entre estos índices es que el índice de Langelier se fundamenta en el análisis fisicoquímico del equilibrio carbónico, mientras el índice de Ryznar se fundamenta en observaciones experimentales; sin embargo ambos índices están basados en el pH de saturación o de equilibrio del carbonato cálcico, cabe mencionar que con ambos índices se obtienen resultados esencialmente similares.

2.2.4.3.1 Índice de Saturación de Langelier (LSI)

El índice de Langelier indica el grado de saturación del carbonato de calcio en el agua, el cual está basado en el pH, la alcalinidad y la dureza.



Este índice expresa el equilibrio del pH del agua con respecto al calcio y la alcalinidad. El LSI se considera importante debido a que es usado en la estabilización del agua para controlar tanto la corrosión como el grado de deposición.

El índice de saturación es la diferencia algebraica entre el pH actual y el pH calculado de saturación, es decir [25]:

$$LSI = pH(actual) - pH_s(calculado) \quad (14)$$

En donde:

pH es el pH del agua medido experimentalmente

pH_s es el pH de equilibrio o saturación (cuando el agua está saturada con carbonato de calcio)

Cuando:

pH = pH_s LSI = 0 Existe un equilibrio de saturación y no hay formación de incrustación y el ataque corrosivo disminuye al mínimo.

pH > pH_s LSI > 0 Existe una condición sobresaturada de carbonato de calcio con respecto a la alcalinidad y a los sólidos totales a las condiciones existentes de temperatura. Por lo que existe la tendencia a la formación de incrustación sobre la superficie de transmisión de calor.

pH < pH_s LSI < 0 Se dará una corrosión del metal descubierto y se disolverá cualquier incrustación previamente formada.



Para disminuir la corrosión se debe mantener un índice de saturación ligeramente positivo, suficientemente alto para asegurar la formación de incrustaciones, es decir que se forme un recubrimiento protector. “El valor deseado de LSI puede variar de 0.6 a 1.0 o mayor dependiendo de la presencia de sustancias inhibidoras” [25].

2.2.4.3.2 Índice de Ryznar (RSI)

En 1944, J. Ryznar desarrolló una ecuación empírica para calcular el índice de estabilidad de agua dulce. Este índice no solamente indica la tendencia del agua a precipitar CaCO_3 sino que además es una estimación semicuantitativa de la cantidad de CaCO_3 que se formará o de la severidad de la corrosión. Siempre positivo el índice de Ryznar puede ser <6.5 (incrustante) o >6.5 (corrosivo). Cuanto más pequeño es el (RSI) más incrustante es el agua, cuanto mayor es el (RSI) es más corrosiva el agua [15].

En el índice de Ryznar, se define como:

$$RSI = 2pH_s - pH_a \quad (15)$$

Donde:

pH_s y pH_a tienen el mismo significado que para el índice de Langelier

pH_s : pH hipotético

pH_a : pH medido en el agua

Si el $RSI < 5.5$, el agua sería fuertemente incrustante

Si $5.5 < RSI < 6.2$, el agua sería moderadamente incrustante

Si $6.2 < RSI < 6.8$, el agua estaría en equilibrio



Si $6.8 < \text{RSI} < 8.5$, el agua sería moderadamente corrosiva

Si el $\text{RSI} > 8.5$ el agua sería muy corrosiva.

2.3 Parámetros

En esta sección se definen brevemente los contaminantes más nocivos para las Torres de Enfriamiento, los cuales en su conjunto representan los parámetros prioritarios al realizar un tratamiento al agua suministrada a las torres de enfriamiento.

2.3.1 Sólidos

2.3.1.1 Sólidos Totales

Es el material que permanece como residuo en una cápsula previamente tarada después de evaporar y secar una muestra a una temperatura de $103\text{C} - 105\text{C}$. Corresponde a la suma de los sólidos suspendidos totales y los sólidos disueltos totales [74].

2.3.1.2 Sólidos Suspendidos

El origen de los sólidos suspendidos es muy amplio, debido a que casi todos los usos del agua aportan sólidos suspendidos, lo cual indica que las fuentes de sólidos suspendidos son muy variadas y diversas.

Los SS están compuestos por diferentes tipos de sólidos como: los sólidos flotantes, sedimentables y coloidales, los cuales pueden ser orgánicos o inorgánicos y pueden ser eliminados por sedimentación, floculación o filtración.



Por definición, un sólido suspendido es aquel que puede retenerse en un filtro estándar de fibra de vidrio cuyo diámetro nominal sea $1.2 \mu\text{m}$. Los sólidos que pasen a través de dicho filtro representan la fracción filtrable que está compuesta por los sólidos disueltos” [5].

2.3.1.3 Sólidos Disueltos

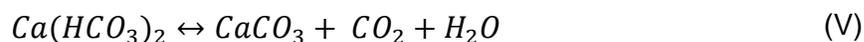
“Es el material soluble constituido por materia inorgánica y orgánica que permanece como residuo después de evaporar y secar una muestra filtrada a través de un filtro de vidrio con poro de $1.2 \mu\text{m}$ a una temperatura de $103 \text{ }^\circ\text{C}$ a $105 \text{ }^\circ\text{C}$. Corresponde a la diferencia en peso de los sólidos totales y sólidos suspendidos totales” [74].

Cuando las concentraciones son elevadas, este tipo de sólidos afectan el sabor del agua y aumentan la conductividad eléctrica, la cual está relacionada a su vez con los procesos de corrosión.

En la industria el empleo de aguas mineralizadas es inadecuado en la mayoría de los procesos, debido a que se puede dar procesos de precipitación en calderas, intercambiadores de calor o cualquiera otra unidad de transferencia de calor; para evitar esto se debe de tener un bajo contenido de sólidos disueltos.

2.3.2 Calcio

El ion calcio (Ca^{2+}) forma sales desde moderadamente solubles a muy insolubles. Precipita fácilmente como CaCO_3 por la descomposición principalmente térmica (en ausencia de dióxido de carbono) de la especie bicarbonato de calcio.



El carbonato de calcio es una sal inorgánica de color blanco de densidad variable entre 2.72 y 2.92 g/cm^3 . Sus formas minerales son la argonita y calcita.



Los compuestos de carbonato de calcio contribuyen de forma muy especial a la dureza del agua y a la formación de incrustaciones.

Las incrustaciones están fundamentalmente compuestas por calcita y por aragonita; aunque este mineral en menor proporción, debido a que la calcita tiene una capacidad incrustante muy superior y es más estable a presión y temperatura ambiente.

También se considera como un formador de incrustaciones no común al hidróxido de calcio ya que este no se encuentra en las aguas naturales, más bien se tiene la presencia de este hidróxido en las aguas, debido a un inadecuado tratamiento de las mismas antes de introducirlas a las torres.

Por otra parte el sulfato es la única sal que forma depósitos en el grupo de las sustancias que proporcionan al agua dureza de no carbonatos.

- *Solubilidad de los compuestos de calcio*

La solubilidad del carbonato a 100° C es de 13 mg/L y del sulfato de calcio aproximadamente de 1250 mg/L, todas expresadas como equivalente de CaCO_3 , la solubilidad del CaCO_3 disminuye con el aumento de la temperatura, probablemente a 5 mg/L; mientras que la solubilidad del sulfato de calcio decrece mucho más rápido con el aumento de temperatura. El sulfato de calcio forma depósitos muy adherentes que están formados de carbonato de calcio son más suaves y fáciles de remover [22].

El hidróxido de calcio tiene una curva de solubilidad que decrece de acuerdo a el aumento de temperatura, siendo cerca de 2340 mg/L a 0° C, 888 mg/L a 100° C y de 135 mg/L a 200° C todo como CaCO_3 .



2.3.3 Magnesio

El ion Mg^{2+} tiene propiedades muy similares a las del ion calcio, pero sus sales son en general más solubles y difíciles de precipitar. Sin embargo, ocurre lo contrario con su hidróxido ($Mg(OH)_2$); pero su eliminación se realiza fundamentalmente por intercambio iónico [27].

-Bicarbonato de Magnesio ($Mg(HCO_3)_2$). Este compuesto sólo existe en soluciones y se forma por la acción del agua que contiene bióxido de carbono libre sobre la magnesita, dolomita, piedra caliza dolomítica y otros minerales que contengan carbonatos de magnesio, de acuerdo con la reacción siguiente:



- Solubilidad de los compuestos de magnesio

La solubilidad del bicarbonato de magnesio en agua a 0 °C saturada con bióxido de carbono y a presión atmosférica, es de 37 100 mg/L. La cantidad que de él se encuentra en suministros de agua natural usualmente está abajo de 75 mg/L y muy rara vez alcanza el doble de esta cifra. Con el aumento de temperatura la solubilidad decrece debido a que la reacción anterior es reversible, formándose primero bióxido de carbono, agua y carbonato de magnesio, el cual en agua pura tiene una solubilidad de 101 mg/L a 32 °C y 75 mg/L a 100 °C, el hidróxido de magnesio disminuye con el aumento en la temperatura probablemente a 2 mg/L hasta 200 °C [22].

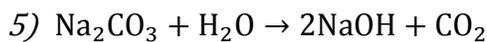
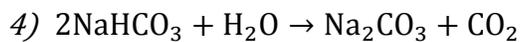
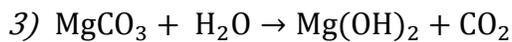
- Depósitos de hidróxido de magnesio y calcio

A las temperaturas prevalecientes en las calderas, tanto el bicarbonato de calcio como el del magnesio, se descomponen para formar depósitos, pero mientras que el depósito de calcio está formado de carbonato de calcio, el magnesio se deposita como hidróxido de magnesio. Esto se debe a que el bicarbonato de magnesio se descompone inicialmente en carbonato de magnesio, el cual



reacciona con el agua para formar hidróxido de magnesio, y bióxido de carbono libre. El bicarbonato de sodio sufre una descomposición similar en las calderas, pero como la sosa caustica es extremadamente soluble, permanece en solución.

Las reacciones son las siguientes [25]:



2.3.4 Dureza

La mayoría de los problemas que se derivan del uso del agua, están dados por la dureza la cual para efectos prácticos se define como el calcio y el magnesio contenido en el agua, podemos decir por tanto, que la dureza es el calcio y magnesio que se encuentran presentes en el agua como cationes, independientemente de la naturaleza de los aniones presentes (carbonatos, bicarbonatos, cloruros, sulfatos y ocasionalmente nitratos).

La dureza es indeseable en algunos procesos, como en el lavado doméstico debido a que se consume más jabón y en la industria debido a que en las calderas y en los sistemas enfriados por agua se producen incrustaciones en las tuberías lo que conlleva a la pérdida en la eficiencia de la transferencia de calor, por mencionar algunos casos.

2.3.4.1 Clasificación de la Dureza

La dureza es clasificada en función del contenido de CaCO_3 por litro de agua de acuerdo a la siguiente tabla:



Tabla 2. Clasificación de la dureza en función de la concentración de CaCO_3 presente en el agua.

TIPO DE AGUA ¹	[mg/L]
Blanda (agua suave)	0-75
Moderada (agua poco dura)	75-150
Dura	150-300
Muy dura	>300

En la Tabla 3 se da la clasificación de los tipos de dureza en función de los cationes [25].

Tabla 3. Tipos de dureza

Clasificación	Dureza de carbonatos	Dureza de no carbonatos
Dureza de calcio	Bicarbonato cálcico	Sulfato cálcico
	Carbonato cálcico	Cloruro cálcico Nitrato de calcio
Dureza de magnesio	Bicarbonato de magnesio	Sulfato de magnesio
	Carbonato de magnesio	Cloruro de magnesio Nitrato de magnesio

2.3.4.2 Dureza Total

El término *dureza* total se refiere a la concentración total de iones alcalinotérreos (Grupo 2) que hay en el agua. Puesto que la concentración de Ca^{2+} y de Mg^{2+} es mucho mayor que la de otros iones alcalinotérreos, la dureza prácticamente es igual a la suma de la concentración de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} .



2.3.4.3 Dureza Permanente (dureza de no carbonatos)

Dureza permanente o dureza no alcalina está determinada por todas las sales de calcio y magnesio (excepto carbonatos y bicarbonatos) contenidas en el agua, la cual a diferencia de la dureza carbonatada, no puede ser eliminada por ebullición del agua, debido a que estas sales de calcio y magnesio son más solubles mientras aumenta la temperatura [14].

2.3.4.4 Dureza Temporal (dureza de carbonatos)

La dureza temporal o dureza alcalina está determinada por el contenido de carbonatos y bicarbonatos de calcio y magnesio, la cual puede ser eliminada por ebullición del agua o mediante la adición de Ca(OH)_2 .

Los carbonatos de calcio son prácticamente insolubles en agua, sin embargo éstos aumentan su solubilidad cuando se tiene la presencia del CO_2 en el agua debido al equilibrio químico que se da.



Este proceso es reversible y está relacionado con el “pH del equilibrio” del agua, es decir, está en función del contenido de $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ en el agua, puesto que de acuerdo a la concentración de estas especies se tiene un valor típico de pH.

Al calentar el agua el CO_2 contenido en ella disminuye su solubilidad al ser un gas, por tanto el agua se vuelve menos ácida provocando que el carbonato precipite.



2.3.4.5 Medidas de la Dureza

En la química del agua a menudo es necesario saber no la cantidad real de las sales disueltas en una muestra, si no el balance de iones [7] para entender y medir la situación cambiante del agua cuando es tratada o usada. Aunque la expresión en meq L⁻¹ es la más racional, en la industria las más utilizadas son:

- El grado Francés (°F) en Europa
- El ppm CaCO₃ en el mundo de habla inglesa, el cual corresponde a 0.02 meq L⁻¹ ó 0.1 grado francés.

Normalmente la dureza se expresa en función del carbonato de calcio, siendo ésta una elección fortuita debido a que el peso molecular del carbonato de calcio (CaCO₃) es 100 y su peso equivalente es 50, proporcionando así una relación de unidad conveniente para expresar todos los iones en el agua, en lugar de expresar cada uno con su propio peso equivalente. Sin embargo, los análisis químicos para iones individuales por lo regular se dan tomando en cuenta el ion en estudio, por lo que es necesario convertir los resultados analíticos al denominador común, mg/L de "X" como CaCO₃ [30].

El peso equivalente de una sustancia es el peso atómico o molecular de la sustancia dividido entre el número n , en donde n es simplemente la carga iónica; para los compuestos es el número de iones de hidrógeno que se necesitaría para reemplazar al catión [18].

$$\text{Peso equivalente} = \frac{\text{peso atómico (molecular)}}{n} \quad (16)$$

Sin embargo para medir la dureza la concentración de cationes multivalentes son convertidas en mg CaCO₃/L usando la siguiente expresión.



$$\text{mg / L de X como CaCO}_3 = \text{concentración de X (mg / L)} \times \frac{\text{peso equivalente de CaCO}_3}{\text{peso equivalente de X (mg / meq)}} \quad (17)$$

A continuación en la Tabla 4 se muestran las unidades de medida existentes para la dureza [7].

Tabla 4. Unidades de medida de la dureza

UNIDAD	1° Francés	1° Alemán	1° Ingles	(mg/L de CaCO ₃)
1° Francés	1	0.56	0.7	10
1° Alemán	1.786	1	1.25	17.9
1° Ingles	1.438	0.8	1	14.3
1ppm de CaCO ₃	0.1	0.056	0.07	1

2.3.5 Alcalinidad

De acuerdo a la NMX-AA-089-2-1992, la alcalinidad está definida como “la capacidad de un medio acuoso para reaccionar cuantitativamente con los iones hidrógeno” [70], es decir es el parámetro que expresa la capacidad que tiene un cierto tipo de agua de poder mantener su pH a pesar de que le sea agregada una solución alcalina o ácida.

La alcalinidad se basa principalmente en la medición de los hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de los iones Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ y NH₄⁺, siendo los más comunes el calcio y el magnesio.

2.3.5.1 Alcalinidad al naranja de metilo

La alcalinidad que se mide por la suma de los metales alcalinos (Na y K) o metales alcalinotérreos (Ca y Mg), aniones bicarbonato, hidróxido de carbonato, es expresado por la alcalinidad al naranjado de metilo.



Cuando el pH es inferior a 8.3, la alcalinidad se mide por la acidificación del medio con naranja de metilo, hasta los cambios de color. Se elige este indicador, debido a que no cambia de color hasta que la disolución es ligeramente ácida (pH = 4); en estas condiciones, no sólo todo el ion carbonato de la muestra se transforma a bicarbonato, sino que virtualmente también lo hace todo el bicarbonato, pero a ácido carbónico.

2.3.5.2 Alcalinidad a la fenolftaleína

“La alcalinidad al punto de vire de la fenolftaleína está definido como la medición por titulación volumétrica al punto de vire de la fenolftaleína (pH= 8.3) de la parte de alcalinidad arbitrariamente atribuida a la totalidad de los hidróxidos y a la mitad del contenido de bicarbonato de una muestra de agua; con frecuencia utilizada conjuntamente con la alcalinidad al punto de vire del rojo de metilo” [2].

2.3.6 Sílice

El dióxido de silicio o también conocido como sílice (SiO_2), es uno de los compuestos químicos más comunes en la Tierra; se encuentra presente en la naturaleza en tres formas polimórficas que son: cristalina (cuarzo, cristobalita y tridimita), criptocristalina (calcedonia) y amorfa (ópalo) [43].

La sílice libre no se encuentra combinada con otro elemento o compuesto, se presenta en estado natural en piedras, arcillas y suelos. La sílice combinada, está formada con uno o más de otros óxidos, como por ejemplo la sílice de la micra.

La sílice pura tiene una coloración de incolora a blanco y es insoluble en el agua, ligeramente soluble en álcalis y soluble en ácido fluorhídrico.

El SiO_2 está formado por fuertes enlaces covalentes direccionales y tiene una estructura bien definida. El enlace puente que se forma entre el Si-O es lo que



hace que sus propiedades sean únicas. El enlace O-Si-O es aproximadamente de 145° , pero puede variar de 110 a 160° (ver Figura 7).

La rotación en torno al eje es casi completamente libre. El resultado de esta flexibilidad en los enlaces es que el dióxido de silicio, aunque tiene muchas posibles diferentes estructuras cristalinas puede también formar materiales amorfos [42].

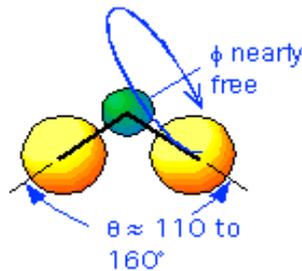
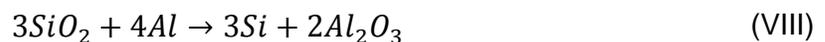


Figura 7. Estructura del dióxido de silicio

La sílice se encuentra generalmente en los suministros de agua en tres formas diferentes, las cuales son: reactiva, coloidal y partículas suspendidas (por ejemplo, arena).

Generalmente se piensa que las especies coloidales que son de silicio se polimerizan con varias unidades de dióxido de silicio o es silicio que ha formado enlaces con compuestos orgánicos o con compuestos complejos inorgánicos, por lo general con aluminio y estructuras de calcio.

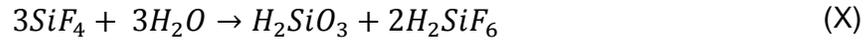


La sílice no reacciona con facilidad con los ácidos, excepto con el ácido fluorhídrico, que la transforma en el compuesto fluoruro de silicio SiF_4 .





El SiF_4 es una sustancia gaseosa que tiene la propiedad de descomponerse por acción del agua para formar dos ácidos: silícico H_2SiO_3 y fluosilicio H_2SiF_6 .



El ácido silícico es una sustancia incolora gelatinosa que forma con el agua soluciones coloidales. A través de la disecación de este compuesto al aire queda como un polvo blanco, que debe ser considerado como un derivado de la sílice por hidratación con una molécula de agua.



La reacción anterior prácticamente no se lleva a cabo por la razón de que la sílice es invulnerable al ataque del agua. Este ácido es llamado como ácido metasilícico, debido a la existencia de otros ácidos silícicos que también deben ser considerados como derivados de la sílice por combinación con varias moléculas de agua; como es el caso del ácido ortosilícico (H_4SiO_4).



El ácido ortosilícico es generalmente no ionizado en la mayoría de los niveles de pH natural. A un pH de 8.5 sólo el 10% del ácido ortosilícico es ionizado, cuando el pH se encuentra en valores de 9 y 10 lo sigue siendo el 50% ionizado.

Las sales de los ácidos silícicos son los silicatos, se encuentran en la naturaleza y por su variedad son representados por las formulas dualísticas, tomando en cuenta que estos ácidos se originan de una molécula o más de sílice con un determinado número de moléculas de agua y dado que en la formación de las sales de silicatos las moléculas de agua están substituidas por moléculas de óxido metálico [1].





(XIV)

- Donde M representa un metal bivalente

La sílice coloidal crea problemas para el tratamiento del agua debido a su estabilidad como un compuesto no ionizado, lo que hace difícil su eliminación mediante algunos procesos como es el caso del intercambio iónico. Incluso puede causar incrustaciones de resinas por los niveles excesivamente altos de sílice coloidal.

Cuando la sílice se deposita en forma de incrustación, generalmente se encuentra en forma de silicato de calcio o silicato de magnesio. “Un extenso estudio de incrustaciones de silicato a menudo revela que el depósito es de analcita” [25].

Estas incrustaciones son muy importantes porque tienen un coeficiente relativamente bajo de conductividad térmica y pueden formarse cuando el agua concentrada contiene sólo unos mg/L de sílice.

2.3.7 Arrhenius y los electrolitos

En 1881, el destacado químico sueco Svante Arrhenius, había realizado muchos experimentos para medir la conductividad eléctrica de las diferentes disoluciones.

La teoría de Arrhenius se puede resumir como sigue:

- Las disoluciones de electrólitos contienen iones
- Los electrolitos se separan o disocian en iones cuando se colocan en agua
- Los iones son responsables de la conducción de la corriente eléctrica (flujo de electrones) a través de una disolución electrolítica



- La conductividad de una disolución electrolítica depende del grado de concentración de los iones del electrolito que hay en dicha disolución

Arrhenius también propuso que los electrólitos en contacto con agua forman una disolución con iones positivos y negativos que se encuentran en equilibrio y pueden conducir la electricidad.

2.3.7.1 Electrolito

Son aquellos solutos que producen soluciones conductoras, es decir que es una sustancia que tiene la capacidad de conducir corriente eléctrica a través de ellos cuando están en medio acuoso o solución. De ellos también se podría decir que son sustancias que al disolverse en el agua sufren la disociación electrolítica, es decir, la fragmentación de sus moléculas en iones o partículas con carga eléctrica [cationes (+) y aniones (-)].

2.3.7.2 Electrolito Fuerte

Son aquellos que forman soluciones buenas conductoras de la electricidad. Ya que al disolverse en el agua su disociación es completa, entonces no se realiza un equilibrio, pues la reacción solo procede en un solo sentido.

Los compuestos iónicos pertenecen a esta categoría, lo mismo que algunos compuestos covalentes.

2.3.7.3 Electrolito Débil

Son los que forman soluciones malas conductoras ya que los iones formados tratan de reunirse nuevamente para formar la molécula inicial lo que se traduce finalmente entre dichos iones y las moléculas no disociadas.



2.3.7.4 Disociación de ácidos, bases y sales

Los electrolitos son ácidos, bases o sales; compuestos con los cuales es más fácil romper los enlaces para producir la disociación, debido a su estructura.

Ácidos: En su interacción con el agua, los ácidos se disocian suministrando iones hidrógeno, los cuales son simples protones.

Si el ácido es fuerte, la disociación se produce al 100%, como es el caso del HCl. No obstante, en muchos casos, los iones formados tienden a agruparse nuevamente, haciendo que la reacción sea irreversible y que se establezca un equilibrio entre el ácido y sus iones.

En otros casos, el ácido puede suministrar varios hidrógenos y se dice que es “poliprotico” y su disociación procede por etapa; el grado de disociación no es el mismo para cada etapa, sino que va disminuyendo gradualmente.

Bases: La disociación de las bases se verifica con suministro de hidroxiliones (iones hidroxilo: OH⁻).

Sales: Las sales se disocian suministrando uno o más iones metálicos positivos y uno o más iones negativos. Ejemplo:



Con pocas excepciones, todas las sales son electrolitos fuertes y el grados de disociación es mayor mientras más diluida este la solución.

2.3.8 Conductividad

El agua pura es muy mala conductora de corriente eléctrica, sin embargo, como se mencionó al principio de este capítulo el agua químicamente pura no existe. Gracias a la capacidad que tiene de disolver casi cualquier sustancia, el agua



contiene sales disueltas en forma de iones (positivos y negativos), mismos que le confieren cierta conductividad.

Estos iones (conductores iónicos) se denominan electrolitos o conductores electrolíticos, los cuales transfieren a los electrones a la superficie de los electrodos, completando así el paso de corriente.

La **conductividad** es la capacidad que tiene un medio para conducir la corriente eléctrica, y está en función del voltaje aplicado, la carga, movilidad y concentración de iones presentes; considerando que la movilidad de los mismos depende de la viscosidad del medio, y que la viscosidad del agua disminuye con la temperatura, al darse un incremento de temperatura, la viscosidad del medio disminuye, lo que aumenta la movilidad de los iones y por consiguiente la conductividad eléctrica.

Las disoluciones, al igual que los conductores metálicos obedecen la *ley de Ohm*, es decir si a un conductor de resistencia R se le aplica una presión eléctrica o fuerza electromotriz E , la intensidad de corriente I que pasa de acuerdo a la Ley de Ohm es:

$$I(\text{amperios}) = \frac{E(\text{voltios})}{R(\text{ohmios})} \quad (18)$$

De acuerdo a la ecuación anterior, la corriente que pasa a través de un conductor, bajo la influencia de una fuerza electromotriz constantes, es inversamente proporcional a la resistencia, por tanto la cantidad $1/R$ será una medida del poder conductor, es decir la **conductividad**, siendo su unidad ohms^{-1} [11].

La resistencia de los conductores varía directamente con su longitud (l) e inversamente con su superficie (a), es decir:



$$R = \rho \frac{l}{a} \text{ ohms,} \quad (19)$$

Donde ρ , es la *resistencia específica* o resistividad de la sustancia conductora. La **conductividad específica** (\aleph) de una sustancia se define como $1/\rho$, por tanto la ecuación anterior puede escribirse como

$$R = \frac{l}{\aleph a} \quad (20)$$

Ahora bien considerando que la conductividad de una disolución se representa por κ , entonces tenemos

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{\aleph a}{l} \quad (21)$$

El poder conductor de todos los iones producidos por 1 equivalente gramo de un electrolito a cualquier concentración, se denomina conductividad equivalente (Λ), siendo esta la conductividad del sistema resultante.

La diferencia de la conductividad de sales sódicas y potásicas del mismo anión es independiente de la naturaleza de éste, y se obtienen resultados similares con otros pares de sales que tengan el anión o el catión común.

Lo anterior se atribuye al hecho de que **cada ion contribuye en una magnitud definida a la conductividad total del electrolito**, independientemente de la naturaleza del otro ion; siendo esta la **ley de migración independiente de los iones**, misma que es cierta solo a diluciones infinitas, y puede expresarse de la siguiente manera [11]:

$$\Lambda^0 = \lambda_+ + \lambda_- \quad (22)$$



Donde λ_- y λ_+ son las *conductividades iónicas* a dilución infinita del anión y del catión respectivamente; siendo las magnitudes con que cada ion contribuye, independientemente del otro, a la conductividad equivalente total.

En la siguiente tabla se presenta algunos valores de conductividades iónicas a 25°C.

Tabla 5. Conductividades iónicas a dilución infinita a 25° en OHMS⁻¹ cm² [11]

Catión	λ_+	Anión	λ_-
H ⁺	349.82	OH ⁻	198.5
K ⁺	73.52	Br ⁻	78.4
NH ₄ ⁺	73.4	I ⁻	76.8
Ag ⁺	61.92	Cl ⁻	76.34
Na ⁺	50.11	NO ₃ ⁻	71.44
Li ⁺	38.69	CH ₃ CO ₂ ⁻	40.9
½ Ba ⁺⁺	63.64	½ SO ₄ ⁻⁻	79.8

2.4 La electroquímica en los procesos de tratamiento en aguas residuales

2.4.1 Electroquímica básica

Dentro de la Química se encuentra la Electroquímica que relaciona la corriente eléctrica con las reacciones químicas, es decir las reacciones que se llevan a cabo en la interfase de un conductor electrónico y un conductor iónico.

Las reacciones químicas en donde se produce una transferencia de electrones entre moléculas se conocen como reacciones redox; esta transferencia se produce entre un conjunto de elementos químicos, uno oxidante y uno reductor.

En todos los procesos de oxidación y reducción existe un agente reductor y un agente oxidante.



Un *agente reductor* es aquella sustancia que durante un proceso redox pierde electrones, por lo que hace que la otra sustancia se reduzca.

Un *agente oxidante* es aquel que durante un proceso redox gana electrones, por lo que hace que la otra sustancia se oxide.

La *oxidación* es un proceso en el que se da la pérdida de electrones por un átomo, ión o molécula y la *reducción* es la ganancia de electrones por un átomo, ión o molécula.

Las reacciones electroquímicas son también reacciones de oxidación; pero a diferencia de las reacciones “redox” ordinarias, los electrones que se ganan y que se pierden por las sustancias reaccionantes se mueven por algún material conductor, como un electrodo de metal (parte de un cuerpo por el cual entra o sale un flujo de electrones).

Cuando las reacciones químicas que se llevan a cabo en la interface de un electrodo (conductor eléctrico) y un electrolito (conductor iónico que permite el paso de la corriente eléctrica), se les aplica una diferencia de potencial se habla de electrólisis.

Una **celda electrolítica** es una celda electroquímica no espontánea, en la que es necesario aplicar una diferencia de potencial eléctrico para lograr que ocurra la reacción.

En las celdas electroquímicas el electrodo en donde ocurre la semirreacción de oxidación corresponde al ánodo y el electrodo en donde ocurre la semirreacción de reducción es el cátodo.

El **cátodo** es el electrodo que pierde electrones en la disolución produciendo la reducción de la especie electrolítica, en una celda electrolítica el cátodo es el



polo negativo ya que se conecta al polo del mismo signo del generador con objeto de suministrar los electrones necesarios para la reducción catódica.

El **ánodo** es el electrodo que gana electrones de la disolución originando la oxidación de la especie electroquímica, en la celda electroquímica es el polo positivo.

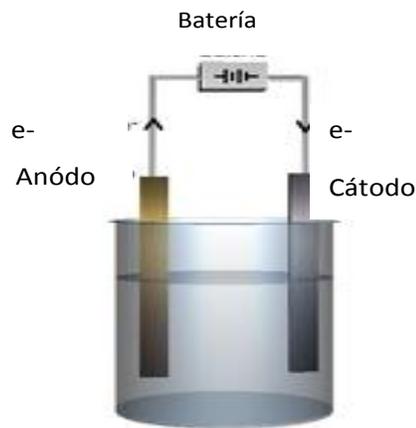


Figura 8. Representación esquemática de una celda electrolítica.

2.4.1.1 Funcionamiento de un reactor electroquímico

Un reactor electroquímico está constituido por un par de electrodos como mínimo, los cuales se encuentran sumergidos en un medio o solución electrolítica (efluente a tratar) y conectados a una fuente de alimentación.

La corriente es transportada a través de la disolución mediante la migración de los iones presentes en ella, transfiriéndose de esta manera los electrones.

En la cercanía del ánodo, se genera oxígeno debido a la oxidación del agua, formándose así iones H^+ , los cuales debido a su carga son atraídos hacia el cátodo. En el cátodo la reducción del agua da lugar a la formación de iones hidroxilo (OH^-), los cuales son atraídos hacia el ánodo.



2.4.2 Ingeniería de reactores electroquímicos

Los inicios de la Ingeniería Electroquímica se dieron aproximadamente en 1970, surgió como una rama de la Ingeniería Química debido a la necesidad de tener un tratamiento electroquímico para aguas residuales removiendo metales pesados y la producción de electrolíticos.

La ingeniería electroquímica es una disciplina que se encarga de la síntesis de productos químicos, la producción de energía eléctrica o el tratamiento de efluentes. La cual tiene como objetivo el desarrollo y optimización de los procesos industriales donde se lleva a cabo una conversión simultánea de energía química y eléctrica.

A continuación se mencionan algunas de las especialidades en la aplicación de la industria de la electroquímica.

Electroquímica Industrial: Es en donde se lleva a cabo un proceso para la fabricación de un producto específico. Ejemplos: cloro, hidrógeno, metales, etc.

Tecnología Electroquímica: Se interesa en cuestiones de orden práctico, como los aspectos mecánicos, la circulación de electrolitos, los fenómenos de corrosión, etc.

2.4.2.1 Reactores electroquímicos

Un reactor electroquímico es un sistema constituido por un contenedor con líneas de entrada y salida de sustancias químicas con un sistema eléctrico y electrodos (cátodo y ánodo); en su interior se llevan a cabo una o varias reacciones químicas.



2.4.2.2 Conceptos generales del diseño de una celda electroquímica

Para el diseño y construcción de un reactor electroquímico se tienen que tomar en cuenta aspectos de naturaleza física y química que permitan obtener un buen desempeño y construcción del sistema.

Algunas de las consideraciones más importantes son las siguientes:

- ✓ Densidad de corriente: Determina la dosificación del metal a la solución, esta densidad se determina dependiendo de las concentraciones del contaminante que se desea remover.
- ✓ Voltaje: Se recomienda aplicar una mínima cantidad de voltaje para poder disminuir el costo energético; esto es posible aumentando la conductividad de la solución, disminuir la distancia entre los electrodos o cambiar el material.
- ✓ El material de los electrodos: Aunque cualquier material conductor puede ser utilizado para fabricar electrodos, la experiencia demuestra que existen unos más idóneos que otros. Según el material de que esté constituida la pieza, el tipo de generador que se emplee y en función de los resultados a obtener.

Se debe hacer un estudio preliminar para seleccionar el material correcto ya que la eficiencia de los electrodos depende de la concentración y del tipo de contaminante.

- ✓ Geometría del reactor: La geometría puede influir en la formación de los flóculos, el movimiento de las burbujas.



- ✓ Configuración en conexiones eléctricas: Hay dos formas en las que se puede conectar los electrodos las cuales son: Configuración monopolar y bipolar.

Indicadores de comportamiento para reactores electroquímicos

Estos parámetros son útiles para poder llevar a cabo un comportamiento de un reactor electroquímico con ciertas condiciones de operación, así como también para poder hacer la comparación entre reactores; por lo que es de suma importancia considerar un parámetro de funcionamiento como es la eficiencia en corriente.

➤ *Eficiencia en corriente o rendimiento en carga (ϕ)*

De acuerdo a lo establecido en la segunda ley de Faraday, la cantidad de sustancias formadas en un electrodo es proporcional a la cantidad de carga que pasan a través del sistema y el número total de moles de sustancia formada en un electrodo está relacionado estequiométricamente con la cantidad de electricidad puesta en el sistema.

Eficiencia se refiere al rendimiento del producto en función de la carga eléctrica durante una reacción electroquímica.

$$\phi = \frac{\text{carga requerida para la formación del producto}}{\text{carga total}} = \frac{Q_p}{Q} \quad (23)$$

Se expresa la eficiencia a partir de la ley de Faraday de la electrolisis de la siguiente manera:

$$\phi = \frac{mnF}{Q} = \frac{wnF}{MQ} \quad (24)$$



Donde **(Q)** es la carga eléctrica total, **(w)** es la masa de las especies (reactivo o producto), **(M)** es la masa molar del producto, **(F)** es la constante de Faraday y **(n)** es el número de electrones implicados

➤ *Voltaje de celda electroquímica (E_{CEL})*

Para poder considerar el voltaje real de la celda electroquímica que se está operando fuera del equilibrio se tienen que considerar varios componentes, como son la diferencia entre el potencial del ánodo y el cátodo (medidos con respecto al mismo electrodo de referencia); sin embargo también es necesario considerar la caída óhmica de potencial dentro de la celda (**IR_{cel}**) y en el circuito eléctrico (**IR_{circ}**) que se expresa de la siguiente manera:

$$E_{CEL} = E_C - E_A - IR_{CEL} - IR_{CIRC} \quad (25)$$

En las celdas espontáneas como son las celdas de combustible o pilas, E_{cel} es positivo y en los componentes óhmicos disminuye el potencial de celda disponible.

Para las celdas de electrólisis, E_{cel} es negativo y la caída de potencial óhmica requiere de una diferencia de potencial más negativa para poder desarrollar el proceso de la celda.

La ecuación anterior puede expresarse de la siguiente manera en términos del potencial de equilibrio del electrodo (**E_e**) y los sobrepotenciales (**η**) relacionados con cada reacción electrolítica:

$$E_{CEL} = (E_e^C - E_e^A) - |\eta_C| - |\eta_A| - IR_{CEL} - IR_{CIRC} \quad (26)$$

Donde:

($E_e^C - E_e^A$) es el potencial de celda reversible



El potencial de celda reversible únicamente se cambia con reacciones electrónicas diferentes; es decir, en reactores electrolíticos, el valor tiene que ser minimizado y en las celdas espontáneas como en una pila. Es deseable maximizar ese valor.

➤ *Área eléctrica activa por unidad de volumen (A_s)*

Para la ingeniería electroquímica, la velocidad de reacción global es directamente proporcional al área del electrodo activa, a una densidad de corriente fija. Se define el área de electrodo por unidad de volumen del reactor como:

$$A_s = \frac{A}{V_R} \quad (27)$$

2.4.3 Reactores de electrodos bidimensionales

Son celdas electrolíticas las cuales pueden tener en su interior electrodos fijos o móviles.

Los electrodos bidimensionales se caracterizan por estar en forma de cilindro o placas. Son los electrodos más baratos y simples desde el punto de vista de su construcción. De estos electrodos, el electrodo de cilindro rotatorio (ECR) es el ejemplo más habitual de una geometría de electrodo bidimensional móvil.

2.4.3.1 Reactores de tanque

Los reactores de tanque son los de geometría más simple y de mayor facilidad de construcción, pueden operar en forma batch o semibatch, es decir que los reactivos son agregados y los productos son removidos a intervalos. Los electrodos utilizados pueden encontrarse colocados ya sea horizontal o vertical.

En los reactores de tanque agitado circula en su interior una solución electrolítica, la cual puede ser agitada por medio de burbujeadores de aire o



agitación mecánica, esto con el fin de optimizar la transferencia de masa entre la solución y el ánodo [23].

Los ánodos y cátodos empleados pueden ser de diferentes materiales, la distancia entre ellos debe ser lo más pequeña posible para aumentar la eficiencia en la transferencia de masa y disminuir el consumo de energía, debido a que se requiere una menor cantidad de voltaje. Dicha distancia es determinada por limitaciones prácticas, como por ejemplo la de prevenir cortos circuitos.

En los reactores bidimensionales para aumentar el área del electrodo se emplean reactores de tipo filtro prensa. Este tipo de reactores son muy versátiles, debido a que pueden utilizarse de diferentes formas dependiendo de si sus celdas electrolíticas son abiertas o cerradas, en la Figura 9 se puede observar diversos tipos de arreglo de flujo electrolítico que se pueden llegar a trabajar en un reactor de filtro prensa o celdas de platos múltiples.

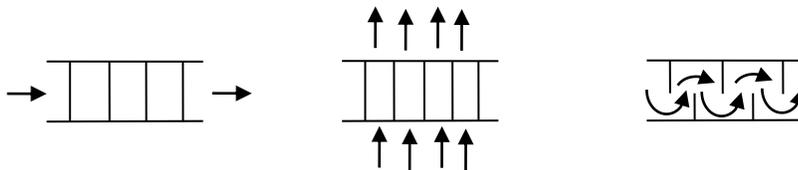


Figura 9. Tipos de arreglo de flujo electrolítico en un reactor de filtro prensa o de celdas de platos múltiples.

Generalmente, este tipo de reactores trabajan con una conexión de forma bipolar, debido a que este tipo de arreglo permite trabajar con electrodos de mayor tamaño y de materiales delgados, obteniendo así distribuciones de corriente más uniformes [23].

2.4.3.2 Reactores de electrodos rotatorios

Los reactores de electrodo rotatorio son reactores bidimensionales que poseen un electrodo que se encuentra en continuo movimiento en su interior, dando a la



solución de electrolito una aceleración tangencial, lo que evita la necesidad de bombeo o agitación adicional, mejorando así la precipitación de las especies contenidas en el electrolito y permitiendo a la celda trabajar en su interior con un flujo turbulento.

Las características principales de los rectores de electrodos rotatorios son las siguientes [23]:

1. La velocidad periférica del fluido en el interior del reactor se encuentra en el rango de (0.6 a 2) m/s dándole al catolito condiciones de flujo turbulento
2. El potencial del reactor y las distribuciones de la densidad de corriente son uniformes
3. El grado de transporte de masa es relativamente alto y es incrementado a medida que se forma un depósito rugoso que actúa como promotor de microturbulencia

Estos reactores son utilizados para la recuperación de metales de alta pureza provenientes de corrientes de desperdicios industriales y aguas contaminadas con metales pesados y pueden operar por lotes o en continuo.

Las principales ventajas de este tipo de reactores con respecto a los de electrodos fijos es que estos no dependen de una agitación mecánica para inducir la solución a la turbulencia y pueden obtenerse distintos diámetros de partícula, dependiendo del grado de rotación del electrodo.

La principal desventaja de este tipo de reactores respecto a los de electrodos fijos, es que es una celda un poco más compleja y necesita de mayor mantenimiento.



El electrodo de cilindro rotatorio puede ser utilizado en flujo laminar, transicional o turbulento, siendo la geometría más común la de un ECR interno en flujo turbulento (Figura 10), la turbulencia se establece a velocidades de rotación muy bajas. Los ECR proporcionan normalmente un área superficial suficientemente grande y apropiada para estudios de laboratorio en flujo turbulento para la corrosión, la deposición de metal y la electrosíntesis [31].

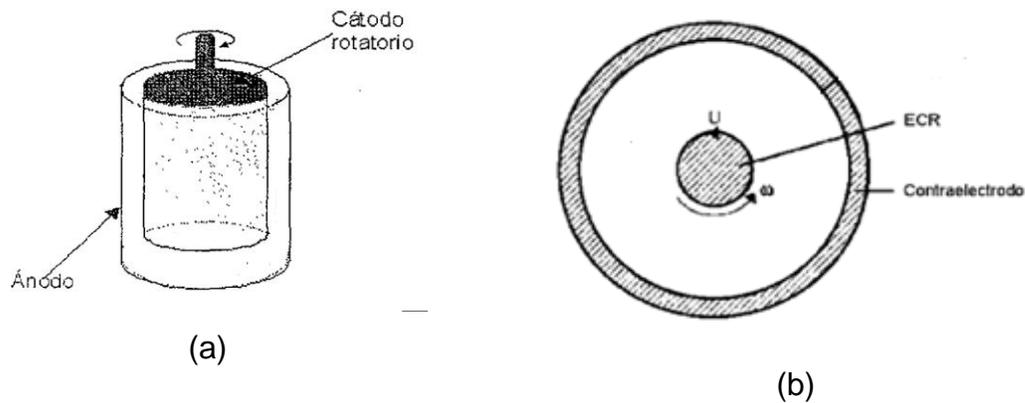


Figura 10. Electrodo de cilindro rotatorio (ECR), a) vista lateral y b) vista inferior [31]

2.4.4 Arreglos de electrodos

En general, se tienen dos tipos de conexión de electrodos la monopolar y bipolar.

La *conexión monopolar* consiste en una conexión alternada de ánodos y cátodos que están conectados en paralelo, por lo que se encuentran sometidos al mismo potencial, requiriendo un voltaje pequeño de celda y una gran cantidad de corriente, lo que provoca un mayor consumo de energía.

La *conexión bipolar* es más versátil, debido a que solo los electrodos colocados en los extremos del reactor son los que se conectan a la fuente polarizando así automáticamente los electrodos colocados en el interior del reactor. Este tipo de arreglo corresponde a varias celdas individuales conectadas en serie utilizando

altos voltajes y bajas cantidades de corriente. En la Figura 11 se muestran las configuraciones de electrodos antes mencionadas [41].

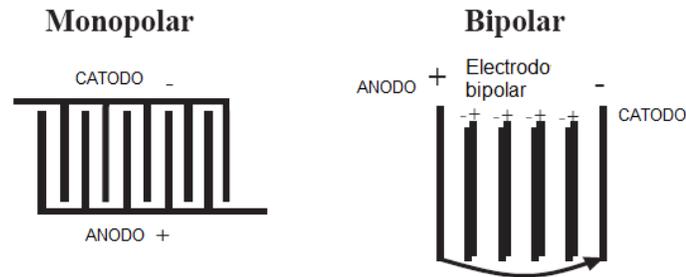


Figura 11. Conexión de electrodos [41]

2.4.5 Pasivación de los electrodos

El fenómeno llamado pasivación afecta a los electrodos recubiertos de óxidos metálicos, dicho fenómeno incrementa la resistencia eléctrica de la superficie, minimizando tanto la transferencia de electrones como la transferencia de masa de la sustancia en el seno de la solución a los electrodos, reduciendo la eficiencia de los procesos redox que se llevan a cabo durante los procesos de electrólisis.

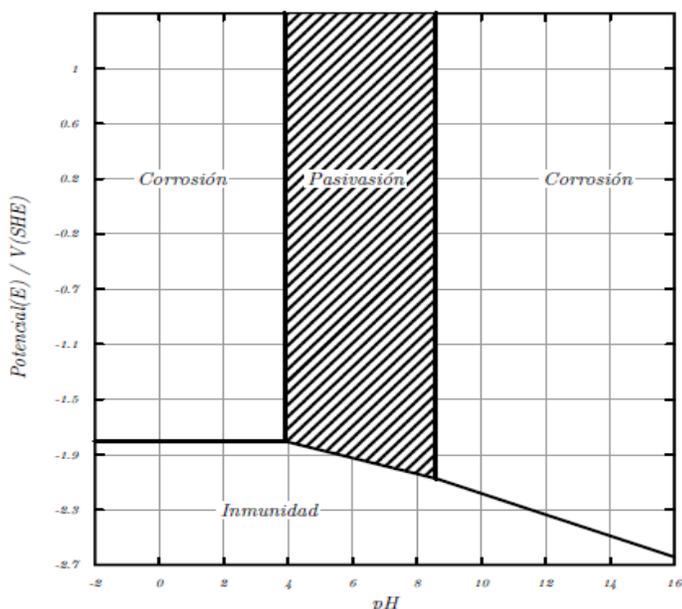


Figura 12. Diagrama de Pourbaix para el aluminio con una capa de higrargilita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) a 25°C. Valores de potencial frente a un electrodo normal de hidrógeno

2.4.6 Usos de la electroquímica en los procesos de tratamiento de aguas residuales

2.4.6.1 Electroflotación

Es un proceso que utiliza las microburbujas de hidrógeno y oxígeno gaseoso que se generan en los electrodos debido a la electrólisis del agua. Estas microburbujas se adhieren a las minúsculas partículas contaminantes (partículas suspendidas) presentes en el efluente a tratar, provocando un proceso de flotación que transporta a la superficie en forma de espuma compacta, todas las sustancias contaminantes las cuales por su densidad y reducidas dimensiones son difíciles de precipitar y por ello permanecen en suspensión.

Este proceso puede ser alternado con la electrocoagulación para la remoción efectiva de las partículas floculadas [50].



2.4.6.2 Electrocoagulación aplicada a aguas de purgas de TE (caso de estudio)

La electrocoagulación es un proceso electroquímico que separa simultáneamente metales pesados, sólidos en suspensión, compuestos orgánicos emulsionados y otros contaminantes del agua, utilizando la electricidad en lugar de reactivos químicos y los lodos que se producen durante el tratamiento se separan posteriormente por filtración, decantación o flotación.

El flujo de corriente eléctrica suministrado al sistema proporciona la fuerza electromotriz que provoca una serie de reacciones químicas, cuyo resultado final es la desestabilización de las moléculas contaminantes. Esto produce partículas sólidas menos coloidales y menos emulsionadas o solubles, además de que los iones metálicos que se liberan se dispersan en el medio acuoso y tienden a formar óxidos metálicos que atraen eléctricamente a los contaminantes que han sido desestabilizados [49].

El fundamento teórico de la electrocoagulación consiste en la precipitación que se lleva a cabo al mismo tiempo que la desestabilización de coloides.

En este proceso los coagulantes que se emplean son generados in-situ por medio de la disolución electroquímica de los electrodos (aluminio o hierro) con lo que se logra obtener los iones metálicos requeridos [50].

Es importante mencionar que el agua está sometida a una electrólisis, la cual se ve favorecida por la presencia de sales en disolución que posibilitan la conducción de electricidad. Al presentarse el desprendimiento de hidrógeno y oxígeno gaseoso en sus respectivos electrodos, estos gases ascienden a la superficie provocando tres fenómenos:

1. Separación rápida de coloides del electrodo, evitando que se ensucie



2. Arrastre de coloides desestabilizados a la superficie formando una nata, posibilitando no sólo una extracción por sedimentación clásica, sino también, por flotación

3. Debido a las burbujas de gas se producen corrientes ascendentes y descendentes de la solución ocasionando una mejor superficie de contacto, provocando así un aumento en la eficiencia de desestabilización

2.4.6.2.1 Mecanismo y reacciones de electrocoagulación

El ánodo (electrodo de sacrificio) provee los iones metálicos al medio, siendo estos iones los que desestabilizan las cargas que poseen las partículas contaminantes presentes en el agua.

Los iones generados en los electrodos ocasionan un proceso de eliminación de contaminantes, el cual se puede dar por dos vías, las cuales son [49]:

1. Por medio de reacciones químicas y precipitación
2. Por medio de procesos físicos de agregación de coloides que dependiendo de su densidad pueden flotar o precipitar

➤ Reacciones involucradas en la electrocoagulación

Los electrodos de hierro y aluminio son los materiales más comúnmente utilizados en los procesos de electrocoagulación

El proceso de electrocoagulación es afectado por varios factores, dentro de los más importantes son:

- La naturaleza y concentración de los contaminantes
- El pH del agua a tratar



- La conductividad

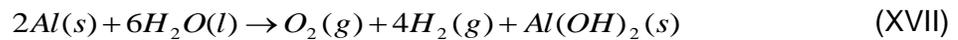
Estos factores son los que determinan y controlan las reacciones ocurridas en el sistema y la formación del coagulante.

Considerando que se tiene un ánodo de aluminio, las reacciones que se llevarían en el ánodo son [45]:

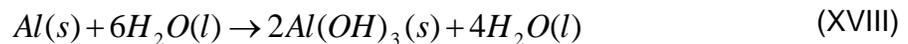
En condiciones neutrales:



En condiciones acidas:



En condiciones alcalinas:



La polimerización final es [43]:



La reacción que se lleva a cabo en el cátodo es:



Los iones Al^{3+} en combinación con los OH^- reaccionan para formar algunas especies monoméricas como $Al(OH)_2^+$, $Al_2(OH)_2^+$, $Al(OH)_2^+$, y otras poliméricas, tales como $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ y $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$, que por procesos de precipitación forman el $Al(OH)_3(s)$ [33], como se muestra en la reacción de ánodo. El hidróxido de aluminio es una sustancia amorfa de carácter gelatinoso, que expone una gran área superficial con propiedades



absorbentes y que es propicia para los procesos de adsorción y atracción de las partículas contaminantes [49].

Los iones hidrolizados de aluminio pueden formar grandes redes cuya estructura es Al-O-Al-OH, las cuales pueden adsorber químicamente a los contaminantes.

➤ Posible mecanismo de remoción de sílice

Cuando un potencial aplicado es el adecuado de manera que el sobre potencial de la cinética y la pasivación anódica se pueden compensar, entonces es posible la liberación de Fe^{2+} o Al^{3+} dependiendo del ánodo utilizado, estos iones metálicos migran de la vecindad anódica y de inmediato participan en la neutralización de la carga de las partículas de sílice.



Esto lleva directamente a la desestabilización de las partículas y posteriormente a la coagulación y a la formación de flóculos que en su mayoría se vuelven a depositar en las fosas de la superficie anódica debido a la atracción electrostática [56].



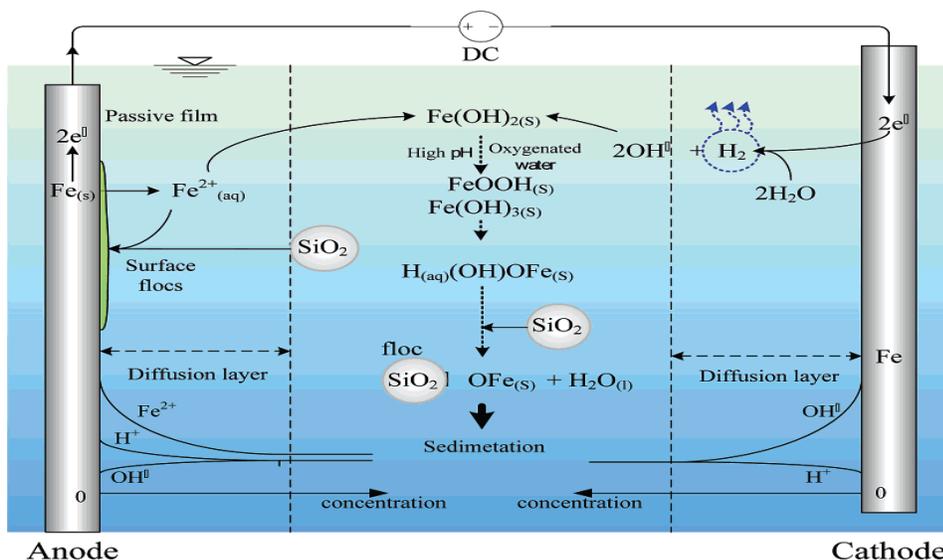


Figura 13. Vista conceptual del posible mecanismo de electrocoagulación involucrado en la remoción de sílice coloidal de aguas residuales con ánodos de hierro. Las capas de difusión han sido exageradas para ilustrar su existencia [56].

2.4.6.2.2 Factores que afectan la electrocoagulación

Densidad de corriente: La eficiencia de la remoción y el consumo de energía aumentan con el aumento de la densidad de corriente, el suministro de corriente al sistema determina la cantidad de iones de Aluminio (Al^{3+}) o hierro (Fe^{2+}) liberados por el ánodo.

Distancia entre electrodos: Presenta un efecto importante en la remoción de contaminantes. La caída de potencial es proporcional a la distancia entre electrodos.

Geometría del reactor de EC: Influye en algunos parámetros de operación como: formación de burbujas, formación de floculos, régimen de flujo de fluido, características de mezclado y sedimentación.

Presencia de un electrolito soporte: Un electrolito soporte, como por ejemplo el NaCl aumenta la conductividad del agua residual.



Conductividad: Un incremento en la conductividad eléctrica genera a su vez un incremento en la densidad de corriente.

Efecto del flujo: Cuando el flujo aumenta la eficiencia de remoción del contaminante decrece.

pH: Influye en el proceso de solubilidad del metal para formar hidróxido. La mayor eficiencia de remoción se da en valores cercanos a 7. Cuando la conductividad es alta, el efecto del pH no es significativo [49]. El pH después del proceso de electrocoagulación puede incrementarse para aguas residuales ácidas pero decrecer para aguas alcalinas. El incremento de pH en condiciones ácidas ha sido atribuido a la reacción del hidrógeno en el cátodo.



Temperatura: Se ha encontrado que la eficiencia en la corriente se incrementa inicialmente hasta llegar a 60°C punto donde comienza a decrecer. El incremento de la eficiencia debido a un aumento de temperatura es atribuido al incremento en la actividad de destrucción de la película de óxido de aluminio de la superficie del electrodo [50].

Transporte de masa: Los iones se transportan por 3 mecanismos (difusión, convección y migración), hacia o desde un electrodo que forma parte de un reactor electroquímico hacia el seno del líquido. La densidad de flujo del ion está dado por la suma de estos mecanismos.

- Transferencia de materia por migración: corresponde al movimiento asociado con la conducción iónica del ión metálico en el campo eléctrico existente
- Transferencia de materia por difusión provocado por la diferencia de la concentración debido al consumo del reactivo



- Transferencia de materia debido al movimiento macroscópico espontáneo (convección natural) o externo (convección forzada)

2.4.6.2.3 Ventajas y desventajas

Ventajas

- Reducción de DQO y DBO5
- Eliminación y desinfección de bacterias, virus y parásitos
- Requerimiento de equipos simples y de fácil operación
- Genera lodos más compactos y en menos cantidad
- El paso de la corriente eléctrica favorece el movimiento de las partículas de contaminante más pequeñas, incrementando la coagulación [49]

Desventajas

- Reposición de los electrodos de sacrificio
- Los lodos contienen altas concentraciones de hierro y aluminio, dependiendo del material del electrodo de sacrificio utilizado
- El óxido formado en el ánodo puede en muchos casos formar una capa que impide el paso de la corriente eléctrica disminuyendo de esta forma la eficiencia del proceso

Uno de los diseños donde se resalta la transferencia de masa del seno de la solución a la superficie del electrodo y se remueven las partículas de los metales depositados del cátodo, constituye el reactor de celdas de cátodo rotativas [40].



2.5 Procesos convencionales en la remoción de dureza y sílice en el agua de purgas de torres de enfriamiento

2.5.1 Coagulación- Floculación

El método más común para eliminar los sólidos suspendidos y los coloides es la coagulación química que es un proceso para desestabilizar los coloides, unirlos y juntarlos para facilitar su sedimentación, esto implica la formación de flóculos químicos los cuales absorben, atrapan o unen la materia flotante en suspensión.

La coagulación es un proceso que consiste en neutralizar las cargas superficiales de estas partículas mediante la adición de electrolitos con carga opuesta a la de las partículas, el cual al ser agregado provoca la precipitación de los coloides. Este efecto se ve incrementado conforme se incrementa el número de cargas que lleva el electrólito [27].

Cuando se adicionan ciertas sales metálicas solubles en aguas naturalmente alcalinas o artificialmente acondicionadas que contienen materia suspendida y coloidal, se producen sustancias gelatinosas, a este proceso se le denomina coagulación o floculación.

Cuando inicialmente se forman los coágulos, estos se encuentran finamente divididos, sin embargo debido a su estructura y naturaleza de las partículas, estas se aglomeran y atrapan otros sólidos suspendidos en el agua formando así cuerpos relativamente de mayor tamaño.

La función principal de los coagulantes es suministrar iones fuertemente cargados capaces de neutralizar de manera efectiva las cargas eléctricas de la mayor parte del material coloidal que existe en el agua y de esta manera lograr su precipitación.



La importancia de los coagulantes radica en las propiedades esponjosas del floculo, debido a que su estructura posee áreas superficiales amplias a las que se adhieren las partículas coloidales.

2.5.2 Electrodesionización (EDI)

Es un proceso de desmineralización el cual combina dos técnicas comúnmente usadas en el tema de tratamiento de aguas como son la electrodiálisis y el intercambio iónico.

Mediante esta técnica las sales que se encuentran disueltas pueden ser eliminadas con un bajo consumo energético y sin la necesidad de emplear reactivos regenerantes obteniendo como resultado agua de elevada calidad, la cual puede ser producida en continuo y con grandes flujos.

La electrodesionización (EDI) emplea una combinación de membranas selectivas de iones y resinas de intercambio, montadas a modo de sándwich, es decir se rellenan los espacios entre las membranas con resinas de intercambio iónico entre dos electrodos [ánodo (+) y cátodo (-)] sometidos a una diferencia de potencial eléctrico de corriente continua, la cual fuerza la migración en continuo de los iones desde la cámara de alimentación hasta las cámaras adyacentes de concentrado. Este potencial también rompe las moléculas de agua produciendo iones hidrógeno e hidroxilos que continuamente producen la regeneración de la resina

2.5.3 Electrodiálisis

La electrodiálisis es un proceso que fue desarrollado principalmente para agua de mar, que puede eliminar nutrientes inorgánicos como son el fósforo y el nitrógeno contenido en aguas residuales, por lo que puede ser utilizado como una etapa final de los procesos de tratamiento de aguas residuales.



Es un proceso de separación que funciona con membranas selectivas las cuales están hechas de resinas de intercambio iónico, dichas membranas solo dejan pasar los iones pero no el agua. El agua se localiza en medio de dos membranas una aniónica y otra catiónica, cada membrana es colocada en los extremos de la celda, a través de la cual fluyen los iones bajo el campo eléctrico de una corriente directa, quedando el agua parcialmente desalinizada.

2.5.4 Electromagnetismo

Los ablandadores de agua magnéticos son sistemas que puede transformar el agua dura en agua dulce, sin la adición de ningún tipo de químico.

Tratamiento magnético: Proceso físico donde se presentan interacciones entre campo magnético y la carga eléctrica de los iones que le confieren la dureza al agua.

2.5.5 Intercambio iónico

Es un proceso en el cual los iones se encuentran unidos a grupos funcionales sobre la superficie de un sólido por fuerzas electrostáticas y son intercambiados por iones de una especie diferente en disolución como: sodio, hidrógeno e iones de otro material llamado resinas.

En este proceso se utilizan resinas sintéticas que están elaboradas con polímeros insolubles a los cuales mediante reacción química se le añaden grupos básicos o ácidos; estos grupos son capaces de llevar a cabo un intercambio reversible con los iones presentes en la disolución.

Hay dos tipos de intercambiadores iónicos que son:

Intercambiadores catiónicos. Las resinas de intercambio catiónico se encargan de separar los cationes de una solución, cambiándolos por iones sodio.



Intercambiadores aniónicos. Estas resinas se encargan de separar aniones como de una solución intercambiándolos por iones oxhidrilo.

2.5.6 Ósmosis inversa (RO)

Osmosis se define como el paso espontáneo de un disolvente desde una solución diluida a otra más concentrada a través de una membrana semipermeable [26].

En el tratamiento de aguas residuales mediante ósmosis inversa, el afluente contaminado es puesto en contacto con una membrana adecuada a una presión superior a la presión osmótica de la solución, en esta situación lo que sucede es que el agua con una cantidad muy pequeña de contaminantes pasa a través de la membrana, de esta manera los contaminantes se concentran en el compartimiento del agua residual; este concentrado es descargado y de esta manera el agua que se obtiene en el otro compartimiento es prácticamente purificada.



3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe la metodología para la cual se uso como referencia las Tesis de Licenciatura de Hoshiko del 2007 y Tapia del 2011, para el desarrollo de este proyecto de Tesis y el cual se dividió en las siguientes etapas:

1. Caracterización fisicoquímica del agua de purga de torres de enfriamiento
2. Construcción de dos reactores electroquímicos con funcionamiento en régimen batch
3. Pruebas de tratamiento de purgas de torres de enfriamiento en los reactores batch, para determinar las mejores condiciones de operación
4. Modificación de un reactor electroquímico para operar en régimen continuo
5. Pruebas de tratamiento en régimen continuo con las condiciones establecidas
6. Evaluación electroquímica de los electrodos por voltamperometría
7. Cuantificación de los lodos generados durante el proceso

La Figura 14 muestra un esquema con la secuencia que se llevó durante la experimentación en la realización de este proyecto.

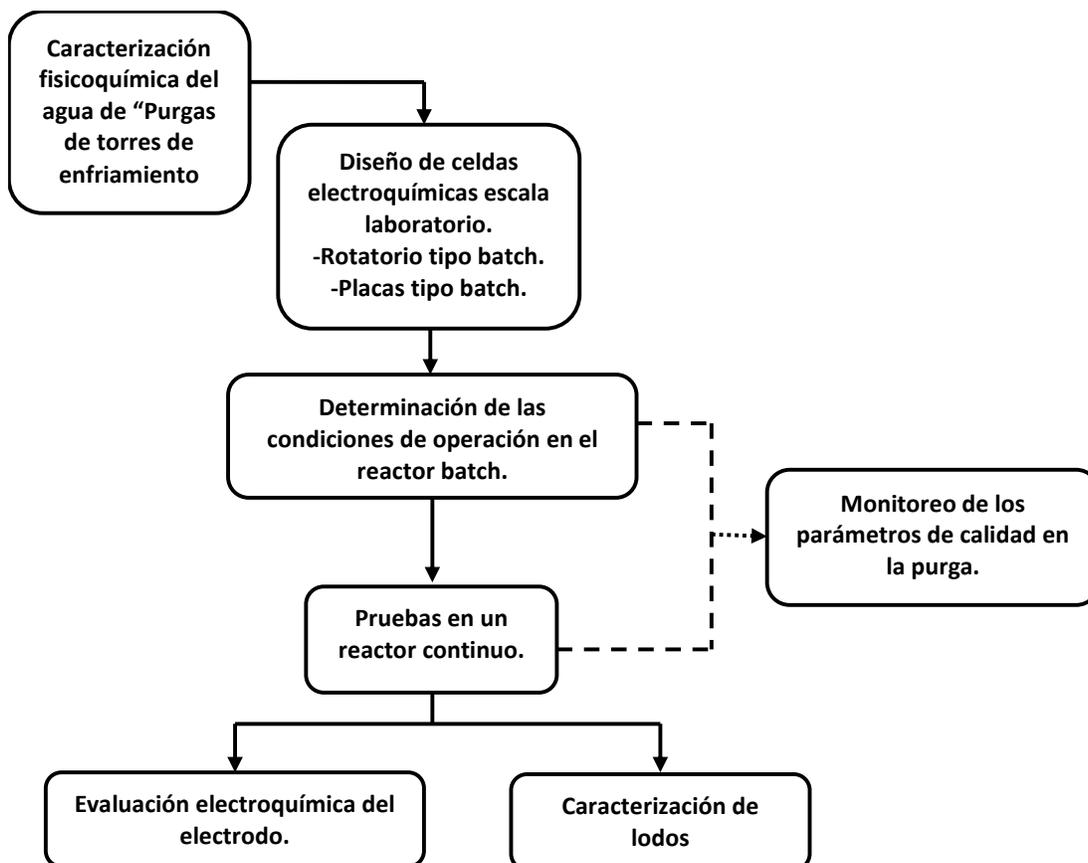


Figura 14. Secuencia experimental

3.1 Caracterización Físicoquímica de purgas de torres de enfriamiento

En esta etapa se realizó la caracterización físicoquímica de purgas de torres de enfriamiento utilizando las técnicas analíticas para cada parámetro analítico, mostradas en la Tabla 6.

Los parámetros a controlar a lo largo de esta parte experimental y sus técnicas analíticas son descritas en el Anexo 6 como son: Sílice, pH, alcalinidad, dureza de calcio, dureza total, conductividad, aluminio y sólidos disueltos totales.



Tabla 6. Caracterización de los parámetros analíticos y normatividad aplicada

PARÁMETRO	UNIDAD	NORMA	TÉCNICA ANALÍTICA O EQUIPO
pH		NMX-AA-008-SCFI-2000	Medidor y electrodo de pH marca Conductronic digital PC18°
Conductividad	mS/cm	NMX-AA-093-SCFI-2000	Medidor de conductividad marca Conductronic digital PC 18°
COT	mg/L	Método ASTM D'2579-85	Equipo de COT marca SHIMADZU TOC-VCSN-ASI-V Total Organic Carbon Analyzer.
COD	mg/L		
DQO(T)	mg/l	NMX-AA-030-SCFI-2001	Espectrofotómetro marca Genesys 20 Thermo Spectronic
DQO(S)	mg/L		
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	NMX-AA-072-SCFI-2001	Titulación con EDTA
Dureza de Calcio	mg CaCO ₃ /L		
Dureza de Magnesio	mg CaCO ₃ /L		Diferencia entre dureza total y dureza de calcio
Alcalinidad (M)	mg CaCO ₃ /L	NMX-AA-036-SCFI-2001	Titulación con ácido
Alcalinidad (F)	mg CaCO ₃ /L		
Sílice	mg/L	ASTM D859/88	Espectrofotómetro marca Cary Varian 50 Scan UV-Visible
PO ₄ ³⁻	mg/L	NMX-079-SCFI-2001	
SO ₄ ²⁻	mg/L	NMX-AA-084-1982	
NO ₂ ⁻	mg/L	NOM-AA-99-1987-I	
NO ₃ ⁻	mg/L	NMX-079-SCFI-2001	
Cl ⁻	mg/L	NMX-AA-073-SCFI-2001	Método iodométrico
Al	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	Absorción atómica
SDT	mg/L	NMX-AA-034-SCFI-2001	Filtración y evaporación método gravimétrico



3.2 Pruebas de tratamiento en un reactor electroquímico batch

3.2.1 Justificación del tipo de celda seleccionada

El uso de un reactor intermitente o batch permite realizar el estudio de la cinética en un reactor con un amplio rango de concentraciones de reactivos y productos, además de llevar a cabo un estudio paramétrico con el mínimo consumo de reactivos químicos.

El empleo de un reactor de tanque agitado o mezcla perfecta permite adicionar reactivos continuamente a la entrada, como carbonato de sodio para el proceso de eliminación de dureza, además de permitir retirar de manera continua los lodos generados.

Considerando que las condiciones de electrolito perfectamente agitado son ineludibles dentro de este tipo de reactor, es necesario tener un fuerte movimiento entre el electrodo y el electrolito, por lo que se introdujo un electrodo cilíndrico rotatorio (ECR, aspas).

Cabe mencionar que con el hecho de que el electrodo se encuentre en continuo movimiento en el interior del reactor, éste proporciona a la solución electrolítica una aceleración tangencial, lo que evita la necesidad de agitación adicional, además de lograr que el potencial del reactor y las distribuciones de la densidad de corriente sean uniformes, al mismo tiempo de lograr que el grado de transporte de materia sea relativamente alto [23].



3.2.2 Ficha técnica de la celda electroquímica

Tipo de Reactor electroquímico	Intermitente o batch	Tanque agitado o mezcla perfecta
Característica	<p>Se carga con reactivos y el electrolito es agitado continuamente durante un periodo de tiempo establecido de acuerdo a la reacción.</p> <p>Durante la operación, las concentraciones de reactivos y productos cambian a lo largo del tiempo a consecuencia de la cinética de la reacción; la composición del electrolito es uniforme a través del reactor.</p>	<p>El reactivo es añadido continuamente a la entrada y el producto se retira continuamente a la salida.</p> <p>La concentración de las especies en la salida es igual que en el interior del reactor. Se necesita de un movimiento fuerte entre el electrodo y el electrolito; esto se lleva a cabo por el movimiento del electrodo cilíndrico rotatorio</p>
Tipo de Electrodo	<p>Cátodo: Electrodo bidimensional móvil, ECR</p> <p>Ánodo: Electrodo bidimensional fijo</p>	<p>Cátodo: Electrodo bidimensional móvil, ECR</p> <p>Ánodo: Electrodo bidimensional fijo</p>
Material del electrodo	<p>Cátodo: Aluminio</p> <p>Ánodo: Aluminio</p>	<p>Cátodo: Aluminio</p> <p>Ánodo: Aluminio</p>
Tipo de Conexión	Monopolar	Monopolar
Geometría anódica	Cilindro	Cilindro
Área anódica	228.71 cm ²	228.71 cm ²
Geometría catódica	Aspas	Aspas
Área catódica	422.37 cm ²	422.37 cm ²
Vol. de la celda	1 Litro	1 Litro
Intensidad de corriente	1 A	1 A
Densidad de Corriente	4.37 mA/cm ²	4.37 mA/cm ²
Voltaje	3 V	3 V



3.2.3 Construcción de los reactores electroquímicos en régimen batch

Se construyeron dos reactores electroquímicos en régimen batch para el proceso de electrocoagulación, con electrodos de aluminio, uno de placas y uno de electrodo rotatorio.

El reactor de placas consistió en un recipiente cuadrado de acrílico como contenedor con capacidad para tratar 425 mL de muestra y 4 placas con un arreglo paralelo, es decir con electrodos bidimensionales fijos, con dimensiones de 13 cm de largo, 11 cm de ancho y 0.3 cm de espesor y un área anódica efectiva de 379.5 cm² las cuales fueron conectadas en serie de manera monopolar a una fuente de poder (GW INSTEK modelo GPC-1850 D), con una separación entre placas de 0.5 cm.

El reactor rotatorio o reactor bidimensional móvil, con un área anódica efectiva de 228.71 cm², consistió de un cilindro inmóvil de diámetro interno de 9 cm con un espesor de 1 cm y una altura de 11 cm; se le adaptó un electrodo rotatorio colocado en la parte interna del cilindro, constituido por una varilla de diámetro de 1 cm y una longitud de 35 cm; a esta varilla se le colocaron 7 aspas de 6 cm de ancho y 6 cm de largo con un espesor de 0.3 cm y separadas una de otra por 0.5 cm, con el fin de obtener un electrodo en forma de hélice.

Para hacer girar el dispositivo, se utilizó un agitador eléctrico digital (IKA® RW 20). De esta forma el ánodo fue el cilindro y el cátodo la hélice, ambos conectados a una fuente de poder (GW INSTEK, modelo GPC-1850 D) y se utilizó un recipiente de vidrio con capacidad para tratar 1 L de muestra.

A continuación se muestra en la Figura 15, los diseños utilizados para los reactores de electrocoagulación batch.

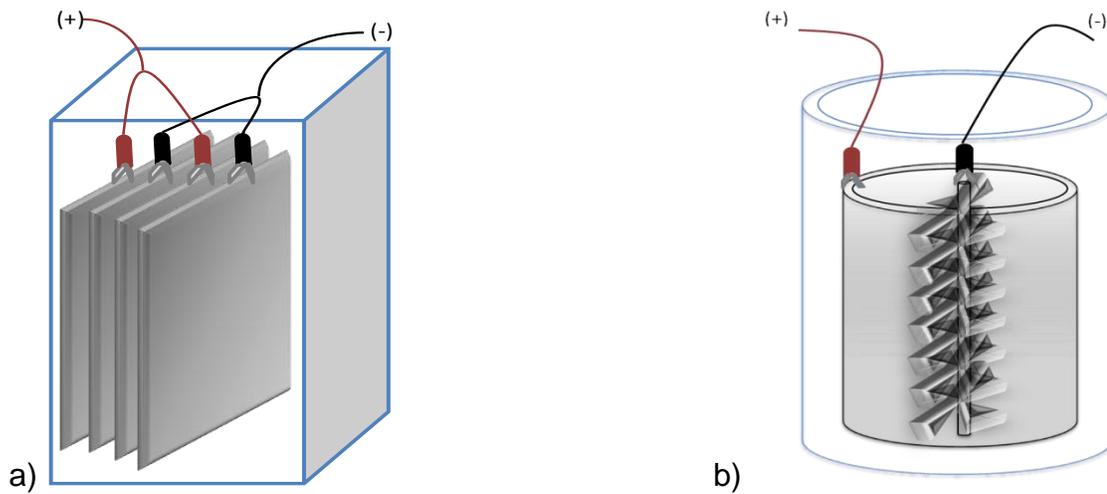


Figura 15 a) Reactor de electrocoagulación batch con electrodos bidimensionales fijos. b) Reactor de electrocoagulación batch con electrodo bidimensional móvil.

3.2.4 Pruebas de tratabilidad en el reactor electroquímico bidimensional Batch (Placas y Rotatorio)

Con las celdas electroquímicas construidas se realizaron las pruebas de tratabilidad en régimen batch. En estas pruebas se utilizó agua de purga de torres de enfriamiento real y se hicieron variaciones en las condiciones de operación como: electrolito soporte con ambos tipos de electrodos y pH, precipitación química con Na_2CO_3 , intensidad de corriente y velocidad de agitación en el reactor con electrodo móvil. En cada variación se monitorearon los parámetros como: dureza total, dureza de calcio, sílice soluble, pH, SDT. Se fijó un tiempo de operación de 30 minutos con agitación constante.

➤ **Electrolito soporte**

En esta parte experimental del proceso se agregaron electrolitos soporte al reactor de electrocoagulación bidimensional fijo de placas. Los electrolitos empleados fueron: cloruro de potasio (KCl), cloruro de sodio (NaCl) y sulfato de sodio (Na_2SO_4), para evaluar el efecto del uso y tipo de electrolito en el proceso. La concentración utilizada de cada uno de los electrolitos fue de 0.1 M. También



se realizaron pruebas sin el uso de electrolito soporte. En estas pruebas se fijó un potencial de 2 V.

Una vez tratada la purga se separaron los lodos generados del agua tratada y se midieron las concentraciones de sílice, dureza total y dureza de calcio y se seleccionó el electrolito soporte.

➤ ***Efecto del uso de un reactor bidimensional fijo de placas y uno móvil con electrodo rotatorio, en la remoción de los parámetros de interés***

Se realizó una prueba de tratamiento en la purga de torres de enfriamiento con ambos reactores construidos en los cuales se agregó como electrolito soporte NaCl en una concentración de 0.002 M de NaCl, se estableció un tiempo de operación de 30 minutos y una velocidad de agitación de 50 RPM, únicamente en el reactor rotatorio y se fijó una intensidad de corriente de 1 A ($j_{placas} = 0.00264 \text{ A/cm}^2$ y $j_{rotatorio} = 0.00437 \text{ A/cm}^2$).

Las siguientes pruebas se realizaron únicamente con el reactor de electrocoagulación batch con electrodo rotatorio y se utilizó una densidad de corriente de 0.00437 A/cm^2 .

➤ ***Variación de la velocidad de agitación***

En esta etapa experimental se varió la velocidad de agitación para el electrodo rotatorio y se consideró manejar una velocidad baja de 50 RPM, una media de 80 RPM y una alta de 101 RPM.

Para realizar esta prueba se utilizó NaCl como electrolito a una concentración de 0.002 M.



➤ ***Efecto en el uso de electrolito soporte en el reactor bidimensional móvil***

Con los experimentos anteriores se realizaron pruebas en el reactor rotatorio utilizando NaCl como electrolito y sin uso de electrolito, con una velocidad de agitación de 50 RPM.

➤ ***Efecto sobre la remoción de dureza total y dureza de calcio con la modificación de pH***

Al realizar el tratamiento de la purga por electrocoagulación, no se agregó electrolito soporte y se hizo la modificación de pH aumentándolo con una disolución de NaOH con una concentración de 6 M, los valores de pH utilizados para estas pruebas fueron de 9, 10 y 11. Como siguiente paso se hizo el tratamiento de electrocoagulación con una velocidad de agitación de 50 RPM y a lo largo del tiempo de operación se monitoreó el pH hasta finalizar el tratamiento por electrocoagulación.

Durante esta prueba fue posible estudiar el efecto en la remoción de dureza contenida en la purga.

➤ ***Efecto sobre la remoción de dureza total y dureza de calcio con precipitación química***

Para continuar con los estudios sobre efectos en la remoción de dureza se realizó una precipitación química con Na_2CO_3 como etapa previa al proceso de electrocoagulación para el tratamiento de la purga, el reactivo fue agregado en cantidad estequiometrica (1.4723 g), con un 40% en exceso (2.0612 g) y un 40% menor (0.8836 g) de acuerdo a la cantidad de dureza total que se tiene en la purga. Durante estas pruebas se tomó nota del pH que indicaba después de agregar el Na_2CO_3 , con el fin de agregar el reactivo de Na_2CO_3 en forma de



disolución para manipular fácilmente esta operación y tomar como un indicador el pH correspondiente a la cantidad de reactivo seleccionada.

Después de la precipitación química se realizó el tratamiento por electrocoagulación con una velocidad de agitación de 50 RPM

A lo largo del tiempo de operación se monitoreo el pH y al finalizar el proceso de electrocoagulación se colocó la purga tratada en conos de sedimentación imhoff de 1 L y se determinó el volumen de lodos generados.

➤ ***Variación de intensidad de corriente***

Se realizaron pruebas variando la intensidad de corriente manejando valores de 1 A, 2 A y 3 A, o bien a una densidad de corriente de 0.00437 A/cm^2 , 0.008744 A/cm^2 y 0.0131 A/cm^2 . Al finalizar el proceso se colocó el agua tratada en conos de sedimentación y se determinó el volumen de lodos generados. Se monitoreó el pH a lo largo del proceso.

En las pruebas antes mencionadas se midieron los parámetros de sílice soluble, dureza total, dureza de calcio y SDT.

➤ ***Operación del reactor en régimen batch rotatorio con las condiciones seleccionadas***

Para finalizar con las pruebas en el reactor electroquímico con electrodo rotatorio batch, se realizó una prueba con las mejores condiciones de operación: la intensidad de corriente, la velocidad de agitación y la precipitación química con Na_2CO_3 .

También se realizó otra prueba únicamente considerando las condiciones de operación como: intensidad de corriente y velocidad de agitación.

En ambas pruebas se monitorearon los siguientes parámetros cada 5 minutos: sílice soluble, dureza total, dureza de calcio, la concentración de aluminio

contenida en la purga tratada, medida por absorción atómica. El tiempo total de monitoreo fue de 30 minutos.

3.3 Operación en un Reactor Continuo

3.3.1 Diseño del Reactor Continuo

Una vez establecidas las condiciones en el reactor batch, se procedió a realizar el tratamiento de purga en un reactor a régimen continuo. El reactor se construyó con una estructura de acrílico y en su interior se dividió en tres secciones por medio de mamparas de acrílico. La primera sección corresponde a la etapa de precipitación química; la segunda sección es la etapa de electrocoagulación, colocando el electrodo bidimensional móvil; finalmente, la tercera sección consistió en el sedimentador y salida del agua tratada. La base del reactor tiene una inclinación con un ángulo de aproximadamente 25° que permite tener un diferente nivel del efluente a lo largo del reactor con el fin de tener un tiempo de residencia en cada etapa, evitar la acumulación de lodos generados y tener un mejor flujo hidráulico. Las Figura 16 y Figura 17 muestran el diseño del reactor continuo.



Figura 16. Vista lateral del reactor electroquímico para régimen continuo



Figura 17. Vista Superior del reactor electroquímico para régimen continuo

3.3.2 Pruebas de tratabilidad en el Reactor Continuo

Se consideró manejar dos tiempos de residencia hidráulico¹, uno de 21.8 minutos, correspondiente a las condiciones que se obtuvieron de las condiciones batch con un flujo volumétrico de 53.19 mL/min, y otro tiempo de residencia hidráulico de 13.5 minutos con un flujo volumétrico de 86 mL/min con el fin de tratar un volumen mayor de purga y observar cómo se comporta el sistema continuo. Estos flujos volumétricos se manejaron con una bomba peristáltica (Ecoline VC-MS/CA).

En la parte interna de la sección de precipitación se añadió el reactivo en forma de disolución concentrada con ayuda de una pipeta, se agitó por medio de un difusor de aire y se colocó un electrodo para poder medir el pH indicado por el reactivo de acuerdo a las condiciones ya establecidas. En la sección de electrocoagulación se instalaron los electrodos electroquímicos con electrodo rotatorio y también fue manipulado con las condiciones ya establecidas.



Con estas condiciones se dejó operando el reactor continuo durante 2 horas, en este tiempo se monitorearon los parámetros de interés cada 5 minutos durante los primeros 30 minutos, cada 10 minutos durante los siguientes 30 minutos y finalmente cada 15 minutos durante la última hora de operación con el fin de observar la eficiencia del proceso a lo largo del tiempo.

3.4 Evaluación electroquímica de los electrodos por voltamperometría

Esta parte experimental consistió en la evaluación electroquímica de la celda de electrocoagulación en donde se realizaron estudios de voltamperometría cíclica del electrodo de aluminio a las condiciones establecidas, con electrolito soporte y sin electrolito soporte.

Para realizar esta evaluación se utilizó un potenciostato marca Voltalab ® PST050 de Radiometer Analytical S.A. y con apoyo del software VoltaMaster-4.

3.5 Cuantificación de lodos

Se cuantificaron los lodos generados durante el proceso de electrocoagulación generados a una densidad de corriente de 0.00437 A/cm^2 y 0.0131 A/cm^2 , mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), mediante un análisis cuantitativo por energía dispersa de electrones (EDS y tiempo de filtración (tF).

Para realizar la prueba de tiempo a la filtración se utilizó un volumen de 100 mL de los lodos generados a una densidad de corriente de 0.00437 A/cm^2 y 0.0131 A/cm^2 los cuales fueron filtrados y se determinó el tiempo que tardaron en filtrar; después se pesó 20.1314 g de lodos y se colocaron en una mufla para ser secados por un tiempo de 5 h durante este tiempo se registró el peso cada 10 minutos



4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Caracterización fisicoquímica

Los resultados de caracterización de la muestra a tratar proveniente de la purga de torres de enfriamiento de la Refinería “Miguel Hidalgo” de Tula Hidalgo, se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Caracterización, Purga de torre de enfriamiento

PARÁMETRO	UNIDADES	RESULTADO	REPORTADO	LIMITE MAX PER
pH		7	7	
Conductividad	ms	4.22		
COT	mg/L	29.89		
COD	mg/L	29.30		
DQO(T)	mg/L	0.009923		
DQO(S)	mg/L	0.009917		
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	1440.00	1389	1500
Dureza Ca	mg CaCO ₃ /L	865.00	867	950
Dureza Mg	mg CaCO ₃ /L	575.00	522	
Alcalinidad Total	mg /L	60.00		
Alcalinidad M	mg/L	60.00	64	140
Alcalinidad F	mg/L	0.00		
Sílice	mg/L	107.00	201	200
ST	mg/L	4618.33		
SST	mg/L	54.17		
SDT	mg/L	4564	4601	5500
PO ₄ ⁻	mg/L	56.57	3	3
SO ₄ ⁻	mg/L	1770	1450	2500
NO ₂ ⁻	mg/L	1.45		
NO ₃ ⁻	mg/L	374.09634		
Cl ⁻	mg/L	634.78	640	2100
Al	mg/L	0.51		



Estos resultados de caracterización muestran una concentración de 1400 mg CaCO_3/L de dureza total, 865 mg CaCO_3/L de dureza de calcio y 107 mg/L de sílice. Debido a que estos parámetros se consideran los principales contaminantes en los equipos de enfriamiento, son los parámetros principales a evaluar.

4.2 Electrolito soporte

Se montó el reactor batch de electrocoagulación con electrodos bidimensionales fijos (placas de aluminio), para evaluar el efecto que tiene el uso y tipo de electrolito soporte (NaCl , Na_2SO_4 , KCl) en la remoción de los parámetros de sílice, dureza total y dureza de calcio.

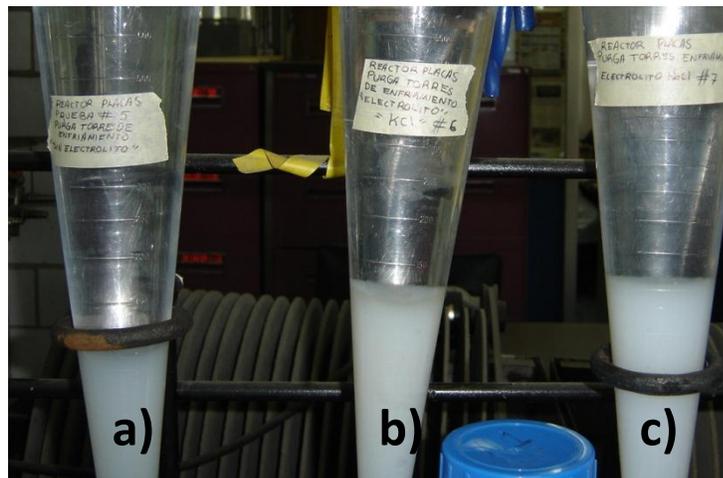


Figura 18. Agua recién tratada por electrocoagulación a) Sin electrolito, b) con KCl y c) con NaCl

En todos los casos se trataron 425 mL de purga de torre de enfriamiento, durante 30 min, con un área anódica efectiva de 379.5 cm^2 , pH de 7; cabe mencionar que el tratamiento electroquímico que se está llevando a cabo es un proceso indirecto, debido a que la remoción del contaminante no depende de la reacción electroquímica, es decir, la sílice no se oxida ni se reduce, dado que el proceso de separación del contaminante depende del proceso de coagulación-floculación propiciado por los compuesto de aluminio formados.



Se trabajó a una diferencia de potencial fija de 2 V ($j=0.00527 \text{ A/cm}^2$), en todos los casos se usó una concentración 0.1 M de electrolito soporte.

En el Gráfico 1 se presentan los porcentajes de remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio, al emplear distintos electrolitos soporte en el reactor batch de electrocoagulación con electrodos bidimensionales fijos (placas de aluminio).

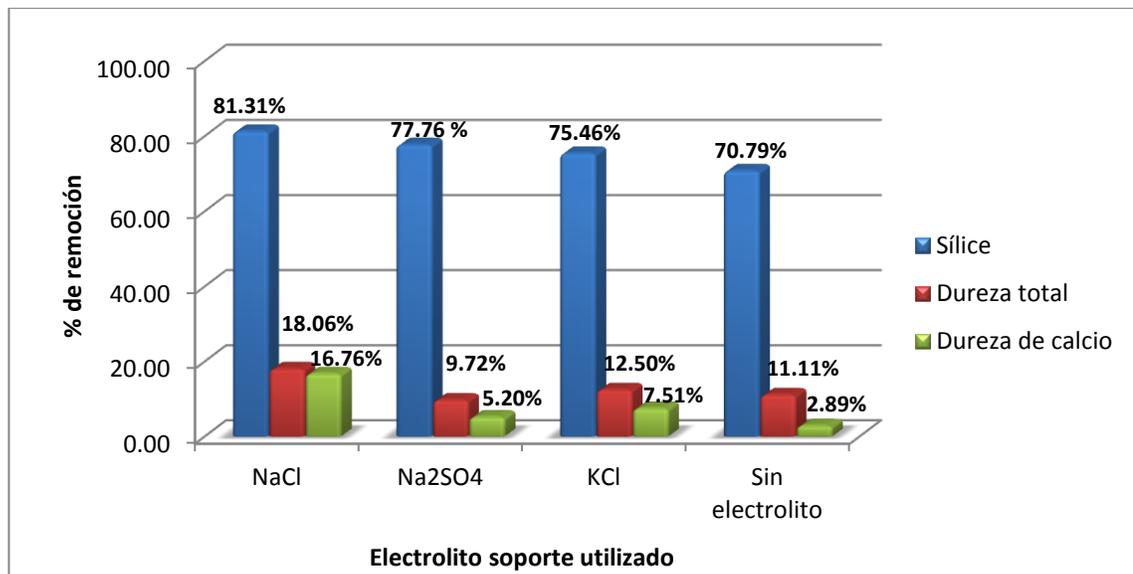


Gráfico 1. Evaluación de los diferentes tipos de electrolitos soporte utilizados, sobre la remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio

En este gráfico se aprecia que el electrolito soporte con el cual se tiene una mayor remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio es el NaCl, logrando una remoción del 81.3% para sílice, 18.06% para dureza total y 16.76% para dureza de calcio, es decir, se logró una disminución de 107 mg/L a 20 mg/L para la sílice, de 1440 mgCaCO₃/L a 1180 mgCaCO₃/L para el caso de dureza total y de 865 mgCaCO₃/L a 720 mgCaCO₃/L para la dureza de calcio.

Con base en estos resultados se seleccionó el NaCl como electrolito soporte para realizar pruebas experimentales en el reactor electroquímico con electrodo bidimensional móvil.



4.3 Efecto del uso del reactor de electrocoagulación con electrodos de placas de aluminio y del reactor con electrodo rotatorio de aluminio, en la remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio

En esta etapa se realizó la evaluación del efecto que tiene el reactor con placas de aluminio y el reactor con electrodo rotatorio de aluminio en la remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio.

En el caso del reactor de placas se trataron 425 mL de purga de torre de enfriamiento, con un área anódica de 379.5 cm^2 , es decir, se requiere de un área de 892.94 cm^2 por litro de purga tratada.

Para el reactor con electrodo rotatorio se trató 1 L de purga de torre de enfriamiento, con un área anódica de 228.71 cm^2 , es decir, se requirió de 228.71 cm^2 por litro de purga tratado, con una velocidad de agitación de 50 RPM.

En ambos casos se trabajó a una intensidad de corriente de 1 A ($j_{\text{placas}}=0.00264 \text{ A/cm}^2$ y $j_{\text{rotatorio}}=0.00437 \text{ A/cm}^2$), 0.002 M NaCl como electrolito soporte y pH de 7 con un tiempo de operación de 30 min.

Los resultados de los porcentajes de remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio en función del tipo del reactor empleado (reactor con electrodos bidimensionales fijos y reactor con electrodo bidimensional móvil) se muestran en el Gráfico 2.

En donde, se puede observar que al utilizar el reactor con electrodo bidimensional móvil de aluminio se removió un 89.72% de sílice, es decir, se logró una disminución en la concentración de 107 mg/L a 11 mg/L, siendo este valor aproximadamente 27% mayor al obtenido con un reactor de placas (disminución en la concentración de sílice de 107 mg/L a 40 mg/L). Sin embargo,

la remoción de dureza total y de calcio fue mayor al utilizar el reactor de electrodos de placas, comparado con el de reactor con electrodo rotatorio.

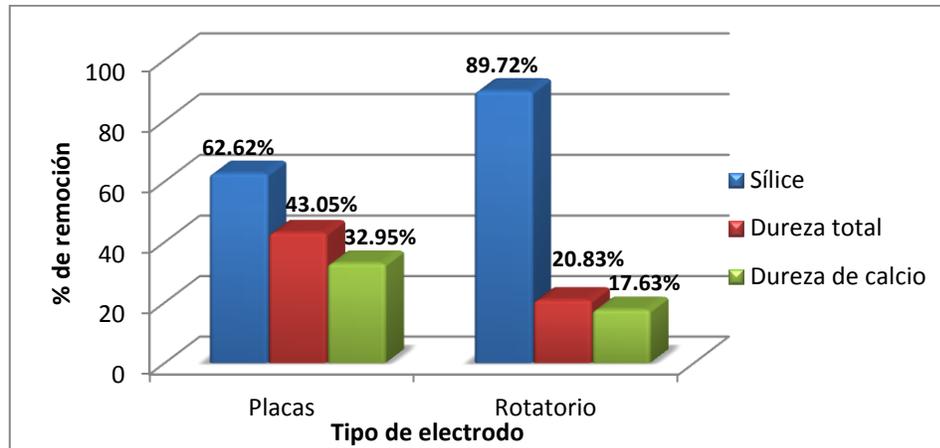


Gráfico 2. Efecto del uso de un reactor bidimensional fijo o uno móvil sobre la remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio



Figura 19. Reactor con electrodo rotatorio, Formación del coagulante

En el Gráfico 3 se presenta el área anódica requerida para tratar 1 L de purga de torre de enfriamiento, en función del tipo de electrodo utilizado (electrodo de placas y electrodo rotatorio).

El Gráfico 4 muestra el volumen de lodos generados en función del tipo de electrodo utilizado placas de aluminio y electrodo rotatorio.



Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento

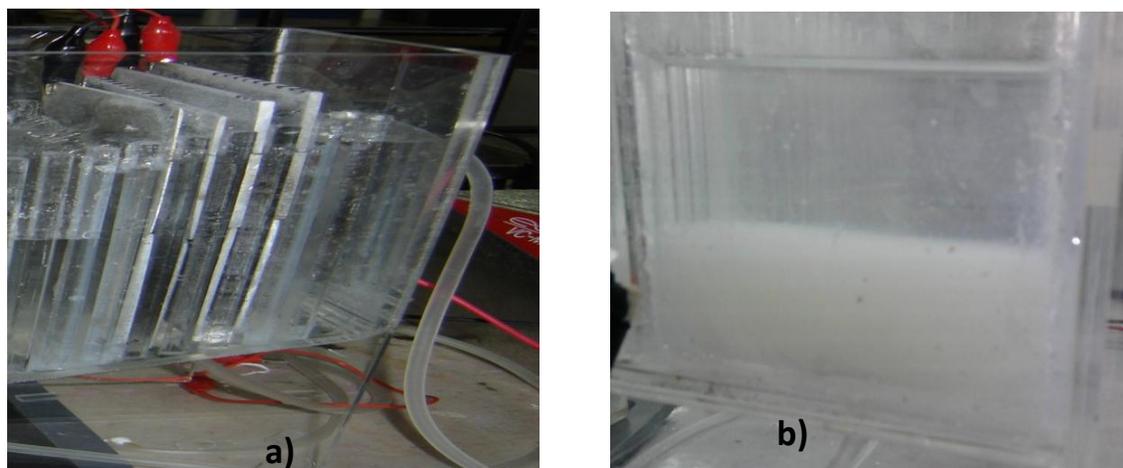


Figura 20. a) Reactor de placas b) Purga de torre de enfriamiento, después del tratamiento de electrocoagulación, Reactor de placas

Con el reactor con electrodo rotatorio fue posible obtener mayores remociones de sílice utilizando un área anódica 74.38% menor con respecto a utilizar placas fijas, siendo además el volumen de lodos, ligeramente menor como se muestra en el Gráfico 4.

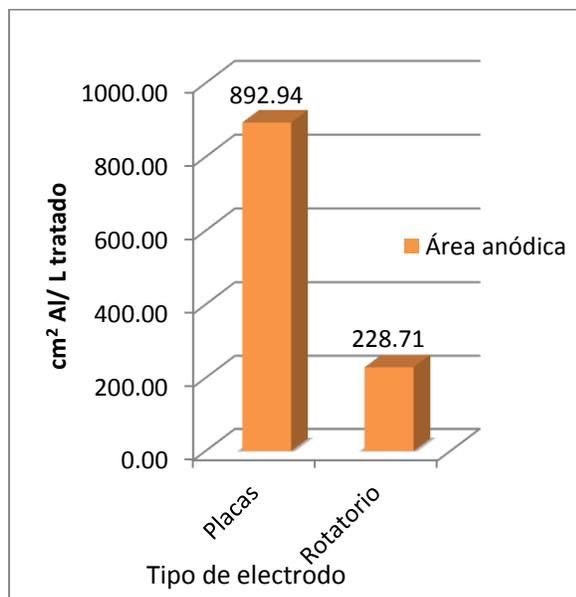


Gráfico 3. Área requerida para tratar 1 L de purga de torre de enfriamiento

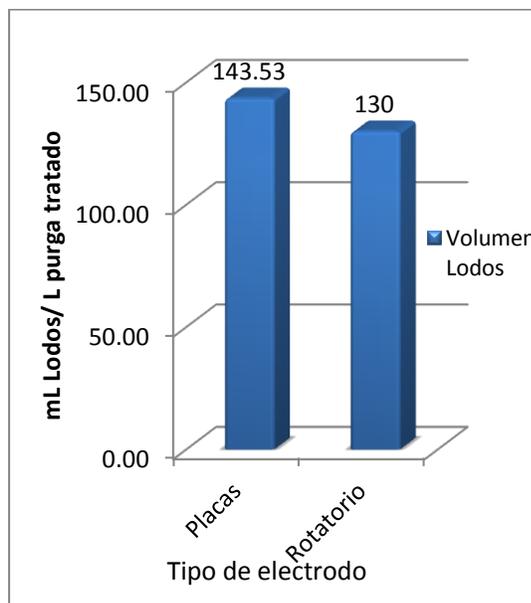


Gráfico 4. Volumen de lodos generado



4.4 Variación de la velocidad de agitación en el reactor con el electrodo rotatorio

Para esta prueba se empleó el reactor funcionando en batch con el electrodo rotatorio, en el que se realizaron experimentos a 3 velocidades de agitación diferentes (50 RPM, 80 RPM y 101 RPM), en todos los casos se trabajó bajo las mismas condiciones de operación: 1 L de purga de torre, 228.71 cm² de área anódica, 1 A de intensidad de corriente ($j_{rotatorio}=0.00437$ A/cm²), tiempo de operación de 30 min, con una concentración 0.002 M de NaCl como electrolito soporte.

El Gráfico 5 muestra los porcentajes de remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio en función de la velocidad de agitación en el reactor con electrodo rotatorio.

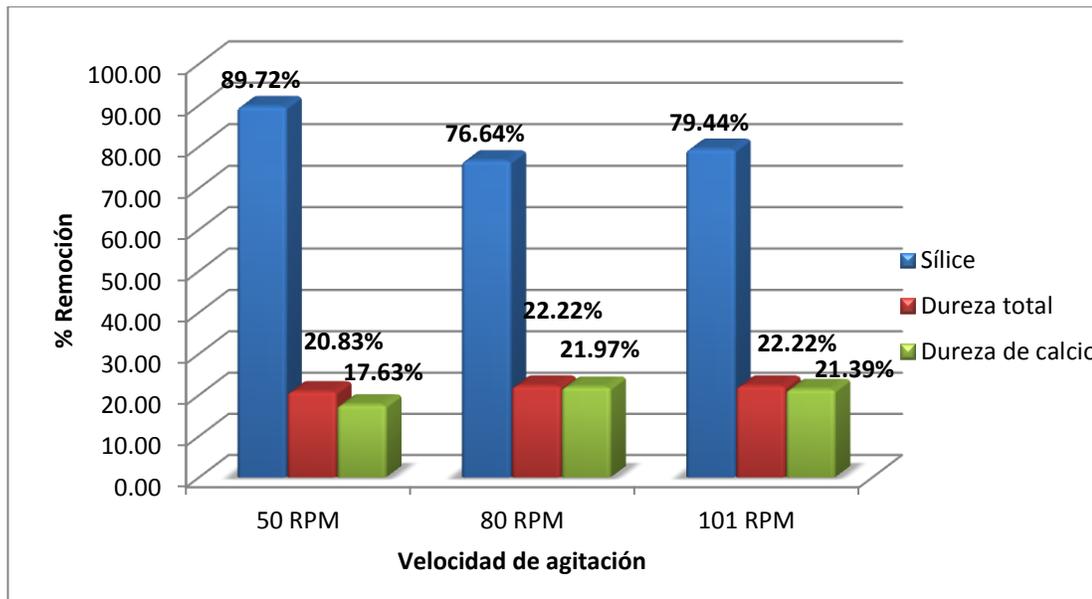


Gráfico 5. Remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio, en función de la velocidad de agitación en un reactor con electrodo bidimensional móvil

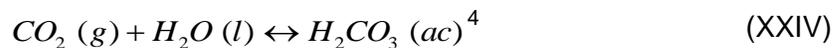
En dicho gráfico se aprecia que se obtiene una mayor remoción de sílice a menores velocidades de agitación, logrando así una remoción de hasta 89.72%



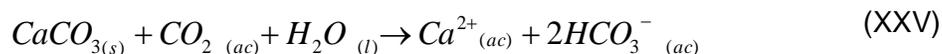
de sílice con una velocidad de agitación de 50 RPM. Esto debido a que entre menor sea la velocidad de agitación, se favorece el proceso de adhesión de coágulos entre sí, lo que permite la formación de grandes masas de flóculos¹, los cuales debido a su fragilidad, se fracturan al incrementar la velocidad de agitación.

En contraste con la remoción de sílice, para el caso de la remoción de dureza total y de calcio, éstas se incrementan a mayor velocidad de agitación.

Lo anterior a causa de la disminución de la tensión superficial² del agua permitiendo así que escapen los gases disueltos como el bióxido de carbono³, lo que disminuye la acidez del agua de acuerdo a la siguiente reacción.



Y dado que el carbonato de calcio es prácticamente insoluble⁵, y en realidad se solubiliza por el CO₂ presente en el agua⁶, entonces se precipita, removiéndose de esta manera una parte de la dureza temporal, como lo indica la siguiente reacción.



Considerando que la remoción de dureza total y de calcio no se incrementan significativamente al aumentar la velocidad de agitación, pero se incrementa la ruptura de los floculos lo cual afecta la remoción de sílice y considerando que este último parámetro es el principal problema en las torres de enfriamiento, se decidió trabajar a 50 RPM.

4.5 Efecto del uso de electrolito soporte en el reactor con electrodo rotatorio

En el reactor con el electrodo rotatorio, se evaluó el efecto que tiene el usar o no un electrolito soporte en el proceso de electrocoagulación en la remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio.



Se realizaron 2 pruebas, en una se utilizó NaCl como electrolito soporte (0.002 M) y en el otro se omitió el uso de éste, ambos sistemas se trabajaron bajo las mismas condiciones.

Se trató 1 L de purga de torre de enfriamiento con un área anódica de 228.71 cm² durante 30 min, con una intensidad de corriente de 1 A ($j_{rotatorio}=0.00437$ A/cm²) y una velocidad de agitación de 50 RPM.

El Gráfico 6 muestra los porcentajes de remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio, en función del uso u omisión del NaCl como electrolito soporte en el reactor con electrodo rotatorio.

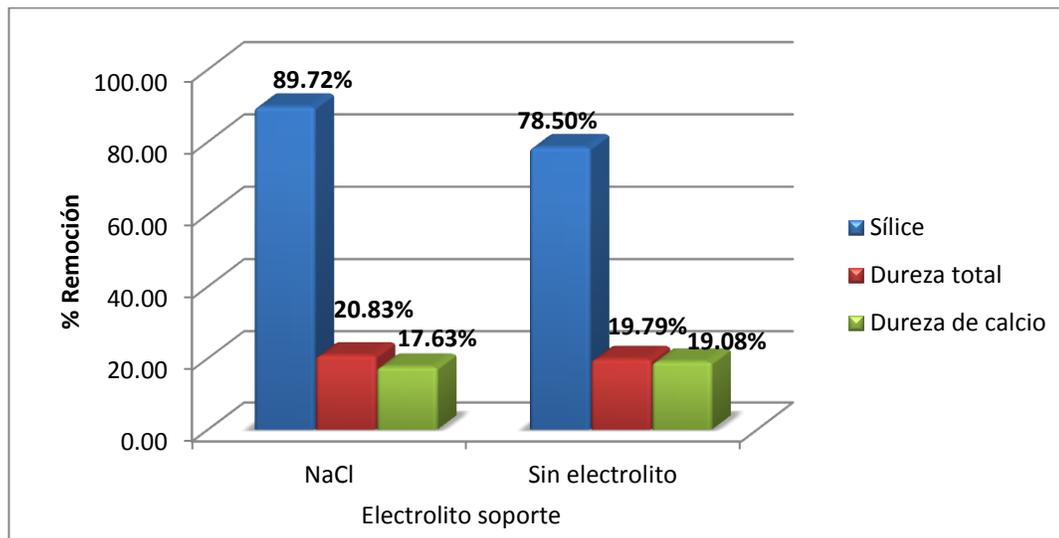


Gráfico 6. Efecto del uso del NaCl como electrolito soporte en el reactor con electrodo rotatorio en la remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio

Como se observa en el gráfico anterior, el uso del electrolito soporte mejora la eliminación de sílice, logrando aproximadamente un 90% de remoción de sílice, siendo esta aproximadamente 11% mayor en comparación con los resultados de remoción obtenidos sin el uso de un electrolito, situación que coincide con lo reportado en el trabajo de tesis de licenciatura de Hoshiko del 2007 [32].



Esto debido a que el NaCl es un electrolito fuerte, por lo que se ioniza totalmente [32], y los iones monovalentes positivos (Na^+) que se agregan al medio, por medio del electrolito soporte, contribuyen a la desestabilización de los coloides.

Cabe mencionar que los porcentajes de remoción sobre el parámetro de dureza total y dureza de calcio no se incrementan significativamente.

De acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas que se realizaron en el reactor de placas, (utilizando NaCl como electrolito soporte) se obtuvieron remociones de aproximadamente 63% de sílice, 43% de dureza total y 33% de dureza de calcio (ver Gráfico 2).

En el reactor con electrodo rotatorio (sin electrolito soporte), se obtuvo una disminución de aproximadamente 79% de sílice, 19% de dureza total y 19.08% de dureza de calcio (ver Gráfico 6).

Por tanto se puede decir que los resultados del reactor con electrodo rotatorio sin el uso del electrolito soporte son satisfactorios, debido a que se obtuvo una remoción mayor de sílice (aproximadamente del 16%) empleando un área anódica 74.38% menor que en el reactor de placas de aluminio.

En base a los resultados presentados en las secciones precedentes y con el fin de agregar la menor cantidad de reactivos posible se decidió trabajar sin el uso de un electrolito soporte.

4.6 Efecto sobre la remoción de dureza total y dureza de calcio al variar el pH por medio de la adición de NaOH

Ya que en las pruebas realizadas tanto en el reactor de placas como en el reactor con electrodo rotatorio existe una remoción menor del 50% en la dureza total y dureza de calcio, y dado que el pH es un factor que afecta el proceso de electrocoagulación como se comentó en el capítulo 2, se decidió realizar una



precipitación química por medio de la adición de NaOH, para conseguir un pH de trabajo de 9, 10 y 11; seguido de un proceso de electrocoagulación con las condiciones establecidas de operación.

En todos los casos, después del proceso de precipitación química, se trabajó con el reactor con electrodo rotatorio, con una intensidad de corriente de 1 A ($j_{rotatorio}=0.00437 \text{ A/cm}^2$), se trató 1 L de purga de torre de enfriamiento con un área anódica de 228.71 cm^2 , con una velocidad de agitación de 50 RPM, sin uso de un electrolito soporte.

En el Gráfico 7 se observa la influencia del pH en la remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio.

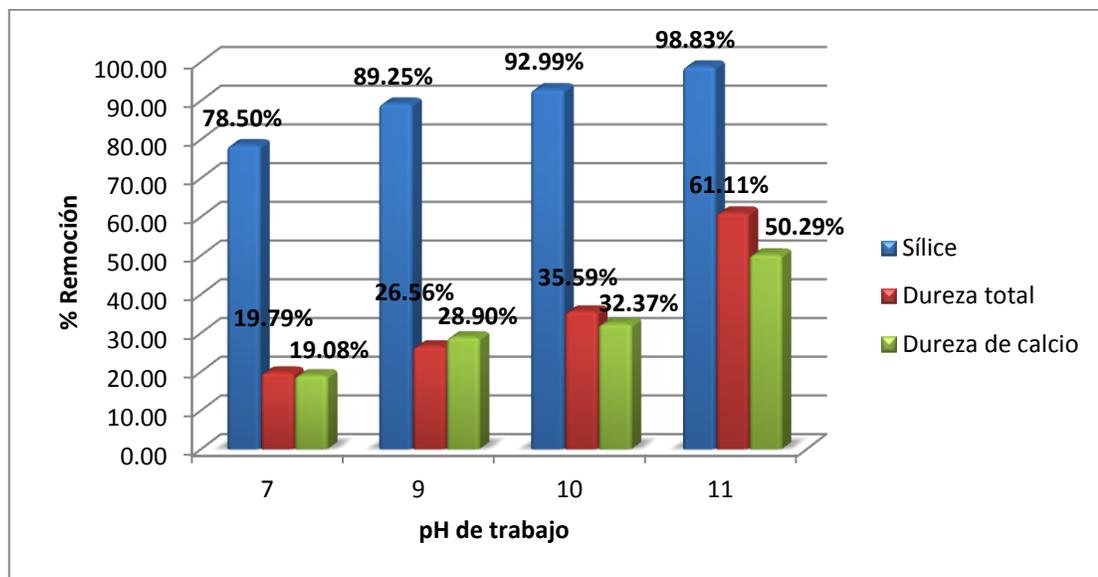


Gráfico 7. Remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio en función de la variación del pH (precipitación química con NaOH) seguido de un proceso de Electrocoagulación

Es notable que a mayores valores de pH existe una remoción mayor de sílice, dureza total y dureza de calcio, consiguiendo a un pH de 11 una remoción de hasta el 98.83% para la sílice, 61.11% en dureza total y 50.29% en dureza de calcio.



Como se esperaba se logró un porcentaje de remoción mayor sobre la dureza total y la dureza de calcio debido a la adición de iones hidroxilo (OH^-), lo que conduce a la precipitación de los hidróxidos de calcio y magnesio, debido a la baja solubilidad de los mismos, eliminando así la dureza temporal.

También se obtuvo una mayor remoción de sílice, ya que los coloides están cargados negativamente, y la adición de iones sodio (Na^+) reduce la carga [6], disminuyendo de esta manera la fuerza de repulsión alrededor de los coloides.

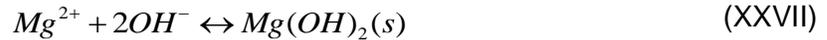
Como se mencionó en la sección 2.4.6.2.1 los iones OH^- también reaccionan con los iones Al^{3+} generados mismos que se ven favorecidos por el pH al caer dentro del área de corrosión de acuerdo a lo señalado en el diagrama de Pourbaix, (ver figura 17), para formar algunas especies monoméricas de hidróxido de aluminio, sustancia con gran área superficial que favorece el proceso de eliminación de sílice.

4.7 Efecto sobre la remoción de dureza total y dureza de calcio por medio de la adición de Na_2CO_3 (ablandamiento con carbonato de sodio)

Debido a que la purga de torre de enfriamiento tratada tiene una alcalinidad baja, no es posible tener una remoción de dureza significativa, por lo que es necesario agregar al medio CO_3^{2-} para lograr la precipitación de los iones responsables de la dureza del agua.

Esto, con fundamento en las dos reacciones de solubilidad en las que se basa la precipitación de la dureza [6].





Con base en lo anterior se decidió agregar carbonato de sodio (Na_2CO_3) como primera etapa del proceso de tratamiento en el reactor con electrodo rotatorio, debido a que el Na^{+} que queda en solución no incrementa la dureza del agua.

En esta primera etapa se agregó Na_2CO_3 en tres cantidades diferentes, primero de manera estequiométrica, después en un 40% menor al valor calculado y por último en un 40% de exceso, para evaluar el efecto sobre la remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio, seguido del proceso de electrocoagulación.



Figura 21. Purga de torre de enfriamiento, al agregar Na_2CO_3 de manera estequiométrica, como etapa previa al proceso de electrocoagulación

En todos los casos se trató 1 L de purga de torre de enfriamiento, con un área anódica de 228.71 cm^2 , durante un tiempo de operación de 30 min, a una densidad de corriente de 0.00437 A/cm^2 y una velocidad de agitación de 50 RPM, sin el uso de algún electrolito soporte.

En el Gráfico 8 se muestran los porcentajes de remoción de sílice, dureza total, dureza de calcio y del pH obtenido en función de la cantidad agregada de Na_2CO_3 (unicamente ablandamiento químico).



Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento

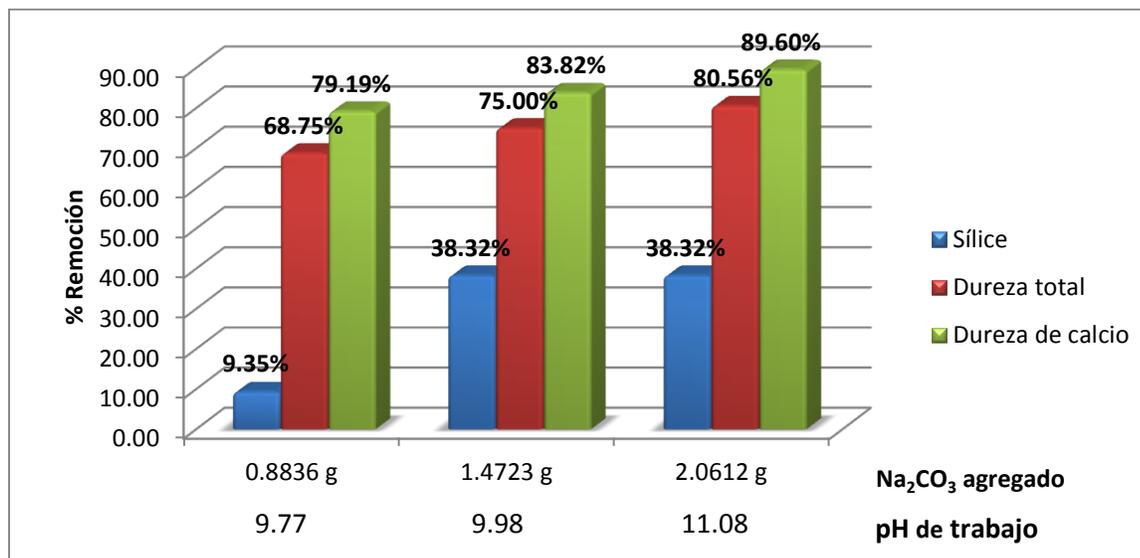
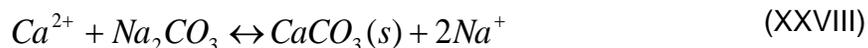


Gráfico 8. Remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio al incrementar la alcalinidad por medio de la adición de Na₂CO₃

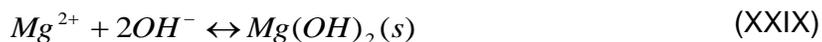
Donde se aprecia que al incrementar la cantidad de Na₂CO₃ la dureza total y la de calcio disminuyen, llegando a obtenerse porcentajes de remoción de hasta el 80.56% y 89.60% respectivamente.

Esto se debe a que al agregar el carbonato de sodio (Na₂CO₃) éste reacciona con los compuestos solubles no carbonatados de calcio y magnesio que causan la dureza permanente precipitando los compuestos insolubles pero dejando en solución los compuestos de sodio los cuales no contribuyen con la dureza del agua [18].

Precipitación de la dureza no carbonatada debida al calcio [6].



Precipitación de la dureza no carbonatada debida al magnesio.





La remoción de sílice también se ve favorecida con el proceso de precipitación química, debido a la adición de los iones sodio (Na^+) existentes en el medio, de acuerdo a lo explicado en la sección 4.6.

El Gráfico 9 muestra el porcentaje de remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio, al agregar Na_2CO_3 (ablandamiento químico), seguido del proceso de electrocoagulación en el reactor con electrodo bidimensional rotatorio.

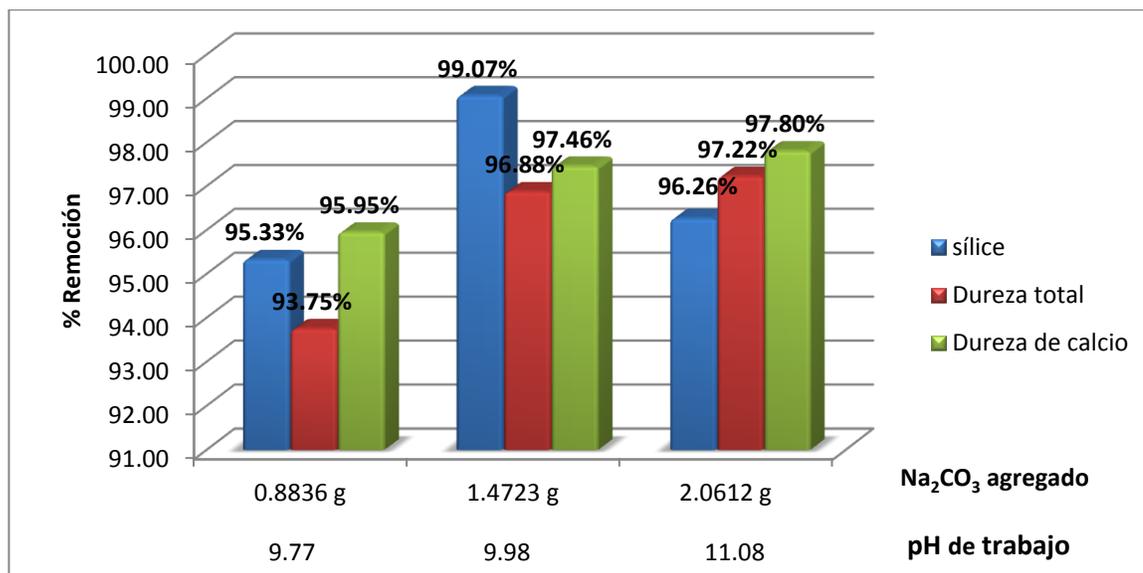


Gráfico 9. Variación de los porcentajes de remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio, al incrementar la alcalinidad de la purga de torre de enfriamiento por medio de la adición de Na_2CO_3 , seguido de un proceso de electrocoagulación

Después de realizar el tratamiento de electrocoagulación se observa que el porcentaje de remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio, se incrementa (ver Gráfico 9), y principalmente la disminución de dureza al aumentar la cantidad de CO_3^{2-} , como se explicó al principio de esta sección, logrando porcentajes de remoción de hasta el 97.22% y 97.80% para la dureza total y de calcio respectivamente.

Sin embargo, para el caso de la sílice, al aplicar el proceso de electrocoagulación, se llega a un punto en el que al incrementar la cantidad de



Na_2CO_3 es decir la cantidad de iones sodio (Na^+) comienzan a disminuir la remoción de sílice.

Considerando que la remoción de sílice se debe a la neutralización de cargas mediante la adición de los iones monovalentes (Na^+), y los iones trivalentes (Al^{3+}), y que un mol de un ion trivalente puede reducir tanto como 1,500 a 2,500 moles de iones monovalentes de acuerdo a lo encontrado por Schulze y Harry [6], se podría suponer la disminución en la remoción de sílice se debe a que se satura el medio con especies con cargas positivas puesto que aparte de existir iones monovalentes (Na^+) se agregan iones trivalentes (Al^{3+}), por lo cual llega un momento en el que estos comienzan a repelerse nuevamente afectando el proceso de coagulación-floculación.

En lo que respecta a la apariencia física del agua, al agregar un exceso de Na_2CO_3 al calculado estequiométricamente, comienzan a existir una gran cantidad de sólidos suspendidos por lo que no se obtiene un agua limpia, a pesar de que se obtiene una mayor remoción de dureza.

Por lo anterior, se decidió trabajar con la cantidad estequiométrica calculada de Na_2CO_3 , tomando como referencia para las pruebas siguientes el pH obtenido de 9.98.

4.8 Efecto de la variación de la intensidad de corriente sobre la remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio

En esta etapa se evaluó el efecto que tiene la intensidad de corriente sobre la remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio. Se evaluaron 3 intensidades de corriente (1 A, 2 A y 3 A) es decir 3 densidades de corriente diferentes (0.00437 A/cm^2 , 0.008744 A/cm^2 y 0.0131 A/cm^2) en el reactor con electrodo rotatorio.



En los 3 casos se trató 1 L de purga de torre de enfriamiento, con un área anódica de 228.71 cm², durante un tiempo de operación de 30 min, con una velocidad de agitación de 50 RPM, agregando Na₂CO₃ de manera estequiométrica (1.4723 g de Na₂CO₃), pH de 9.98, sin el uso de un electrolito soporte.

El Gráfico 10 muestra los porcentajes de remoción obtenidos al variar la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación sobre la remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio, adicionando como primera etapa Na₂CO₃.

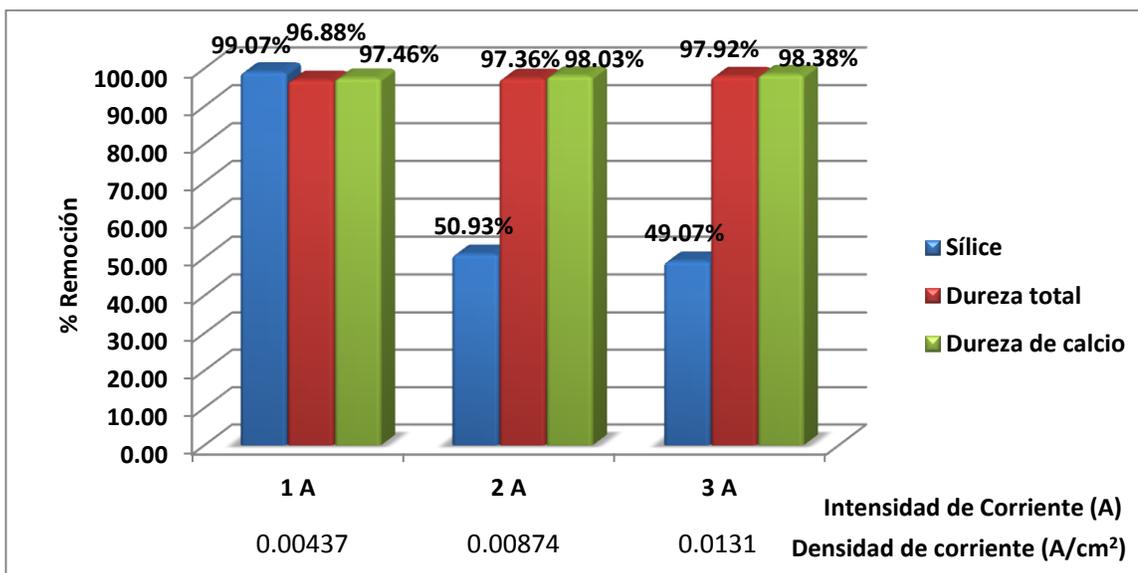


Gráfico 10. Remoción de sílice, dureza total y dureza de calcio en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación. Adicionando Na₂CO₃ de manera estequiométrica como primera etapa

El gráfico anterior muestra que al aumentar la intensidad de corriente, la remoción de sílice disminuye. Esto puede deberse a que al incrementar la intensidad de corriente existe una mayor generación de Al³⁺ por lo que el medio comienza a saturarse de cargas positivas, ocasionando el resultado inverso a lo deseado, es decir, se crea la repulsión de los coloides, pero esta vez por el exceso de cargas positivas en el medio.



Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento

En el Gráfico 11 se muestra la variación de la temperatura en función de la intensidad de corriente aplicada en el proceso de electrocoagulación.

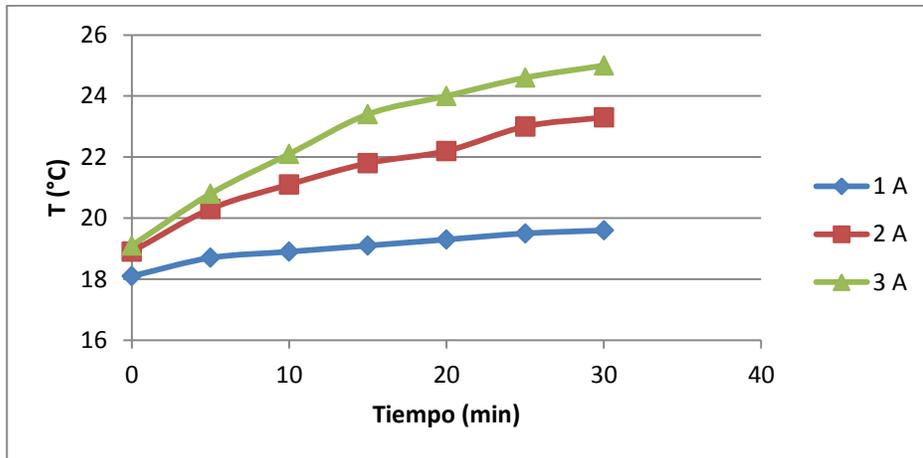


Gráfico 11. Variación de la temperatura en función de la intensidad de corriente aplicada en el proceso de electrocoagulación

El Gráfico 12 muestra la solubilidad del CO_2 en el agua en función de la temperatura.

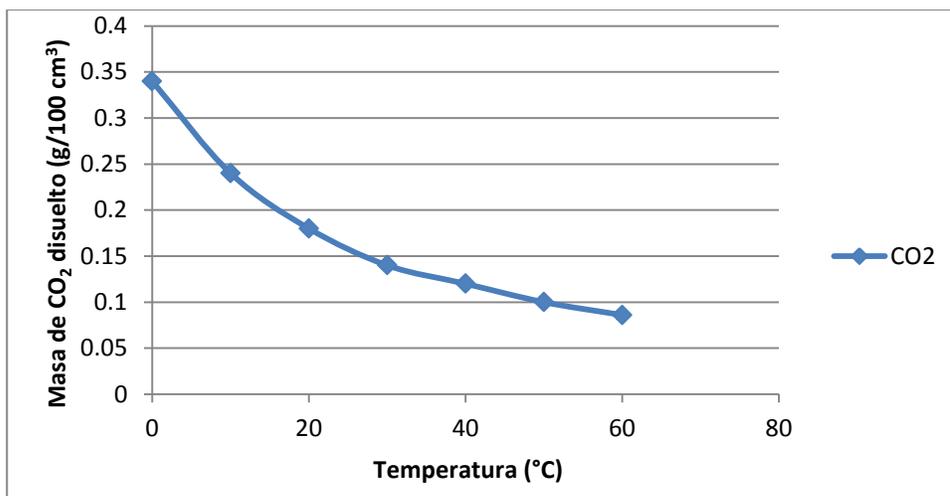


Gráfico 12. Cantidad de dióxido de carbono (CO_2) que se disuelve en agua a presión atmosférica en función de la temperatura [12]

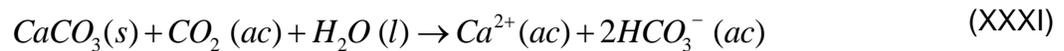
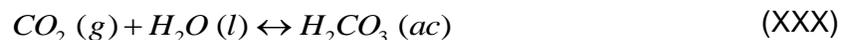


En el caso de la remoción de dureza total y de calcio, éstas aumentan al incrementar la intensidad de corriente.

Esto se puede deber a que existe un incremento en la temperatura del agua, al aumentar el valor de la intensidad de corriente empleada en el proceso de electrocoagulación, como se muestra en el Gráfico 11.

Y dado que los gases son menos solubles en aguas cálidas⁷ a causa de la energía que adoptan las moléculas de los mismos, se da una disminución de CO_2 en el agua de acuerdo a su solubilidad como se puede apreciar en el Gráfico 12, además de que la tensión superficial de los líquidos generalmente disminuye al elevarse la temperatura [11].

Esto implica una reducción de la acidez, originando así eliminación de la dureza temporal, en otras palabras, se consigue la precipitación del $CaCO_3$, de acuerdo a las siguientes reacciones.



La reacción anterior de disolución se invierte para producir el precipitado de $CaCO_3$, cuando el dióxido de carbono gaseoso⁸ es eliminado de la disolución.

En el Gráfico 13 se presentan el volumen de lodos generados en función de la intensidad de corriente a la que se trabajó, donde se puede notar que al incrementar la intensidad de corriente, se incrementa el volumen de lodos generados, debido a que hay una mayor generación de Al^{3+} .

Además el agua comienza a adquirir una apariencia viscosa debido al exceso de coagulante y aunado a ello existe la presencia de pequeños flóculos suspendidos debido a la repulsión causada por la saturación del medio con



iones positivos. Con base en estos resultados, se decidió trabajar a una intensidad de corriente de 1 A.

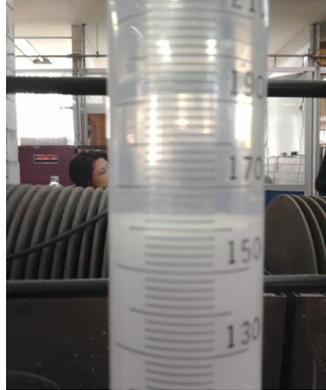


Figura 22. Volumen de lodos generados al trabajar a una intensidad de 3 A

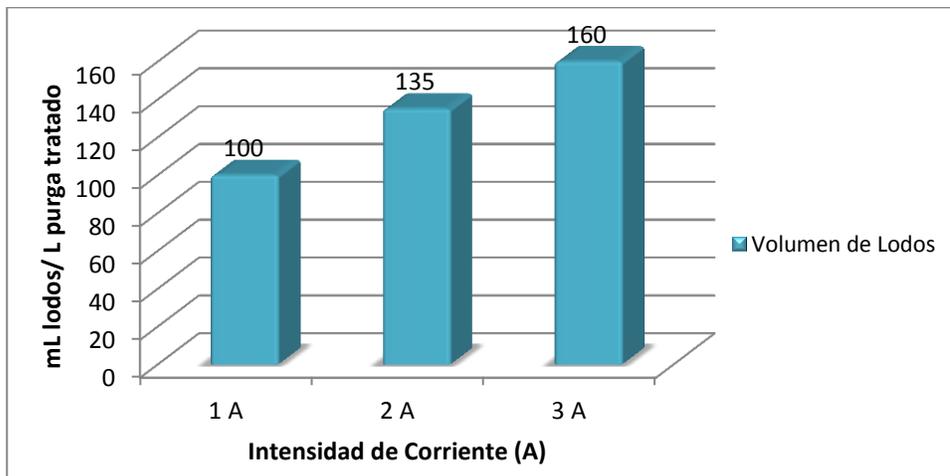


Gráfico 13. Lodos generados por litro de purga de torre de enfriamiento tratado en función de la intensidad de corriente

4.9 Operación del reactor Batch bidimensional con electrodo rotatorio

Se montó el reactor con electrodo rotatorio operando en un modo de operación en batch, en el cual se realizaron dos experimentos, uno agregando Na_2CO_3 como primera etapa y otro sin agregar, seguido de un proceso de electrocoagulación bajo las siguientes condiciones de operación: 1 L de purga

de torre de enfriamiento tratado, en un tiempo de 30 min, a una intensidad de 1 A y una velocidad de agitación de 50 RPM, a un pH de 9.98.



Figura 23. Reactor electroquímico batch, con ablandamiento químico (Na_2CO_3) como etapa previa

El Gráfico 14 presenta los porcentajes de remoción de sílice obtenidos en ambos experimentos. Donde se observa que existe una mejora en la remoción de sílice al utilizar el carbonato de sodio, durante los primeros 15 min de operación.

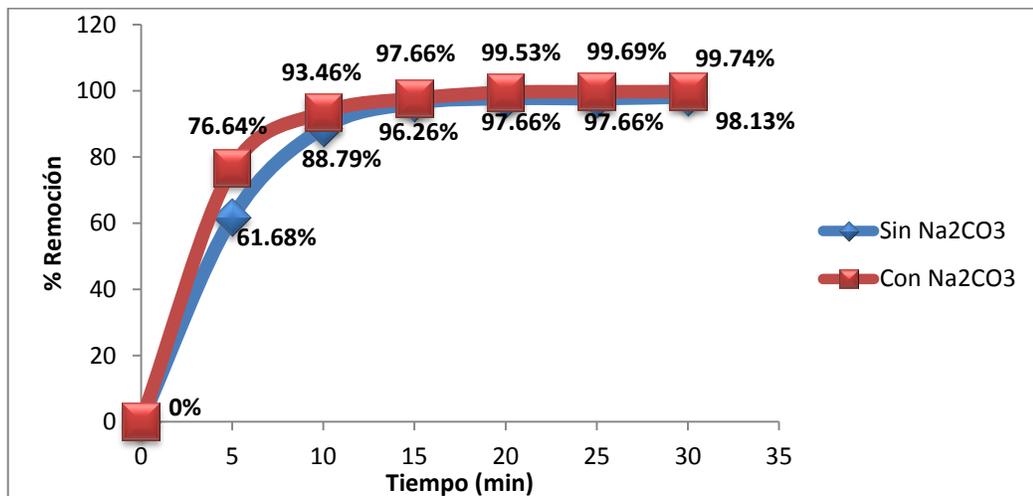


Gráfico 14. Comportamiento de la remoción de la sílice al adicionar y no adicionar Na_2CO_3 como primera etapa, en un proceso de electrocoagulación

Después de estos 15 minutos de operación usando o no carbonato de sodio la remoción de sílice varía de manera poco significativa.



Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento

En el Gráfico 15 se presentan los porcentajes de remoción de dureza total obtenidos en ambos experimentos. Se observa que al utilizar el carbonato de sodio se logran remociones de hasta el 97.22%; lo que representa un 72.22% más de remoción, comparado con el porcentaje de remoción que se obtiene al no realizar un pretratamiento de ablandamiento químico.

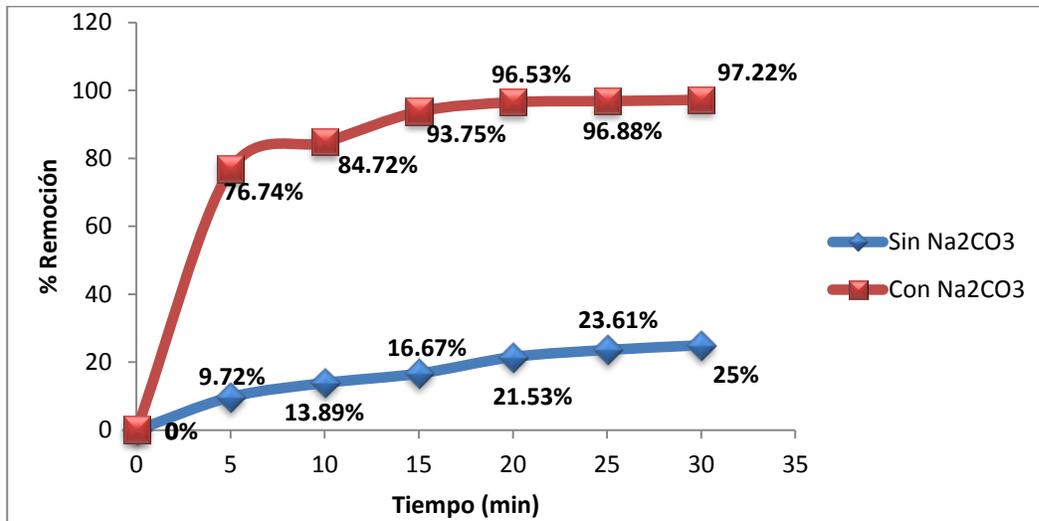


Gráfico 15. Comportamiento de la remoción de la dureza total al adicionar y no adicionar Na_2CO_3 como primera etapa, en el proceso de electrocoagulación

En el Gráfico 16 se presentan los porcentajes de remoción de dureza de calcio obtenidos al adicionar y no adicionar carbonato de sodio como etapa previa al proceso de electrocoagulación.

Analizando los 3 gráficos de esta sección se observa que dentro de los primeros 15 minutos se obtienen porcentajes de remoción del 97.66%, 93.75% y 97.69%, lo que representa haber logrado una disminución de sílice de 107 mg/L a 2.5 mg/L, de dureza total de 1440 mg CaCO_3 /L a 90 mg CaCO_3 /L y de dureza de calcio de 865 mg CaCO_3 /L a 20 mg CaCO_3 /L respectivamente.

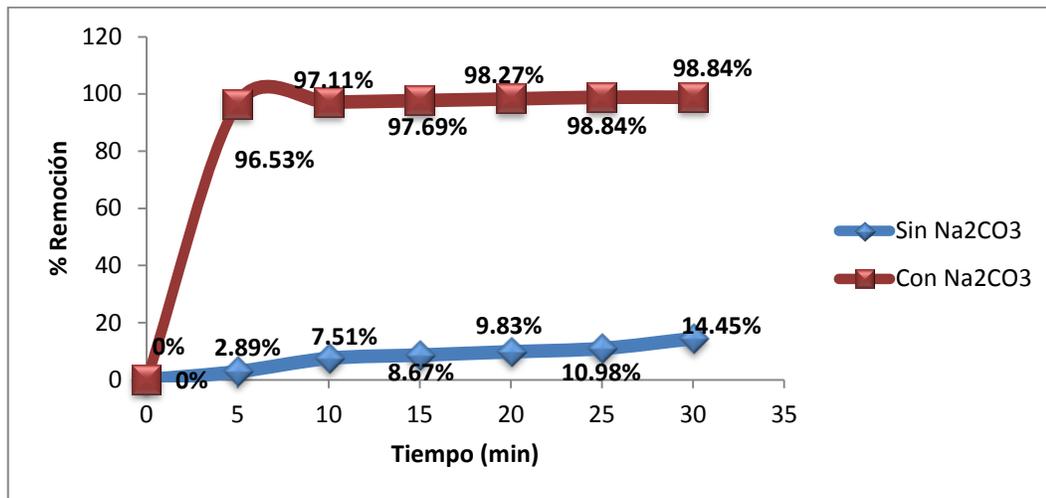


Gráfico 16. Comportamiento de la remoción de la dureza de calcio al adicionar y no adicionar Na_2CO_3 como primera etapa, en el proceso de electrocoagulación.

A los 30 minutos de operación se observa que se mejora el proceso de remoción, obteniendo valores de 99.74%, 97.22% y 98.84%, es decir, la sílice disminuye de 107 mg/L a 0.28 mg/L, la dureza total baja de 1440 mg CaCO_3 /L a 40 mg CaCO_3 /L y la dureza de calcio disminuye de 865 mg CaCO_3 /L a 10 mg CaCO_3 /L respectivamente.

Estos resultados muestran que al operar el reactor por más de 15 minutos, no se obtienen incrementos en los porcentajes de remoción mayores al 2% para la sílice, 4 % para la dureza total y 1% para la dureza de calcio.



Figura 24. Purga de torre de enfriamiento, después del tratamiento, de ablandamiento químico, seguido de un proceso de electrocoagulación



4.10 Operación del reactor continuo con electrodo bidimensional rotatorio

Se utilizó el reactor con electrodo rotatorio en modo de operación en continuo, con el cual se trataron 2 flujos diferentes de purga de torre de enfriamiento, con una primera etapa donde se realizó un proceso de ablandamiento (pH de 9.98), seguida del proceso de electrocoagulación, con un área anódica de 228.71 cm^2 , durante un tiempo de operación de 120 min, a una intensidad de 1 A ($j_{\text{rotatorio}} = 0.00437 \text{ A/cm}^2$) y una velocidad de agitación de 50 RPM.

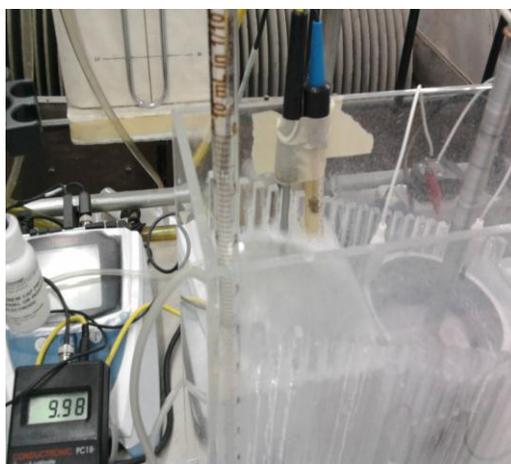


Figura 25 .Visualización del pH de trabajo, Reactor continuo de ablandamiento químico acoplado a un reactor electroquímico

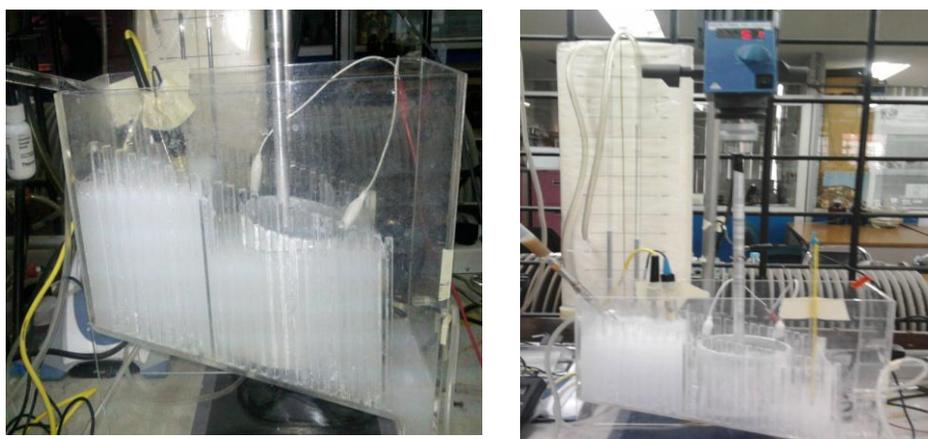


Figura 26. Reactor continuo de ablandamiento químico acoplado a un reactor electroquímico



El Gráfico 17 presenta los porcentajes de remoción de sílice obtenidos durante los primeros 30 minutos de operación del reactor, para los dos flujos manejados (53.19 mL/min y 86 mL/min), después de este tiempo se alcanza un estado estacionario donde las condiciones de disminución de sílice ya no cambian.

Se obtuvieron porcentajes de remoción de sílice de hasta 99.25%, con un flujo de 53.19 mL/min (tiempo de retención de 21.8 min), mientras que a un flujo de 86 mL/min se logra una remoción del 94.39% de sílice.

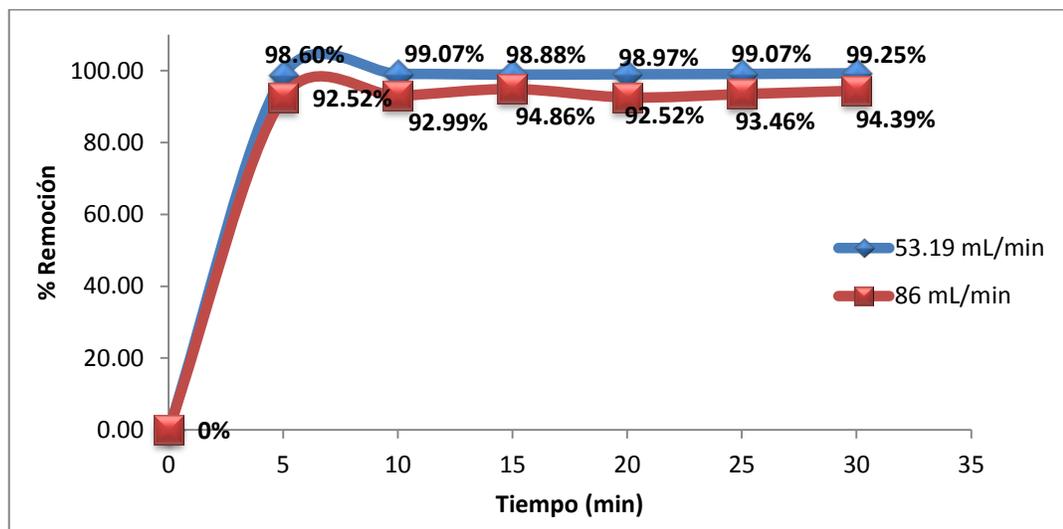


Gráfico 17. Remoción de sílice en el reactor en modo de operación en continuo en función del flujo de purga de torre de enfriamiento tratado. Visualización de los primeros 30 minutos de operación

Al operar el reactor en continuo, la eficiencia sobre la remoción de sílice disminuye muy poco, en comparación con el reactor funcionando en batch, con el cual al tener un tiempo de retención hidráulico de 20 minutos se obtuvieron valores de remoción de sílice de 99.53%. Sin embargo, al operar el reactor en modo continuo, con ambos flujos manejados se obtienen porcentajes de remoción mayores al 90%.

Cabe mencionar que no se puede incrementar de manera excesiva el tiempo de residencia, ya que en base a las pruebas realizadas previamente en el reactor



en batch se observó que al incrementarse el Al^{3+} en el medio, comenzaba a existir una disminución de la remoción de la sílice debido a la saturación de cargas positivas.

En el Gráfico 18 se presentan los porcentajes de remoción de dureza total obtenidos durante los primeros 30 minutos de operación de este reactor, para los dos flujos manejados (53.19 mL/min y 86 mL/min), después de este tiempo se alcanza un estado estacionario donde las condiciones de disminución de dureza total ya no cambian.

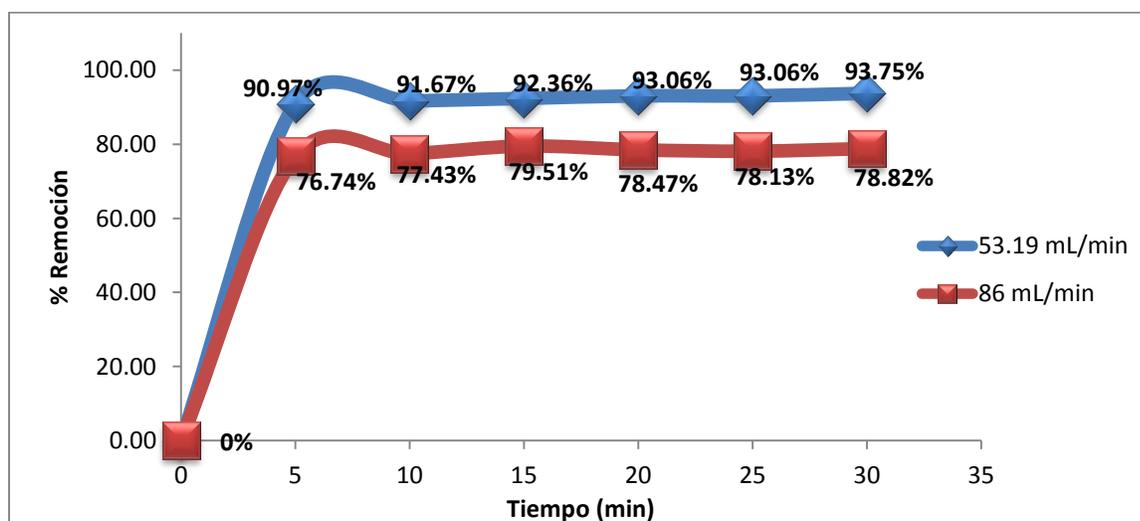


Gráfico 18. Remoción de dureza total en el reactor en modo de operación en continuo en función del flujo de purga de torre de enfriamiento tratado. Visualización de los primeros 30 minutos de operación

En el gráfico anterior se observa que para el caso de dureza total, del mismo modo que para la sílice, los porcentajes de remoción se ven afectados notablemente por el tiempo de retención, teniendo un porcentaje de remoción de 93.75% al tener un tiempo de residencia de 21.8 min (53.19mL/min) y un porcentaje de remoción de 78.82% al tener un tiempo de retención de 13.5 min (86 mL/min)

Lo anterior podría deberse a que al existir un mayor tiempo de retención, se obtiene una mayor disminución del CO_2 presente en el agua debido a que el



fluido se encuentra sometido mayor tiempo a un proceso de agitación, liberándose de esta manera mayor cantidad de bióxido de carbono, y por ende logrando una disminución más apreciable en la acidez del agua.

4.11 Caracterización del electrodo bajo las condiciones de operación establecidas

Las pruebas de voltamperometría cíclica se realizaron para las diferentes condiciones a las cuales fue operado el reactor: Con agua de purga de torre de enfriamiento sin electrolito, con electrolito y con Na_2CO_3 , este último con el propósito de disminuir la concentración de dureza total y de calcio en la purga de torres de enfriamiento.

4.11.1 Potencial de oxidación del electrodo de Al

A continuación se muestran las gráficas de voltamperometría cíclica realizadas al electrodo de aluminio bajo las condiciones de trabajo.

El Gráfico 19 muestra el voltamperograma cíclico para el electrodo de aluminio, en el cual se observa el comportamiento del electrodo bajo las condiciones del proceso de electrocoagulación, sin el uso de un electrolito soporte ni de Na_2CO_3 .

En este gráfico, las dos flechas pequeñas indican el sentido del barrido realizado, siendo la parte derecha (en relación al valor de 0 en la escala de potencial) la correspondiente a la zona de oxidación y la izquierda la zona de reducción. Se observa que la reacción de oxidación del electrodo aluminio es irreversible, con una respuesta mínima del lado catódico (reducción).

Dado que no se tiene la aparición de un pico de corriente a un potencial dado, esto indica que el electrodo no reacciona de manera directa con la sílice, por lo que se puede suponer que la remoción de la sílice depende solamente del proceso de oxidación del ánodo por la liberación de Al^{3+} al medio, con lo cual se propicia el mecanismo de coagulación-floculación.



Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento

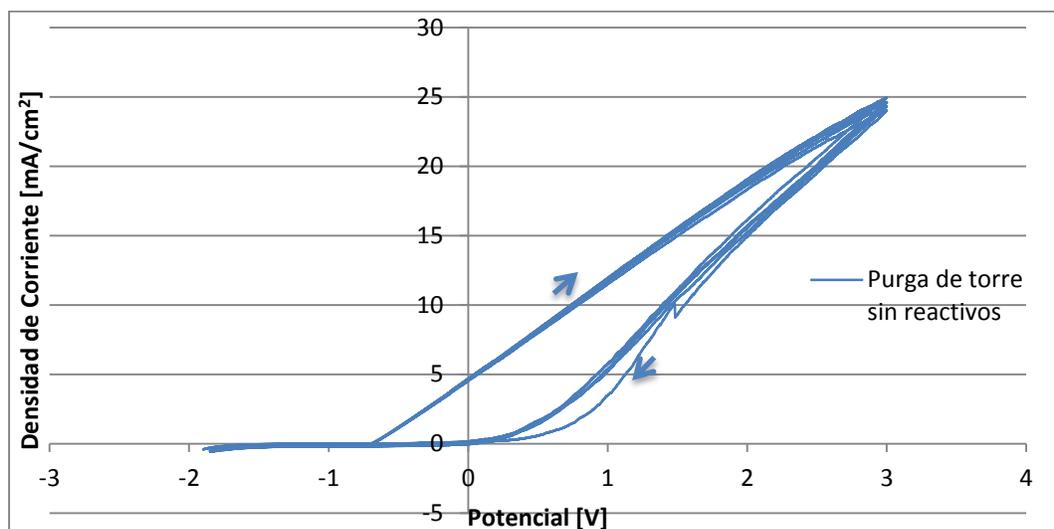


Gráfico 19. Voltamperograma. Condiciones: Electrodo de Al, agua de purga de torre de enfriamiento, sin electrolito soporte o Na_2CO_3 , 3 ciclos, barrido a 50 mV/s

A continuación se presenta un gráfico comparativo (Gráfico 20) del comportamiento del electrodo al trabajar bajo tres condiciones diferentes, utilizadas a lo largo del desarrollo experimental del presente trabajo.

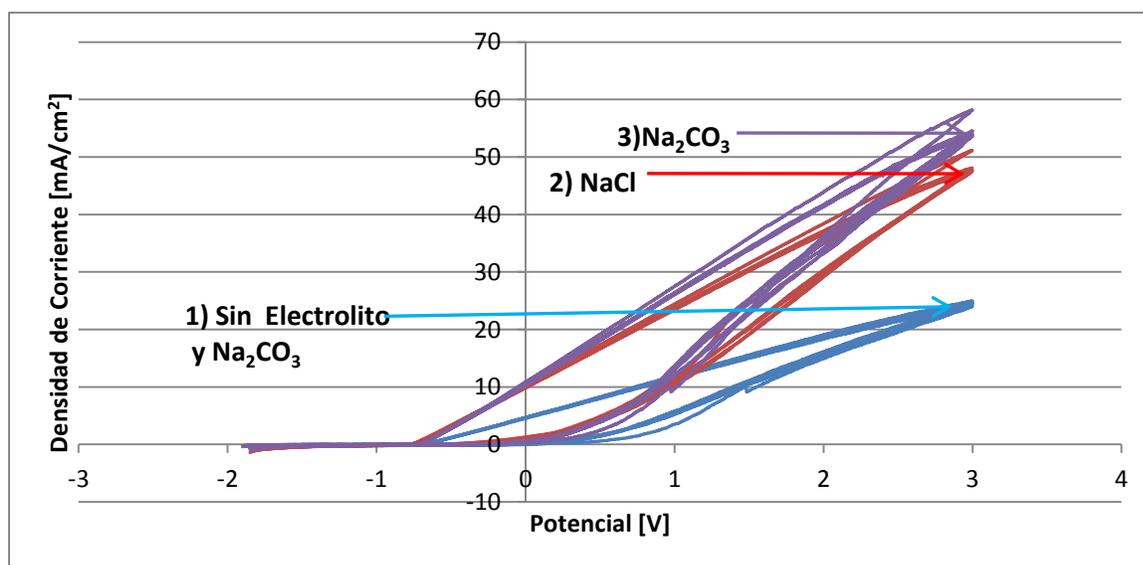


Gráfico 20. Voltamperograma del electrodo de Al, Agua tratada: purga de torre de enfriamiento, 1) Sin uso de electrolito soporte y Na_2CO_3 , pH de trabajo 7, 2) Uso de NaCl como electrolito soporte, pH de trabajo 7 y 3) Uso de Na_2CO_3 , pH de trabajo de 9.98 para el proceso de ablandamiento, 3 ciclos de barrido de 50 mV/s.



Como puede observarse en el Gráfico 20 existe una mayor densidad de corriente al utilizar el Na_2CO_3 , lo que nos indica una mayor transferencia de carga, que al utilizar NaCl .

Además, se puede observar que cuando no hay presencia de ninguno de estos reactivos el electrodo sufre de un proceso de pasivación, el cual es identificado cuando al transcurrir un mayor número de ciclos, la densidad de corriente disminuye, lo que indica que a un potencial dado, cada vez existe un menor paso de corriente por unidad de área debido a la formación de una capa de óxido sobre el electrodo llamado bohemita ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) [47].

Para el caso en donde se utilizó el NaCl y el Na_2CO_3 se puede observar que bajo estas condiciones el electrodo es estable y no sufre tal proceso de pasivación.

4.12 Concentración de Al (III) en relación con la remoción de sílice

Debido a que la remoción de dureza total y dureza de calcio dependen principalmente de la etapa de ablandamiento, en esta sección únicamente se analizará la remoción de sílice en función de la concentración de aluminio.

4.12.1 Remoción de sílice en función de la concentración de Al (III). Reactor Batch de electrocoagulación

En el Gráfico 21 se muestra la variación de la concentración de sílice (mg/L) en función de la concentración de Al^{3+} , en un reactor de electrocoagulación batch con electrodo bidimensional móvil, en el que se tiene como variable de operación la ausencia y adición de Na_2CO_3 .

En ambos casos se trabajó con una intensidad de corriente de 1 A, durante 30 min, tratando 1 L de purga de torre de enfriamiento con una velocidad de agitación de 50 RPM, área anódica efectiva de 228.71 cm^2 , sin uso de electrolito.



Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento

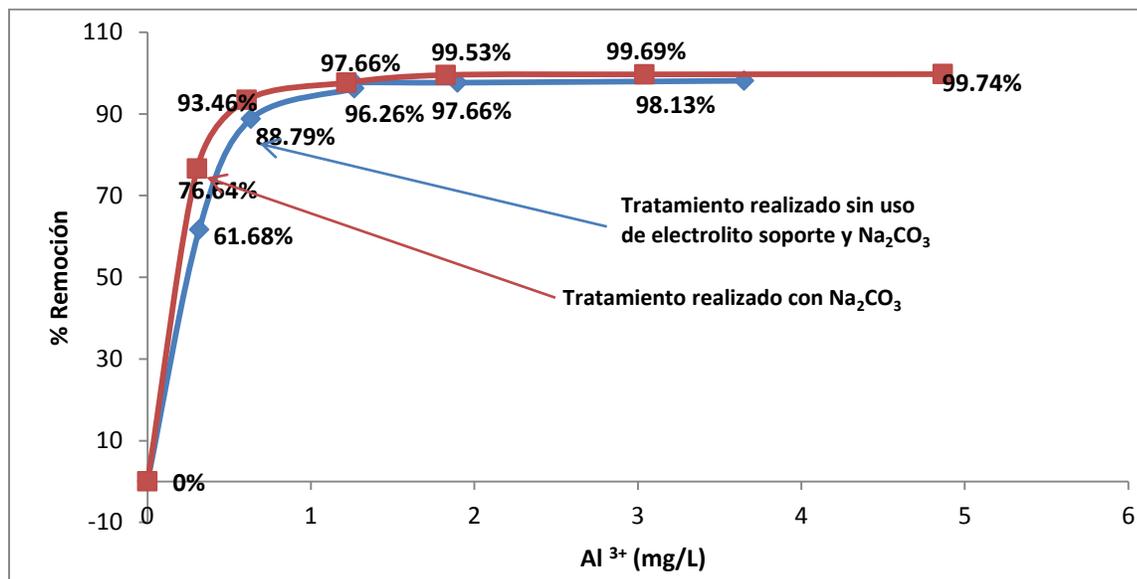


Gráfico 21. Variación de la remoción de sílice (mg/L) en función de la concentración de Al³⁺ en un reactor batch con electrodo bidimensional móvil

Se puede observar en el gráfico anterior que se obtiene una remoción de sílice mayor a pesar de tener la misma concentración de Al³⁺ en el medio al utilizar el Na₂CO₃ en la etapa previa al proceso de electrocoagulación.

Lo anterior debido al efecto positivo que genera el Na₂CO₃ a causa del suministro de iones positivos monovalentes (Na⁺) al medio aparte de los iones trivalentes (Al³⁺) que se agregan por el proceso de electrocoagulación, los cuales en su conjunto contribuyen a la neutralización de los coloides que están cargados negativamente con lo que se reduce su carga y con ello la fuerza de repulsión entre ellos.

De igual manera se observa que con concentraciones de Al³⁺ menores a 1.5 mg/L, se obtienen remociones de hasta 96% aproximadamente para ambos casos (uso o no de Na₂CO₃).



4.12.2 Remoción de sílice en función de la concentración de Al (III). Reactor continuo

En el Gráfico 22 se muestra la variación de la concentración de sílice (mg/L) en función de la concentración de Al³⁺, en un reactor de electrocoagulación continuo con electrodo bidimensional móvil, en el que se tiene como variable de operación el flujo volumétrico (53.19 mL/min y 86 mL/min) es decir el tiempo de residencia (21.8 min y 13.5 min respectivamente).

En ambos casos se trabajó con una intensidad de corriente de 1 A, durante 120 min, con una velocidad de agitación de 50 RPM, área anódica efectiva de 228.71 cm², sin uso de electrolito, con Na₂CO₃ y pH de trabajo de 9.98.

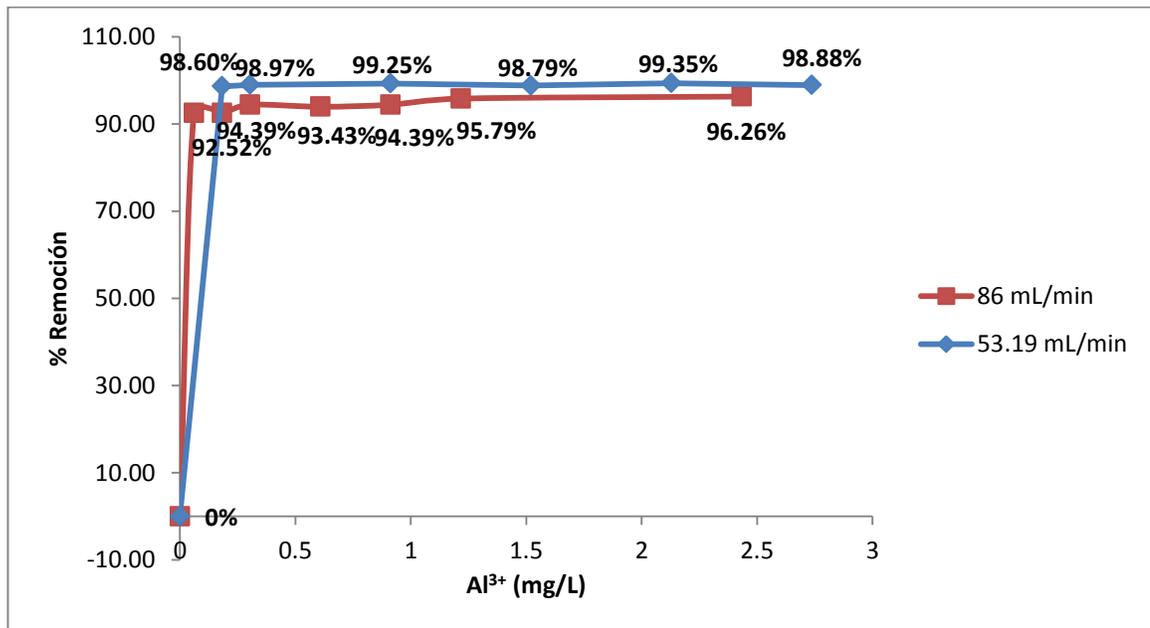


Gráfico 22. Variación de la remoción de sílice en función de la concentración de Al³⁺ en un reactor continuo con electrodo bidimensional móvil



El Gráfico 22 muestra que se logra una remoción mayor de sílice a pesar de tener la misma concentración de Al^{3+} en el medio, con un flujo menor (53.19 mL/min) en el proceso de electrocoagulación.

Lo anterior se debe a que además de tener un mayor tiempo de retención hidráulico de la sílice dentro del reactor, la turbulencia es menor lo que disminuye la ruptura de los floculos y permite la adherencia de los mismos entre sí, formando grandes masas de flóculos.

4.13 Concentración de Al (III)

En el Gráfico 23 se muestra el comportamiento de la concentración de aluminio en base al régimen de operación (batch o continuo, ver condiciones de operación en la sección 4.12.1 y 4.12.2), en el cual se puede observar que en el reactor batch, la concentración de Al^{3+} se incrementa más rápidamente que en el reactor continuo, esto debido a que el reactor batch, implica un sistema cerrado, sin entrada ni salida de agua, por lo que la generación de Al^{3+} aumenta al transcurrir el tiempo.

En el reactor continuo se puede observar que entre mayor sea el flujo se tiene una menor concentración de Al^{3+} y una menor cantidad de iones con carga positiva, con lo cual afecta el proceso de remoción de la sílice, por lo que es recomendable trabajar a flujos menores (tiempos de residencia mayores) debido a que se logra una mayor concentración de Al^{3+} dentro del reactor, además de existir un mayor tiempo de contacto entre el coagulante y las partículas contaminantes.

Aunado a esto, el tener un flujo menor disminuye la turbulencia dentro del reactor y por lo tanto, se disminuye la ruptura de los floculos.

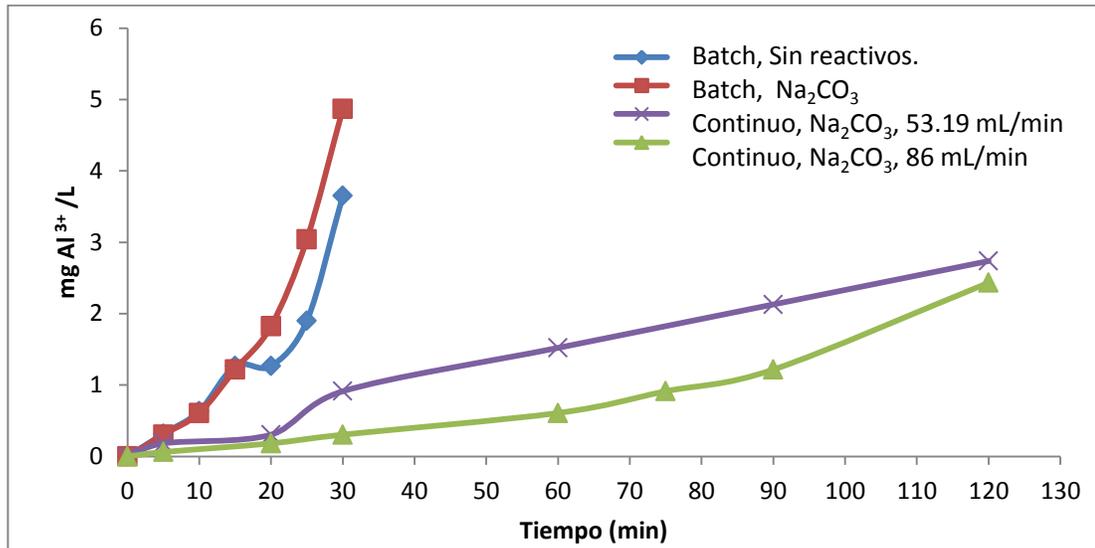


Gráfico 23. Concentración de Al³⁺ en función del tiempo

4.14 Variación de la concentración de sílice en función de la carga eléctrica (Q) en el reactor con electrodo bidimensional móvil

De acuerdo a la Ley de Faraday de la electrolisis, la carga requerida para liberar una masa m , viene dada por la siguiente expresión:

$$m = \frac{QM}{Fn} \quad (28)$$

En donde:

m es la masa de la sustancia producida en el electrodo (gramos)

Q es la carga eléctrica total que pasó por la solución (coulombios)

$$Q = Intensidad (A) * Tiempo(s) \quad (29)$$

n es el número de valencia de la sustancia como ion en la solución (electrones por ion)

F es la constante de Faraday (96485 C/mol)



M es la masa molar de la sustancia (gramos/mol)

Como se conoce la variación de la concentración de sílice experimental, que está en función de la cantidad de Al^{3+} desprendido, éste último está en función de la carga eléctrica (Q) que pasa por la solución, se puede realizar la construcción del Gráfico 24.

Este gráfico muestra los porcentajes de remoción de sílice en función de la carga eléctrica que pasó por la solución para las pruebas realizadas en el reactor batch con electrodo móvil con y sin Na_2CO_3 y de las pruebas en continuo con Na_2CO_3 a un pH de trabajo de 9.98, donde se trataron dos diferentes flujos (tiempos de retención).

En todos los casos mostrados en el Gráfico 24, se trabajó con una intensidad de corriente de 1 A ($j_{rotatorio} = 0.00437 \text{ A/cm}^2$), con una velocidad de agitación de 50 RPM, área anódica efectiva de 228.71 cm^2 y sin uso de electrolito.

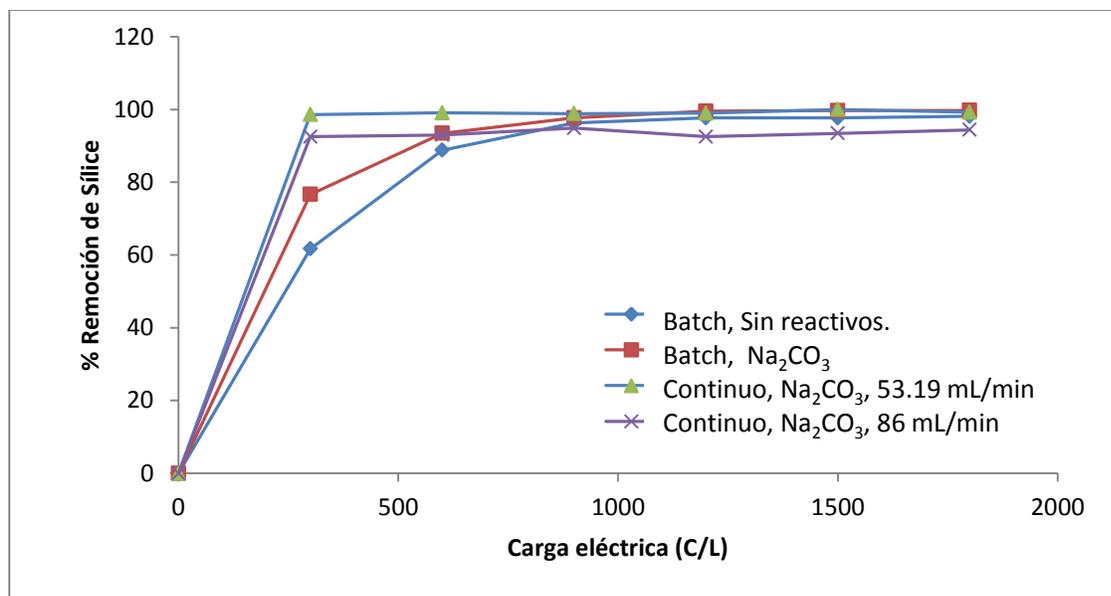


Gráfico 24. % de Remoción de sílice en función de la carga eléctrica



En este gráfico se observa que el mayor porcentaje de remoción de la sílice se obtiene al utilizar Na_2CO_3 en el reactor con operación en batch y con menores flujos con el modo de operación en continuo, llegando a obtener una remoción del 99% para este último, en un tiempo de operación de 10 minutos, lo que equivale a una dosis de coagulante de aproximadamente 0.304 mg/L.

4.15 Rapidez de remoción de sílice a partir de datos experimentales

Cálculo del orden cinético de remoción de sílice en un reactor bidimensional móvil

Considerando que para determinar la rapidez de remoción de sílice es más adecuado contar con datos de un reactor batch, se utilizaron los datos obtenidos experimentalmente de las pruebas realizadas utilizando y no un pretratamiento de ablandamiento químico (Na_2CO_3), seguido de un proceso de electrocoagulación en el reactor electroquímico, con electrodo bidimensional móvil, velocidad de agitación de 50 RPM, sin electrolito y una intensidad de corriente de 1 A.

Con el fin de estudiar la rapidez de reacción se procedió a la evaluación del orden cinético de reacción, para lo cual, se propusieron tres modelos cinéticos diferentes para ambos casos.

En donde:

$[Si]$ es la concentración de la sílice

$-\frac{d[Si]}{dt}$ representa la variación de la desaparición de la sílice en función del tiempo

k es la velocidad de reacción específica.



Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento

Tabla 8. Evaluación del orden cinético de la disminución de la concentración de sílice

Orden de reacción	Cero		Primero		Segundo	
	Sin Na ₂ CO ₃	Con Na ₂ CO ₃	Sin Na ₂ CO ₃	Con Na ₂ CO ₃	Sin Na ₂ CO ₃	Con Na ₂ CO ₃
Condiciones de operación específicas						
Cambio de la concentración de sílice	$r = -\frac{d[Si]}{dt} = k[Si]^0$		$r = -\frac{d[Si]}{dt} = k[Si]^1$		$r = -\frac{d[Si]}{dt} = k[Si]^2$	
Modelo cinético	$[Si]_0 - [Si] = kt$		$-\ln \frac{[Si]}{[Si]_0} = kt$		$\frac{1}{[Si]} - \frac{1}{[Si]_0} = kt$	
Ordena al origen	24.5	31.5	0.07	0.0538	-0.0573	0.3592
Constante cinética [s ⁻¹]	4.92	4.71	0.1968	0.2607	0.0201	0.0868
Error (R ²)	0.7807	0.685	0.9829	0.9959	0.9017	0.664

Se procedió a graficar los datos utilizando el modelo cinético propuesto (ver Tabla 8), obteniendo de la regresión lineal, la constante cinética presentada en la tabla anterior.

En base a los resultados derivados de estas tres propuestas (ver el valor de r², Tabla 8), se concluye que es una reacción de pseudo primer orden con respecto a la sílice, lo que nos indica que la rapidez de desaparición de la sílice es directamente proporcional a la concentración de la misma.

En el Gráfico 25 se muestra la linealización obtenida de los datos experimentales, de acuerdo al modelo cinético de primer orden.

Se observa que al utilizar Na₂CO₃ en la etapa previa al proceso de electrocoagulación, la constante cinética es mayor (0.2607 s⁻¹) que al omitir el uso del Na₂CO₃ (0.1968 s⁻¹), lo que indica que la velocidad de desaparición de la



sílice se incrementa al realizar un ablandamiento químico como pretratamiento, con lo que se constata que los iones monovalentes suministrados a través del Na_2CO_3 , contribuyen a la desestabilización de los coloides.

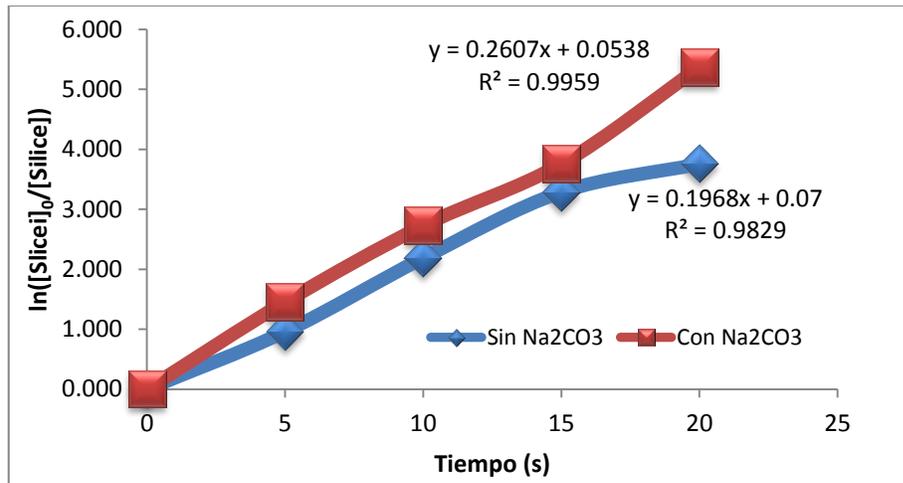


Gráfico 25. Rapidez de remoción de la sílice en un reactor batch con electrodo bidimensional móvil

4.16 Rendimiento farádico (R_f)

El rendimiento farádico, es un parámetro que sirve para cuantificar la efectividad del proceso en este caso de electrocoagulación, mediante la relación de la masa de aluminio generada, con respecto a la que se debería de haber generado de acuerdo a la Ley de Faraday, es decir:

$$R_f = \frac{\text{masa de } \text{Al}^{3+} \text{ real}}{\text{masa de } \text{Al}^{3+} \text{ teórico}} * 100 \quad (30)$$

La masa de Al^{3+} generada, teóricamente está dada por la Ley de Faraday, mediante la siguiente expresión:

$$\text{masa de } \text{Al}^{3+} \text{ teórico} = \frac{QM}{nF} = \frac{I * t * M}{n * 96485 \text{ C/mol}} \quad (31)$$

En donde:

m : Masa de la sustancia producida en el electrodo(g)



Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento

Q : Carga eléctrica total que pasó por la solución (C)

F : Constante de Faraday=96 485 C/mol

n : Número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica (electrones por ion)

M : Masa molar de la sustancia (g/mol)

I : Intensidad de corriente durante la oxidación del aluminio (A [=] C/s)

T : tiempo de operación (s).

La masa experimental de Al^{3+} producido en el agua se determinó mediante la técnica analítica de absorción atómica. Los lodos producidos se caracterizaron por medio de microscopia electrónica de barrido

En la Tabla 9 se reportan los valores de Al^{3+} generados al operar el reactor con el electrodo rotatorio, en el que se trató 1 L de purga de torre de enfriamiento, a 1 A, con una velocidad de agitación de 50 RPM y con Na_2CO_3 , durante un tiempo de operación de 30 min.

Tabla 9. Concentración de Al^{3+} en función del tiempo. Determinación por absorción atómica

Tiempo (min)	mg Al^{3+} /L
0	0
5	0.304
10	0.608
15	1.216
20	1.825
25	3.041
30	4.866



De los resultados generados del análisis de microscopía electrónica de barrido para los lodos se tiene:

Tabla 10. Resultados de microscopía electrónica de barrido realizado a los lodos generados. Obtenidos bajo las siguientes condiciones: 1 A, Na₂CO₃, 50 RPM, 30 min. Lodos generados: 1.6264g

Muestra	Elmt	Element %
1	Al	14.23
2	Al	16.85
Promedio		15.54

En donde

Elmt, representa el elemento detectado

Element % representa el porcentaje contenido del elemento en una base de 100

Cantidad de aluminio en los lodos.

$$1.6264g * \frac{15.54g Al}{100g lodos} * \frac{1000mg Al}{1g Al} = 252.74mg Al \quad (32)$$

Con estos datos se calcula la cantidad de aluminio generado experimentalmente a los 30 min:

$$Al \text{ generado experimentalmente} = Al \text{ en el agua} + Al \text{ en lodos} \quad (33)$$

Sustituyendo en la ecuación anterior se tiene:

$$Al \text{ generado Experimentalmente} = 4.866mg Al + 252.74mg Al = 257.6085mg Al$$

La masa de aluminio generada teóricamente, se obtiene sustituyendo en la (31)

$$masa \text{ de } Al^{3+} \text{ teórico} = \frac{1A * 30 \text{ min} * 26.9815 \frac{g}{mol}}{3 * 96485A * s / mol} * \frac{60s}{1 \text{ min}} * \frac{1000mg}{1g} = 167.79mg Al \quad (34)$$



Una vez que se cuenta con la masa de aluminio experimental y teórica se procede a determinar el rendimiento farádico (R_f) sustituyendo en la (30)

$$R_f = \frac{257.6085 \text{ mg Al}}{167.79 \text{ mg Al}} * 100 = 153\%$$

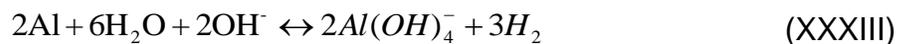
El valor anterior indica que se está generando una mayor cantidad de aluminio experimental, en comparación con la cantidad de aluminio predicha por la Ley de Faraday. Este hecho concuerda con los resultados reportados por otros autores que han trabajado con electrodos de aluminio [32, 33, 42, 55].

Picard [55] mostró que esto se debe probablemente a un ataque químico sobre el cátodo de aluminio por parte de los iones hidroxilo generados durante la reducción del agua; ocurriendo por lo tanto las siguientes reacciones en el cátodo:

Reducción del agua:



Ataque químico:



Siendo por tanto la cantidad de aluminio total la suma del aluminio generado por el proceso electroquímico (predicho por la Ley de Faraday) y el generado debido al ataque químico.

De igual manera, Cañizares [34] determinó que la disolución química puede llegar a ser tan importante como la electroquímica. La primera favorecida por varios ordenes de magnitud bajo condiciones de pH fuertemente alcalino.



Considerando lo anterior, un rendimiento Farádico mayor del 100% es esperado dado que no se considera en el valor de referencia, la contribución adicional del aluminio disuelto por el ataque químico al cátodo, el cual debio ser importante ya que los experimentos se llevaron a cabo a pH alcalino (9.98). Para corregir el valor del rendimiento del reactor electroquímico, en el proceso estudiado, se debe determinar dicha contribución mediante experimentos adicionales como sugiere Picard [55].

4.16.1 Cálculo de la producción experimental de Al

Es de gran importancia conocer la producción de Al^{3+} debido a que con está es posible calcular el tiempo de vida media del electrodo. La productividad específica del electrodo (producción de Al^{3+}) está dado por la siguiente ecuación:

$$m Al \text{ exp} = \frac{R_F * I * M * t}{n * F} \quad (35)$$

Por lo que sustituyendo los valores en la ecuación anterior, se puede calcular la cantidad de Al^{3+} generado.

En el Gráfico 26 se presenta la producción de aluminio teórica con base en la Ley de Faraday y la productividad específica del electrodo de aluminio.

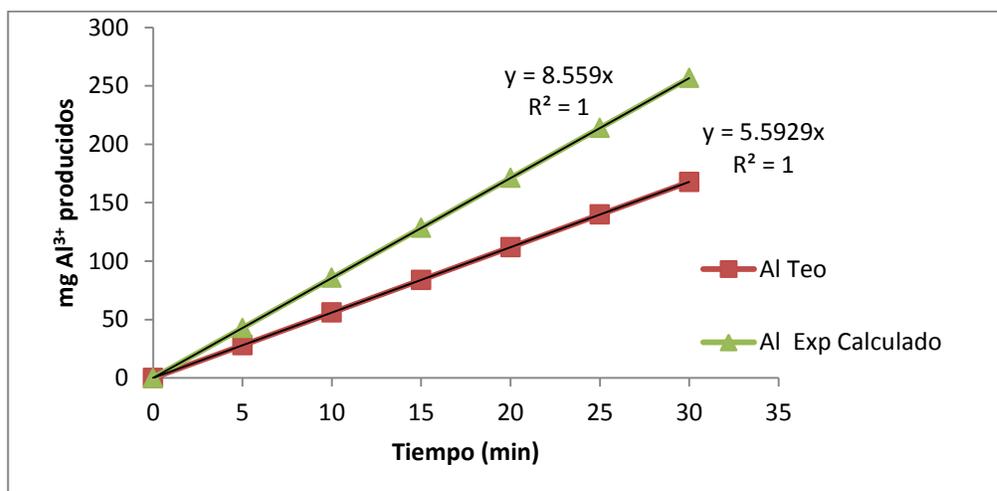


Gráfico 26. Cálculo de la producción de Al³⁺ Experimental y teórico

El Gráfico 26, muestra que en las condiciones bajo las que fue operado el reactor batch (1 L de purga de enfriamiento tratado, 1 A, 50 RPM, Na₂CO₃ a un pH de 9.98) existe una producción mayor de aluminio, que la estimada por la Ley de Faraday.

Lo anterior debido a lo explicado en la sección anterior.

4.17 Cuantificación de lodos

4.17.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Para llevar a cabo la cuantificación de lodos, se realizó una micrografía por SEM del material sedimentado, obtenido del tratamiento de purga de torres de enfriamiento por electrocoagulación. En la Figura 27 se muestra la micrografía obtenida.

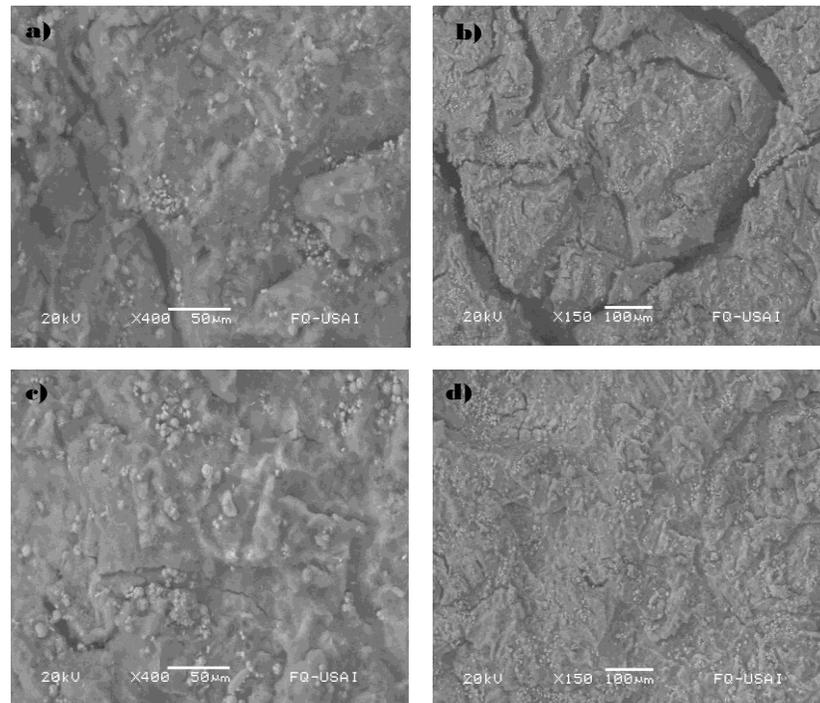


Figura 27. Microscopia SEM para lodos generados con diferente resolución; a) 20µm con I = 3 A, b) 50µm con I = 3 A; c) 100 µm y d) 200 µm I = 1 A

Las condiciones de electrocoagulación para la obtención del material presentado en la Figura 27 fueron las siguientes: purga de torre de enfriamiento la cual tuvo como primera etapa del tratamiento, una precipitación química agregando Na_2CO_3 hasta obtener un pH de 9.98, y posteriormente se realizó la electrocoagulación con un tiempo de operación de 30 minutos, una velocidad de agitación de 50 RPM y con la variación en la intensidad de corriente empleando 1 A ($j_{\text{rotatorio}} = 0.00437 \text{ A/cm}^2$) y 3 A ($j_{\text{rotatorio}} = 0.0131 \text{ A/cm}^2$).

Dicho material, al perder humedad adquirió una consistencia dura pero con facilidad para fracturarse y una estructura amorfa sobre la superficie en ambos casos, esto puede apreciarse en la Figura 27 a y c, se observa la presencia de cristales que corresponde a las sales que fueron removidas de la purga por el proceso de electrocoagulación; sin embargo se percibe una mayor cantidad de estos cristales al trabajar con una intensidad de corriente de 1 A (ver Figura 27



d) que al haber empleado 3 A (ver Figura 27 b). También se puede observar que al operar con una intensidad de corriente mayor, los lodos generados presentan una consistencia esponjosa que al trabajar con menores intensidades de corriente.

4.17.2 Análisis elemental por espectrómetro de dispersión de energía (EDS)

Para el análisis elemental de los lodos a través de la SEM, se utilizó el analizador EDS el cual permitió identificar la distribución cuantitativa de los elementos químicos que se encuentran presentes en los lodos, los cuales se muestran en los Gráficos 27 y 28

Se observó que la cantidad de aluminio representó un porcentaje considerable en los lodos generados; operando a una intensidad de corriente de 3 A se tiene un 18.85 % como se muestra en el Gráfico 27; por otra parte operando a una intensidad de corriente de 1 A, se tiene 16.43 % como se puede apreciar en el Gráfico 28; con los porcentajes anteriores se observa que del aluminio transferido de los electrodos hacia el medio, una parte queda atrapada en el lodo.

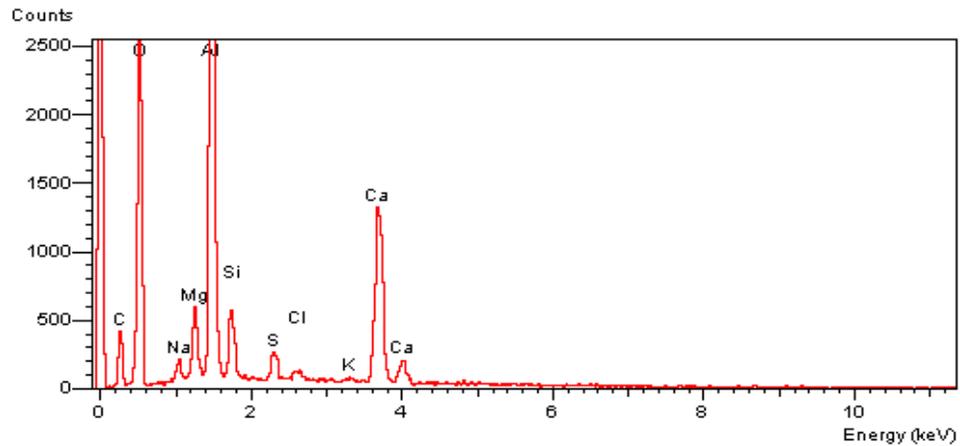


Gráfico 27. Espectro EDS que muestra la abundancia de los elementos contenidos en los lodos producidos por electrocoagulación en una intensidad de 3 A (0.0131 A/cm^2)

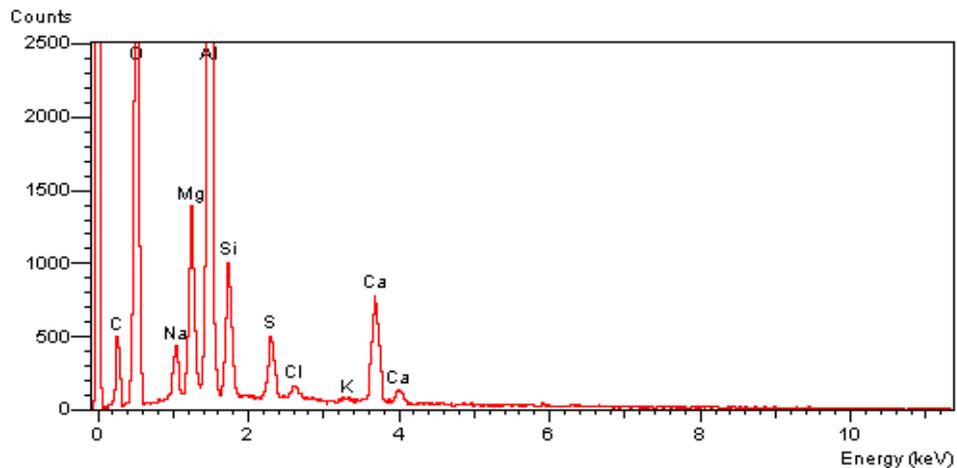


Gráfico 28. Espectro EDS que muestra la abundancia de los elementos contenidos en los lodos producidos por electrocoagulación en purgas a una intensidad de 1 A (0.00437 A/cm^2)

También se puede ver que existe la presencia de otros elementos que son de interés como en el del Gráfico 27, donde se encuentra el Ca (9.17%), Mg (2.42%) y Si (2.34%), y en el Gráfico 28 se encuentra Ca (3.86%), Mg (4.41%) y Si (3.33%).

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, trabajando a una intensidad de 1 A se tiene mayores cantidades en los lodos de Si y Mg pero menores cantidades de Ca y Al que si se empleara una intensidad de 3 A.



4.18 Tiempo de filtración

El tiempo de filtración (tF) es una de las pruebas que definen las características del lodo y que pueden ser usadas en la selección de un proceso de deshidratación [35].

Se determinó el tF en dos muestras de lodos generados con diferentes intensidades de corrientes las cuales fueron a 1 A (0.00437 A/cm^2) y 3 A (0.0131 A/cm^2).

El tF fue medido en un mismo volumen de lodos que fue de 100 mL; sin embargo las muestras de lodos contienen diferentes cantidades de ST, debido a la condiciones en las cuales fueron generados, causando a su vez una alteración en el tF esto puede ser observado en el Gráfico 29.

El lodo generado a una intensidad de corriente de 3 A tiene una mayor cantidad de ST, presenta un tiempo de filtración de 331 s, siendo un tiempo mayor que en el que se determinó en el lodo obtenido con una intensidad de corriente de 1 A, el tiempo a la filtración correspondiente a esta muestra de lodo fue de 150 s y tiene una menor cantidad de ST.

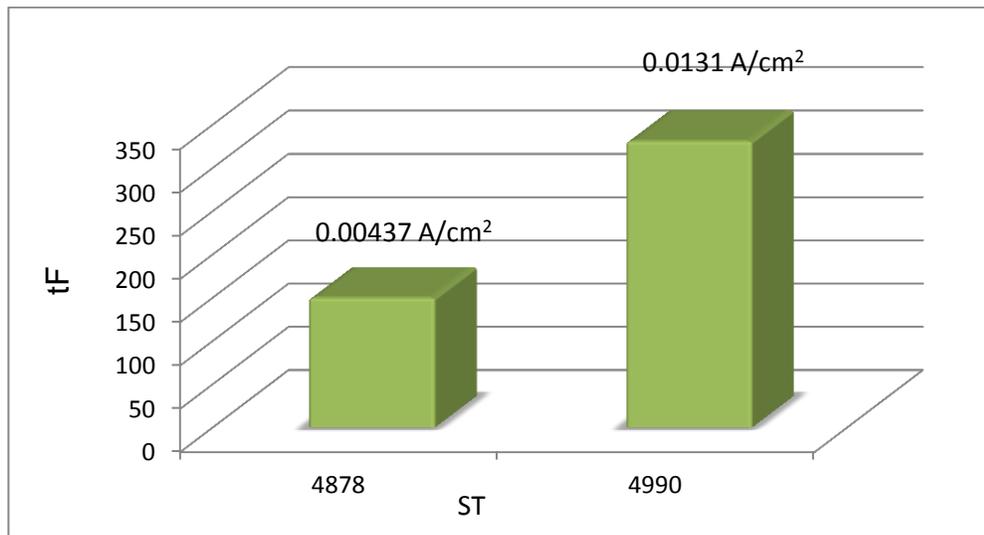


Gráfico 29. Tiempo a la filtración (tf) en dos muestras diferentes de lodos

4.19 Tiempo de secado

De igual manera fue posible determinar el tiempo de secado de estas dos muestras de lodos, pesando una cantidad de 20.1314 g de lodo húmedo y el cual fue secado en un horno marca Felisa durante 5 h.

Se obtiene como resultado un mayor valor de remoción de humedad de 89.32 % en el lodo generado a una intensidad de corriente de 1 A que en el de 3 A con 73.19% lo cual indica una mayor facilidad en el proceso de secado para el lodo correspondiente a 1 A.

En el Gráfico 30 se muestra los valores de % de humedad a lo largo del proceso de secado.

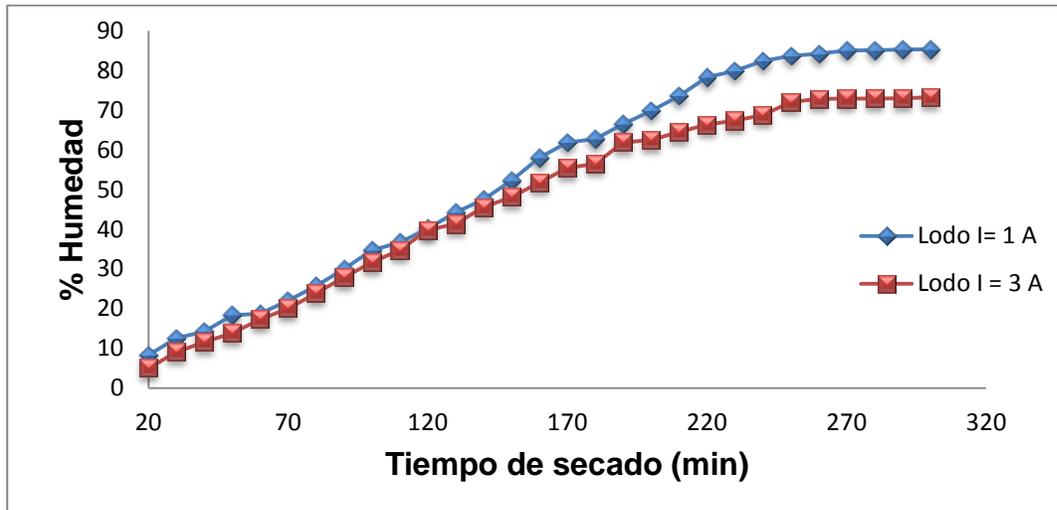


Gráfico 30. % de humedad de los lodos generados a 1 A y 3 A en relación al tiempo de secado.

4.20 Costo de operación de la celda de electrocoagulación

A continuación se presenta el análisis de costos en la operación del reactor seleccionado, utilizando la concentración inicial de 107 mg SiO₂ /L contenida en el agua de purgas de torres de enfriamiento.

$$\text{Costo de operación} = (a)(C_{\text{Energía}}) + (b)(C_{\text{Electrodo}}) \quad (36)$$

Donde:

a: es el precio de energía eléctrica (\$ 0.846/kWh)⁹

b: es el precio del electrodo de aluminio (\$ 25.43/kg)

C_{Energía}: es el consumo de energía durante la operación.

C_{Electrodo}: es el consumo del electrodo durante la operación

Para calcular el consumo de energía en el reactor propuesto se usa la siguiente ecuación:



$$C_{\text{energía}} = \frac{(U)(I)(t_{\text{residencia}})}{V} \quad (37)$$

Donde:

$C_{\text{energía}}$: Consumo de energía (kW h/m³)

U: es el potencial de celda (V)

I: Intensidad de corriente (A)

$t_{\text{Electrolisis}}$: tiempo de operación de la fuente de poder (h)

V: Volumen de efluente tratado (m³)

Considerando las condiciones de operación en el reactor continuo.

Intensidad de corriente: 1 A

Volumen de purga tratado: 1281.07 mL = 0.001281 m³

Tiempo de operación de la fuente de poder: 25 min = 0.41 h

Potencial de celda: 2.57 V

A continuación se sustituyen los valores en la ecuación.

$$C_{\text{energía}} = \frac{(U)(I)(t_{\text{residencia}})}{V} = \frac{(2.57 \text{ V})(1 \text{ A})(0.41 \text{ h})}{0.001281 \text{ m}^3} = 822.56 \frac{\text{Wh}}{\text{m}^3} = 0.82256 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} \quad (38)$$

Para obtener el costo de la electricidad se multiplica el precio de la electricidad por el consumo de energía.

$$\text{Costo de energía eléctrica} = (a)(C_{\text{Energía}}) \quad (39)$$



Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento

$$\text{Costo de energía eléctrica} = \left(\frac{\$ 0.846}{\text{kWh}} \right) \left(0.82256 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} \right) = \frac{\$ 0.69588}{\text{m}^3}$$

Para obtener el consumo del electrodo se realiza el siguiente cálculo.

$$C_{\text{electrodo}} = \frac{(I)(t_{\text{residencia}})(PM_{\text{Al}})}{(z)(F)(V)} \quad (40)$$

Donde:

PM_{Al} : es el peso molecular del material del electrodo en este caso Aluminio (g/mol)

z : es el numero de oxidación del ion metálico que se disuelve (Al).

F : Constante de Faraday. ($F= 96485.33 \text{ C/mol}$)

$$C_{\text{electrodo}} = \frac{(1 \text{ A})(0.41 \text{ h})(26.98 \text{ g/mol})}{(3)(96485.33 \text{ C/mol})(0.001281 \text{ m}^3)} = 0.0298 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} = 2.98 \times 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

A continuación se calcula el costo del electrodo con la siguiente expresión.

$$\text{Costo del electrodo} = (b)(C_{\text{electrodo}}) \quad (41)$$

$$\text{Costo del electrodo} = \left(\frac{\$ 25.43}{\text{kg}} \right) \left(2.98 \times 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) = \frac{\$ 0.00075}{\text{m}^3}$$

Finalmente se calcula el costo de operación de la celda de EC que utiliza electrodos de aluminio.

$$\text{Costo de operación} = \frac{\$ 0.69588}{\text{m}^3} + \frac{\$ 0.00075}{\text{m}^3} = \frac{\$ 0.69663}{\text{m}^3}$$

Para la sección de precipitación química con Na_2CO_3

En la sección de precipitación química del reactor continuo propuesto se trata un volumen de 715 mL de purga de torre de enfriamiento y para llevar a cabo el



tratamiento se utilizó 8.5 mL de una disolución de Na_2CO_3 a una concentración de 1.38 M.

$$\text{Costo de operación} = (\text{costo del reactivo})(\text{reactivo utilizado}) \quad (42)$$

$$\text{Costo de operación} = \left(\frac{1.4723 \text{ g}}{1 \text{ L}}\right) \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}\right) \left(\frac{\$62.00}{200 \text{ kg}}\right) \left(\frac{\$13.56}{1 \$}\right) \left(\frac{1 \text{ L}}{0.001 \text{ m}^3}\right) = 6.19 \frac{\$}{\text{m}^3}$$

El precio del reactivo Na_2CO_3 es¹⁰:

200 kg de Na_2CO_3 : \$ 62.00 (dólares).

La estructura del reactor continuo está hecha de acrílico transparente, por lo que el precio de la plancha de acrílico de 2.40 m x 1.80 m con un espesor de 1 cm tiene un precio¹¹ de \$ 196.00.

Por lo que el costo del reactor continuo incluyendo la mano de obra es de \$ 680.00

A continuación se muestra en la Figura 28 las medidas con las cuales se construyó el reactor.

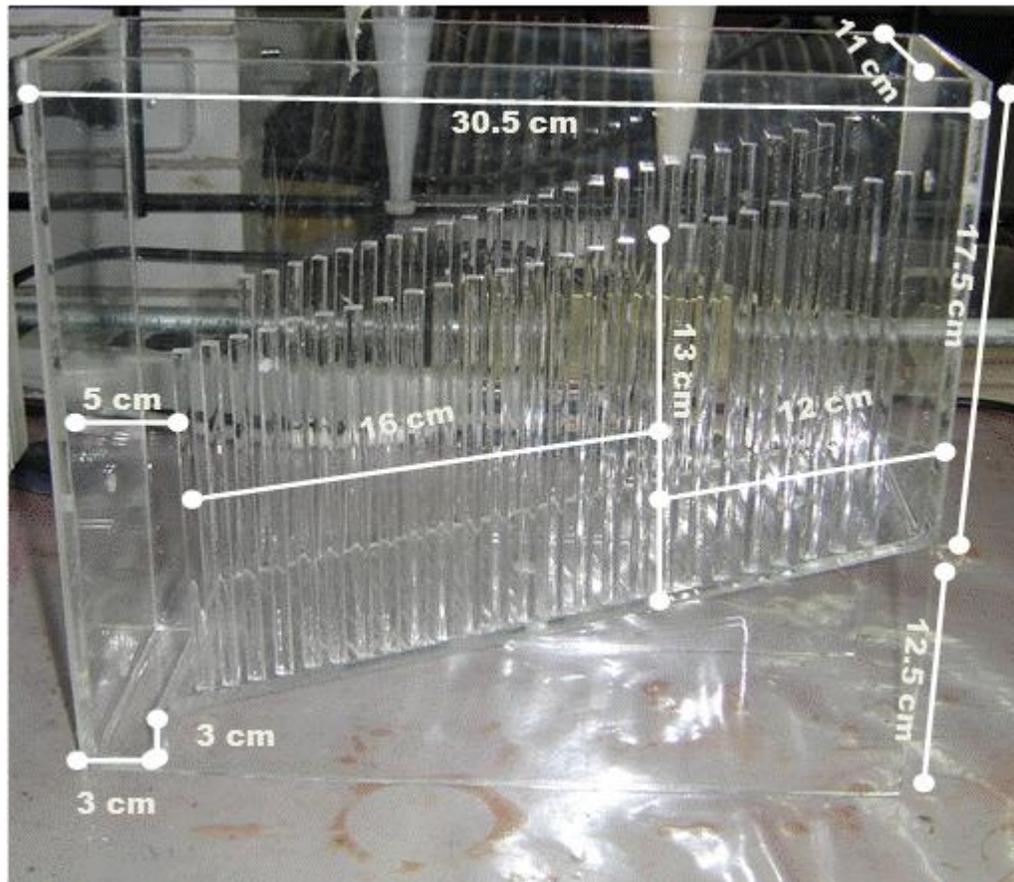


Figura 28. Medidas de la estructura del reactor de acrílico.

4.21 Análisis cuantitativo comparativo entre celdas electroquímicas reportadas y la celda electroquímica con electrodo bidimensional móvil propuesta

A continuación se presenta una tabla comparativa (Tabla 11), de las condiciones de operación de las celdas de electrocoagulación utilizadas y reportadas por Schulz [51], un sistema comercial [75] y el presente trabajo de tesis, para remover sílice y dureza total.



Tabla 11. Cuadro comparativo entre celdas electroquímicas reportadas y la celda electroquímica con electrodo bidimensional móvil propuesta

Referencia	Schulz et al., 2009	Sistema Comercial	Propuesta de Tesis			
Tipo de proceso	Electrocoagulación	Electrocoagulación (Sistema integral lateral para torres de enfriamiento) Sistema de electrocoagulación, proceso de sedimentación y ozonación	Sistema de Electrocoagulación acoplado a un proceso de ablandamiento químico			
Agua tratada	Purgas de torres de enfriamiento y agua de rechazo de osmosis inversa de una fábrica de semiconductores	Purgas de torres de enfriamiento	Purgas de torres de enfriamiento			
Contaminantes a remover	Sílice, calcio y magnesio	Sílice, dureza total (calcio, magnesio) y sólidos suspendidos	Sílice, Dureza total y dureza de calcio (calcio y magnesio)			
Geometría del electrodo	Placas	Placas	Cilíndrico			
Material del electrodo	Aluminio	Aluminio	Aluminio			
# de electrodos	9 en paralelo	NO REPORTADO	1			
Dimensiones del electrodo	3.2cm*34 cm*0.32cm Separación de 0.4cm	1*1*1.2=1.2m ³	Diámetro Interno: 9cm Espesor: 1cm Altura: 11 cm			
Área anódica	870.4cm ²	NO REPORTADO	228.71cm ² efectiva			
Volumen de agua tratado	0.35L	NO REPORTADO	1L			
Flujo	0.35L/min	NO REPORTADO				
Área anódica/L de agua	2486.5 cm ² /L	NO REPORTADO	228.71cm ² /L			
Voltaje	NO REPORTADO	15 v	3.5 v-2.8 v			
Densidad de corriente	2.16 mA/cm ²	NO REPORTADO	4.37mA/cm ²			
Tiempo de residencia	1 min	10 min	15 min			
Al ³⁺ generado	3 mM	200-50 ppm	128 mg/L 4.7 mM/L			
Resultados	Contaminante	Remoción (%)	Contaminante	Remoción (%)	Contaminante	Remoción (%)
	Sílice	90	Sílice	100	Sílice	97.66
	Calcio	50	Dureza Total	58.33	Dureza Total	93.75
				Calcio	97.69	



Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento

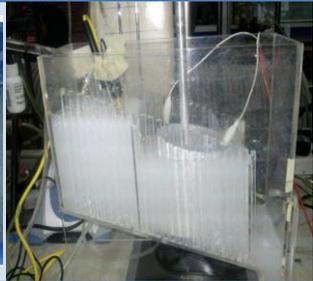
	Magnesio	>30		
Imagen	SIN IMAGEN			

Tabla 12. Costos por metro cubico de agua tratada en función del tipo de proceso

PROCESO	COSTO (\$/m ³)
Osmosis Inversa*	15.5
Desmineralización *	18.33
Químico *	17
Sistema Integral Consorcio Ecológico Industrial*	4.21
Schulz et al., 2009	NO REPORTADO
Propuesta de tesis	6.19

*Valores tomados de comparativo de tecnologías. Sistema comercial consultado [75]

Schulz [51], reporta el empleo del proceso de electrocoagulación, utilizando un reactor de placas con electrodos de aluminio, para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento y agua de rechazo de osmosis inversa de una fábrica de semiconductores, con el objeto de remover sílice, calcio y magnesio.

En el presente trabajo, de igual manera que Schulz 2009, se empleó el proceso de electrocoagulación usando electrodos de aluminio, para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento, con el objeto de disminuir la concentración de sílice, calcio y magnesio principalmente, siendo la única variable el tipo de electrodo utilizado, empleando en este caso como ánodo un electrodo de anillo cilíndrico y como cátodo un electrodo cilíndrico móvil (aspas), siendo esta la única diferencia en términos generales.



Realizando una comparación un poco más detallada, y observando el Gráfico 31, se puede apreciar que empleando un reactor con electrodo cilíndrico rotatorio, se requiere un área 90.8% menor a la empleada al utilizar electrodos de placas.

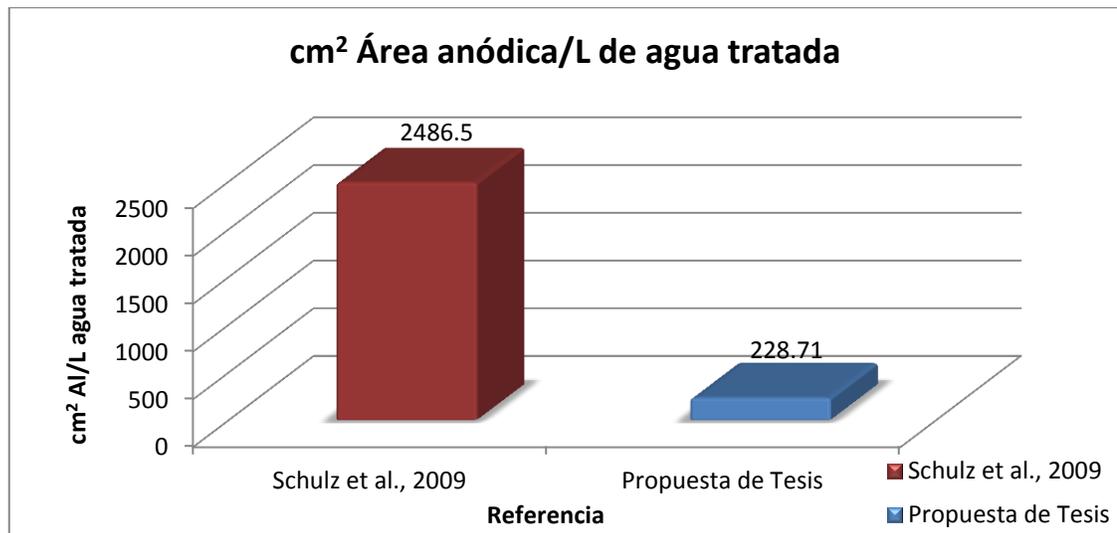


Gráfico 31. Gráfica comparativa del uso de área anódica en un proceso de electrocoagulación para la remoción de Sílice, calcio y magnesio; área utilizada en el reactor con electrodo cilíndrico móvil (propuesta de tesis) y área utilizada en un reactor de placas (Schulz et al., 2009)

Cabe mencionar que a pesar de que se utiliza aproximadamente un área anódica 90% menor, al emplear una celda de electrocoagulación con electrodo cilíndrico comparado con una celda de placas, se logra un 7% más de remoción de sílice con el uso de un electrodo cilíndrico móvil.

Como se comentó en la sección de fundamentos teóricos, actualmente existen diversos tipos de procesos convencionales para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento, que tienen como propósito eliminar la sílice y dureza total; sin embargo, como se mencionó en un principio, son procesos costosos.

Considerando los valores reportados del sistema comercial de los costos por metro cúbico de agua tratada de procesos como osmosis inversa,



Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento

desmineralización, químicos y el sistema comercial propuesto actualmente con patente en trámite; el costo por metro cubico tratado con el sistema propuesto en el presente trabajo de tesis, es menor a los convencionales; a pesar de ser 47% más elevado en comparación con el sistema comercial.

Es importante mencionar que a pesar de tener un costo 47% mayor por metro cubico de agua tratado, con el sistema propuesto se logra un 35% más de remoción de dureza total, lo que convierte al sistema propuesto en una alternativa competente tanto en resultados de remoción de contaminantes como en costos para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento.

Realizando únicamente una comparación de la celda de electrocoagulación con lo reportado por en el sistema comercial, se está obteniendo una remoción de sílice del 86.72 % y de 20.83% de dureza total, siendo el costo de operación de \$0.70/ m³, quedando por debajo de los costos por metro cubico tratado de sistemas convencionales y del sistema comercial consultado.

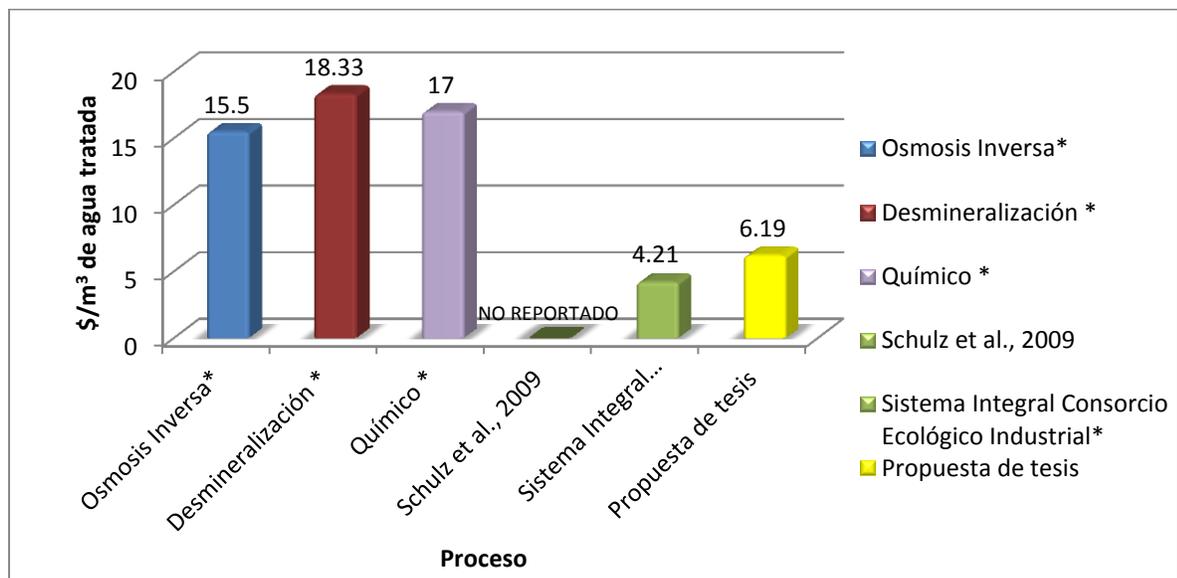


Gráfico 32. Gráfico de costos por metro cubico de agua tratado en función del tipo de tecnología. * Valores reportados por Consorcio Ecológico



Lo que representa un costo 83% menor al emplear la celda con electrodo móvil propuesta comparado con el sistema comercial, a pesar de remover 15% menos de sílice y 44.4% menos de dureza total que con el sistema comercial

En la Tabla 13 se presenta el porcentaje de remoción de dureza total y la concentración reportada en el sistema comercial y el presente trabajo de tesis.

A pesar de que el porcentaje de remoción de dureza total parece mucho menor, si se analiza el valor de concentraciones correspondientes a los porcentajes de remoción presentados por el sistema comercial y los del presente trabajo, tenemos:

Tabla 13. Valores reportados de concentración en función de la remoción. Sistema Comercial (CEI), Sistema de tesis propuesto

Tiempo (min)	DUREZA TOTAL (mg/L)					
	CEI		Sistema acoplado propuesta de tesis		Electrocoagulación Propuesta de tesis	
	mgCaCO ₃ /L	% remoción	mgCaCO ₃ /L	% remoción	mgCaCO ₃ /L	% remoción
0	240	0	1440	0	1440	0
10	100	58.33	220	84.72	1240	13.89
15	-	-	90	93.75	1200	16.67

Donde se puede ver que a pesar de remover únicamente el 16% de dureza total con el sistema propuesto, en realidad se está logrando una disminución de 240 mg CaCO₃/L; en tanto que con el sistema comercial a pesar de remover 58% de dureza total, únicamente se está logrando una disminución de 140 mg.



5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

En este trabajo se construyeron dos sistemas electroquímicos empleando aluminio para los ánodos, uno funcionando con electrodos bidimensionales fijos (placas) y otro con un electrodo rotatorio con el fin de emplearlos para el proceso de electrocoagulación-floculación por la oxidación del aluminio, el cual genera compuestos que permiten la separación de los contaminantes en las aguas tratadas.

Los puntos a destacar son los siguientes:

- Se alcanzaron remociones más altas de sílice, dureza total y de calcio empleando el reactor con el electrodo rotatorio de aluminio que con el reactor de placas de aluminio.
- Con el reactor con electrodo rotatorio se utilizó un área anódica 74.38% menor que la requerida en el reactor de placas. Se consiguió la remoción de sílice, dureza total y de calcio por arriba del 94% al emplear el reactor con electrodo rotatorio, acompañado previamente de un proceso de ablandamiento químico.
- En el proceso de electrocoagulación, no se cuantificó una diferencia considerable en la remoción de sílice, dureza total y de calcio, con la adición o no de un electrolito soporte.
- Con velocidad de agitación elevada, se logró mayor remoción de dureza total y de calcio; sin embargo ocurre lo contrario para la remoción de sílice, ya que con una velocidad de agitación menor se tuvo una mayor remoción.



Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento

- Dada la alcalinidad baja (en función de la cantidad de calcio y magnesio presentes) no fue suficiente realizar una precipitación química por medio de la adición de NaOH seguido de un proceso de electrocoagulación debido a que no se obtuvo resultados satisfactorios, ya que con un pH=11, únicamente se obtuvo remoción de 61.11% para dureza total y 50.29% en dureza de calcio.
- Al emplear únicamente Na_2CO_3 en cantidad estequiométrica respecto a la dureza total, (1.4723 g de Na_2CO_3 , pH de 9.98), se obtuvo un porcentaje de remoción para la sílice de 38.32%, dureza total de 65.28 % y dureza de calcio de 87.28 %. Al utilizar un excedente de Na_2CO_3 del 40% no se incrementaron los porcentajes de remoción ya que sólo se obtuvo una diferencia del 0.69 % para dureza total y 1.73% en dureza de calcio, respecto a la cantidad estequiométrica. En todos los casos se obtuvo un efluente limpio e incoloro.
- Cuando se realizó un ablandamiento químico por medio de la adición estequiometrica de Na_2CO_3 con base en la dureza total, seguido del proceso de electrocoagulación, se obtuvo una remoción de 99.07% de sílice, 84.72% de dureza total y de 88.44% de dureza de calcio. Cuando se agregó un excedente de Na_2CO_3 del 40%, seguido del proceso de electrocoagulación, se consiguieron remociones de dureza total y de calcio ligeramente mayores. Sin embargo, la remoción de sílice comenzó a disminuir, aunado a esto, éste exceso de Na_2CO_3 ocasionó un efecto negativo sobre la apariencia del efluente tratado, debido a la turbiedad causada por la presencia de sólidos en el medio.
- Conforme aumentó la intensidad de corriente, aumentó la remoción de dureza total y de calcio. Sin embargo, la remoción de sílice disminuyó.



- Trabajando con intensidades de corriente bajas (1 A) se logró una remoción de sílice superior al 99%, lo que representó un gasto de energía menor y un menor volumen de lodos que al utilizar valores más grandes de intensidad (3 A y 2 A).
- Cuanto menor fue el flujo volumétrico tratado (tiempo de residencia mayor) el porcentaje de remoción de sílice, dureza total y de calcio aumentó. Para el caso de estudio en el reactor continuo, los resultados mostraron que se obtienen remociones por arriba del 90% de sílice, dureza total y de calcio al operar con un flujo de 53.19 mL/min.
- Al operar el reactor con electrodo rotatorio sin electrolito, pero con Na_2CO_3 , a una intensidad de corriente de 1 A ($j=0.00437 \text{ A/cm}^2$) y con una velocidad de agitación de 50 RPM, el tratamiento resultó ser eficiente ya que se consiguió una remoción del 99.74% de sílice, 97.22% de dureza total y 98.84% de dureza de calcio en comparación con el reactor electroquímico con modo de funcionamiento en batch; para el caso del reactor electroquímico con funcionamiento en continuo, bajo las mismas condiciones de operación se logró obtener remociones de 99.03% de sílice, 93.35% de dureza total y 97.29% de dureza de calcio.
- El efluente tratado en el reactor continuo cumplió con la calidad del agua de repuesto requerida para uso de las torres de enfriamiento de la “Refinería Miguel Hidalgo” (ver 6.3 Anexo 3. Límites de calidad recomendados para agua de repuesto requerida para uso de las Torres de Enfriamiento en la Refinería “Miguel Hidalgo”), en los parámetros de sílice con valores de aproximadamente 1 mg/L, dureza de calcio con 23 mg/L, dureza total con 95 mg/L; por lo cual las purgas podrían ser reutilizadas al ser tratadas con el sistema propuesto en el presente trabajo, lo que representaría un ahorro de 8,625,361.20 m³/año en agua



Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento

de repuesto a las torres de enfriamiento, valor correspondiente a la descarga de las purgas de las Torres de Enfriamiento.

- El volumen de agua descargado al Río Tula disminuiría un 94% aproximadamente.
- El efluente tratado en el reactor continuo cumplió con la concentración de aluminio, indicada en la Ley Federal de Derechos, tabla de lineamientos de Calidad del Agua (ver 6.4 Anexo 4. Lineamientos de Calidad del Agua. Ley Federal de Derechos), además haber cumplido con la concentración de sólidos suspendidos totales de acuerdo a lo indicado en las condiciones particulares de descarga y en la NOM-001-SEMARNAT-1996 (en caso de que no se reutilizará).
- Sin embargo, no se cumplió en Conductividad y pH, (ver 6.3 Anexo 3. Límites de calidad recomendados para agua de repuesto requerida para uso de las Torres de Enfriamiento en la Refinería “Miguel Hidalgo”). Los SDT aumentaron un 4.4% debido a la precipitación química así como también el pH, después del tratamiento el efluente tuvo un pH=9.41 y la conductividad aumentó a un valor de 4.28 mS.



5.2 Recomendaciones

Para obtener disminución en los contaminantes mayores del 90%, se debe realizar el ablandamiento agregando la cantidad exacta de Na_2CO_3 que indique el pH de 9.98 y así evitar que a la salida del reactor se obtenga un efluente turbio y con sólidos suspendidos.

Cuando el parámetro prioritario a remover es la sílice, es recomendable utilizar una velocidad de agitación baja (50 RPM) e intensidades de corriente bajas (1 A).

Después de haber realizado el tratamiento correspondiente a la purgas de torres de enfriamiento, para que sea posible reusarlas se tiene que hacer un tratamiento de neutralización para disminuir el pH de 9.4 a 7

Invertir la polaridad de los electrodos, con el fin de consumir ambos electrodos, y de revertir el proceso de pasivación.



6. Anexos

6.1 Anexo 1. Resultados

6.1.1 Evaluación de uso de un Electrolito soporte. Reactor con electrodo bidimensional fijo (placas)

Resultados obtenidos bajo las siguientes condiciones de operación:

Reactor batch con electrodos bidimensionales fijos (placas).

Ánodo: Placas

Área anódica: 379.5cm²

Cátodo: Placas

Área catódica: 422.37cm²

Potencial: 2 V

Tiempo de operación: 30 min

Volumen de purga de torre de enfriamiento tratado: 425 mL

Área anódica /L purga tratado: 892.94cm²/L

Agitación con aire.

Tabla 14. *Tabla comparativa de la remoción de los principales parámetros de interés en función del tipo de electrolito soporte*

I (A)	0.046		0.37		0.53		0.33	
Tipo de electrolito	NaCl		Na ₂ SO ₄		KCl		Sin electrolito	
Electrolito (Concentración)	0.1M		0.1M		0.1M		0	
Conductividad (mS/cm)	12.95		19.375		14.79		5.26	
Parámetro	Final	% remoción	Final	% remoción	Final	% remoción	Final	% remoción
Sílice (mg SiO ₂ /L)	20	81.31	23.8	77.76	26.26	75.46	31.25	70.79
Dureza Total (mgCaCO ₃ /L)	1180	18.06	1300	9.72	1260	12.50	1280	11.11
Dureza de calcio (mgCaCO ₃ /L)	720	16.76	820	5.20	800	7.51	840	2.89
pH	6		8		7.12		7.25	
COT (mg/L)	9.85	67.05	12.94	56.71	ND	ND	ND	ND
COD (mg/L)	9.37	68.02	13.83	52.80	ND	ND	ND	ND
DQO(T)(mg/L)	0.009	-0.07	0.009	0.08	ND	ND	ND	ND
DQO(S)(mg/L)	0.009	-0.09	0.009	0.07	ND	ND	ND	ND
Alcalinidad M (mg CaCO ₃ /L)	12	80.00	20	66.67	ND	ND	ND	ND



6.1.2 Efecto del uso de un reactor bidimensional fijo de placas y uno móvil con electrodo rotatorio, en la remoción de los parámetros de interés

Resultados obtenidos bajo las siguientes condiciones de operación:

Reactor batch con electrodos bidimensionales.

Intensidad: 1 A

Tiempo de operación: 30 min

Tipo de electrolito: NaCl

Concentración de electrolito: 0.002M

Tabla 15. Remociones obtenidas de los principales parámetros de interés en función del tipo de electrodo utilizado; a) Electrodo fijo, placas y b) Electrodo móvil, aspas

Reactor	Placas		Rotatorio	
Vol tratado (mL)	425		1000	
Ánodo	Placas (Al)		Cilindro (Al)	
Área anódica (cm²)	379.5		228.71	
cm ² Al/L tratado	892.94		228.71	
Cátodo	Placas		Aspas	
Área catódica	379.5		422.37	
RPM	NA		50	
Electrolito (g)	0.048		0.113	
Parámetro	Final	% Remoción	Final	% Remoción
Conductividad (mS/cm)	3.89		3.93	
Sílice (mg SiO ₂ /L)	40	62.61	11	89.72
Dureza Total (mgCaCO ₃ /L)	820	43.05	1140	20.83
Dureza de calcio (mgCaCO ₃ /L)	580	32.95	712.5	17.63
SDT (mg/L)	ND	ND	4126.67	9.58
ST (mg/L)	3864	16.33	4220	8.62
pH	6.95		7.64	
Alcalinidad M (mg CaCO ₃ /L)	20	66.66	36	40
Alcalinidad F (mg CaCO ₃ /L)	0	0	0	0
Vol Lodos (mL)	61		130	
mL lodos generados /L tratado	143.53		130	



Tabla 16. Comportamiento del potencial en el reactor electroquímico de placas

Tiempo (min)	Intensidad (A)	Potencial (V)
0	1.1	4.05
3	1	3.43
5	1	3.28
7	1.1	3.7
9	1	3.64
15	1	3.38
23	1	3.43
30	1	3.36

Tabla 17. Comportamiento del potencial en el reactor electroquímico rotatorio

Tiempo (min)	Intensidad (A)	Potencial (V)
0	1	3.06
5	1	2.95
11	1	2.87
16	1	2.87
23	1	2.86
30	1	2.86



6.1.3 Variación de la velocidad de agitación en un reactor con electrodo bidimensional móvil

Resultados obtenidos bajo las siguientes condiciones de operación:

Reactor batch con electrodo bidimensional móvil.

Volumen de purga de torre de enfriamiento tratado: 1000 mL

Ánodo: Cilindro

Área anódica: 228.71 cm²

Cátodo: Aspas

Área catódica: 422.37 cm²

Intensidad: 1 A

Tiempo de operación: 30 min

Tipo de electrolito: NaCl

Concentración de electrolito: 0.002M

Tabla 18. Tabla comparativa de la remoción de los principales parámetros de interés en función de la velocidad de agitación del electrodo móvil

RPM	50 RPM		80 RPM		101 RPM	
Electrolito (g)	0.113		0.113		0.113	
Parámetro	Final	% Remoción	Final	% Remoción	Final	% Remoción
Conductividad (mS/cm)	3.93		3.91		4.04	
Sílice (mg/ SiO ₂ L)	11	89.72	25	76.64	22	79.44
Dureza Total (mgCaCO ₃ /L)	1140	20.83	1120	22.22	1120	22.22
Dureza de calcio (mgCaCO ₃ /L)	712.5	17.63	675	21.97	680	21.39
SDT (mg/L)	4126.67	9.58	4005.33	12.24	4249.4	6.89
ST (mg/L)	4220	8.62	4132	10.53	4376	5.25
pH	7.64		7.65		6.85	
Alcalinidad M (mg CaCO ₃ /L)	36	40.00	30	50.00	20	66.67
Vol Lodos (mL)	130		133		73	
mL lodos generados /L tratado	130		133		73	



6.1.4 Efecto del uso de un electrolito soporte en un reactor con electrodo bidimensional móvil

Resultados obtenidos bajo las siguientes condiciones de operación:

Reactor batch con electrodo bidimensional móvil.

Volumen de purga de torre de enfriamiento tratado: 1000 mL

Ánodo: Cilindro

Área anódica: 228.71 cm²

Cátodo: Aspas

Área catódica: 422.37 cm²

Intensidad: 1 A

Tiempo de operación: 30 min

Velocidad de agitación: 50 RPM

Tabla 19. Efecto del uso y no de un electrolito soporte sobre la remoción de los principales parámetros en un reactor con electrodo bidimensional móvil

Tipo de electrolito	NaCl		Sin electrolito	
Electrolito (Concentración)	0.002M		0	
Electrolito (g)	0.113		0	
Parámetro	Final	% Remoción	Final	% Remoción
Conductividad (mS/cm)	3.93		3.94	
Sílice (mg SiO ₂ /L)	11	89.72	23	78.50
Dureza Total (mgCaCO ₃ /L)	1140	20.83	1155	19.79
Dureza de calcio (mgCaCO ₃ /L)	712.5	17.63	700	19.08
SDT (mg/L)	4126.67	9.58	4148.67	9.10
ST (mg/L)	4220	8.62	4272	7.50
pH	7.64		8.03	
Alcalinidad M (mg CaCO ₃ /L)	36	40.00	36	40.00
Vol Lodos (mL)	130		136	
mL lodos generados /L tratado	130		136	



6.1.5 Efecto sobre la remoción de dureza total y dureza de calcio al variar el pH por medio de la adición de NaOH

Resultados obtenidos bajo las siguientes condiciones de operación:

Volumen de purga de torre de enfriamiento tratado: 1000 mL

Reactor batch con electrodo bidimensional móvil.

Ánodo: Cilindro

Área anódica: 228.71 cm²

Cátodo: Aspas

Área catódica: 422.37 cm²

Intensidad: 1 A

Tiempo de operación: 30 min

Velocidad de agitación: 50 RPM

Electrolito: Sin electrolito

Tabla 20. Efecto de la variación del pH por medio de la adición de NaOH 6 M en un reactor electroquímico con electrodo bidimensional móvil sobre la remoción de los principales parámetros

pH trabajo	7		9		10		11	
	Final	% Remoción						
Conductividad (mS/cm)	3.94		3.87		4.12		4.63	
Sílice (mg SiO ₂ /L)	23	78.50	11.5	89.25	7.5	92.99	1.25	98.83
Dureza Total (mgCaCO ₃ /L)	1155	19.79	1057.5	26.56	927.5	35.59	560	61.11
Dureza de calcio (mgCaCO ₃ /L)	700	19.08	615	28.90	585	32.37	430	50.29
SDT (mg/L)	4148.67	9.10	4346.67	4.76	4593.15	-0.63	5040.63	-10.44
ST (mg/L)	4272	7.50	4433.33	3.99	4673.16	-1.19	5124.32	10.96
pH	8.03		7.35		8.63		9.38	
Alcalinidad M (mg CaCO ₃ /L)	36	40.00	24	60	ND	ND	ND	ND
Vol Lodos (mL)	136		ND		ND		125	
mL lodos generados /L tratado	136		ND		ND		125	



6.1.6 Efecto sobre la remoción de dureza total y dureza de calcio por medio de la adición de Na_2CO_3 (ablandamiento con carbonato de sodio)

Resultados obtenidos bajo las siguientes condiciones de operación:

Reactor batch con electrodo bidimensional móvil.

Volumen de purga de torre de enfriamiento tratado: 1000 mL

Ánodo: Cilindro

Área anódica: 228.71cm^2

Cátodo: Aspas

Área catódica: 422.37cm^2

Intensidad: 1 A

Tiempo de operación: 30 min

Velocidad de agitación: 50 RPM

Electrolito: Sin electrolito

Tabla 21. Remoción de los principales parámetros en un reactor con electrodo bidimensional móvil en función de la adición de Na_2CO_3

Na_2CO_3 (g), Solido	0.8836 g		1.4723 g		2.0612 g	
pH trabajo	9.77		9.98		11.08	
Parámetro	Final	% Remoción	Final	% Remoción	Final	% Remoción
Conductividad (mS)	4.93		4.47		4.57	
Sílice (mg SiO_2 /L), PQ ¹	97	9.35	66	38.32	66	38.32
Sílice (mg SiO_2 /L), EC ²	5	95.33	1	99.07	4	96.26
Dureza Total (mg CaCO_3 /L), PQ	450	68.75	360	75.0	280	80.55
Dureza Total (mg CaCO_3 /L), EC	90	93.75	45	96.88	40	97.22
Dureza de calcio (mg CaCO_3 /L), PQ	180	79.19	140	83.82	90	89.59
Dureza de calcio (mg CaCO_3 /L), EC	35	95.95	22	97.46	19	97.80
SDT (mg/L)	4556	0.17	4427	3.00	5237	-14.74
ST (mg/L)	4640	-0.47	4550	1.48	5360	-16.06
pH	7.28		8.66		7.28	
Vol Lodos (mL)	70		60		55	
mL lodos generados /L tratado	70		60		55	



6.1.7 Efecto de la variación de la intensidad de corriente en un proceso de electrocoagulación; Reactor electroquímico con electrodo bidimensional móvil

Resultados obtenidos bajo las siguientes condiciones de operación:

Reactor batch con electrodo bidimensional móvil.

Volumen de purga de torre de enfriamiento tratado: 1000 mL

Ánodo: Cilindro

Área anódica: 228.71 cm²

Cátodo: Aspas

Área catódica: 422.37 cm²

Tiempo de operación: 30 min

Velocidad de agitación: 50 RPM

Electrolito: Sin electrolito

Tabla 22. Remoción de los principales parámetros en un reactor con electrodo bidimensional móvil en función de la intensidad de corriente

I (A)	1 A		2 A		3 A	
RPM	50		50		50	
Na ₂ CO ₃ (g), Solido	1.4723		1.4723		1.4723	
pH trabajo	9.98		9.98		9.98	
Parámetro	Final	% Remoción	Final	% Remoción	Final	% Remoción
Conductividad (mS/cm)	4.47		4.16		4.28	
Sílice (mg SiO ₂ /L)	1	99.07	52.5	50.93	54.5	49.07
Dureza Total (mgCaCO ₃ /L)	45	96.88	38	97.36	30	97.92
Dureza de calcio (mgCaCO ₃ /L)	22	97.46	17	98.03	14	98.38
pH	8.97		8.97		8.93	
Vol Lodos (mL)	100		135		160	
mL lodos generados /L tratado	100		135		160	



Tabla 23. Variación de la temperatura en función de la intensidad de corriente

Tiempo (min)	1 A		2 A		3 A	
	T _{int} (°C)	T _{ext} (°C)	T _{int} (°C)	T _{ext} (°C)	T _{int} (°C)	T _{ext} (°C)
0	18.1	18.1	18.9	18.9	19.1	19.1
5	18.7	18.6	20.3	20.4	20.8	20.7
10	ND	ND	21.1	21.1	22.1	21.9
15	19.1	19.0	21.8	21.5	23.4	23
20	19.3	19.2	22.2	22.4	24	23.8
25	19.5	19.4	23	22.7	24.6	24.5
30	19.6	19.5	23.3	23.0	24.8	24.6
ΔT	1.5	1.4	4.4	4.4	5.7	5.5

6.1.8 Reactor Batch con electrodo bidimensional móvil

Resultados obtenidos bajo las siguientes condiciones de operación:

Volumen de purga de torre de enfriamiento tratado: 1000 mL

Reactor batch con electrodo bidimensional móvil.

Ánodo: Cilindro

Área anódica: 228.71 cm²

Cátodo: Aspas

Área catódica: 422.37 cm²

Tiempo de operación: 30 min

Velocidad de agitación: 50 RPM

Electrolito: Sin electrolito

Intensidad: 1 A



Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento

Tabla 24. Remociones obtenidas sobre los principales parámetros, en función del uso y no de Na_2CO_3 en un proceso de electrocoagulación. Reactor electroquímico batch con electrodo bidimensional móvil

	Reactor Batch con y sin Na_2CO_3			
	Sin Na_2CO_3		Con Na_2CO_3	
Na_2CO_3 (g)	0		1.4725	
pH trabajo	7		9.98	
Parámetro	Final	% Remoción	Final	% Remoción
Conductividad (mS/cm)	4.12		4.28	
Sílice (mg SiO_2 /L), EC	2	98.13	0.28	99.74
Dureza Total (mg CaCO_3 /L), EC	1080	25	40	97.22
Dureza de calcio (mg CaCO_3 /L), EC	740	14.450	10	98.84
SDT (mg/L)	4015	87.97	4725	-3
ST (mg/L)	4155	10.032	4865	-5.341
pH	6.36		9.41	
Alcalinidad (mg CaCO_3 /L)	36	40	215	256.33
Vol Lodos (mL)	120		90	
mL lodos generados /L tratado	120		90	

Tabla 25. Remoción de la sílice en un reactor batch de electrodo bidimensional móvil con y sin uso de Na_2CO_3 . Monitoreo durante 30min

Tiempo (min)	SILICE			
	Sin Na_2CO_3		Con Na_2CO_3	
	mg/L	% Remoción	mg /L	% Remoción
0	107	0	107	0
5	41	61.68	25	76.64
10	12	88.79	7	93.46
15	4	96.26	2.5	97.66
20	2.5	97.66	0.5	99.53
25	2.5	97.66	0.33	99.69
30	2	98.13	0.28	99.74



Tabla 26. Remoción de dureza total en un reactor electroquímico batch con electrodo bidimensional móvil con y sin uso de Na_2CO_3 . Monitoreo durante 30 min

DUREZA TOTAL				
Tiempo (min)	Sin Na_2CO_3		Con Na_2CO_3	
	mg CaCO_3/L	% Remoción	mg CaCO_3/L	% Remoción
0	1440	0	1440	0
5	1300	9.72	335	76.74
10	1240	13.89	220	84.72
15	1200	16.67	90	93.75
20	1130	21.53	50	96.53
25	1100	23.61	45	96.88
30	1080	25	40	97.22

Tabla 27. Remoción de dureza de calcio. Reactor electroquímico batch con electrodo bidimensional móvil. Monitoreo durante 30 min

DUREZA DE CALCIO				
Tiempo (min)	Sin Na_2CO_3		Con Na_2CO_3	
	mg CaCO_3/L	% Remoción	mg CaCO_3/L	% Remoción
0	865	0	865	0
5	840	2.89	30	96.53
10	800	7.51	25	97.11
15	790	8.67	20	97.69
20	780	9.83	15	98.27
25	770	10.98	10	98.84
30	740	14.45	10	98.84



6.1.9 Reactor continuo con electrodo bidimensional móvil

Resultados obtenidos bajo las siguientes condiciones de operación:

Reactor Continuo con electrodo bidimensional móvil.

Ánodo: Cilindro

Área anódica: 228.71cm²

Cátodo: Aspas

Área catódica: 422.37 cm²

Tiempo de operación: 120 min

Velocidad de agitación: 50 RPM

[Na₂CO₃]: 1.25 M

pH: 9.98

Intensidad: 1 A

Tabla 28. Remoción de los principales parámetros en un reactor electroquímico continuo con electrodo bidimensional móvil en función del flujo

Tiempo de Residencia Hidráulico (min)	21.8		13.5	
Flujo (mL/min)	53.19		86	
Vol tratado (mL)	6382.8		10320	
pH trabajo	9.98		9.98	
Parámetro	Final	% Remoción	Final	% Remoción
Conductividad (mS/cm)	4.28		4.36	
Sílice (mg SiO ₂ /L), EC	1.2	98.88	4	96.26
Dureza Total (mgCaCO ₃ /L), EC	95.77	93.35	286.54	80.10
Dureza de calcio (mgCaCO ₃ /L), EC	23	97.29	29.62	96.58
SDT (mg/L)	4764	-4.4	ND	ND
ST (mg/L)	4750	-2.85	4990	-8.05
pH	9.38		9.45	
Vol Lodos (mL)	377		ND	
mL lodos generados /L tratado	59.06		ND	



Tabla 29. Remoción de la sílice en un reactor continuo con electrodo bidimensional móvil en función del flujo. Monitoreo durante 120 minutos

SILICE				
Tiempo Residencia H.	21.8 min		13.5 min	
Flujo (mL/min)	53.19 mL/min		86 mL/min	
Tiempo (min)	mg/L	% Remoción	mg/L	% Remoción
0	107	0.00	107	0.00
5	1.5	98.60	8	92.52
10	1	99.07	7.5	92.99
15	1.2	98.88	5.5	94.86
20	1.1	98.97	8	92.52
25	1	99.07	7	93.46
30	0.8	99.25	6	94.39
40	0.4	99.63	6	94.39
50	1.1	98.97	7	93.46
60	1.3	98.79	6.5	93.93
75	1.2	98.88	6	94.39
90	0.7	99.35	4.5	95.79
105	1	99.07	4	96.26
120	1.2	98.88	4	96.26
Promedio	1.03	99.03	6.15	94.24



Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento

Tabla 30. Remoción de la dureza total, en un reactor continuo electroquímico con electrodo bidimensional móvil en función del flujo. Monitoreo durante 120min

DUREZA TOTAL				
Tiempo Residencia	21.8 min		13.5 min	
Flujo (mL/min)	53.19 mL/min		86 mL/min	
Tiempo (min)	mg CaCO ₃ /L	% Remoción	mg CaCO ₃ /L	% Remoción
0	1440	0.00	1440	0.00
5	130	90.97	335	76.74
10	120	91.67	325	77.43
15	110	92.36	295	79.51
20	100	93.06	310	78.47
25	100	93.06	315	78.13
30	90	93.75	305	78.82
40	90	93.75	290	79.86
50	90	93.75	280	80.56
60	90	93.75	280	80.56
75	85	94.10	280	80.56
90	80	94.44	240	83.33
105	80	94.44	240	83.33
120	80	94.44	230	84.03
Promedio	95.77	93.35	286.54	80.10

Tabla 31. Remoción de la dureza de calcio en un reactor electroquímico continuo con electrodo bidimensional móvil, en función del flujo. Monitoreo durante 120 minutos

DUREZA DE CALCIO				
Tiempo Residencia	21.8 min		13.5 min	
Flujo (mL/min)	53.19 mL/min		86 mL/min	
Tiempo (min)	mg CaCO ₃ /L	% Remoción	mg CaCO ₃ /L	% Remoción
0	865	0.00	865	0.00
5	30	96.53	30	96.53
10	25	97.11	20	97.69
15	20	97.69	25	97.11
20	30	96.53	35	95.95
25	30	96.53	30	96.53
30	25	97.11	30	96.53
40	25	97.11	30	96.53
50	20	97.69	30	96.53
60	20	97.69	30	96.53
75	20	97.69	30	96.53
90	20	97.69	30	96.53
105	20	97.69	35	95.95
120	20	97.69	30	96.53
Promedio	23.46	97.29	29.62	96.58



6.1.10 Concentración de Al (III) en relación con la remoción de sílice. Reactor Batch

Reactor batch con electrodo bidimensional móvil.

Volumen de purga de torre de enfriamiento tratado: 1000 mL

Ánodo: Cilindro

Área anódica: 228.71 cm²

Cátodo: Aspas

Área catódica: 422.37 cm²

Tiempo de operación: 30 min

Velocidad de agitación: 50 RPM

Electrolito: Sin electrolito

Intensidad: 1 A

Tabla 32. Remoción de sílice en función de la concentración de Al³⁺ en un reactor batch con electrodo bidimensional rotatorio, sin Na₂CO₃

Exp sin Na ₂ CO ₃						
Tiempo	mg Al ³⁺ /L agua tratada	mMol Al ³⁺ /L agua tratada	Sílice (mg SiO ₂ /L)	Sílice, SiO ₂ (mMol/L)	Sílice, SiO ₂ removida (mMol/L)	% remoción
0	0	0.00	107	1.78	0.00	0
5	0.316	0.01	41	0.68	1.10	61.68
10	0.632	0.02	12	0.20	1.58	88.79
15	1.265	0.05	4	0.07	1.71	96.26
20	1.265	0.05	2.5	0.04	1.74	97.66
25	1.897	0.07	2.5	0.04	1.74	97.66
30	3.649	0.14	2	0.03	1.75	98.13

Tabla 33. Remoción de sílice en función de la concentración de Al³⁺ en un reactor batch con electrodo bidimensional móvil, con Na₂CO₃

Exp con Na ₂ CO ₃						
Tiempo	mg Al ³⁺ /L agua tratada	mMol Al ³⁺ /L agua tratada	Sílice, SiO ₂ (mg/L)	Sílice, SiO ₂ (mMol/L)	Sílice, SiO ₂ removida (mMol/L)	% remoción
0	0	0.00	107	1.78	0.00	0
5	0.304	0.01	25	0.42	1.36	76.64
10	0.608	0.02	7	0.12	1.66	93.46
15	1.216	0.05	2.5	0.04	1.74	97.66
20	1.824	0.07	0.5	0.01	1.77	99.53
25	3.041	0.11	0.33	0.01	1.78	99.69
30	4.866	0.18	0.28	0.00	1.78	99.74



6.1.11 Concentración de Al (III) en relación con la remoción de sílice. Reactor Continuo

Reactor Continuo con electrodo bidimensional móvil.

Ánodo: Cilindro

Área anódica: 228.71 cm²

Cátodo: Aspas

Área catódica: 422.37 cm²

Tiempo de operación: 120 min

Velocidad de agitación: 50 RPM

Na₂CO₃: si

pH: 9.98

Intensidad: 1 A

Tabla 34. Remoción de sílice en función de la concentración de Al³⁺ en un reactor continuo con electrodo bidimensional móvil. Flujo: 53.19 mL/min, tiempo de residencia hidráulico 21.8min

Qv= 53.19 mL/min (TRH=21.8 min)						
Tiempo	mg Al ³⁺ /L agua tratada	mMol Al ³⁺ /L agua tratada	Sílice, SiO ₂ (mg/L)	Sílice SiO ₂ (mMol/L)	Sílice, SiO ₂ removida (mMol/L)	% remoción
0	0	0.00	107	1.78	0.00	0.00
5	0.182	0.01	1.5	0.02	1.76	98.60
20	0.304	0.01	1.1	0.02	1.76	98.97
30	0.912	0.03	0.8	0.01	1.77	99.25
60	1.520	0.06	1.3	0.02	1.76	98.79
90	2.128	0.08	0.7	0.01	1.77	99.35
120	2.737	0.10	1.2	0.02	1.76	98.88

Tabla 35. Remoción de sílice en función de la concentración de Al³⁺ en un reactor continuo con electrodo bidimensional móvil. Flujo. 86 mL/min, tiempo de residencia hidráulico 13.5

Qv= 86 mL/min (TRH=13.5 min)						
Tiempo	mg Al ³⁺ /L agua tratada	mMol Al ³⁺ /L agua tratada	Sílice, SiO ₂ (mg/L)	Sílice, SiO ₂ (mMol/L)	Sílice, SiO ₂ removida (mMol/L)	% remoción
0	0	0.00	107	1.78	0.00	0.00
5	0.061	0.00	8	0.13	1.65	92.52
20	0.182	0.01	8	0.13	1.65	92.52
30	0.304	0.01	6	0.10	1.68	94.39
60	0.608	0.02	6.5	0.11	1.67	93.93
75	0.912	0.03	6	0.10	1.68	94.39
90	1.216	0.05	4.50	0.07	1.71	95.79
120	2.433	0.09	4	0.07	1.71	96.26



6.1.12 Concentración de Al (III)

- *Reactor batch* con electrodo bidimensionales móvil.

Volumen de purga de torre de enfriamiento tratado: 1000 mL

Ánodo: Cilindro

Área anódica: 228.71 cm²

Cátodo: Aspas

Área catódica: 422.37 cm²

Velocidad de agitación: 50 RPM

Electrolito: Sin electrolito

Tiempo de operación: 30 min

Intensidad: 1 A

Tabla 36. Concentración de Al³⁺ en un reactor batch con electrodo bidimensional móvil, sin Na₂CO₃

Sin Na ₂ CO ₃	
Tiempo	mg Al ³⁺ /L agua tratada
0	0
5	0.316
10	0.634
15	1.265
20	1.265
25	1.897
30	3.649

Tabla 37. Concentración de Al³⁺ en un reactor batch con electrodo bidimensional móvil. Con Na₂CO₃

con Na ₂ CO ₃	
Tiempo	mg Al/L agua tratada
0	0
5	0.304
10	0.608
15	1.217
20	1.825
25	3.041
30	4.866



Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento

➤ *Reactor Continuo* con electrodo bidimensional móvil.

Ánodo: Cilindro

Área anódica: 228.71 cm²

Cátodo: Aspas

Área catódica: 422.37 cm²

Tiempo de operación: 120 min

Velocidad de agitación: 50 RPM

Na₂CO₃: si

Intensidad: 1 A

Tabla 38. Concentración de Al³⁺ en un reactor electroquímico continuo con electrodo bidimensional móvil, con Na₂CO₃. Flujo: 53.19 mL/min

TRH= 21.8 min Q= 53.19 mL/min	
Tiempo	mg Al ³⁺ /L agua tratada
0	0
5	0.182
20	0.304
30	0.912
60	1.521
90	2.129
120	2.737

Tabla 39. Concentración de Al³⁺ en un reactor electroquímico continuo con electrodo, bidimensional móvil, con Na₂CO₃. Flujo: 86 mL/min

TRH=13.5 min Q =86 mL/min	
Tiempo	mg Al ³⁺ /L agua tratada
0	0
5	0.061
20	0.182
30	0.304
60	0.608
75	0.912
90	1.216
120	2.433



6.1.13 Remoción de sílice en función de la carga eléctrica

Tabla 40. Porcentaje de remoción de la sílice en función de la carga eléctrica

Tiempo (min)	Q (C)	mg/L sílice (SiO ₂)				% remoción sílice			
		Batch		TRH, 21.8 min	TRH, 13.5 min	Batch		TRH, 21.8 min	TRH, 13.5 min
		Sin Na ₂ CO ₃	Con Na ₂ CO ₃	Qv 53.19 mL/min	Qv 86 mL/min	Sin Na ₂ CO ₃	Con Na ₂ CO ₃	Qv 53.19 mL/min	Qv 86 mL/min
0	0	107	107	107	107	0.00	0.00	0.00	0.00
5	300	41	25	1.5	8	61.68	76.64	98.60	92.52
10	600	12	7	1	7.5	88.79	93.46	99.07	92.99
15	900	4	2.5	1.2	5.5	96.26	97.66	98.88	94.86
20	1200	2.5	0.5	1.1	8	97.66	99.53	98.97	92.52
25	1500	2.5	0.33	ND	7	97.66	99.69	ND	93.46
30	1800	2	0.28	0.8	6	98.13	99.74	99.25	94.39
45	2700			0.4	6			99.63	94.39
60	3600			1.1	7			98.97	93.46
75	4500			1.3	6.5			98.79	93.93
90	5400			1.2	6			98.88	94.39
105	6300			0.7	4.5			99.35	95.79
120	7200			1	4			99.07	96.26

6.1.14 Rapidez de remoción de la sílice en un reactor batch con electrodo bidimensional móvil

Tabla 41. Valores de la curva de rapidez de 1er orden de la remoción de la sílice en un reactor con electrodo bidimensional móvil

Cinética de 1er Orden, sílice				
Tiempo	Sin Na ₂ CO ₃		Con Na ₂ CO ₃	
	Concentración	Ln (Cao/Ca)	Concentración	Ln (Cao/Ca)
0	107	0.000	107	0.000
5	41	0.959	25	1.454
10	12	2.188	7	2.727
15	4	3.287	2.5	3.757
20	2.5	3.757	0.5	5.366
25	2.5	3.757	0.33	5.781
30	2	3.980	0.28	5.946



6.1.15 Producción experimental de Al^{3+}

Tabla 42. Producción de Al^{3+} experimental y teórico

Tiempo	mg Al^{3+} experimental Calculado	mg Al^{3+} teórico
0	0.000	0
5	42.795	27.964
10	85.590	55.929
15	128.385	83.893
20	171.180	111.858
25	213.976	139.822
30	256.771	167.787



6.2 Anexo 2. Normas

➤ NOM-001-SEMARNAT-1996

NORMA OFICIAL MEXICANA, QUE ESTABLECE LOS LÍMITES MÁXIMO PERMISIBLES DE CONTAMINANTES EN LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES EN AGUAS Y BIENES NACIONALES.

Objetivo y campo de aplicación.

Esta Norma Oficial Mexicana establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, con el objeto de proteger su calidad y posibilitar sus usos, y es de observancia obligatoria para los responsables de dichas descargas. Esta Norma Oficial Mexicana no se aplica a las descargas de aguas provenientes de drenajes separados de aguas pluviales.

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA CONTAMINANTES BÁSICOS																					
PÁRAMETROS. (mg/L, Excepto cuando se especifique)	RÍOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUELO				
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		Estuarios (B)		Uso en riego agrícola (A)		Humedales naturales (B)		
	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	
Sólidos Suspendedos Totales	150	200	75	125	40	60	75	125	40	60	150	200	75	125	75	125	N.A	N.A	75	125	



P.D= Promedio diario

P.M= Promedio Mensual

N.A= No es aplicable.

(A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos.

El rango permisible del potencial de Hidrógeno (pH), para los contaminantes básicos es de 5 a 10 unidades.

6.3 Anexo 3. Límites de calidad recomendados para agua de repuesto requerida para uso de las Torres de Enfriamiento en la Refinería "Miguel Hidalgo"

Tabla 43. Límites de calidad de agua de repuesto requerida para uso de las Torres de enfriamiento

PARAMETRO	DUREZA TOTAL	DUREZA CALCIO	CLORUROS	TÚRBIDEZ	SÍLICE	ALCALINIDAD "M"	PH.
MÁXIMO (PPM)	527	330	218	4	70	510	7.5

CONDUCTIVIDAD	PIERRO	CLORO	NITROGENO AMONICAL
2157	0.04	1.0	16



6.4 Anexo 4. Lineamientos de Calidad del Agua. Ley Federal de Derechos (últimas reformas DOF 18/11/2010)

Tabla
Lineamientos de Calidad del Agua

Parámetros	USOS			
	1	2	3	4
Unidades en mg/l si no se indican otras				
Parámetros Inorgánicos				
Alcalinidad (como CaCO ₃)	400.0	-	(I)	(I)
Aluminio	0.02	5.0	0.05	0.2
Antimonio	0.1	0.1	0.09	-
Arsénico	0.05	0.1	0.2	0.04
Asbestos (Fibras/L)	3000	-	-	-
Bario	1.0	-	0.01	0.5
Berilio	0.005	0.5	0.003	0.1
Boro	1.0	0.7 (II)	-	0.009 (III)
Cadmio	0.01	0.01	0.004	0.0002
Cianuro (como CN ⁻)	0.02	0.02	0.005 (III)	0.005
Cloruros (como Cl ⁻)	250	150	250	-
Cobre	1.0	0.20	0.05	0.01
Cromo Total	0.05	0.1	0.05	0.01

6.5 Anexo 5. Condiciones particulares de descarga de la Refinería "Miguel Hidalgo", establecidas en el permiso de descarga 13HGO100402/26FMSG97

CUARTA.- Las condiciones particulares de la descarga de aguas residuales a las que se deberá sujetar el permisionario se señalan a continuación:

PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN PROMEDIO MENSUAL	CONCENTRACIÓN PROMEDIO DIARIO	CARGA KG/DÍA	UNIDAD
GRASAS Y ACEITES	15	25	625	mg/l
MATERIA FLOTANTE	AUSENTE	AUSENTE		no más 3 mm
SÓLIDOS SEDIMENTABLES	1	2		ml/l
SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES	150	200	5000	mg/l
DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO (5)	150	200	5000	mg/l
NITRÓGENO TOTAL	40	60		mg/l
FÓSFORO TOTAL	20	30		mg/l
COLIFORMES FECALES	1000	2000		NMP/100 ml
HUEVOS DE HÉLMINTO	5	5		org/l
ARSÉNICO TOTAL	0.2	0.4		mg/l
CADMIO TOTAL	0.2	0.4		mg/l
CIANURO TOTAL	2	3		mg/l
COBRE TOTAL	4	6		mg/l
CROMO TOTAL	1	1.5		mg/l
MERCURIO TOTAL	0.01	0.02		mg/l
NIQUEL TOTAL	2	4		mg/l
PLOMO TOTAL	0.5	1		mg/l
ZINC TOTAL	10	20		mg/l

El pH se deberá medir instantáneamente y el rango permisible no debe ser menor de 5 ni mayor de 10 unidades



6.6 Anexo 6. Metodologías para determinar la calidad del agua

6.6.1 Determinación de Alcalinidad Total

NMX-AA-036-SCFI-2001

Reactivos

- Disolución de ácido sulfúrico o clorhídrico 0.02 N
- Disolución de hidróxido de sodio 0.02 N
- Disolución indicadora de naranja de metilo
- Disolución indicadora de fenolftaleína.

Preparación de disoluciones.

Ácido Sulfúrico o clorhídrico 0.02 N. Diluir 200 mL de ácido clorhídrico o sulfúrico 0.1 N en 1 L de agua

Hidróxido de sodio 0.02N. Pesar 4.0 g de hidróxido de sodio y diluir en 1 L con agua.

Indicador de naranja de metilo. Pesar 5.0 g del colorante naranja de metilo y aforar a 1 L con agua. Filtrar la disolución.

Indicador de fenolftaleína. Pesar 5.0 g y disolver en 500 mL de etanol, añadir 500 mL de agua con agitación constante.

Procedimiento.

- 1- Colocar en un matraz Erlenmeyer de 250 mL 25 mL de muestra.
- 2- Adicionar 1 gota de fenolftaleína.



- 3- Titular con la solución de ácido hasta el vire de fenolftaleína (rosa a incolora).
- 4- Adicionar 1 gota de disolución incolora de naranja de metilo.
- 5- Continuar con la titulación con ácido hasta alcanzar el vire del naranja de metilo (de amarillo a canela).
- 6- Registrar los volúmenes para ambos puntos finales.

Cálculos.

$$A_T = \frac{(A)(N)(50)(1000)}{100} \quad (43)$$

Donde:

A_T : Alcalinidad total en mg/L

A: Volumen total de ácido gastado en la titulación al vire del anaranjado de metilo en mL.

N: Normalidad de la disolución de ácido.

100: Volumen de la muestra en mL

50: Factor para convertir eq/L a mg.

1000: Factor para convertir mL a L.



6.6.2 Determinación de ST, SST y SDT

NMX-AA-034-SCFI-2001

Equipo.

Horno mufla de sobremesa tipo f48000 thermolyne

Horno Felisa

Balanza Sartorius TE 124 S

Determinación de ST.

- 1- Introducir las cápsulas de porcelana en una mufla a 550° C, durante 20 minutos.
- 2- Introducir las cápsulas de porcelana en una estufa a 103° C, durante 20 minutos.
- 3- Colocar las cápsulas en un desecador durante una hora
- 4- Pesar las cápsulas y registrar el valor y repetir los pasos 2 y 3 hasta obtener un peso constante.
- 5- Tomar 100 mL de muestra, secar en la estufa y nuevamente repetir los pasos 2, 3 y 4.

Cálculos.

$$ST = \frac{(G_1 - G)(100)}{V} \quad (44)$$

Determinación de SST.

- 1- Introducir el crisol Gooch con el filtro de fibra de vidrio en la mufla a



550° C durante 20 minutos.

- 2- Transferir los crisoles a la estufa a 103° C durante 20 minutos.
- 3- Colocar los crisoles en un desecador durante una hora.
- 4- Pesar los crisoles y registrar el valor y repetir los pasos 2 y 3 hasta obtener un peso constantes
- 5- Tomar 100 mL de la muestra y filtrar la muestra en el crisol aplicando vacío y lavar el disco tres veces con 10 mL de agua.
- 6- Suspender el vacío y repetir los pasos 2,3 y 4.

Cálculos.

$$SST = \frac{(G_3 - G_2)(100)}{V} \quad (45)$$

Determinación de SDT.

La determinación de las sales disueltas totales es por diferencia entre los sólidos totales menos sólidos suspendidos totales.

Cálculos

$$SDT = ST - SST \quad (46)$$

Donde:

ST: Sólidos totales, en mg/L

SST: Sólidos suspendidos totales en mg/L

SDT: Sales disueltas totales en mg/L

G: Peso de la cápsula vacía en mg a peso constante.



G_1 : Peso de la cápsula con el residuo, después de la evaporación en mg.

G_2 : Peso del crisol con el disco a peso constantes en mg.

G_3 : Peso del crisol con el disco y el residuo seco en mg.

V: Volumen de muestra en mL.

6.6.3 Determinación de dureza total y dureza de calcio

NMX-AA-072-SCFI-2001

Determinación de dureza Total

Equipo.

Balanza Sartorius TE 124 S

Reactivos

- Indicador negro de ericromo (NET).
- Etilendiaminotetra-acetato disódico dihidratado (EDTA) al 0.01 M.
- Disolución Buffer.

Preparación de Disoluciones

EDTA 0.01 M. Disolver 3.723 g de etilendiamonotetra-acetato disódico dihidratado y aforar a 1 L con agua destilada.

Buffer. Disolver 1.179 g de etildiaminotetra-acetato disódico dihidratado y 780 mg de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ en 50 mL de agua destilada. Agregar a ésta solución 16.9 g de cloruro de amonio (NH_4Cl) y 143 mL de hidróxido de amonio (NH_4OH) concentrado. Mezclar y diluir a 250 mL con agua destilada.



Indicador NET. Mezclar 0.5 g de NET con 100 g de NaCl y pulverizar.

Procedimiento

- 1- Tomar 50 mL de muestra en un matraz erlenmeyer de 250 mL.
- 2- Agregar 1 ó 2 gotas mL de solución buffer. El pH deberá ser de 10.0 en caso contrario, descartar la solución buffer.
- 3- Agregar un apunte de espátula del reactivo indicador (NET).
- 4- Titular con disolución EDTA hasta el vire de rosa a azul.

Cálculos

$$Dureza\ Total = \frac{(mL\ EDTA\ titulación)(1)(1000)}{mL\ de\ muestra} = \frac{mg}{L}\ como\ CaCO_3 \quad (47)$$

Donde:

1= equivalentes en gramos de $CaCO_3$

1000: Factor de conversión.

Determinación de dureza de calcio

Reactivos

- Indicador de murexida.
- Etilendiaminotetra-acetato disódico dihidratado (EDTA) al 0.01 M
- Hidróxido de sodio (NaOH) 6 N

Procedimiento

- 1- Tomar 50 mL de la muestra en un matraz erlenmeyer de 250 mL.



- 2- Agregar hidróxido de sodio hasta llegar a un pH de 13.
- 3- Filtrar la muestra.
- 4- Titular con EDTA hasta llegar el vire de rosa a violeta.

$$\text{Dureza de Calcio} = \frac{(\text{mL EDTA titulación})(1)(1000)}{\text{mL de muestra}} = \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ como } \text{CaCO}_3 \quad (48)$$

Donde:

1= equivalentes en gramos de CaCO_3

1000= Factor de conversión.

6.6.4 Determinación de sílice soluble en agua

Método ASTM D859/88

Equipo

Espectrofotómetro Cary Varian. 50 Scan UV-Visible Spectrophotometer.

Balanza Sartorius TE 124 S

Reactivos

- Sílice (SiO_2).
- Heptamolibato de amonio $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ al 10%.
- Ácido clorhídrico (HCl) al 10%
- Ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) al 10%
- Solución de sulfito de sodio Na_2SO_3 al 17%



- Agua destilada (H₂O)

Preparación de disoluciones

Disolución patrón de 50 mg/L de sílice. Disolver 0.2367 g de Na₂SiO₃*9H₂O y aforar a 1 L con agua.

Molibdato de amonio al 10%. Disolver 50 g de Hetamolibdato de amonio tetrahidratado y aforar a 500 mL con agua. Se necesita de calentamiento y agitación lenta.

HCl al 10%. Diluir 50 mL de HCl en 450 mL de agua.

Ácido oxálico al 10%. Disolver 100 g de ácido oxálico y aforar a 1L con agua.

Sulfito de sodio. Disolver 170 g de sulfito de sodio y aforar a 1L con agua.

Procedimiento

- 1- Tomar 50 mL de muestra.
- 2- Agregar 5 mL de HCl al 10%.
- 3- Añadir 5 mL de Molibdato de amonio al 10%. Agitar y esperar 5 minutos.
- 4- Añadir 2 mL de la solución de ácido oxálico al 10%. Agitar y esperar 2 minutos.
- 5- Agregar 10 mL de sulfito de sodio. Agitar y esperar 2 minutos.
- 6- Leer el % absorbancia en el espectrofotómetro en una longitud de onda de 650 nm.



- 7- Comparar la absorbancia con los datos de la curva patrón, obtenidos como se describe a continuación.

Curva patrón

1. Someta al mismo procedimiento anterior una curva con disoluciones patrones de 50 mL en vasos de precipitados de 250 mL con concentraciones de sílice de 0, 2.5, 5, 10, 15 y 20 mg/L.

6.6.5 Determinación de aluminio por absorción atómica

NMX-AA-051-SCFI-2001

Equipo

Espectrofotómetro de Absorción Atómica Analyst 700 PERKIN ELMER.

Balanza Sartorius.

Reactivos

- Stock de Aluminio 1000 mg/L proporcionado por PERKIN ELMER
- Ácido nítrico (HNO_3) al 3%
- Agua destilada
- Cloruro de potasio (KCl) al 10%

Preparación de disoluciones

Ácido nítrico al 3%. Añadir 61.2 mL de HNO_3 en un matraz aforado de 2 L y aforar con agua destilada.

Cloruro de potasio al 10%. Disolver 2 g de KCl en 18 mL de agua destilada.



Procedimiento

El aluminio fue determinado por absorción atómica (modalidad flama óxido nitrosos-acetileno)

Curva Patrón

- 1- Preparar con el Stock de aluminio una disolución madre de 100 mg/L. Agregar 1 mL del Stock y aforar con HNO_3 al 3% en un matraz aforado de 10 mL a partir de ella realizar los siguientes estándares a concentraciones de 1, 2, 5, 10 y 20 mg/L agregar a cada uno de ellos 1 mL de KCl al 10% y aforar con HNO_3 al 3% en matraces aforados de 25 mL.
- 2- Preparar una disolución check de 5 mg/L a partir del Stock de aluminio. Añadir 0.5 mL del Stock y aforar a 100 mL con HNO_3 al 3%.
- 3- Medir en el equipo de absorción atómica.

Muestras

- 1- Colocar una cantidad de muestra en un matraz aforado de 25 mL la cual pueda ser medida en la curva patrón, añadir 1 mL de KCl al 10% y aforar con HNO_3 al 3%.
- 2- Medir en el equipo de absorción atómica.

Recomendaciones:

Realizar las mediciones el mismo día de la preparación de los estándares y muestras. En caso de no ser así conservar en refrigeración. Las muestras sólo pueden estar en refrigeración por tres días.

Elaborar la curva patrón cada vez que se quiera realizar una nueva medición.



6.6.6 Determinación de Conductividad

NMX-AA-093-SCFI-2001

Equipo

Potenciómetro marca Conductronic digital PC 18°.

Procedimiento

- 1- Preparar el equipo para su uso de acuerdo a las instrucciones del fabricante.
- 2- Utilizar un volumen adecuado de muestra de acuerdo al equipo por usar.
- 3- Las muestras deben estar a 25° C de preferencia o a la temperatura ambiente.
- 4- Enjuagar la celda con agua destilada y secar antes de realizar la medición en la muestra.
- 5- Sumergir la celda en la muestra, el nivel de la muestra debe cubrir los orificios de ventilación de la muestra.
- 6- Seleccionar el rango adecuado de medición en el instrumento, una vez que se estabilice la lectura, anotar el valor de la conductividad.
- 7- Después de cada determinación, retirar la celda de la muestra y enjuagar con agua destilada y secar.



6.6.7 Determinación de pH

NMX-AA-008-SCFI-2001

Equipo

Potenciómetro marca Conductronic digital PC 18°.

Procedimiento

- 1- Preparar el equipo para su uso de acuerdo a las instrucciones del fabricante.
- 2- Utilizar un volumen adecuado de muestra de acuerdo al equipo por usar.
- 3- Las muestras deben estar a 25° C de preferencia o a la temperatura ambiente.
- 4- Enjuagar la celda con agua destilada y secar antes de realizar la medición en la muestra.
- 5- Sumergir la celda en la muestra, el nivel de la muestra debe cubrir la celda para que el equipo pueda determinar un valor.
- 6- Esperar hasta que el valor se estabilice en el equipo y registrar ese valor.
- 7- Después de cada determinación enjuagar la celda con agua destilada y secar.



6.7 Anexo 7. Equipos utilizados durante la experimentación



Figura 29. Espectrofotómetro de Absorción Atómica Analyst 700 PERKIN ELMER



Figura 30. Espectrofotómetro Cary Varian 50 Scan UV-Visible. Spectrophotometer



Figura 31. Horno Felisa



Figura 32. Potenciómetro marca Conductronic digital PC 18°



Figura 33. Fuente de poder GW INSTEK modelo GPC-1850 D

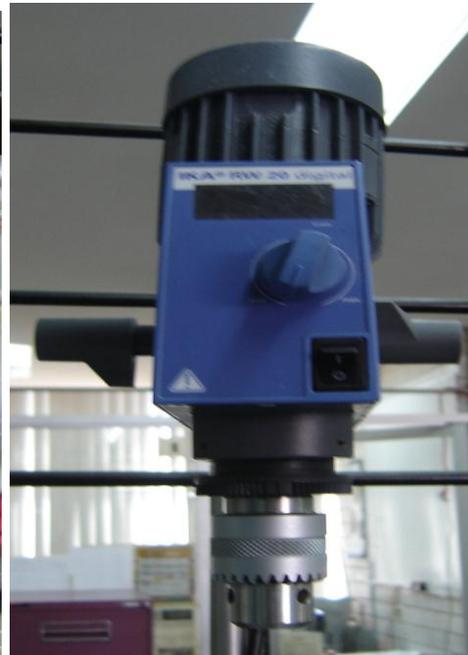


Figura 34. Agitador eléctrico marca IKA®



Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento



Figura 35. Horno mufra de sobremesa tipo f48000



Figura 36. Balanza Sartorius



Figura 37. Bomba peristáltica marca Ecoline VC-MS/CA



6.8 Anexo 8. Procesos comerciales

Actualmente hay procesos electroquímicos como la Electroflotación para la eliminación de contaminantes en el agua que ya se encuentran operando dentro de algunas industrias, dichos procesos han sido promovidos a través de empresas dedicadas a la investigación dentro de la ingeniería electroquímica como son:

➤ **Electrocoagulación por ECOFLOW**

ECOLIMPIO DE MÉXICO, S.A. DE C.V. ha desarrollado técnicas propias para el tratamiento de diversos proyectos de aplicación de ECOFLOW en distintos ámbitos industriales y comerciales.

ECOFLOW estudia las problemáticas presentes y divide en los siguientes niveles su investigación para cada cliente:

- Nivel laboratorio con un equipo que permite realizar la electrocoagulación a pequeña escala y definir los parámetros en caso de poder utilizar Electrocoagulación
- Nivel planta piloto con un equipo móvil que puede transportarse a cualquier planta para realizar pruebas confirmatorias de los estudios preliminares
- Nivel de proceso final que se diseña, fabrica, instala y prueba el equipo final a instalar, de acuerdo a los parámetros anteriores.

Condiciones de operación: el sistema de electrocoagulación funciona en forma automática, mediante controles electrónicos (PLC'S) que regulan la corriente y voltaje, de acuerdo a los cambios en la calidad del agua residual a tratar.



Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento

El sistema de tratamiento creado por ECOFLOW se ha aplicado para realizar los siguientes tratamientos.

- Aguas aceitosas (solubles)
- Aguas de enfriamiento
- Aguas de procesos ácidos y alcalinos
- Aguas de proceso electroquímico (cobrizados, galvanizado, zincado, cromado, niquelado, etc.)
- Remoción de los metales pesados (níquel, cromo, arsénico, mercurio, bario cadmio, plata, plomo y selenio).

Tabla 44. Remoción de contaminantes conseguidos por el proceso de ECOFLOW

Contaminantes	% Remoción
Molibdeno	83 - 87
Arsénico	98 – 99.5
Aluminio	>99
Sólidos suspendidos	>95
Calcio	96 - 99
Cadmio	>98
Cobalto	60 - 65
Cromo	>99
Cobre	>99
Hierro	>99
Magnesio	98 – 99
Manganeso	83 – 85



Figura 38. Planta de tratamiento de agua ECOFLOW con capacidad de 10 L/s.

➤ **R.E.D.A. HISPANIA S.L.**

El proceso Redox® establecido por REDA, que es un tratamiento electroquímico para realizar el tratamiento de agua, eliminando los contaminantes que contiene con la producción de reacciones electrolíticas y químicas.

Este proceso consiste en un sistema de depuración inocuo donde aprovecha como agente floculante los electrones y asociado al efecto físico que se genera por el desprendimiento de finas burbujas en la solución; utiliza una celda electrolítica por donde pasa la solución a tratar, cátodos de hierro o un material inerte (titanio) y ánodos de hierro o de aleación de aluminio.

Este sistema realiza la depuración en dos fases:

1ª fase. El flotado, en forma de espuma compacta, se trasvasa de la celda electrolítica a la sección de sedimentación.

2ª fase. El flotado y el precipitado-floculado se filtra.



Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento

El agua depurada a la salida de esta fase se deposita en una cuba pulmón y se envía al ciclo productivo reciclándola, debido a que cumple con características químicas y físicas que permiten reutilizarlas.

Este sistema resulta ser eficaz para la disminución de los siguientes parámetros que se encuentran presentes en el agua.

- DQO y DBO
- Tensoactivos
- Disolventes
- Aceites emulsionados y desengrase saturados
- Eliminación de sulfuros, nitritos y cianuros
- Decoloración total de agua

A continuación se muestran algunos de los resultados conseguidos por REDA en la aplicación de su sistema Redox® dentro de la industria.

Tabla 45. Resultados analíticos de una muestra de agua de curtidería, antes y después de tratarla con el sistema Redox®

Parámetro (mg/L)	Muestra antes	Muestra tratada	Rendimiento %
DQO	8 850	2250	73.5
H ₂ S	500	0.4	99.9
Cr	223	0.8	99.6
Fe	6.53	0.24	96.3

Tabla 46. Resultados analíticos de una muestra de agua de vertido de una industria Petroquímica.

Parámetro (mg/L)	Muestra antes	Muestra tratada	Rendimiento %
Gasolina	1	0.2	80
Tolueno	7.15	0.05	99.3
Etileno	8.18	0.05	99.4
Trimetil bencina	8.45	0.05	99,4
Etileno- tolueno	6.34	0.05	99.2
Cloro etano	0.9	0.01	98.9
Cloruro etileno	1.1	0.03	97.3



Figura 39. Proceso REDOX® Electro flotación



6.9 Anexo 9. Tabla comparativa de procesos electroquímicos aplicados en el tratamiento de diferentes tipos de agua

Tabla 47. Tabla comparativa de procesos electroquímicos aplicados en el tratamiento de diferentes tipos de agua.

TIPO DE PROCESO y TIPO DE AGUA TRATADA	DIMENSIONES DE LA CELDA Y/O CONDICIONES DE OPERACIÓN	RESULTADOS	COMENTARIOS	REFERENCIA
Electrocoagulación. Agua residual de un proceso de galvanoplastia, con alta concentración de cromo hexavalente.	Camisa cilíndrica de acero inoxidable de 6.8 cm de diámetro interior, 1.1 cm de longitud con 4 conexiones para muestreo espaciadas uniformemente cada 20 cm a lo largo del reactor. El ánodo en forma de hélice circular tiene 51 anillos de 3 cm de diámetro, espaciadas cada 1.7 cm. Tr= 9.48 min, Densidad de corriente: 50 A/m ² (9.07V)	Remoción del 99.7% del Cr(VI). Esto representa el porcentaje necesario para cumplir con las disposiciones mexicanas, 0.5 mg/L Cr(VI) máximo.	Reactor electroquímico tubular para la remoción de Cr(VI). Reducción de Cr(VI) a Cr(III). Ventajas: Menor cantidad de lodos. El agua tratada debido a su calidad puede ser reciclada para el proceso de enjuague. Flujos mayores, reducción en la eficiencia.	Soto Cortés/R. Aguilar López/ F. Rivera Trejo. Modelo no acoplado de un reactor Electroquímico tubular para la remoción de Cromo hexavalente. Revista Mexicana de Ingeniería Química, UAM- Iztapalapa Noviembre, año/vol.5, número Su1. DF. Pp 167-171. ISSN: 1665-2738



<p>Electroflotación</p> <p>Proceso Redox ® Agua reciclada de enjuague, procedente de una línea de fosfatación amorfa, Entrada. Agua reciclada de enjuague, procedente de una línea de fosfatación amorfa Salida</p>	<p>La geometría de la celda y de los electrodos, así como su número y la secuencia de colocación, dependiendo de la sustancia a tratar se optimiza en cada caso personalizando el tratamiento a cada problema</p>	<p>Parámetros: Conductividad ($\mu\text{S/cm}$): Ent. 564, Sal. 358 Fósforo (mg/L): Ent. 91, Sal. 4.4 Fosfatos (mg/L): Ent. 280, Sal. 13.5 Cloruros (mg/L): Ent. 79.3, Sal. 45.3 DQO (mg O/L): Ent. 101, Sal. 11 Rendimiento de eliminación Conductividad: 36.5% Fósforo: 95.1% Cloruros: 42.8% DQO: 89.1%</p>	<p>El corazón del sistema es una celda electrolítica en la que se hace pasar la solución a tratar, después de una eventual corrección de Ph.</p>	<p>Depuración y reciclaje de aguas.</p> <p>map@redahsl.com www.redahsl.com</p>
<p>Electrocoagulación</p> <p>Aguas residuales de un parque industrial</p>	<p>Reactor monopolar con 3 electrodos de diferentes materiales (Al, Fe, y combinación Al-Fe) Operación: Batch Volumen de reactor= 4dm³ Tipo reactor: monopolar. Tiempo: 60 min <u>Características reactores con placas de Al o Fe:</u> 10 electrodos en paralelo Dimensiones: 0.11mx 0.06m (A=0.0132m²) Área total: 0.066m², Potencial: 8V Densidad de corriente: 15.15–60.60 A/m². <u>Características reactor con placas de Al-Fe:</u> 12 electrodos en paralelo (6 de Al y 6 de Fe alternados) Dimensiones: 0.11mx 0.06m (A=0.0132m²), Area total: 0.0792 m². Potencial: 13V Densidad de corriente: 12.62–50.5A/m².</p>	<p>Electrodos de Al: pH optimo: 6–8 % remoción DQO: 46–50%, Coliformes totales 99%, color 85%, turbidez 83%</p> <p>Electrodos de Fe: pH optimo:8 % remoción DQO: 53%, Con precipitación agregando NaOH hasta pH=9.5 la remoción de DQO es de 70% quedando el pH final en 8. Coliformes totales 99%, color 81%, turbidez 80%.</p>	<p>Bajo las mismas condiciones de operación los electrodos de Al o de Fe son igualmente efectivos en reducción de coliformes fecales y turbidez. Al remueve mejor el color mientras Fe reduce mejor la DQO. La opción óptima recomendada es la de combinación de estos electrodos. Las condiciones de operación óptimas son: pH: 8 Densidad de corriente: 45.45 A/m² % remoción alcanzados: DQO 69%, DBO5 71%, color 83%, turbidez 80%, coliformes totales 99%.</p>	<p>Linares-Hernández et al., 2009</p>



Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento

<p>Electrocoagulación en planta piloto Agua potable del sureste de Iran (kerman)</p>	<p>Electrodos: Placas Aluminio Dimensiones: 10cm×10cm Tipo reactor: monopolar Arreglo: 6 electrodos con una separación de 15mm Volumen de reactor: 1.3L Dureza total: 464 mg CaCO₃/L Dureza de calcio: 316 mgCaCO₃/L Potencial: 5, 10 y20 V pH: 5.3, 7.2 y10.1</p>	<p>Eficiencia de remoción de dureza 47% a un pH de 5.3, Potencial 20 V, Tiempo:60 min Eficiencia de remoción de dureza 80.6% a un pH de 7.2, Potencial: 20 V, Tiempo: 60 min. Eficiencia en remoción de dureza: 95.6% a un pH=10.1, Potencial: 20 V, Tiempo: 60 min pH modificado con ácido sulfúrico 1N y NaOH 1N.</p>	<p>Con el aumento del pH, la remoción de dureza aumenta, debido a que el efecto del pH en el coagulante depende de las reacciones producidas bajo las condiciones diferentes. Con el aumento de la corriente eléctrica, la eficiencia de remoción de dureza aumenta.</p>	<p>Malakootian and Yousefi, 2009</p>
<p>Electrocoagulación usando electrodos de Fe o Al para remoción de Sílice, Ca y Mg. Purga de torre de enfriamiento y agua de rechazo de osmosis inversa de una fábrica de semiconductores.</p>	<p><u>Experimentos a escala de laboratorio:</u> Dimensiones de placas: 3.2 cm × 34.0 cm× 0.32 cm, Arreglo: 9 electrodos en paralelo con 0.4 cm de separación, Volumen vacío del reactor con placas: 0.35 L, Temperatura: 25 °C Densidad de corriente: 0.3 - 9 mA / cm², Flujo: 0.35 L/min (tiempo de residencia de 1 min) <u>Experimentos en planta piloto</u> Dimensiones de placas: 20.3 cm× 50.8 cm× 0.32 cm, Arreglo: 73 electrodos en paralelo con 0.4 cm de separación, Volumen vacío del reactor con placas: 23 L, Densidad de corriente: 1 - 9 mA / cm² Tiempo de residencia: 1 -2 min. Primera muestra tomada: 1h después del inicio de operación Tiempo total de op.: 8 h</p>	<p>Dosis de aluminio 2 mM, remoción del 80% de sílice, 20% de Ca y 40% de Mg. Dosis de hierro 2 mM remoción del 60%, 10% y 20% respectivamente. El desempeño fue idéntico para tiempos de residencia entre 1 y 3 min. Se obtuvieron resultados similares en ambas escalas en el caso de electrodos de Fe. En el caso de Al, se observaron formación de geles y % remoción menores en planta piloto.</p>	<p>Reactor: tubular continuo Los resultados son muy similares en ambos tipos de agua A escala laboratorio los electrodos de aluminio resultaron ser más eficientes en ambos tipos de agua.</p>	<p>Schulz et al., 2009</p>



<p>Tratamiento electroquímico. Purgas de torres de enfriamiento</p>	<p>Reactor electroquímico. Acoplamiento de tres componentes básicos del prototipo: fuente de poder, el reactor electroquímico, y la unidad de floculación-sedimentación-filtración.</p>	<p>Se realizó su calibración y su evaluación en el laboratorio utilizando agua de pozo cuyo contenido de sílice es de 50 mg/l, la remoción alcanzada es función de la cantidad de aluminio electro generado y puede llegar a ser de 94%</p>	<p>Contenido de sílice de aproximadamente 40 mg/L, que puede abatirse fácilmente al orden de los 10 mg/L puede remover prácticamente todo el fosfato presente, lo que es una ventaja adicional, pues es otra especie que limita los ciclos de concentración en los sistemas de enfriamiento.</p>	<p>Silvia Gelover, Subcoordinación de potabilización, IMTA</p>
--	---	---	--	--





7. BIBLIOGRAFÍA

7.1 Libros

- [1] ANGIOLANI, Argeo, *Introducción a la química industrial. Fundamentos químicos y tecnológicos*, Santiago, Chile, Andrés Bello, 1960, pp. 226-227.
- [2] BAIRD, Colin, *Química ambiental*. España, Reverté, 2001, p. 460, 465-468.
- [3] CHANG, Raymond. *Química*, 10a ed. México, McGraw-Hill, Interamericana, 2010.
- [4] COEURET, F., *Ingeniería Electroquímica*, Barcelona, Reverté, 1992, pp. 95-102.
- [5] CONAGUA - IMTA, *Serie autodidacta de medición de la calidad del agua. Fundamentos técnicos para el muestro y análisis de aguas residuales, serie verde*, 2001, p 9.
- [6] DAVIS, Mackenzie L. *Introduction to environmental engineering*, New York; McGraw-Hill, 1991. p. 160-161, 170-172.
- [7] DEGREMONT. *Water Treatment Handbook*, 5th edition, Halsted Press, 1979, p. 26-29, 878-897
- [8] DEWRANCE, John: *Corrosion of Boiler Power*, Mar 29, 1921
- [9] FIGUERUELO, Juan E.; DÁVILA, Mario Martín. *Química física del medio ambiente*, Puebla. Reverté, 2001, pp.252-257.
- [10] GALVIN, R. M., RODRÍGUEZ J. M. *Fisicoquímica de Aguas*. Madrid España, Díaz Santos, 1999, p. 259
- [11] GLASSTONE, S. *Tratado de Química Física*, España, Aguilar, 1968, p. 629.



- [12] HABER- SCHAIM, Cross, Abegg, Dodge, Walter, Curso de introducción a las ciencias físicas, Tercera edición, España, Reverte. 1979.
- [13] HALL, R. E., y W. W. Teague “The Effect of Acidity and Oxidation Capacity On Corrosion of Metals and Alloys in Acide Mine Water”, Bull. 15, Carnegre Institute of Technnology Corporation, Coal Mining Investigation, Pittsburgh, Pa., 1924
- [14] HARRIS, D. C. Análisis Químico Cuantitativo. 3ra edición, Reverté. 2007, p. 277.
- [15] JIMÉNEZ, Cisneros Blanca, La contaminación ambiental en México. *Causas efectos y tecnología*, México, Limusa Noriega editores, 2004, pp. 33, 130-136.
- [16] JONES, Denny A. Principles and prevention of corrosion. New Jersey, Prentices Hall, 1996, p. 5
- [17] KEMMER, Frank N., The NALCO water handbook, Mc Graw-Hill, New York, 1988
- [18] Manual de tratamiento de aguas /Publicado por el departamento de sanidad del estado de nueva york, albany ; herman e. hilleboe, comisionado, Limusa, México, 1993
- [19] MASTERS, Gilbert. M. Introduction to environmental engineering and science. USA. Prentice-Hall, 1991, p. 234-235
- [20] MUÑOZ, Aurelio H., Depuración de aguas residuales. 2da edición, España, Colegio de Ingenieros de caminos, canales y puertos, 1992.
- [21] NENEROW, Nelso L., Aguas residuales industriales, Teorías, aplicaciones y



- tratamiento, H. Madrid, Blune Editores, 1977, pp.1-4, 97-109.
- [22] NORDELL, Eskel, Water treatment for industrial and other uses, New York, Reinhold, 1951 pag. 64-91, 284-287, 324,325
- [23] ORTEGA, C. G. Reactores electroquímicos y su aplicación en la recuperación de metales pesados. Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico. Facultad de Química, UNAM, 2000
- [24] PIERRE, R. R. Handbook of corrosion engineering, New York, McGraw-HillProfessional, 2000
- [25] POWELL, Sheppard T. Acondicionamiento de aguas para la industria. México, Limusa-Wiley, 1970, p. 112-117,334-335, 412, 481-497
- [26] RAMALHO, R.S, Tratamiento de aguas residuales, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 605-636.
- [27] RIGOLA Lapeña Miguel, Tratamiento de aguas industriales. Aguas de proceso y residuales. Barcelona, Marcambo, -Boixareu Editores, 1989, p. 40, 51-58,73,92,101
- [28] SOCIETY, American Chemical. Química: Un Proyecto de la ACS, Reverté, 2005, p. 84
- [29] SPELLER, Frank N, Corrosión: Causes and prevention. Nueva York, McGraw Hill, 1926,p p.46.
- [30] TEBBUTT T. H. Y. Fundamentos de control de la calidad del Agua. Limusa Noriega Editores, México, 1997, p. 133-141, 185-187.
- [31] WALSH, Frank, Un primer curso de Ingeniería electroquímica, España, Club Universitario, 2000, pp. 175-210.



7.2 Tesis.

- [32] HOSHIKO, Oyama José Takao, 2007. Eliminación de silicatos de agua de proceso industrial por electrocoagulación-floculación Tesis Lic, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [33] TAPIA, Ponce José Carlos, 2011, Tratamiento de agua de purga de torres de enfriamiento mediante el proceso de electrocoagulación, Tesis Lic, Universidad Nacional Autónoma de México.

7.3 Artículos

- [32] ARIAS, A. G. Lo cierto y lo falso en el tratamiento magnético del agua y los combustibles. Revista Cubana de Física, Vol. 25 (No. 2B), 101-105, 2008
- [33] CAÑIZARES P., Martínez F., Jiménez C. Sáez C. and Rodrigo M. Technical and economic comparison of conventional and electrochemical coagulation process. J Chem Technol Biotechnol **84**: 702-710 (2009)
- [34] CAÑIZARES P, Carmona M, Lobato J, Martínez F and Rodrigo MA, Electrodisolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes. Ind Eng Chem Res **44**:4178–4185 (2005).
- [35] CHRISTEN, Sen, G.L. y Dick, R. I. Specific Resistance Measurements; Methods and Procedures, Journal of Enviromental Engineering. Vol. III, No. 3, 1985, 258-271.
- [36] EC del Pacífico S.A. de C.V., Evaluación de procesos de efluentes, Meat and Livestock Australia, February, 2003.
- [37] GELOVER, Silvia, Subcoordinación de potabilización, IMTA



- [38] ILER, R.K., The chemistry of silica, *John Wiley and Sons, Inc.*, New York, 1979.
- [39] COEY J. M. D., CASS Stephen, Magnetic water treatment, Elsevier, 72. 2000
- [40] JARAMILLO, César Augusto P., JARAMILLO, Alexánder G., TABORDA, Gonzalo O. Construcción de un reactor electroquímico para electrocoagulación como método alternativo en la descontaminación de aguas residuales. *Revista Universidad de Caldas.* 145-158, 2005.
- [41] JIANG, Jia-Qian, NIGEL Graham, ANDRÉ Cecile, KELSALL Geoff H, NIGEL Brandon. Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. *Water research* (36), 4064-4078, 2002.
- [42] J. LABANOWSKI, V. Pallier, G. Feuillade-Cathalifaud. Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: Application to a stabilized landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials, HAZMAT-11361* No. of page 7.
- [43] LERMAN, S. I., SCHEERER, C. C., The chemical Behavior of silica, *Ultrapure water*, December 1988.
- [44] LINARES-Hernandez Ivonne, Barrera-Díaz Carlos, Roa-Morales Gabriela, Bilyeu Bryan, Ureña-Núñez Fernando, Influence of the anodic material on electrocoagulation performance. *Chemical Engineering Journal* (148) 97-105, 2009
- [45] MALAKOOTIAN, M., YOUSEFI, N., The efficiency of electrocoagulation process using aluminum electrodes in removal of hardness from water, *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.* 6(2), 131-136, 2009.



- [46] M. YOUSUF A. Mollah, Robert Schennach, Jose R. Parga, David L. Cocke. Electrocoagulation (EC)-Science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 29-41, 2001.
- [47] POURBAIX, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd ed.; NACE: Houston, 1974.
- [48] R. E. D. A. HISPANIA S. L. Depuración. Reciclaje de Aguas.
- [49] RESTREPO Mejía Ana Patricia, Arango Ruiz Álvaro, Garcés Giraldo Luis Fernando. La electrocoagulación: retos y oportunidades en el tratamiento de aguas. *P+L*, 58-77, 2006.
- [50] RUIZ, Á. A. Electrocoagulación: Una alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de investigación*, 2(1), 49-56, 2005.
- [51] Schulz M. C., Baygents J. C., Farrell J., Laboratory and pilot testing of electrocoagulation for removing scaleforming species from industrial process waters, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 6 (4), 521-526, Autumn 2009
- [52] SALEM, E, Tratamiento de agua: Una mejora en el sistema de electrodesionización de agua, Graver Water/ Ecodyne Limited, Reino Unido, Junio del 2002.
- [53] SEN, Christen, DICK, R.I, Specific Resistance Measurements, *Methods and Procedures Journal of Environmental Engineering*, 3(3): 258 – 271, 1985.
- [54] SOTO Cortés/ AGUILAR R. López/ RIVERA F.Trejo. Modelo no acoplado de un reactor Electroquímico tubular para la remoción de Cromo hexavalente. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, UAM- Iztapalapa Noviembre, año/vol.5, número Su1. DF. Pp 167-171.
- [55] T. Picard, G. Cathalifaud-Feuillade, M. Mazet, C. Vandensteendam,



Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes, *J. Environ. Monit.* **2**: 77–80 (2000).

[56] WALTER Den, Chihpin Huang, and Hug-Chieh ke. Mechanistic Study on the Continuous Flow Electrocoagulation of Silica Nanoparticles from Polishing Wastewater, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 3644-3651, 2006.

[57] YUCHEN, Ma, FOSTER A.S., and NIEMINEN, R. M., Reaction an clustering of water with silica surface, *The journal of chemical physics*, 122, 13 April 2005.

7.4 Ordenamientos Jurídicos

[58] LEY DE AGUAS NACIONALES. Última reforma publicada DOF 18-04-2008.

[59] LEY FEDERAL DE DERECHOS. Últimas reformas publicadas DOF 18/11/2010.

[60] Método ASTM D'2579-85NMX-AA-030-SCFI-2001

[61] NMX-AA-008-SCFI-2001

[62] NMX-AA-029-SCFI-2001

[63] NMX-AA-034-SCFI-2001

[64] NMX-AA-036-SCFI-2001

[65] NMX-AA-051-SCFI-2001

[66] NMX-AA-072-SCFI-2001

[67] NMX-AA-073-SCFI-2001

[68] NMX-AA-079-SCFI-2001



- [69] NMX-AA-084-1982
- [70] NMX-AA-093-SCFI-2001
- [71] NOM-001-SEMARNAT-1996. Norma oficial mexicana que establece los Límites Máximo Permisibles De Contaminantes En Las Descargas De Aguas Residuales En Aguas Y Bienes Nacionales.
- [72] NOM-AA-99-1987-I
- [73] PERMISO DE DESCARGA 13HGO100402/26FMSG97, PEMEX REFINACIÓN "REFINERÍA MIGUEL HIDALGO". 8 agosto de 1997
- [74] PROY - NMX-AA-089/2-SCFI-2008, Protección al ambiente – calidad del agua vocabulario- (cancela a la NMX-AA-089/2-1992) parte 2, p. 26/30.

7.5 Páginas de internet

- [75] AuthorSTREAM; presentación en PowerPoint Consorcio Ecológico Industrial, Febrero 26, 2010. Disponible en: <http://www.authorstream.com/Presentation/jmmosino-52851-conecin-uno-science-technology-ppt-powerpoint/>
- [76] Calcat®, Ingeniería técnica del agua, Junio 25, 2010, disponible en: <http://www.calcat.net/problematICA-existente>
- [77] IONIS, Incrustación: Proceso natural aunque evitable, Argentina, ciudad Autónoma de Buenos Aires, 2003. Consulta Agosto 16 2010. Disponible en: <http://www.ionis.com.ar/agua/incrustacion.htm>

¹ Como realizar inspecciones sanitarias. Cap 6, Pág. 49

¹ Tiempo de residencia hidráulico $\tau=V/Q$. Si se considera una unidad de volumen (V) alimentada por un gasto (Q).(Levenspiel, 2006)

¹ Coagulación: Se refiere a la formación de flóculos precipitados o incipientes mediante los cambios físico-químicos que tienen lugar entre el coagulante soluble y la alcalinidad del agua. (York, 1976)



² ... Se requiere una disminución del bióxido de carbono del agua para poder llevar a cabo la precipitación del carbonato de calcio y así eliminarlo de la misma, esto se puede lograr por diferentes métodos entre los que se encuentran: ..., 2. **Agitación del agua.** Debido a que se disminuye la tensión superficial del agua y la energía que adquieren las moléculas. <http://arturobola.tripod.com/dureza.htm#Análisis>

³ La aeración se practica en el tratamiento de agua por tres razones: ... 2) para dejar que escapen los gases disueltos como el bióxido de carbono...(York, 1976)

⁴ Esta reacción explica porque cuando el agua pura se deja en contacto con el aire (que contiene CO₂) alcanza en forma gradual un pH alrededor de 5.5 (Chang, 2010)

⁵ ... el carbonato de calcio es insoluble en agua. Sin embargo en presencia de dióxido de carbono disuelto (de la atmósfera) el carbonato de calcio se transforma en bicarbonato de calcio soluble [Ca(HCO₃)₂]. (Chang, 2010)

⁶ El dióxido de carbono está en baja concentración en la atmósfera y es muy soluble en agua. www.cienciaybiologia.com/ecologia/ph.htm

⁷ La influencia relativa de la temperatura es mucho mayor para el dióxido de carbono que para otros gases. (Glasstone, 1968)

⁸ ... *la reacción ácida del CO₂ disuelto y la reacción básica del carbonato disuelto tiene un efecto sinérgico, que aumenta las solubilidades de ambas especies. En otras palabras, el agua que contiene dióxido de carbono disuelve más fácilmente el carbonato de calcio (Baird, 2001).*

⁹ Para obtener el costo de la energía eléctrica se hace referencia a los siguientes conceptos del año 2011.

Costo básico= \$ 0.703

Costo intermedio= \$ 1.169

Costo excedente= \$ 2.473

IVA 16%

¹⁰ Ballester Productos Químicos S.A lista de precios 11 de enero del 2011.

¹¹ Acrílicos Madacril®

¹ Con precipitación química (adición de Na₂CO₃)

² Con PQ y Electrocoagulación