



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**OPTIMIZACIÓN DE UN PROCESO DE
ELECTROCOAGULACIÓN PARA TRATAR UN AGUA
CONGÉNITA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

MARÍA FERNANDA CORNEJO MEDINA



Ciudad Universitaria, CD. MX.

2018



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: Profesora: Aurora de los Ángeles Ramos Mejía

VOCAL: Profesora: María Rafaela Gutiérrez Lara

SECRETARIA: Profesora: Luz María Lazcano Arriola

1er. SUPLENTE: Profesor: José Agustín García Reynoso

2do. SUPLENTE: Profesor: Sergio Adrián García González

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 103, UNIDAD DE SERVICIOS PARA LA INDUSTRIA PETROLERA (USIP), EDIFICIO F2, FACULTAD DE QUÍMICA UNAM.

ASESORA DEL TEMA:

M. I. MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA

SUSTENTANTE:

MARÍA FERNANDA CORNEJO MEDINA

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y la Facultad de Química por permitirme pertenecer a la máxima casa de estudios del país.

Al proyecto PAPIIT IN 116717 “EVALUACIÓN DE UN TREN DE TRATAMIENTO A ESCALA LABORATORIO, COMO UNA ALTERNATIVA PARA EL REÚSO O APROVECHAMIENTO DE AGUA RESIDUAL TIPO CONGÉNITA PROVENIENTE DE POZOS POR RECUPERACIÓN MEJORADA DE CRUDO”, por darme la oportunidad de demostrar competitividad y profesionalismo, a pesar de mi falta de experiencia.

DEDICATORIAS

ABREVIATURAS

A	Amperio
Al	Aluminio
Au	Oro
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
Fe	Hierro
H ₂	Hidrogeno gaseoso
Hg	Mercurio
H ₂ O ₂	Agua oxigenada
IrO ₂	Oxido de Iridio
M671-5	Agua congénita cruda
M671-5+PCA	Agua congénita pre tratada con PCA
O ₂	Oxígeno gaseoso
Pb	Plomo
PbO ₂	Oxido de plomo
PCA	Poli Cloruro de Aluminio
Pt	Platino
RPM	Revoluciones por minuto
RuO ₂	Oxido de Rutenio
SDT	Sólidos Disueltos Totales
SST	Sólidos Suspendidos Totales
ST	Sólidos Totales
SnO ₂	Óxido de estaño
Ti	Titanio
TiO ₂	Dióxido de Titanio

ÍNDICE DE CONTENIDO

Resumen	11
1 Introducción	13
2 Objetivos	15
2.1 Objetivo General.....	15
2.2 Objetivos Particulares.....	15
3 Antecedentes	16
3.1 Agua congénita.....	16
3.1.1 Composición general del agua congénita.....	16
3.1.2 Problemática del agua congénita.....	19
3.1.3 Disposición del agua congénita.....	20
3.2 Electroquímica.....	24
3.2.1 Celda electroquímica.....	25
3.2.2 Conceptos generales del diseño de una celda electroquímica.....	25
3.2.3 Electroodos.....	26
3.2.3.1 Electroodos Bidimensionales.....	27
3.2.3.2 Arreglo de electroodos.....	27
3.2.3.3 Envenenamiento de electroodos.....	28
3.3 Electroquímica en los procesos de tratamiento de aguas residuales..	29
3.3.1 Electrocoagulación.....	31
3.3.2 Proceso y mecanismo de electrocoagulación.....	35
3.3.3 Factores más importantes que afectan la electrocoagulación.	36
3.3.4 Reacciones presentes en la celda.....	38
3.3.5 Ventajas, desventajas y áreas de aplicación.....	39
3.4 Parámetros.....	41
3.4.1 Dureza.....	41
3.4.1.1 Clasificación de la Dureza.....	41
3.4.1.2 Dureza Total.....	42
3.4.1.3 Dureza de Calcio.....	42
3.4.2 Alcalinidad.....	42
3.4.3 Cloruros.....	42
3.4.4 Sulfatos y Turbidez.....	43
4 Metodología	44
4.1 Caracterización inicial de la muestra.....	44
4.2 Pruebas de tratamiento con agua congénita cruda.....	45
4.3 Pruebas de tratamiento con agua pre tratada con PCA.....	48

4.4	Pruebas para agua congénita cruda y pre tratada a condiciones óptimas.....	49
5	Resultados y análisis.....	50
5.1	Caracterización inicial de las muestras.....	50
5.2	Efecto de la variación de la intensidad de corriente con agua cruda...	52
5.3	Efecto de la variación de la intensidad de corriente con agua pre tratada.....	60
5.4	Comparación del tratamiento a las mejores condiciones establecidas.....	67
6	Conclusiones y Recomendaciones.....	74
7	Referencias.....	77
	Anexos.....	83
	Anexo 1. Caracterización de la muestra.....	83
	Anexo 2. Metodología para la determinación de los parámetros.....	86
	Anexo 3. Curva de calibración para Sulfatos.....	92
	Anexo 4. Valoración de disolución de Alcalinidad.....	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Esquema de una celda electroquímica y sus elementos.....	26
Figura 2.	Conexión de electrodos.....	28
Figura 3.	Diagrama de Pourbaix para el aluminio a 25°C. Valores de potencial frente a un electrodo normal de hidrógeno.....	29
Figura 4.	Tipos de mecanismos de oxidación anódica: Directa e Indirecta.....	30
Figura 5.	Diagrama del sistema montado para la electrocoagulación.....	46
Figura 6.	Electrodos utilizados durante la experimentación. A la izquierda: cátodo de Fe y ánodo de Al. A la derecha: cátodo de Ti/TiO ₂ y ánodo de Al.....	47
Figura 7.	Prueba de jarras para pre tratamiento por coagulación floculación.....	48
Figura 8.	Agua congénita cruda (M671-5) antes del tratamiento de electrocoagulación.....	51
Figura 9.	Agua congénita pre tratada con PCA antes del tratamiento de electrocoagulación.....	51
Figura 10.	Sistema montado para el tratamiento de electrocoagulación....	52
Figura 11.	Remoción de Cloruros en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación de agua congénita cruda..	54
Figura 12.	Remoción de Dureza Total en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación de agua congénita cruda.....	55

Figura 13.	Remoción de Dureza de Calcio en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación de agua congénita cruda.....	56
Figura 14A.	Variación de la temperatura en función de la intensidad de corriente aplicada en el proceso de electrocoagulación. Agua congénita Cruda.....	57
Figura 14B.	Cantidad de dióxido de carbono (CO ₂) que se disuelve en agua a presión atmosférica en función de la temperatura.....	57
Figura 15.	Remoción de Alcalinidad en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación de agua congénita cruda.....	58
Figura 16.	Remoción de Sulfatos en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación de agua congénita cruda..	59
Figura 17.	Lodos generados en función de la intensidad de corriente. Agua congénita Cruda.....	60
Figura 18.	Remoción de Cloruros en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación de agua congénita pre tratada con PCA.....	62
Figura 19.	Remoción de Dureza Total en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación de agua congénita pre tratada con PCA.....	63
Figura 20.	Remoción de Dureza de Calcio en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación de agua congénita pre tratada con PCA.....	63
Figura 21.	Variación de la temperatura en función de la intensidad de corriente aplicada en el proceso de electrocoagulación. Agua congénita pre tratada.....	64
Figura 22.	Remoción de Alcalinidad en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación de agua congénita pre tratada con PCA.....	65
Figura 23.	Remoción de Sulfatos en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación de agua congénita pre tratada con PCA.....	66
Figura 24.	Lodos generados en función de la intensidad de corriente. Agua congénita pre tratada con PCA.....	67
Figura 25.	Remoción de Cloruros en función del agua utilizada para el tratamiento de electrocoagulación.....	69
Figura 26.	Remoción de Dureza Total en función del agua utilizada para el tratamiento de electrocoagulación.....	69
Figura 27.	Remoción de Dureza Calcio en función del agua utilizada para el tratamiento de electrocoagulación.....	70
Figura 28.	Remoción de Alcalinidad en función del agua utilizada para el tratamiento de electrocoagulación.....	71

Figura 29.	Remoción de Sulfatos en función del agua utilizada para el tratamiento de electrocoagulación.....	71
Figura 30.	Lodos generados después del tratamiento por electrocoagulación.....	72
Figura 31.	Color de agua y lodos al final de cada tratamiento a las condiciones óptimas de 3A y electrodos TiO ₂ /Al. A la izquierda: tratamiento con agua congénita cruda, a la derecha: tratamiento con agua congénita pre tratada con PCA.....	73
Figura 32.	Curva de calibración para Sulfatos.....	93

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Recopilación de referencias de tratamientos de aguas residuales por medio del método de electrocoagulación.....	34
Tabla 2.	Ventajas y desventajas del tratamiento de electrocoagulación...	40
Tabla 3.	Parámetros de la caracterización de las muestras.....	44
Tabla 4.	Ficha técnica del reactor utilizado para el tratamiento de electrocoagulación.....	45
Tabla 5.	Caracterización inicial del agua congénita cruda (M671-5) y el agua congénita pre tratada con Poli Cloruro de Aluminio (M671-5+PCA) antes del tratamiento de electrocoagulación y los límites máximos permisibles (LMP) a los que queremos llegar.....	50
Tabla 6.	Condiciones iniciales y finales del tratamiento de electrocoagulación con electrodos de Al/Fe para agua congénita Cruda.....	53
Tabla 7.	Condiciones iniciales y finales del tratamiento de electrocoagulación con electrodos de Al/Fe para agua congénita pre tratada con PCA.....	61
Tabla 8.	Condiciones iniciales y finales de tratamiento de electrocoagulación a las mejores condiciones para cada diferente tipo de agua.....	68
Tabla 9.	Caracterización inicial de los parámetros fisicoquímicos, muestra analizada M671-5 cruda a 1A.....	83
Tabla 10.	Caracterización inicial de los parámetros fisicoquímicos, muestra analizada M671-5 cruda a 2A.....	83
Tabla 11.	Caracterización inicial de los parámetros fisicoquímicos, muestra analizada M671-5 cruda a 3A.....	84

Tabla 12.	Caracterización inicial de los parámetros fisicoquímicos, muestra analizada M671-5 pre tratada con PCA a 1A.....	84
Tabla 13.	Caracterización inicial de los parámetros fisicoquímicos, muestra analizada M671-5 pre tratada con PCA a 2A.....	85
Tabla 14.	Caracterización inicial de los parámetros fisicoquímicos, muestra analizada M671-5 pre tratada con PCA a 3A.....	85
Tabla 15.	Caracterización inicial de los parámetros fisicoquímicos, muestra analizada M671-5 Cruda y pre tratada con PCA a 3A y electrodos TiO ₂ /Al.....	86
Tabla 16.	Curva de calibración de Sulfatos.....	93
Tabla 17.	Valoración de HCl para determinación de Alcalinidad.	95

RESUMEN

El presente trabajo consistió en establecer las condiciones iniciales de amperaje y tipos de electrodos a utilizar en un proceso electroquímico de electrocoagulación para el tratamiento de agua congénita, con el propósito de disminuir parámetros fisicoquímicos tales como: Dureza Total, Dureza de Calcio, Turbidez, Cloruros, Alcalinidad, Sulfatos y Sólidos, para así poder establecer una propuesta de aplicación para el agua tratada la cual pudiera ser reinyectada adicionada con productos que mejoren la recuperación de crudo.

De acuerdo a la investigación previa, las características del tratamiento y del agua a tratar, así como la disponibilidad de los materiales, se seleccionaron electrodos y rangos de amperajes para realizar una propuesta de la experimentación. El trabajo se llevó a cabo en cinco etapas.

1. Establecimiento las condiciones iniciales de volumen, tiempo y forma del reactor.
2. Caracterización fisicoquímica de la muestra inicial a utilizar.
3. Pruebas experimentales con diferentes condiciones de amperaje y electrodos.
4. Caracterización fisicoquímica después del tratamiento electroquímico.
5. Análisis de resultados.

El tratamiento de electrocoagulación se realizó en un reactor tipo batch (reactor de acrílico diseñado y fabricado para la experimentación), para tratar un volumen de agua de máximo 1L. Se emplearon en la experimentación dos arreglos de electrodos:

- Cátodo de Hierro y ánodo de Aluminio.
- Cátodo de Ti/TiO₂ y ánodo de Aluminio.

Para el desarrollo de este proyecto de investigación se utilizaron muestras de agua congénita. Estas muestras fueron analizadas obteniendo una caracterización inicial de los parámetros de interés. Una vez caracterizadas las muestras se llevó a cabo el tratamiento por electrocoagulación y se compararon los resultados de los diferentes tratamientos respecto a la caracterización inicial.

1. INTRODUCCIÓN

Cuando se empezaron a producir materiales, tener procesos más eficientes, y mantener una vida cómoda, jamás se pensó que los residuos producidos tenían un efecto adverso al entorno. Aun la población tiene la idea de que los desechos no afectan al agua. Al ver un agua corriente, se deja que ésta se lleve los desechos, sin pensar de qué manera éstos afectan la vida y la estabilidad ecológica. Algunos quedan como materiales suspendidos y otros llegan a disolverse. En el tratamiento de aguas residuales, se ha buscado remover la materia, ya sea disuelta o suspendida. Regularmente la materia suspendida se puede sedimentar, por procesos como la coagulación y floculación, o se busca oxidar la materia orgánica, para reducir el volumen de lodos producidos.

El petróleo crudo contiene sales y agua emulsionada, las cuales deben ser removidas antes de su refinación. En México, PEMEX-Extracción realiza la desalación y deshidratación del crudo mediante la separación del agua por campo eléctrico, que debilita la barrera interfásica agua-aceite. En este proceso se genera un efluente de agua residual llamado “agua congénita”. Su composición depende del tipo de petróleo que se extrae y procesa, crudo ligero o crudo Maya (pesado), así como de las técnicas de extracción: ascenso por bombeo o por inyección de gases, inundación con vapor, y deshidratación con el uso de polímeros. Generalmente, las aguas congénitas tienen sales inorgánicas en altas concentraciones e hidrocarburos. La disposición de este desecho es difícil por los peligros de salinización de los cuerpos receptores (agua o suelo), así como por la presencia de compuestos tóxicos (*Mijaylova, 2005*).

La inyección de agua es el método más económico y, por lo tanto, el más utilizado en las plantas de extracción nacionales. El uso de agua congénita en los pozos de inyección ofrece una oportunidad para aprovechamiento, sin la necesidad de remover la salinidad, ya que el agua se inyecta a grandes profundidades. Además,

con el uso de las aguas congénitas en la recuperación de los yacimientos, se lograría una disminución del consumo de agua de primer uso. La inyección de agua congénita sin ningún tratamiento previo, más que una simple sedimentación, provoca problemas de colmatación en los pozos de inyección, así como taponamiento de las formaciones, que generalmente son areniscas de grado medio a fino (*Mijaylova, 2005*).

En este trabajo de investigación se plantea la electrocoagulación como una alternativa tecnológica para el tratamiento de aguas residuales, haciendo énfasis en su aplicación para la remoción de parámetros fisicoquímicos que se encuentran en altas concentraciones en el agua congénita. Siendo esta una tecnología emergente desde 1906 con la primera patente concedida en Estados Unidos.

La información recabada para el tratamiento de las aguas congénitas residuales por medio de la electrocoagulación es poca o imprecisa; por lo que uno de los objetivos de este trabajo es profundizar en el tema y conocer si es un tratamiento viable o no para el agua congénita.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

- ✓ Establecer condiciones óptimas para un proceso electroquímico de electrocoagulación en el tratamiento de un agua congénita para su reutilización en procesos de recuperación mejorada de petróleo.

2.2 Objetivos particulares

- ✓ Caracterizar el agua congénita mediante los parámetros fisicoquímicos aplicando la normatividad vigente.
- ✓ Establecer volumen, tiempo y pH a utilizar durante la experimentación de acuerdo a investigación previa.
- ✓ Realizar pruebas con agua congénita en un reactor electroquímico con un modo de operación batch para probar dos tipos de arreglos de electrodos y establecer las condiciones de operación óptimas para el tratamiento, tales como la intensidad de corriente y arreglo de electrodos.
- ✓ Realizar mismas pruebas pero con agua congénita pre tratada por coagulación floculación y establecer si es viable tratar el agua congénita antes de la electrocoagulación por este método.
- ✓ Probar las mejores condiciones establecidas para la remoción de los parámetros fisicoquímicos de interés.
- ✓ Profundizar en el tratamiento por electrocoagulación de un agua congénita para establecer si es un tratamiento viable o no para este tipo de agua.

3. ANTECEDENTES

3.1 Agua congénita

El agua congénita es generada normalmente durante la producción de aceite y gas proveniente de pozos, ya sea dentro o fuera de la costa. El agua de formación es agua marina o dulce que ha estado atrapada por millones de años con aceite y gas natural en una reserva geológica consistente de una formación de roca porosa sedimentada entre capas de roca impermeable en la corteza terrestre (*Collins, 1975*).

En otras palabras, el petróleo crudo contiene sales y agua emulsionada, los cuales deben ser removidos antes de su refinación, en México, PEMEX-Extracción realiza la desalación y deshidratación del crudo mediante la separación del agua por campo eléctrico que debilita la barrera interfásica agua-aceite. En este proceso se genera un efluente de agua residual, llamado agua congénita.

3.1.1 Composición general del agua congénita

Su composición depende del tipo de petróleo que se extrae y procesa, crudo ligero o crudo Maya (pesado), así como de las técnicas de extracción: ascenso por bombeo o por inyección de gases, inundación con vapor, deshidratación con el uso de polímeros. Generalmente el agua congénita contiene sales disueltas, como cloruros de calcio y sodio, carbonatos de sodio, cloruro de potasio, sulfatos de calcio o de bario, entre otros; puede incluso contener algunos metales en altas concentraciones y una gran cantidad de hidrocarburos.

- Salinidad e iones inorgánicos

El agua congénita contiene las mismas sales que el agua marina, siendo sodio y cloruro las más abundantes. Los iones inorgánicos más abundantes en el agua congénita de alta salinidad son: sodio, cloruro, calcio, magnesio, potasio, sulfato,

bromuro, bicarbonato y yoduro. La concentración de estos iones en el agua congénita y el agua salada es diferente, posiblemente contribuyendo a la toxicidad acuática del agua congénita (*Pillard, 1996*).

Las concentraciones de sulfatos y sulfuros suelen ser bajas, permitiendo al Bario y otros elementos, que forman compuestos insolubles, estar presentes en solución y en altas concentraciones. El agua de mar de forma natural contiene una alta concentración de sulfatos (~2,712 mg/L), si es inyectada a un pozo para mejorar la recuperación de agua y aceite, y ésta se mezcla con el agua de formación, el bario y el calcio pueden precipitar e incrustarse en las tuberías y la concentración de bario disuelto en el agua congénita disminuye (*Stephenson, 1994*).

El ion amonio puede estar presente en algunas aguas congénitas en alta concentración, posiblemente provocando una respuesta inhibitoria (tóxica) o estimuladora (eutrofización) en los microorganismos presentes (*Anderson, 2000*).

- Bacterias

Las colonias bacterianas pueden tapar equipos y tuberías, también pueden formar emulsiones difíciles de romper y generar sulfuro de hidrógeno, que puede ser corrosivo (*Neff, 2000; Veil, 2004*).

- Formadores de incrustación

Las incrustaciones pueden formarse cuando los iones supersaturados en agua reaccionan para formar precipitados y cuando las presiones y temperaturas son disminuidas durante la producción. Las incrustaciones comúnmente incluyen: carbonato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de bario y sulfatos de hierro. Éstas pueden tapar líneas, formar lodos aceitosos que deber ser removidos y formar emulsiones que suelen ser difíciles de romper (*Cline, 1998*).

- Ácidos orgánicos

Los ácidos orgánicos contenidos en el agua congénita son ácidos mono- y dicarboxílicos (-COOH) de hidrocarburos saturados (alifáticos) y aromáticos. Gran cantidad del COT en agua congénita consiste en una mezcla de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, como el fórmico, acético, propanoico, butanoico, pentanoico y hexanoico (*Somerville, 1987*). El ácido más abundante suele ser el fórmico o acético, y la abundancia normalmente decrece al aumentar el peso molecular (*Fisher, 1987*). Pequeñas cantidades de ácidos aromáticos también pueden estar presentes en el agua congénita (*Rabalais, 1991*).

- Hidrocarburos del petróleo

Existen separadores de agua y aceite, como los hidrociclones, que son bastante eficientes en la remoción de gotas de aceite, pero no en la de los hidrocarburos disueltos, ácidos orgánicos, fenoles y metales del agua congénita. Como consecuencia, muchos de los hidrocarburos del petróleo descargados al océano en el agua congénita propiamente tratada son hidrocarburos aromáticos de bajo peso molecular disueltos y pequeñas cantidades de hidrocarburos saturados. Como no existe un proceso de tratamiento 100% efectivo, el agua congénita tratada aún contiene aceite disperso con los hidrocarburos aromáticos y saturados menos solubles y de mayor peso molecular (*Faksness, 2004*).

- Metales

El agua congénita puede contener muchos metales en formas disueltas o como micropartículas. El tipo, concentración y la especie química de metales en el agua congénita de diferentes fuentes es variable, dependiendo de la edad y geología de la formación de la cual el aceite y gas son producidos (*Collins, 1975*) y la cantidad y composición inorgánica del agua de inyección utilizada en la reserva de hidrocarburo. Algunos metales de diferentes fuentes pueden estar presentes en aguas congénitas en mayores concentraciones que aquellas en el agua marina natural. Los metales frecuentemente presentes en el agua congénita en

concentraciones elevadas relativas al agua de mar incluyen: bario, hierro, manganeso, mercurio y zinc (*Neff, 1987*), aunque también se pueden encontrar trazas de arsénico, cadmio, cromo, cobre, plomo, molibdeno, níquel y vanadio.

- Químicos de producción y acondicionamiento

Un gran número de aditivos de especialidad (químicos de acondicionamiento) son utilizados en el sistema de producción de un pozo para ayudar en la recuperación y el bombeo de hidrocarburos, para proteger al sistema de la corrosión, para facilitar la separación de aceite, gas y agua, y para prevenir la formación de hidratos de metano (hielo) en los sistemas de producción de gas. Estos incluyen biocidas, inhibidores de incrustación, rompedores de emulsión y químicos para el tratamiento de gas (como metanol y glicol). La mayoría de estos químicos son más solubles en aceite que en el agua congénita y se quedan en la fase oleosa. Otros son solubles en agua, se quedan en el agua congénita y se desechan con ésta. La concentración de la mayoría de los químicos de producción es baja en el agua congénita tratada.

3.1.2 Problemática del agua congénita

Veil (2002) menciona que, en muchas partes del mundo, la descarga a cuerpos de agua superficial y la inyección subterránea representan las principales opciones para disponer del agua de producción de las operaciones de exploración y producción de petróleo y gas. Sujeto a ciertas excepciones, pueden observarse las siguientes tendencias: La mayoría del petróleo y gas costa adentro de U.S; los operadores inyectan el agua de producción para la mejora del petróleo y la recuperación de gas o la disposición final. La mayoría de los operadores costa afuera de U.S. descargan el agua de producción al océano y están sujetos a requerimientos reglamentarios. El agua de producción costa afuera también es normalmente descargada en otras partes del mundo. Estos países emplean las normas de aprobación de la gestión que corresponde a la legislación de su país. En México, durante 2002, en la explotación de petróleo crudo y gas natural, se

produjeron 12.09 millones de metros cúbicos de agua congénita, de los cuales se reinyectó 86.4% y se dispuso en cuerpos receptores, el 14.6% restante, en los últimos años la producción de crudo se ha incrementado, por consiguiente, se da un aumento en la generación de agua congénita. En mayo de 2003 se aprobó la Norma Oficial Mexicana NOM-143-SEMARNAT-2003 que establece las especificaciones ambientales para el manejo de agua congénita asociada a hidrocarburos, la cual define al agua congénita como agua asociada al hidrocarburo en el yacimiento y que surge durante la extracción del mismo, que contiene sales y puede contener metales.

Además se le considera un subproducto no aprovechable ya que la concentración de estos componentes puede ocasionar impactos negativos al medio ambiente. Los riesgos ambientales que se presentan en el manejo y disposición del agua congénita son:

- La eventual contaminación de acuíferos en el proceso de inyección a formaciones receptoras.
- La contaminación de cuerpos receptores si no se cuenta con parámetros de limpieza.
- La contaminación del suelo cuando se producen derrames accidentales en su transporte.

Antes de la publicación de esta norma, las plantas de tratamiento basaban sus condiciones particulares de descarga en la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

3.1.3 Disposición del agua congénita

La disposición de este desecho es difícil por los peligros de salificación de los cuerpos receptores (agua o suelo) y por la presencia de compuestos tóxicos. Para

prevenir impactos negativos al medio ambiente, se requiere de la implementación de sistemas de tratamiento con procesos avanzados de alto costo, tales como la desmineralización y la oxidación química.

Las tecnologías convencionales actuales para tratamiento de agua congénita tienen como objetivo la remoción de metales pesados, grasas y aceites, sólidos suspendidos y sales, lo que en ocasiones lleva a la generación de grandes volúmenes de residuos secundarios, como es el caso de los lodos generados (*Khosravi, J; Alamdari, A; 2009*). Dentro de las opciones que se emplean en la industria para tratar el problema de la generación de agua congénita se incluyen tres, principalmente: minimización de agua, reutilización y recirculación.

El manejo del agua congénita es generalmente costoso, independientemente del costo por barril producido, debido a los grandes volúmenes de agua que deben ser extraídos a la superficie, separados del petróleo, tratados (usualmente), y después reinyectados o dispuestos como residuo.

Los objetivos generales para el tratamiento del agua congénita son: remoción de aceite y grasa, partículas suspendidas y arena, orgánicos solubles, gases disueltos y materiales radiactivos, desinfección y ablandamiento para remover dureza excesiva en el agua (*Daniel, A. J; Langhus, B. G; Patel, C; 2005*).

En ocasiones, la disposición del agua producida sin ningún tipo de tratamiento es posible. Pero en la mayoría de los casos es necesario tratarla primero. El tipo y la extensión del tratamiento dependerán de varios factores:

- A dónde irá el agua finalmente (cuerpo de agua dulce, océano, subsuelo).
- Las regulaciones y requerimientos aplicables.
- El costo del transporte y tratamiento del agua.
- Factores específicos del lugar (clima, disponibilidad de infraestructura).
- La responsabilidad potencial a largo plazo.

- La familiaridad o preferencia específica de la compañía por alguna de las opciones.

El agua congénita que se pretende descargar en el océano se trata usualmente en la plataforma o en una instalación de tratamiento para alcanzar los límites regulatorios. Los objetivos del acondicionamiento del aceite, gas y agua en una plataforma petrolera, son la producción de aceite crudo estabilizado y gas que puedan ser transportados por medio de tuberías o tanques a instalaciones en costa para su aprovechamiento, y generar un agua congénita que alcance los requerimientos para su descarga (si es descargada en el océano) o que sea adecuada para su reinyección en la formación de producción u otra formación geológica (*Bothamley, 2004*).

Es necesario tratar el agua congénita antes de descargarla al océano para evitar los efectos dañinos que los químicos y el agua contaminada puedan tener en los cuerpos receptores.

Si el agua tratada se pretende disponer en cuerpos receptores de agua dulce, recircular para las tecnologías de recuperación mejorada, o para la reinyección en la formación geológica, la mayoría de las sales disueltas y metales también deben removerse. La remoción de sales no es necesaria si se pretende descargar al océano.

Tratamiento previo a la inyección

Es importante asegurarse que el agua que será inyectada sea compatible con las formaciones receptoras, para prevenir atascamientos prematuros de la formación u otro tipo de daños a los equipos. Puede ser necesario tratar el agua para controlar sólidos excesivos, aceite disuelto, corrosión, reacciones y crecimiento de microbios. Los sólidos son normalmente tratados por sedimentación o filtración. Los aceites residuales en el agua no sólo representan pérdidas en la producción, sino que también pueden contribuir a la obstrucción de tuberías o formaciones receptoras de

la inyección. Muchos químicos de tratamiento se utilizan para romper emulsiones o para hacer al aceite disuelto más fácil de remover.

La corrosión puede ser producida por varios gases disueltos como el oxígeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno; para controlarlos se pueden utilizar absorbedores de oxígeno y otros químicos que minimizan los niveles de estos gases indeseables. Las bacterias, algas y hongos pueden estar presentes en el agua congénita o se pueden introducir durante el manejo del agua en la superficie, estos son generalmente controlados agregando biosidas o por filtración.

Inyección subterránea para mejorar la recuperación de aceite

El proceso más utilizado para el manejo del agua producida en costa es la reinyección a una formación subterránea. Aunque una parte del agua es inyectada únicamente como disposición, la mayoría del agua congénita (71%) es inyectada para mantener la presión de la reserva y para impulsar hidráulicamente al aceite en el pozo. Esta práctica se conoce como impulsión con agua, o si el agua se calienta para hacer vapor, impulsión con vapor. Cuando se utiliza para mejorar la recuperación de aceite, el agua congénita deja de ser un residuo y se convierte en un recurso.

El uso de agua proveniente de ríos y lagos está limitado por las normas ambientales, además el agua de mar no está disponible salvo en proyectos de alta mar; por estas razones la fuente de agua es el agua producida. Hoy en día las autoridades reguladoras requieren que se recicle el agua congénita y que se establezcan depósitos de las mismas, sin embargo, para las empresas es un proceso que incrementa los costos, pero favorecen su producción (*Dwyer, 2015*). De esta manera el agua previamente tratada se inyecta en la reserva de hidrocarburo para lograr incrementar la producción del campo o pozo de extracción.

Recuperación mejorada

El proceso químico de recuperación mejorada de aceite es utilizado para incrementar la producción de hidrocarburo, en especial en campos de extracción maduros. El proceso consiste en la inyección de agentes químicos como tensoactivos, polímeros y álcalis que favorecen la recuperación (*Green & Willhite, 1998*).

3.2 Electroquímica

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.

En la electroquímica se habla de especie reducida y especie oxidada porque la reacción redox no ocurre en contacto directo con la contraparte reactiva, sino a través de una interfase que “captura” o “proporciona” los electrones, y así, producir una corriente eléctrica ya que las interfases están conectadas entre sí por un material conductor electrónico (*García E; Molina B, 2011*).

3.2.1 Celda electroquímica

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 (*García E; Molina B, 2011*).

3.2.2 Conceptos generales del diseño de una celda electroquímica

Para el diseño y construcción de un reactor electroquímico se tiene 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:

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.

Geometría del reactor: La geometría puede influir en la formación de los flóculos, el movimiento de las burbujas (Ortega C. G; 2000).

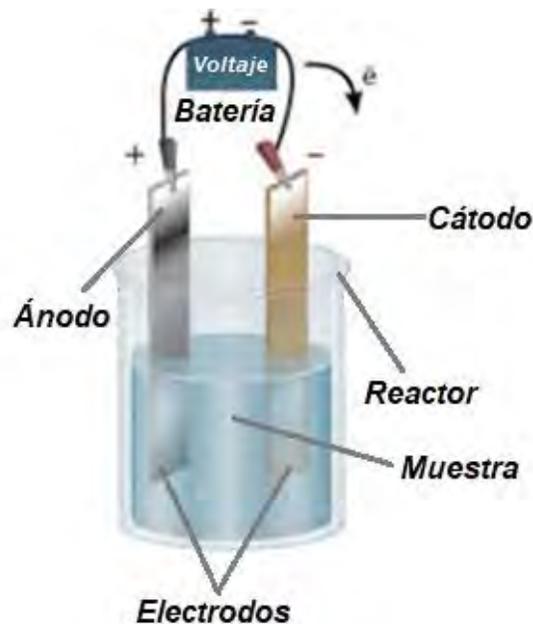


Figura 1. Esquema de una celda electroquímica y sus elementos.

3.2.3 Electrodos

Para el diseño de una celda electroquímica es importante hablar de electrodos ya que son el conductor eléctrico utilizado para hacer contacto con la parte no metálica del circuito. Existen diferentes tipos de electrodos, para este trabajo se utilizaron electrodos Bidimensionales.

3.2.3.1 Electroodos Bidimensionales

Son dispositivos que se caracterizan por estar en forma de cilindro o placas. Corresponden a los electrodos más baratos y simples desde el punto de vista de su construcción. Los reactores o celdas que operan con estos dispositivos comparten esta simplicidad puesto que sólo emplean, además de un par de electrodos funcionando como ánodo y cátodo, y en casos de necesitarse, una membrana o separador.

El arreglo del equipo consiste en sumergir los electrodos en una solución de electrolito (el cual únicamente cubre el exterior de estos) y al recibir una diferencia de potencial del ánodo al cátodo. La distancia entre ambos electrodos debe ser tan pequeña como sea posible para aumentar la eficiencia de la transferencia de masa y reducir el consumo de energía por una menor cantidad de voltaje requerido. La cantidad o distancia mínima entre los electrodos es usualmente determinada por limitaciones prácticas (por ejemplo el volumen de la celda empleada).

Las desventajas principales de estos arreglos radica en el gran espacio ocupado por los equipos, el volumen de producción (en relación al empleado como reactivo inicial) y por las reacciones que en muchas ocasiones no son selectivas (*Guerrero Ortega, 2000*).

3.2.3.2 Arreglo de electrodos

En general, se tienen dos tipos de conexión de electrodos la monopolar y bipolar (**Figura 2**).

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 (*Jiang, 2002*).

Para este trabajo se decidió utilizar un arreglo monopolar de electrodos, por ser el arreglo más sencillo y el reportado en la mayoría de las referencias consultadas de este tratamiento (**Tabla 1**).

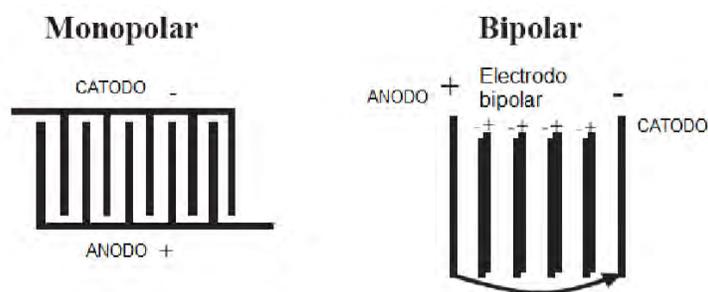


Figura 2. Conexión de electrodos.

3.2.3.3 Envenenamiento de electrodos

Existe un fenómeno llamado envenenamiento o pasivación que 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 propios procesos redox que se llevan a cabo durante los procesos de electrólisis.

Se cree que esto es a causa de los subproductos formados durante el ataque a los compuestos orgánicos, por ejemplo, para el caso del mecanismo de reacción con el radical hidroxilo, lo que forma una especie de recubrimiento o película en la superficie del electrodo (*Jiang, 2002*).

Una manera de minimizar esto, consiste en enfocar las investigaciones para la búsqueda de materiales nuevos que presenten tanto una alta eficiencia de transmisión de corriente como una resistencia grande a la pasivación o envenenamiento. Esto se puede predecir con los diagramas de Pourbaix de cada posible material (**Figura 3**).

Otra opción es forzar a los electrodos para que funcionen de manera que los procesos de oxidación sean primordialmente por la formación de radicales hidroxilo por la reacción con el agua u oxígeno y posterior ataque de estos a los compuestos contaminantes, esto puede minimizar la posibilidad de que los subproductos puedan recubrir al electrodo ya que se reduce la interacción directa entre los subproductos orgánicos con la superficie del electrodo.

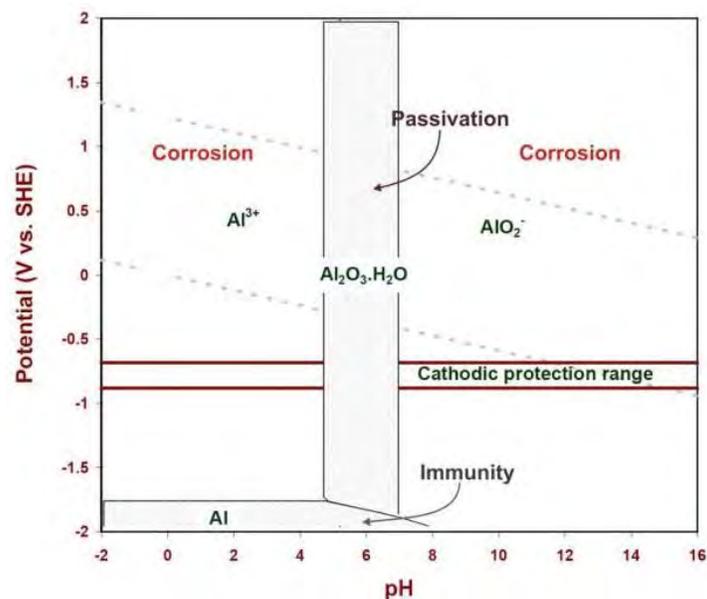


Figura 3. Diagrama de Pourbaix para el aluminio a 25°C. Valores de potencial frente a un electrodo normal de hidrógeno (Pierre R. Roberge, 2008).

3.3 Electroquímica en los procesos de tratamiento de aguas residuales

Las tecnologías electroquímicas han ganado importancia en las últimas décadas y está presente en procesos para recuperación de metales, tratamiento de agua potable o aguas de proceso, hasta la remoción de contaminantes producto de las

industrias del curtido, electro-platinado, lavandería, textil, procesos, combustibles, emulsiones, etcétera. Dichas técnicas han alcanzado un grado de madurez que les permite ser competitivas no solo a nivel de costos, sino también en eficiencia y tamaño de equipos (Ruiz, Á. A; 2005).

Dependiendo del tipo de electrodo y lo que este haga sobre el efluente tratado, es su clasificación en electrolisis directa o indirecta. Por ejemplo, si el electrodo actúa directamente sobre los contaminantes oxidándolos o reduciéndolos, entonces la reacción se clasifica como directa, pero, si el tratamiento no es realizado por el electrodo mismo sino que es por la generación de reactivos por medios de este (obtención de especies oxidantes, generar agentes coagulantes, etcétera) entonces se clasifica como proceso indirecto.

- Electrólisis directa: Reducción catódica y Oxidación anódica.
- Electrólisis indirecta: Mediadores redox, Generación anódica de oxidantes fuertes, métodos de separación de fases (electrocoagulación, electro flotación y electro floculación) y procesos electroquímicos de oxidación avanzada basados en la generación catódica de H_2O_2 .

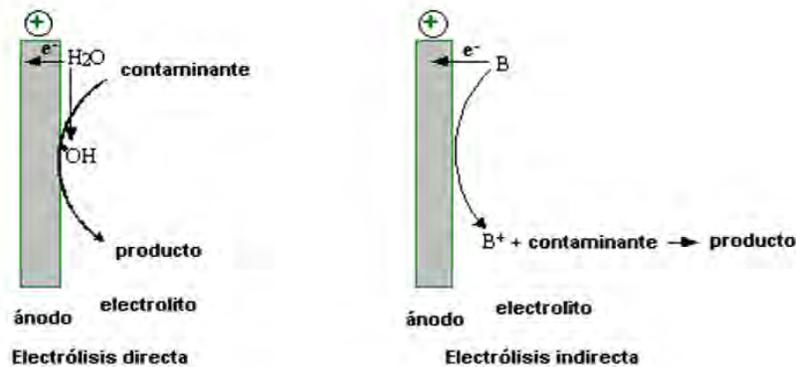


Figura 4. Tipos de mecanismos de oxidación anódica: Directa e Indirecta.

Pese al éxito inicial en las investigaciones electroquímicas, hay cuestiones que requieren seguir siendo investigadas:

- Las reacciones de oxidación de ciertos compuestos pueden provocar disminución en la eficiencia o inutilización de los electrodos. Esto es debido al posible depósito de material en la superficie del electrodo lo que impide la adecuada transferencia de carga entre el contaminante y el dispositivo. Esto conlleva a seguir probando diferentes arreglos y materiales para los electrodos.
- Dependiendo de la sustancia a tratar, puede ser necesario operar los electrodos a altos potenciales lo que implica un fuerte gasto energético.
- La selección de materiales puede no ser la más adecuada en materia económica (metales como Pt, Au, entre otros) o pueden acarrear otros riesgos a la salud (metales dañinos como Hg, Pb).
- El paso de corriente a través de la solución implica que ésta sea conductora, pero no todos los compuestos contaminantes tienen dicha propiedad en valores adecuados o incluso es necesario agregar electrolitos de soporte. Esto acarrea caídas de conductividad e incremento de la resistencia. De aquí que es necesario seguir investigando para encontrar parámetros óptimos de operación, los cuales puedan ser generalizados a una mayor cantidad de procesos y tipos de efluentes.
- En la oxidación anódica, es importante que el material empleado en el electrodo tenga un gran valor de diferencia de potencial para el oxígeno, de manera que se pueda minimizar la generación de O₂ por electrólisis en agua, lo que implica a su vez la selección de un tipo específico de electrodo.

También hay que tener en cuenta la formación de otros subproductos, proceso que está influenciado por el tipo de dispositivo usado (electrodo plano o tridimensional) y por la clase, donde entra en juego si es de tipo metálico o poroso (*Rodgers, 2000*).

3.3.1 Electrocoagulación

La electrocoagulación es un método que remueve la mayoría de los contaminantes del agua como: sólidos suspendidos, hidrocarburos emulsionados, algunos

compuestos orgánicos disueltos (basándose en la concentración de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), Demanda Química de Oxígeno (DQO), metales pesados (cromo, cadmio, oro, platino), lixiviados y arsénico, de las descargas de agua para su reúse usando electricidad en lugar de costosos reactivos químicos, involucra muchos fenómenos físicos y químicos con el fin de suministrar iones en la corriente de aguas residuales.

Las celdas de electrocoagulación consisten en un par de electrodos de láminas paralelas separadas por unos pocos centímetros con una aplicación de bajo voltaje a altas densidades de corriente.

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.

El proceso de electrocoagulación se basa en la continua producción *in situ* de un coagulante en el agua contaminada, disolviendo eléctricamente, iones del material del electrodo a partir de electrodos de los mismos elementos, llevando a cabo una neutralización de la carga eléctrica para la eliminación de contaminantes. Una vez cargadas, las partículas se unen como pequeños imanes para formar un floculo.

La generación de iones metálicos se lleva a cabo en el ánodo, mientras que en el cátodo pequeñas burbujas de hidrógeno gas son producidas. El hidrógeno gas también ayuda a flotar las partículas floculadas a la superficie.

Los iones metálicos pueden reaccionar con el OH^- producido en el cátodo durante la formación del H_2 , formando hidróxidos insolubles que absorben los contaminantes y contribuyen a la coagulación.

Así, una gama de especies coagulantes e hidróxidos son formados para desestabilizar y coagular partículas suspendidas o adsorber y precipitar contaminantes disueltos. Utilizando placas de aluminio o de hierro como electrodos se pueden producir iones Al^{3+} o Fe^{2+} que resultan ser excelentes coagulantes mediante la aplicación de un voltaje de corriente directa. Los iones de aluminio hidrolizados pueden formar grandes redes cuya estructura es Al-O-Al-OH , las cuales pueden adsorber químicamente a los contaminantes tales como el F^- . Por esto, el aluminio es usado de manera común en el tratamiento de aguas residuales (*Malakootian, M; Yousefi, N; 2009*).

Los mecanismos de remoción en electrocoagulación incluyen oxidación, reducción, coagulación, absorción, adsorción, precipitación y flotación.

El proceso de electrocoagulación se resume en tres etapas sucesivas:

1. Formación de coagulantes por oxidación electrolítica del “electrodo de sacrificio” (ánodo).
2. Desestabilización de los contaminantes, partículas suspendidas y emulsiones.
3. Agregado de las fases desestabilizadas para formar flóculos.

En la **Tabla 1** se presentan los datos recopilados de la investigación de tratamientos de aguas residuales por medio del método de electrocoagulación.

Tabla 1. Recopilación de referencias de tratamientos de aguas residuales por medio del método de electrocoagulación.

Autor/Revista/ Facultad	Contaminante	Ánodo	Cátodo	Condiciones
M. P. Amelia Vidales Olivo, marzo 2010	Agua residual con aceite (taller automotriz)	No Reportado	No Reportado	Volumen 240 L 15 min pH 4 4.9 A
Agladze, 2000	Soluciones sintéticas de cloro fenol y anilina	Ti/IrO ₂ /SnO ₂	Difusión de oxígeno	No Reportado
Brillas, 2004	Herbicidas clorados	BDD	Barra de grafito	No Reportado
Durán, 2004	Aguas residuales municipales	Hierro	Grafito sólido	No Reportado
Fockede, Pierde, 2002	Soluciones sintéticas de fenol	Ti/SnO ₂	Carbón reticular	No Reportado
Kankan, 1995	Fenol	Grafito polar	Grafito	10-100 A/m ² Uso de NaOH como electrolito
Kotz, 1994	Fenol	Pt y Ti/Pt	Grafito	300 A/m ² pH inicial 12
Manrincic, 1978	Amonio	Pt y Ti/Pt	No Reportado	8.5 A/m ²
Bonfatti, 1999	Glucosa	Pt y Ti/Pt	Placas de Zirconio	100-900 A/m ²
Stucki, 1998	15 tipos de compuestos orgánicos	Pt y Ti/Pt	Grafito	No Reportado
Kira, 1980	Anilina	PbO ₂	Grafito	1-2 A pH inicial 2
Sharifian, 1986	Fenol	PbO ₂	Grafito	1, 2 y 3 A
Kotz, 1993	Fenol	Ti/PbO ₂	Grafito	300 A/m ² pH inicial 12
Cossu, 1997	Lixiviados	Ti/PbO ₂	Grafito	50-150 A/m ²
Polcado, 1999	2-clorofenol	Ti/PbO ₂	Grafito	80-160 A/m ²
Comninellis, 1992	Fenol	IrO ₂	Grafito	1 A
Pulgarin, 1994	1,4-benzoquino	IrO ₂	Alambre de Platino	No Reportado
Rogers, 1999	Cloro-fenoles	IrO ₂	No Reportado	0.6 A
Polcado, 1999	2-corofenol	Ti/SnO ₂	Acero inoxidable	80-160 A/m ²
Cossu, 1986	Lixiviados	Ti/SnO ₂	Acero inoxidable	No Reportado

Tabla 1 (continuación). Recopilación de referencias de tratamientos de aguas residuales por medio del método de electrocoagulación.

Autor/Revista/ Facultad	Contaminante	Ánodo	Cátodo	Condiciones
Dimoglo, 2004	Aguas residuales de una petroquímica	Al, grafito	Fe, Acero inoxidable	5-15 mA/cm ²
Marappan, 2005	Fenol, cloro fenol	Pt/grafito	Platino	No Reportado 5volts
Agladze, 2007	Fenol, cloro fenol, anilina	Ti/IrO ₂ /SnO ₂	Difusión gaseosa	0.03-0.07 A/cm ²
Award, 1997	Fenol	Grafito granulado	Grafito	0.03-0.32 A/m ²
Kornienko, 2007	Benceno, fenol, N-metil, amino fenol	Pt, Pb/PbO ₂ RuO ₂ /TiO ₂	Difusión gaseosa	Benceno (200 mA/cm ²) Fenol (500-1000 A/m ²) N-metil (300-600 mA/cm ²)

3.3.2 Proceso y mecanismo de electrocoagulación

Durante la electrólisis ocurren una serie de procesos físicos y químicos que se pueden describir de la siguiente manera:

El lado positivo sufre reacciones anódicas, mientras que el negativo sufre reacciones catódicas. Las placas de metal son utilizadas como electrodo de sacrificio o placa consumible que aporta iones al sistema. Estos iones liberados neutralizan las cargas de las partículas desestabilizando los sistemas de suspensión de los contaminantes dando inicio a la coagulación.

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

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.

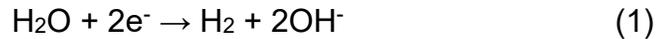
Los electrodos de hierro y aluminio son los materiales más comúnmente utilizados en los procesos de electrocoagulación por su característica de proporcionar iones multivalentes (Al^{3+} , Fe^{2+} y Fe^{3+}) que son los que provocan la coagulación de los contaminantes.

Además como el agua contiene partículas coloidales, aceites u otros contaminantes, éstos se mueven a través del campo eléctrico aplicado y pueden ionizarse, sufrir reacciones de electrólisis o de hidrólisis o formar radicales libres que alteran las propiedades físicas y químicas del agua y de los contaminantes, resultando en un estado reactivo y excitado lo cual es causa de la liberación, destrucción o insolubilidad de los contaminantes.

3.3.3 Factores más importantes que afectan la electrocoagulación

- La naturaleza y concentración de los contaminantes.
- 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. Cuando se usa una corriente demasiado grande, hay una transformación de energía eléctrica en energía calórica que calienta el agua. Una densidad de corriente demasiado grande produciría una disminución significativa en la eficiencia.
- 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 Electrocoagulación: Influye en algunos parámetros de operación como: formación de burbujas, formación de floculos, régimen de flujo de fluidos, características de mezclado y sedimentación.

- Presencia de NaCl: La sal aumenta la conductividad del agua residual. Se ha encontrado que los iones de cloruro pueden reducir los efectos adversos de iones como HCO_3^- y SO_4^- pues la presencia de iones carbonatos o sulfatos pueden conducir a la precipitación de Ca^{2+} y Mg^{2+} produciendo una capa insoluble depositada sobre los electrodos, que aumentaría el potencial entre los electrodos decreciendo así la eficiencia de la corriente.
- Conductividad: Un incremento en la conductividad eléctrica genera a su vez un incremento en la densidad de corriente.
- 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. El pH después del proceso de electrocoagulación puede incrementarse para aguas residuales ácidas pero decrece para aguas alcalinas. El incremento de pH en condiciones ácidas ha sido atribuido a la reacción del hidrógeno en el cátodo.



No obstante a pH neutral el consumo de energía es alto, debido a que hay variación de la conductividad.

- 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 (*Ruiz, Á. A; 2005*).
- 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. La transferencia de materia por

migración corresponde al movimiento asociado con la conducción iónica metálica en el campo eléctrico existente. La transferencia de materia por difusión provocada por la diferencia de la concentración debido al consumo del reactivo. La transferencia de materia debido al movimiento macroscópico espontáneo (convección natural) o externo (convección forzada).

3.3.4 Reacciones presentes en la celda

Las siguientes reacciones fisicoquímicas se pueden llevar a cabo en la celda de electrocoagulación:

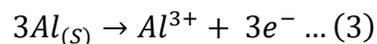
- Reducción catódica de impurezas presentes en el agua.
- Descarga y coagulación de partículas coloidales.
- Migración electroforética de los iones en disolución.
- Electro flotación de las partículas coaguladas por burbujas de O₂ y de H₂ producidas en los electrodos.
- Reducción de iones metálicos en el cátodo.

Considerando que se tiene un ánodo de aluminio, las reacciones que se llevarían a cabo son:

En condiciones neutrales y alcalinas (pH 5>9):



En condiciones ácidas (pH≈5):



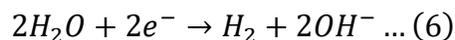
En condiciones más alcalinas (pH>9):



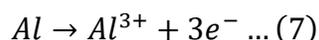
La polimerización final es:



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



Reacciones en el ánodo:



Los iones Al^{3+} en combinación con los OH^- reaccionan para formar algunas especies monoméricas como $Al(OH)^{2+}$, $Al_2(OH)^{2+}$, 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 $Al(OH)_{3(s)}$ como se muestra en la reacción de ánodo. Del 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 (*Restrepo, M. A; 2006*).

3.3.5 Ventajas, desventajas y áreas de aplicación de la electrocoagulación

En la actualidad, los tratamientos para aguas residuales tienen una gran importancia, por la necesidad de cuidar el medio ambiente. Conocer las ventajas y desventajas de cada tratamiento ayuda a elegir y mejorar el tratamiento a utilizar. En la **Tabla 2** se presentan las principales ventajas y desventajas del tratamiento de electrocoagulación.

Tabla 2. Ventajas y desventajas del tratamiento de electrocoagulación (Restrepo, 2006; Jaramillo, 2005).

Ventajas	Desventajas
Reducción de DQO	Reposición de los electrodos de sacrificio
Requerimiento de equipos simples y de fácil operación	Los lodos contienen altas concentraciones de hierro y aluminio, dependiendo del material del electrodo de sacrificio utilizado
Genera lodos más compactos y en menos cantidad	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
El paso de la corriente eléctrica favorece el movimiento de las partículas de contaminante más pequeñas, incrementando la coagulación	
Posibilidad de automatización	

Área de aplicación

- ✓ Los efluentes susceptibles de ser tratados pueden contener partículas suspendidas, aceites y grasas.
- ✓ Puede coagular coloides, reduciendo la turbidez y el color.
- ✓ Útil en la remoción o destrucción de algas y microorganismos y puede usarse cuando hay disuelto hierro, oxígeno disuelto otros compuestos en los efluentes (Restrepo, M. A; 2006).
- ✓ En la industria ha sido empleada para tratar los efluentes de la industria textil, industria de los alimentos, industria del petróleo, aguas con desechos de carpeta asfáltica, aguas municipales, industria de fibras sintéticas,

emulsiones de agua y aceite, suspensiones con arcilla, nitritos, colorantes, etcétera (*Restrepo, M. A; 2006*).

3.4 Parámetros

En esta sección se definen brevemente los contaminantes del agua congénita, los cuales en su conjunto representan los parámetros prioritarios al realizarle un tratamiento.

3.4.1 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.

3.4.1.1 Clasificación de la Dureza

La dureza es clasificada en función del contenido de CaCO_3 en mg/L de agua de acuerdo a lo siguiente (*Powell, S. T; 1970*):

- Blanda (agua suave) 0-75 mg/L
- Moderada (agua poco dura) 75-150 mg/L
- Dura 150-300 mg/L
- Muy dura >300 mg/L.

3.4.1.2 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 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+} .

3.4.1.3 Dureza de Calcio

Se basa en la concentración de sales de calcio presentes en el agua, y con frecuencia se usa como una medida de potable calidad del agua.

3.4.2 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”, 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 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ y NH_4^+ , siendo los más comunes el calcio y el magnesio.

3.4.3 Cloruros

La determinación de cloruros por el método de volumetría se basa en una valoración con nitrato de plata, utilizando como indicador cromato de potasio. La plata reacciona con los cloruros para formar un precipitado de cloruro de plata de color blanco. En las inmediaciones del punto de equivalencia al agotarse el ión cloruro, empieza la precipitación del cromato. La formación de cromato de plata puede identificarse por el cambio de color de la disolución a anaranjado-rojizo así como en la forma del precipitado.

3.4.4 Sulfatos y Turbidez

Los sulfatos (SO_4^{2-}) están ampliamente distribuidos en la naturaleza y pueden estar presentes en aguas naturales, en concentraciones que varían desde pocos hasta miles de miligramos por litro.

La turbidez es la absorbancia aparente de la radiación incidente debido a la dispersión, es decir, falta de transparencia de un líquido debido a la presencia de partículas en suspensión.

La absorbancia es la relación logarítmica entre la intensidad de la luz que incide sobre la muestra y la intensidad de esa misma luz que es transmitida a través de esa muestra a cierta longitud de onda.

La cantidad de luz absorbida es proporcional a la concentración de la muestra de acuerdo a la ley de Beer-Lambert ($A=\epsilon lC$ donde A: Absorbancia, ϵ : Coeficiente de extinción molar, l: longitud de paso óptico y C: concentración molar).

4. METODOLOGÍA

Para fines prácticos el agua congénita cruda se nombró como M671-5 y el agua congénita pre tratada con Poli Cloruro de Aluminio (PCA) se nombró M671-5+PCA.

A continuación se describe la metodología la cual se dividió en las siguientes etapas:

4.1 Caracterización inicial de las muestras

Se realizó la caracterización inicial de la muestra de agua congénita cruda, procedente de la Central de Almacenamiento y Bombeo (CAB) del Activo de Producción de Poza Rica-Altamira. Después, un volumen de esta misma muestra, se pre trato con Poli Cloruro de Aluminio (**Sección 4.3**) y se caracterizó. Los parámetros analizados fueron: pH, Temperatura, Sólidos Totales, Sólidos Suspendidos Totales, Sólidos Disueltos Totales, Dureza Total, Dureza de Calcio, Alcalinidad, Cloruros, Sulfatos y Turbidez. Los análisis fueron realizados con base a la normatividad vigente (**Tabla 3**) y en el **Anexo 1** se describe cada procedimiento.

Tabla 3. Parámetros de la caracterización de las muestras.

Parámetro	Norma vigente	Método
pH	NMX-AA-008-SCFI-2000	Potenciómetro
Dureza Total	NMX-AA-072-SCFI-2001	Titulación
Dureza de Calcio	ASTM D 511	Titulación
Alcalinidad	ASTM D3875	Titulación Potenciométrica
Cloruros	NMX-AA-073-SCFI-2001	Titulación
Sulfatos	ASTM D 4130-99	Turbidimétrico
Sólidos Totales, Suspendidos Totales y Disueltos Totales (ST, SST y SDT)	NMX-AA-034-SCFI-2015	Gravimetría

4.2 Pruebas de tratamiento con agua congénita cruda en un reactor electroquímico batch

Para las pruebas de tratamiento las variables fueron: la intensidad de corriente y los electrodos a utilizar. En la **Tabla 4** se describe cada uno de los valores utilizados para las variables, así como todos los datos que permanecieron constantes durante la experimentación.

Tabla 4. Ficha técnica del reactor utilizado para el tratamiento de electrocoagulación.

Material del electrodo	Cátodo: Hierro Ánodo: Aluminio	Cátodo: Dióxido de Titanio Ánodo: Aluminio
Tipo de electrodos	Electrodo bidimensional fijo	Electrodo bidimensional fijo
Tipo de conexión	Monopolar	Monopolar
Espacio entre electrodos	2 cm	2 cm
Geometría anódica	Rectangular	Rectangular
Área anódica	70.32 cm ²	70.32 cm ²
Geometría catódica	Cilindro	Malla
Área catódica	61.26 cm ²	≈61.26 cm ²
Volumen del reactor utilizado	700 mL	700 mL
Intensidad de corriente	Variable: 1, 2 y 3 A	Variable: 1, 2 y 3 A
Densidad de corriente	1A: 14.22 mA/cm ² 2A: 28.44 mA/cm ² 3A: 42.66 mA/cm ²	1A: 14.22 mA/cm ² 2A: 28.44 mA/cm ² 3A: 42.66 mA/cm ²

En la **Figura 5** se puede observar el diagrama del sistema montado para el tratamiento de electrocoagulación.

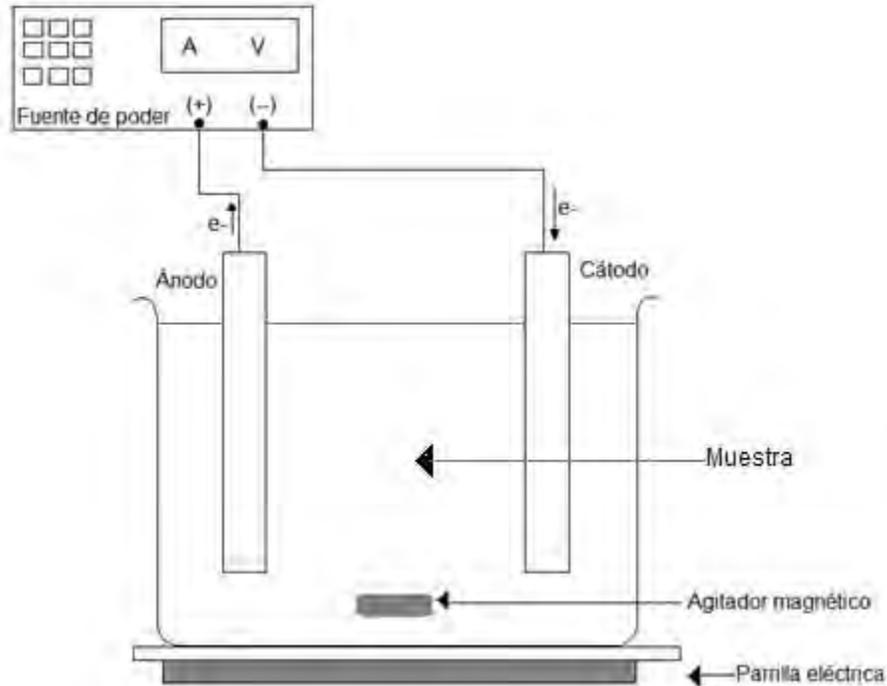


Figura 5. Diagrama del sistema montado para la electrocoagulación.

1. Basados en la investigación bibliográfica previa se diseñó un reactor tipo batch de acrílico con capacidad máxima de 1L.
2. En el reactor se vertió el agua congénita a utilizar para el tratamiento previamente homogenizada. Se estableció utilizar un volumen total de 700mL.
3. El reactor se colocó sobre una parrilla de agitación y se introdujo una mosca para mantener la muestra en agitación constante de 60 rpm durante el tratamiento.
4. Se introdujeron los electrodos seleccionados. Se tomó en cuenta la distancia que hay entre cada electrodo ya que debe ser constante en todas las pruebas a realizar durante la experimentación.
5. Se realizaron pruebas variando la intensidad de corriente utilizando valores de 1 A, 2 A y 3 A.
6. Se llevó a cabo el tratamiento utilizando electrocoagulación por el tiempo asignado, 30 minutos.

7. Al finalizar el proceso se colocó el agua tratada en conos de sedimentación y se determinó la velocidad de sedimentación. Después de la sedimentación se filtraron las muestras y se realizaron las pruebas para la determinación de los diferentes parámetros.
8. Los sólidos filtrados se secaron a una temperatura de 105 °C y se determinó los lodos generados.

Con base al análisis se determinaron los mejores electrodos y la mejor intensidad de corriente que se describe en la sección 5.2 de resultados y análisis.

En la **Figura 6** se pueden observar los dos diferentes arreglos de electrodos utilizados durante la experimentación. Cátodo de Fe - ánodo de Al y cátodo de Ti/TiO₂ - ánodo de Al.

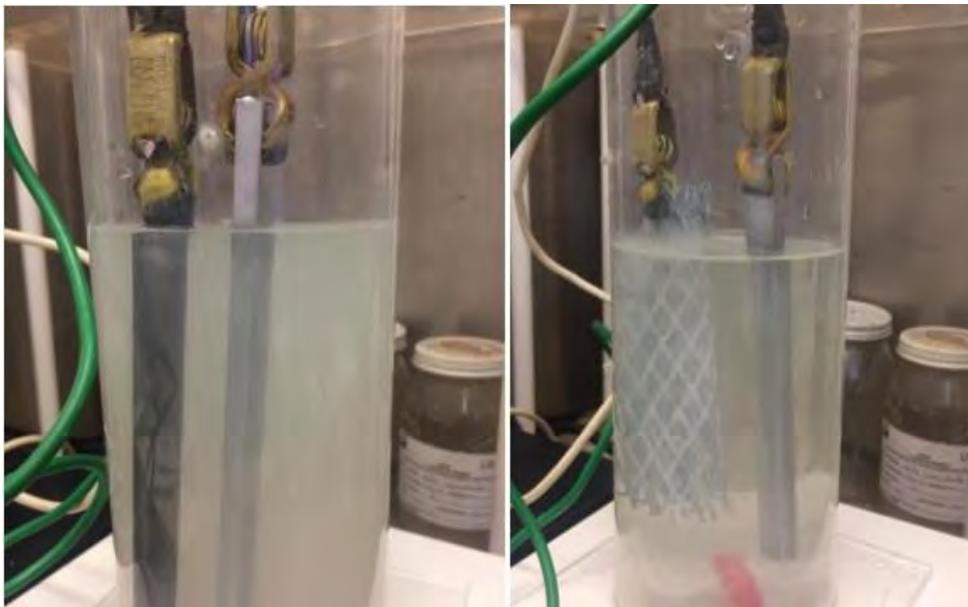


Figura 6. Electroodos utilizados durante la experimentación. A la izquierda: cátodo de Fe y ánodo de Al. A la derecha: cátodo de Ti/TiO₂ y ánodo de Al.

4.3 Pruebas de tratamiento con agua congénita pre tratada por coagulación floculación utilizando PCA en un reactor electroquímico batch

La muestra de agua congénita M671-5 cruda se trató por coagulación floculación con PCA 25% (Poli cloruro de Aluminio) a una dosis óptima de 2.15 mL/L (*Ramírez Abril, 2017*).

El procedimiento experimental para la coagulación-floculación se conoce como prueba de jarras (**Figura 7**) y consiste en utilizar un equipo que contiene 6 vasos de precipitados de 1000 mL adaptados a una serie de agitadores mecánicos, además de un control de velocidad rotacional que permite que todas las muestras se mezclen con las mismas condiciones de operación (*Ramírez Abril, 2017*).



Figura 7. Prueba de jarras para pre tratamiento por coagulación floculación.

Se vertió, en cada uno de los 6 vasos, 700 mL de la muestra cruda, se le agregó 1.5 mL de PCA 25% a cada vaso y se inició el periodo de agitación a 150 rpm durante 3 minutos. Después cambio la velocidad de agitación a 25 rpm durante 25 minutos. Al término se dejó sedimentar por 2 horas y se decantó el agua.

Posteriormente se realizó la caracterización inicial del agua decantada midiendo los mismos parámetros que con el agua congénita cruda (ver **Tabla 3**).

Se repitió el procedimiento para la electrocoagulación con los mismos dos tipos de electrodos y las mismas variables (ver Tabla 5. Ficha técnica) pero utilizando el agua pre tratada.

Con base al análisis se determinaron los mejores electrodos y la mejor intensidad de corriente para el agua congénita pre tratada con Poli Cloruro de Aluminio que se describe en la sección 5.3 de Resultados y análisis.

4.4 Prueba para agua congénita cruda y pre tratada con PCA, con las mejores condiciones establecidas.

Para finalizar se realizó una prueba con las mejores condiciones de operación: La intensidad de corriente y los electrodos.

Se realizó una comparación entre ambos casos, el tratamiento con el agua congénita cruda y con el agua congénita pre tratada.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 Caracterización inicial de las muestras

En la **Tabla 5** se muestran los resultados de la caracterización inicial de las muestras antes del tratamiento de electrocoagulación y los límites máximos permisibles a los que queremos llegar (*Callejas, L. R; 2015*) para poder considerar el agua como agua de reinyección en pozos petroleros.

Tabla 5. Caracterización inicial del agua congénita cruda (M671-5) y el agua congénita pre tratada con Poli Cloruro de Aluminio (M671-5+PCA) antes del tratamiento de electrocoagulación y los límites máximos permisibles (LMP) a los que queremos llegar.

Parámetro	Unidad	M671-5	M671-5 + PCA	LMP
pH		7.65	7.19	7.69
Temperatura	°C	20.40	13.96	31.00
Alcalinidad	mgCaCO ₃ /L	1019.26	694.02	830
Dureza Total	mgCaCO ₃ /L	5454.88	5204.66	991
Dureza de Calcio	mgCaCO ₃ /L	4804.17	3452.99	1025
Cloruros	mgCl/L	13599.51	15330.35	20220
Sulfatos	mgSO ₄ /L	14.69	8.27	3000
Turbidez	NTU	319.50	7.38	5
SST	mg/L	133.50	133.50	35
ST	mg/L	28411.00	28411.00	27270
SDT	mg/L	28277.50	28277.50	27235

Las muestra M671-5 y M671-5+PCA (ver **Tabla 5**) presentaron un pH cercano a la neutralidad, por lo que no fue necesario realizar algún tipo de acondicionamiento previo a las pruebas de electrocoagulación.

La muestra M671-5, antes de la electrocoagulación, era de color amarillo claro con olor desagradable y sólidos disueltos (**Figura 8**).

La muestra M671-5+PCA, antes de la electrocoagulación, era de color gris claro con olor desagradable, sólidos disueltos blancos y sólidos blancos en el fondo (**Figura 9**).

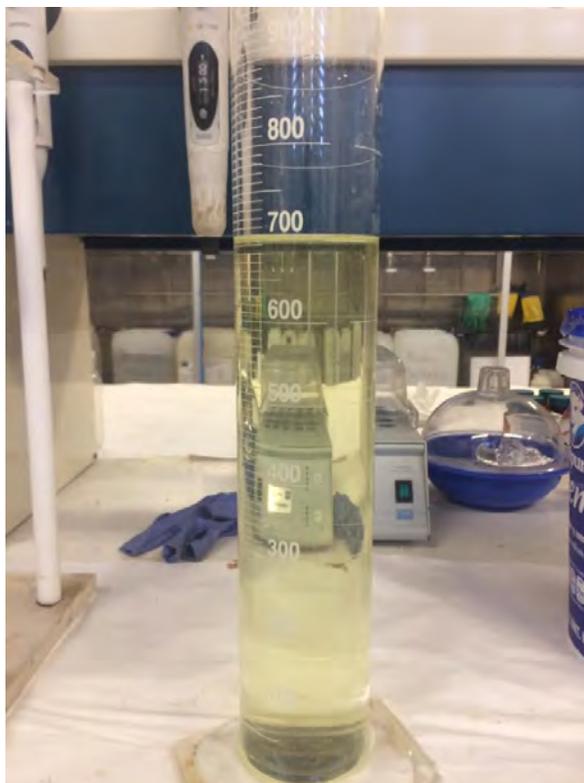


Figura 8. Agua congénita cruda (M671-5) antes del tratamiento de electrocoagulación.



Figura 9. Agua congénita pre tratada con PCA antes del tratamiento de electrocoagulación.

En la **Figura 10** se puede observar el sistema montado para el tratamiento de electrocoagulación, que consta de una fuente de poder, una parrilla eléctrica con agitación, el reactor batch, caimanos y los electrodos.

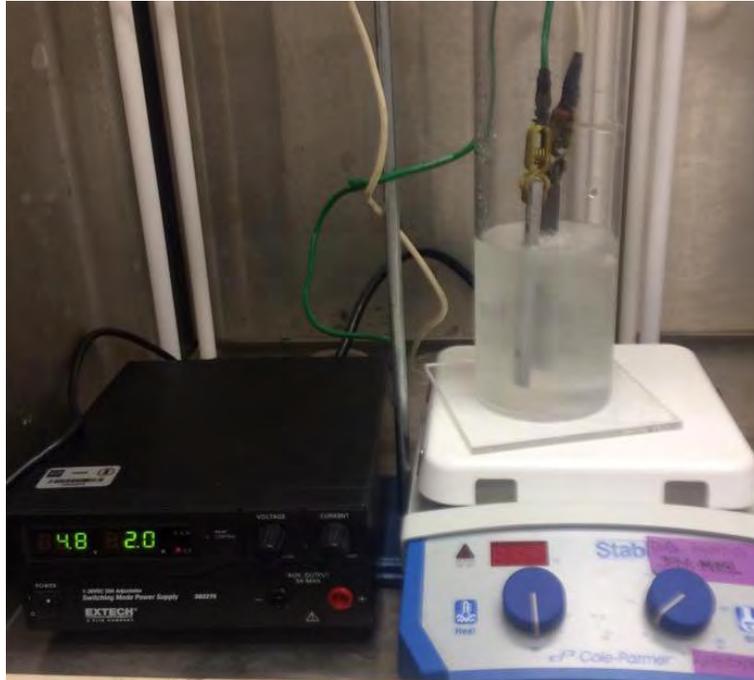


Figura 10. Sistema montado para el tratamiento de electrocoagulación.

5.2 Efecto de la variación de la intensidad de corriente con agua congénita cruda

Se evaluó el efecto que tiene la intensidad de corriente sobre la remoción de Alcalinidad, Dureza Total, Dureza de Calcio, Sulfatos y Turbidez. Se evaluaron tres intensidades de corriente 1 A, 2 A y 3 A en el reactor con dos diferentes tipos de electrodos.

En los 3 casos se trataron 700 mL de agua congénita, con un área anódica de 70.32 cm², durante un tiempo de operación de 30 minutos, con una velocidad de agitación de 60 RPM.

En la **Tabla 6** se reportan los valores iniciales y finales de turbidez, pH y las observaciones experimentales durante el tratamiento.

Los valores obtenidos de turbidez, después del tratamiento, nos demuestran que se llevó a cabo la electrocoagulación ya que disminuyen de acuerdo al valor inicial y esto es por la desestabilización de coloides o contaminantes de la muestra.

Tabla 6. Condiciones iniciales y finales del tratamiento de electrocoagulación con electrodos de Al/Fe para agua congénita Cruda.

Electrodos		Intensidad de corriente	pH inicial	pH final	Turbidez inicial (NTU)	Turbidez final (NTU)	Observaciones durante tratamiento
Ánodo	Cátodo						
Al	Fe	1A	7.65	7.42	319.50	2.15	Burbujeo en ambos electrodos, el agua se comienza a tornar color verde y al final se ve gris. El ánodo quedó desgastado.
		2A		7.78		3.97	
		3A		7.60		1.59	
Al	TiO ₂	1A	7.65	7.42	319.50	0.79	Burbujeo en ambos electrodos pero mucho más en el ánodo. El agua se comienza a ver color blanco turbio a los 10 min de experimentación. Polvo blanco en el fondo del reactor. El ánodo quedó desgastado.
		2A		7.65		2.26	
		3A		7.62		2.39	

El burbujeo observado en el ánodo en cada diferente electrodo se puede deber a que se está oxidando el ion cloruro, Cl⁻, que tenemos en exceso en la muestra, y esto produce cloro gaseoso. Este gas es venenoso por lo que se recomienda atrapar el gas.

En la **Figura 11** se muestran los datos de la remoción de Cl^- en las muestras. Esto nos confirma la oxidación del Cl^- a Cl_2 gaseoso.

En la electrocoagulación es normal observar burbujeo en el cátodo ya que genera H_2 gaseoso.

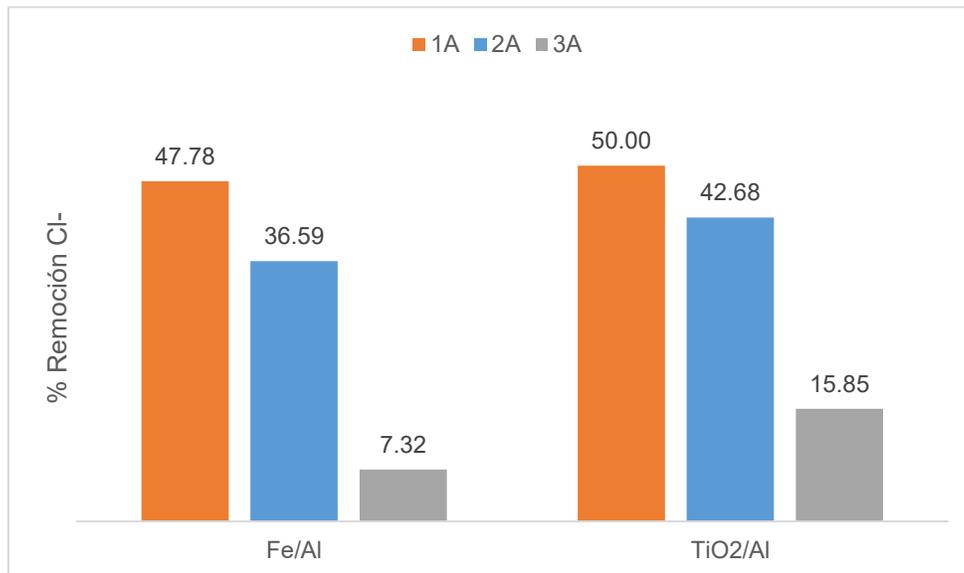


Figura 11. Remoción de Cloruros en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación de agua congénita cruda.

En la **Figura 11** también se puede observar que la remoción del ion Cloruro (Cl^-) se favorece a intensidades de corriente bajas (1A), esto es bueno ya que, al tener iones cloruros en exceso en el agua congénita cruda y pre tratada, se genera una competencia en el reactor entre el tratamiento de electrocoagulación y la oxidación del ion cloruro.

En cuanto a los electrodos, el mayor porcentaje de remoción de Cl^- se obtuvo con los electrodos TiO_2/Al con un 50%. Para los electrodos Fe/Al se obtuvo un valor de 47.78% de remoción.

Resultados remoción de Dureza Total y Dureza de Calcio

En el caso de la remoción de dureza total los más altos porcentajes de remoción, como se puede ver en la **Figura 12**, se obtuvieron a 2A y 3A. Para ambos electrodos, Fe/Al y TiO₂/Al, se obtuvieron 10.09%. Para la remoción de Dureza de Calcio (**Figura 13**), se obtuvieron los más altos porcentajes de remoción de 31.25% a 2A y 3A con ambos electrodos.

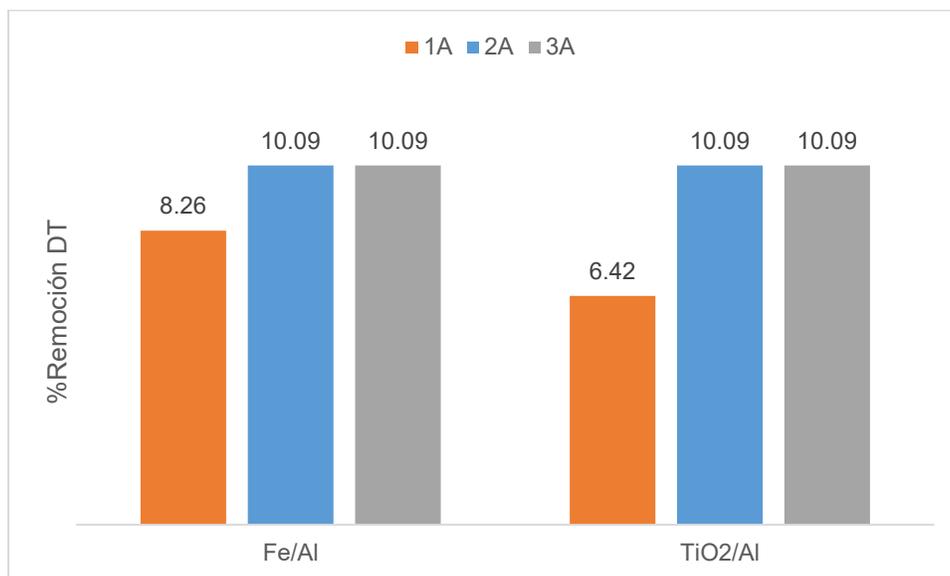


Figura 12. Remoción de Dureza Total en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación de agua congénita cruda.

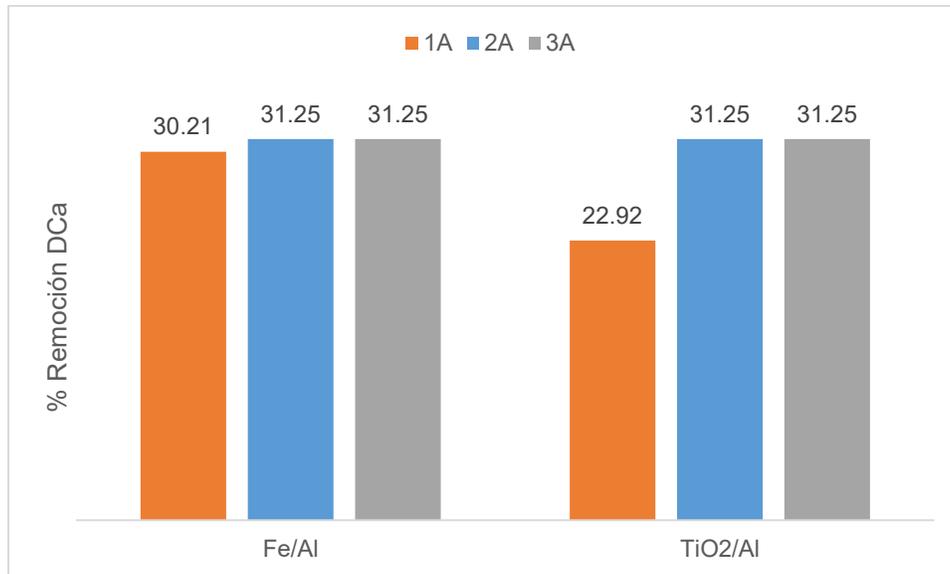
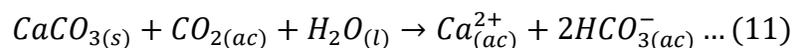
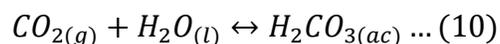


Figura 13. Remoción de Dureza de Calcio en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación de agua congénita cruda.

Los porcentajes de remoción más altos se obtuvieron a 2A y 3A 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 la **Figura 14A**, y dado que los gases son menos solubles en aguas cálidas 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 muestra en la **Figura 14B**, además de que la tensión superficial de los líquidos generalmente disminuye al elevarse la temperatura (*Glasstone, 1968*). Esto implica una reducción de la acidez, originando así eliminación de la dureza total, 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 gaseoso es eliminado de la disolución (*Baird, 2001*).

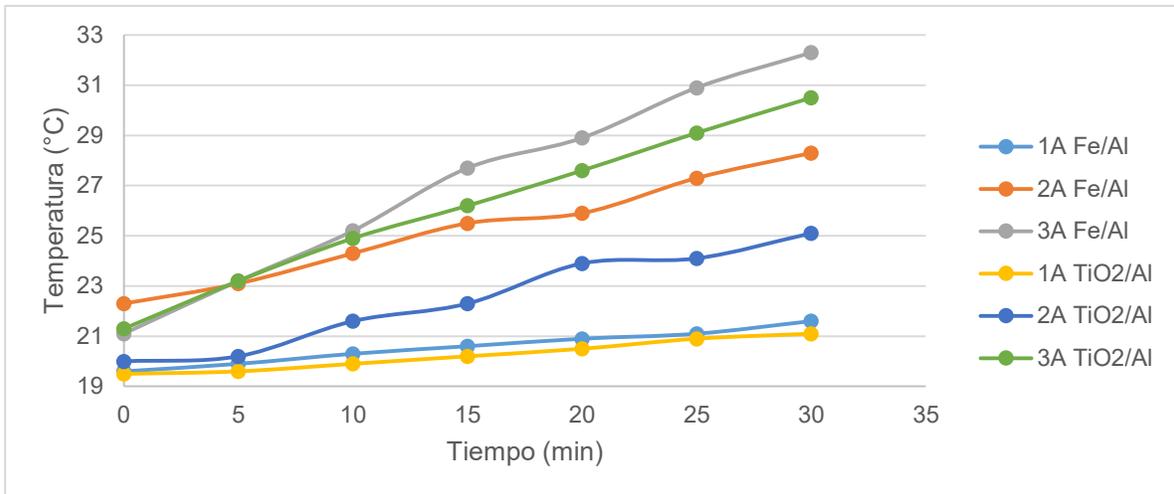


Figura 14A. Variación de la temperatura en función de la intensidad de corriente aplicada en el proceso de electrocoagulación. Agua congénita Cruda.

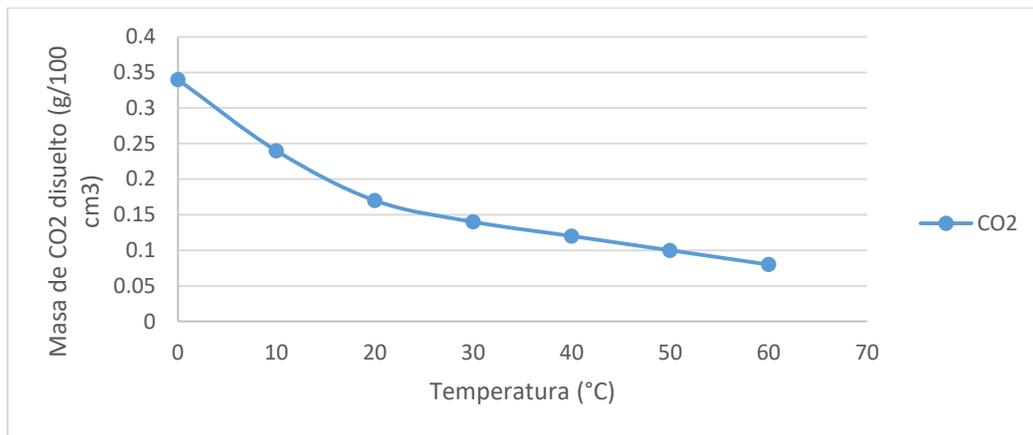


Figura 14B. Cantidad de dióxido de carbono (CO₂) que se disuelve en agua a presión atmosférica en función de la temperatura (Haber-Schaim, 1979).

Comparando los valores de remoción de Dureza Total y Dureza de Calcio obtenidos con los diferentes electrodos utilizados se puede decir que los valores son iguales para 2A y 3A con ambos electrodos. Por lo que se deben tomar en cuenta otros parámetros para seleccionar las condiciones óptimas de este tratamiento.

Resultados Remoción de Alcalinidad

En la **Figura 15** se puede observar que al aumentar la intensidad de corriente, se observa una mayor remoción de Alcalinidad en ambos casos. Para los electrodos Fe/Al el mayor porcentaje de remoción fue de 81.41% a 3A y para los electrodos TiO₂/Al fue 85.43 % a 3A.

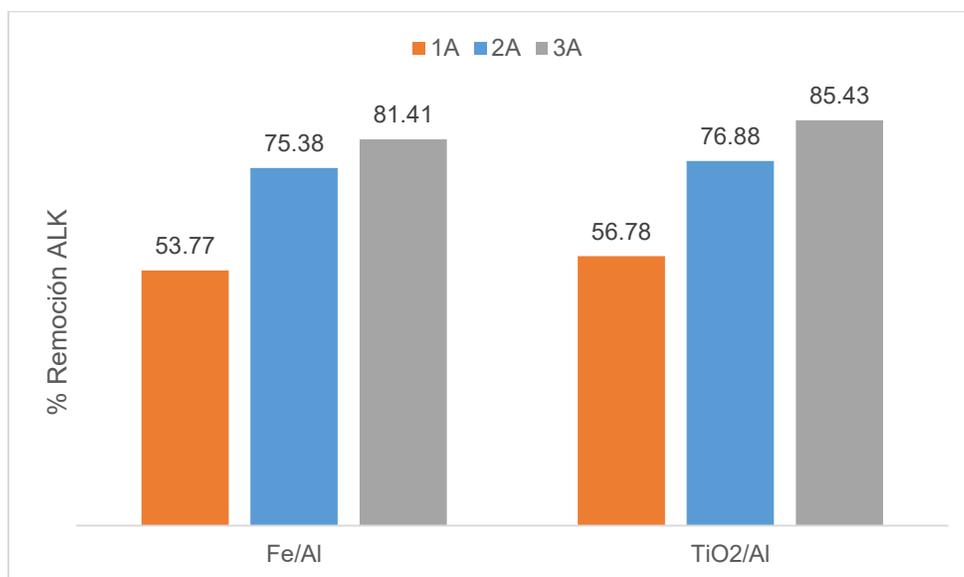


Figura 15. Remoción de Alcalinidad en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación de agua congénita cruda.

El mayor porcentaje de remoción obtenido fue con los electrodos de TiO₂/Al a 3A. Esto puede deberse también a lo antes mencionado del aumento en la temperatura con respecto a la intensidad de corriente empleada que implica una reducción en la acidez.

Resultados Remoción de Sulfatos

En la **Figura 16** se puede observar que al aumentar la intensidad de corriente, se observa una mayor remoción de Sulfatos en ambos casos. Para los electrodos Fe/Al el mayor porcentaje de remoción fue de 49.74% a 3A y para los electrodos TiO₂/Al fue 58.10 % a 3A también. Con los electrodos TiO₂/Al se obtuvo el más alto porcentaje de remoción.

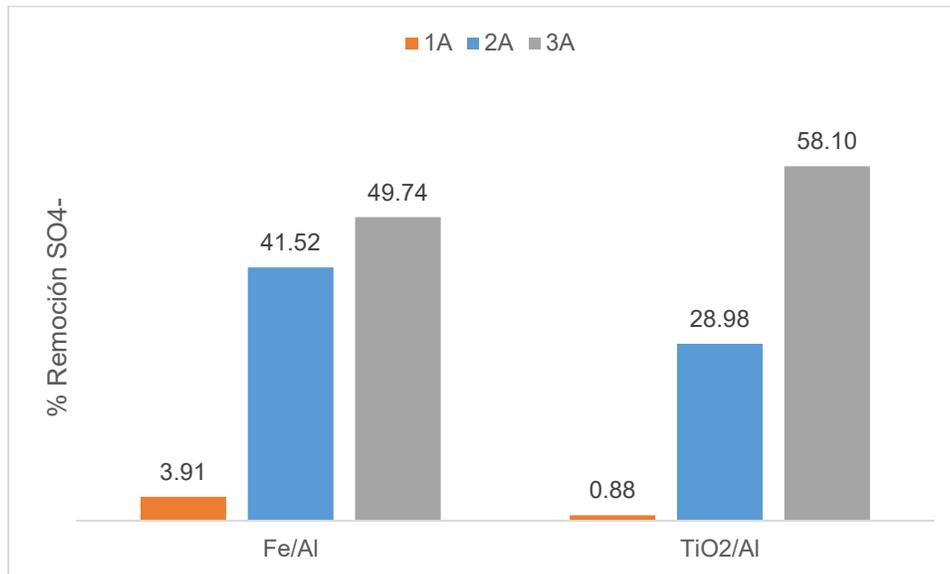


Figura 16. Remoción de Sulfatos en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación de agua congénita cruda.

Resultados generación de Lodos

En la **Figura 17** se presentan la masa 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 da un aumento en el volumen de lodos generados, debido a que hay una mayor generación de Al³⁺.

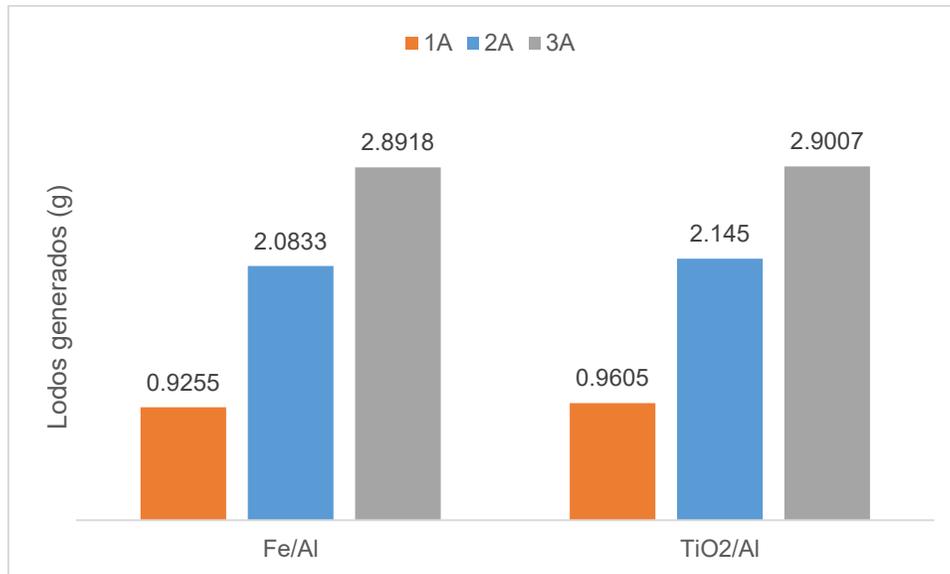


Figura 17. Lodos generados en función de la intensidad de corriente. Agua congénita Cruda.

También es importante mencionar que con los electrodos TiO₂/Al se generó una mayor cantidad de lodos, en todos los casos, que en comparación con los electrodos Fe/Al, esto se puede deber al posible desprendimiento de TiO₂ del cátodo. La diferencia es muy pequeña pero es importante mencionarlo.

De acuerdo a todos estos resultados, se decidió trabajar a una intensidad de corriente de 3A y con los electrodos TiO₂/Al.

5.3 Efecto de la variación de la intensidad de corriente con agua congénita pre tratada por coagulación floculación con Poli Cloruro de Aluminio (PCA)

Se evaluó el efecto que tiene la intensidad de corriente sobre la remoción de Alcalinidad, Dureza Total, Dureza de Calcio, Sulfatos y Turbidez. Se evaluaron 3 intensidades de corriente 1 A, 2 A y 3 A en el reactor con dos diferentes tipos de electrodos.

En los 3 casos se trató 700 mL de agua congénita pre tratada con PCA a una dosis de 2.15mL/L, con un área anódica de 70.32 cm², durante un tiempo de operación de 30 minutos, con una velocidad de agitación de 60 RPM.

En la **Tabla 7** podemos ver nuevamente que los valores de turbidez, nos demuestran que se llevó a cabo la electrocoagulación ya que sigue disminuyendo de acuerdo al valor inicial.

Tabla 7. Condiciones iniciales y finales del tratamiento de electrocoagulación con electrodos de Al/Fe para agua congénita pre tratada con PCA.

Electrodos		Intensidad de corriente	pH inicial	pH final	Turbidez inicial (NTU)	Turbidez final (NTU)	Observaciones durante tratamiento
Ánodo	Cátodo						
Al	Fe	1A	7.19	7.45	7.38	2.29	Burbujeo en ambos electrodos, el agua se comienza a tornar color verde y al final se ve gris. El ánodo quedó desgastado.
		2A		7.61		0.89	
		3A		7.60		0.45	
Al	TiO ₂	1A	7.19	7.42	7.38	0.50	Burbujeo en ambos electrodos pero mucho más en el ánodo. Polvo blanco en el fondo del reactor. Agua muy negra al final del tratamiento. El ánodo quedó desgastado.
		2A		7.52		0.43	
		3A		7.59		0.34	

Se sigue observando burbujeo en ambos electrodos por lo que seguimos oxidando Cl⁻. Al pre tratar el agua congénita con PCA tenemos un aumento de Cl⁻ proveniente de los remanentes del pre tratamiento. En la **Figura 18** los datos de la remoción de Cl⁻ en las muestras.

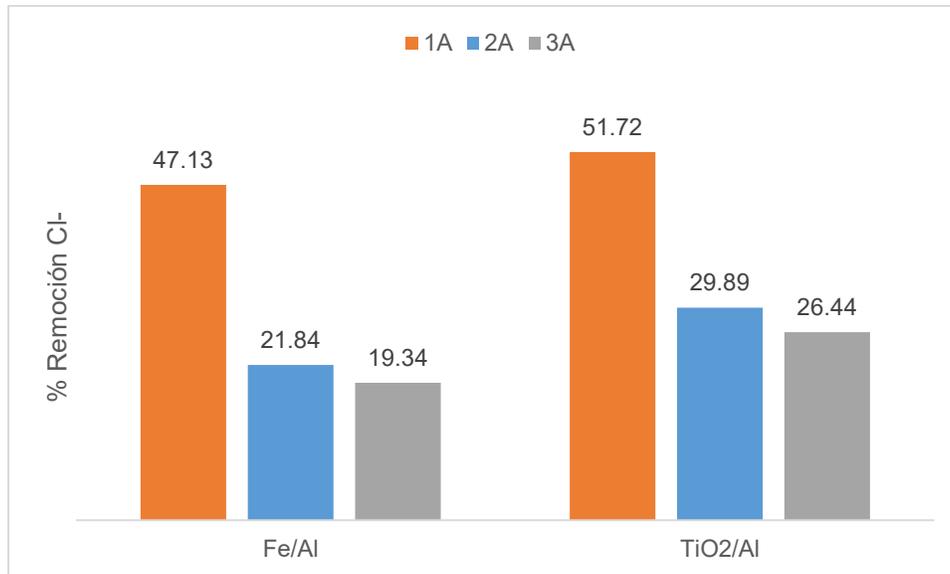


Figura 18. Remoción de Cloruros en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación de agua congénita pre tratada con PCA.

En la **Figura 18** también se puede observar que la oxidación del Cl^- es favorecida a una menor intensidad de corriente.

En cuanto a los electrodos, el mayor porcentaje de remoción de Cl^- se obtuvo con los electrodos TiO_2/Al con un 51.72%. Para los electrodos Fe/Al se obtuvo un 47.13% de remoción.

Resultados remoción de Dureza Total y Dureza de Calcio

En el caso de la remoción de dureza total, como se puede ver en la **Figura 19**, se obtuvieron 5.7% de remoción a 2A con electrodos Fe/Al y 3.85% de remoción a 2A con electrodos TiO_2/Al .

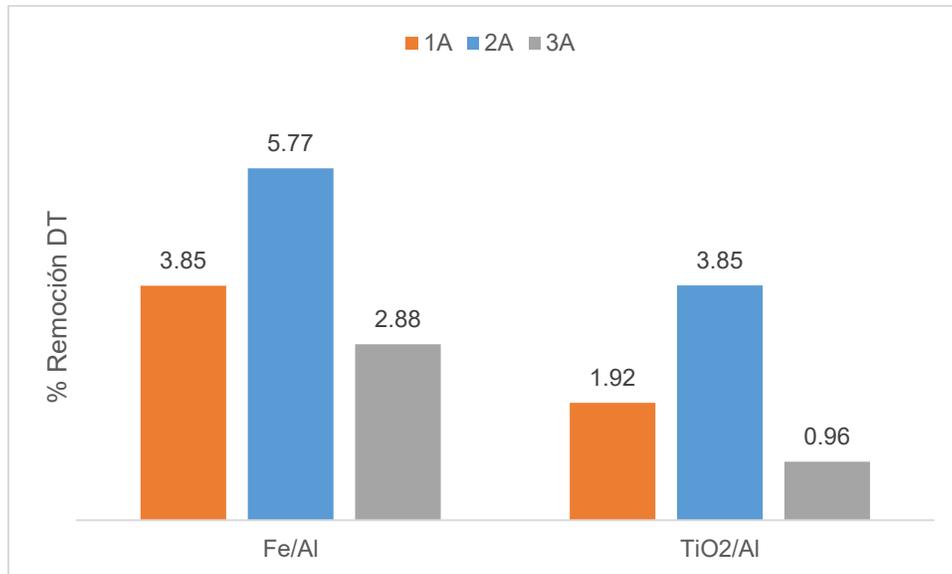


Figura 19. Remoción de Dureza Total en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación de agua congénita pre tratada con PCA.

Para la remoción de Dureza de Calcio, como se puede ver en la **Figura 20**, se obtuvo 12.32% de remoción a 2A con electrodos Fe/Al y 10.14% de remoción a 2 y 3 A con electrodos TiO₂/Al.

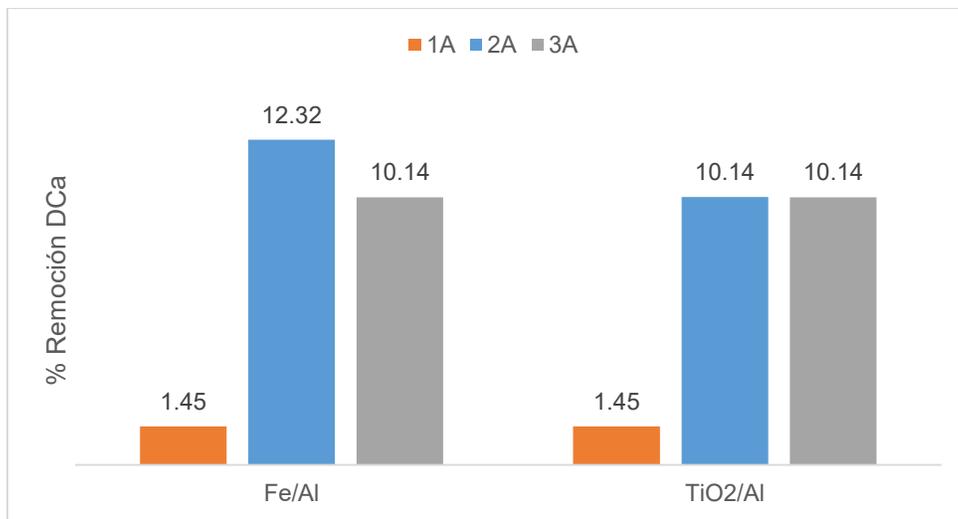


Figura 20. Remoción de Dureza de Calcio en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación de agua congénita pre tratada con PCA.

A diferencia de los resultados obtenidos de remoción de Durezas para el agua congénita cruda, en el tratamiento con agua congénita pre tratada con PCA los mejores valores se obtuvieron a 2A y no a 3A.

De acuerdo a lo mencionado en la sección 5.2, esta diferencia puede deberse a que el incremento en la temperatura del agua al aumentar el valor de la intensidad de corriente empleada en el proceso de electrocoagulación (**Figura 21**), no es proporcional. Para 2 A se obtuvo la mayor temperatura con ambos electrodos y no para 3 A como se esperaría. Y esto se puede deber a la presencia de remanentes de PCA en la muestra provenientes del pre tratamiento, los sólidos se pegan a los electrodos y esto genera que comiencen a envenenarse o pasivarse lo que provoca deficiencia en el proceso y este efecto es aumentado a mayor intensidad de corriente (*Bard A; Faulker L; 2001*).

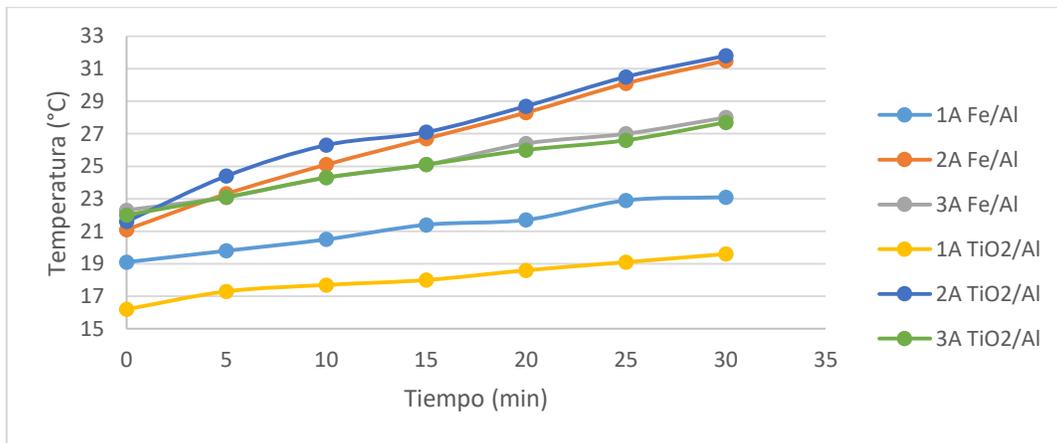


Figura 21. Variación de la temperatura en función de la intensidad de corriente aplicada en el proceso de electrocoagulación. Agua congénita pre tratada.

Comparando los valores de remoción de Dureza Total y Dureza de Calcio obtenidos con los diferentes electrodos utilizados se puede decir que para el agua congénita pre tratada por PCA se obtuvieron los más altos porcentajes de remoción con los electrodos Fe/Al a 2A.

Resultados Remoción de Alcalinidad

En la **Figura 22** se puede observar que al aumentar la intensidad de corriente, la remoción de Alcalinidad aumenta en ambos casos. Para los electrodos Fe/Al el mayor porcentaje de remoción fue de 82.29% a 3A y para los electrodos TiO₂/Al fue 83.76 % a 3A también.

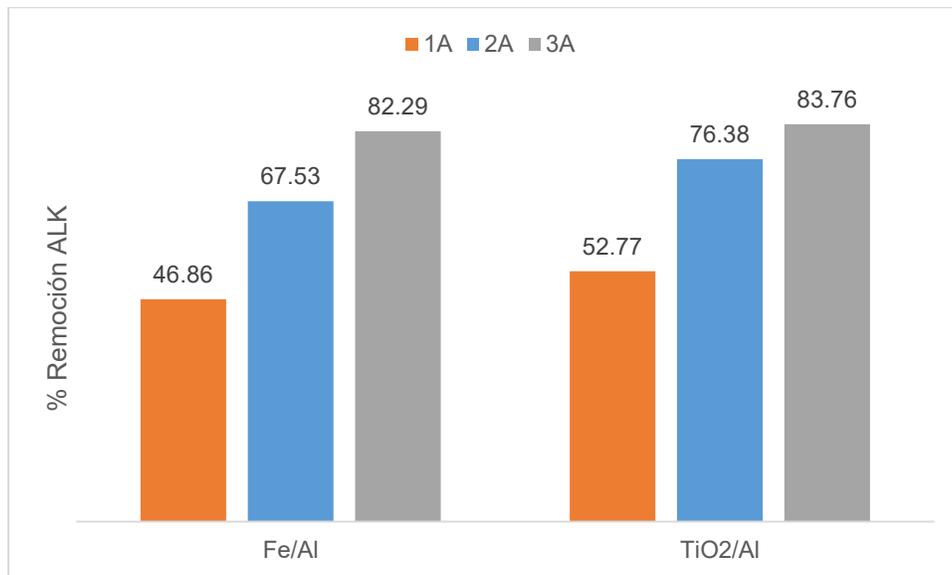


Figura 22. Remoción de Alcalinidad en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación de agua congénita pre tratada con PCA.

El mayor porcentaje de remoción obtenido fue con los electrodos de TiO₂/Al, aunque la diferencia entre ambos electrodos es pequeña.

Resultados Remoción de Sulfatos

En la **Figura 23** se puede observar que la remoción de Sulfatos es mayor a 3A en ambos casos. Para los electrodos Fe/Al el mayor porcentaje de remoción fue de 55.26% y para los electrodos TiO₂/Al fue 57.26 % también.

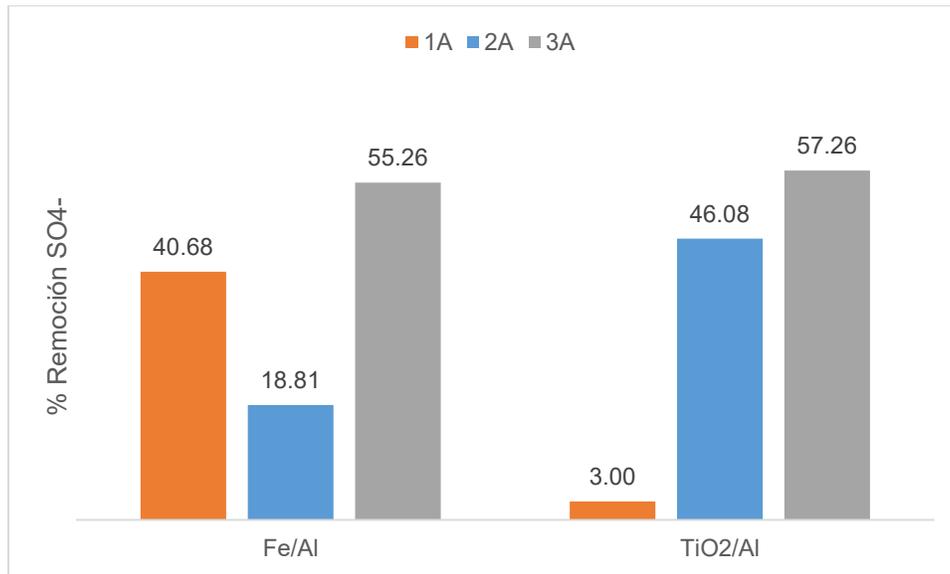


Figura 23. Remoción de Sulfatos en función de la intensidad de corriente en el proceso de electrocoagulación de agua congénita pre tratada con PCA.

Resultados generación de Lodos

Nuevamente se puede observar en la **Figura 24** que con los electrodos TiO₂/Al se generó una mayor cantidad de lodos que con los electrodos Fe/Al. La generación de lodos es mayor con agua pre tratada que con el agua cruda, esto se puede deber a que el agua pre tratada contiene remanentes de PCA.

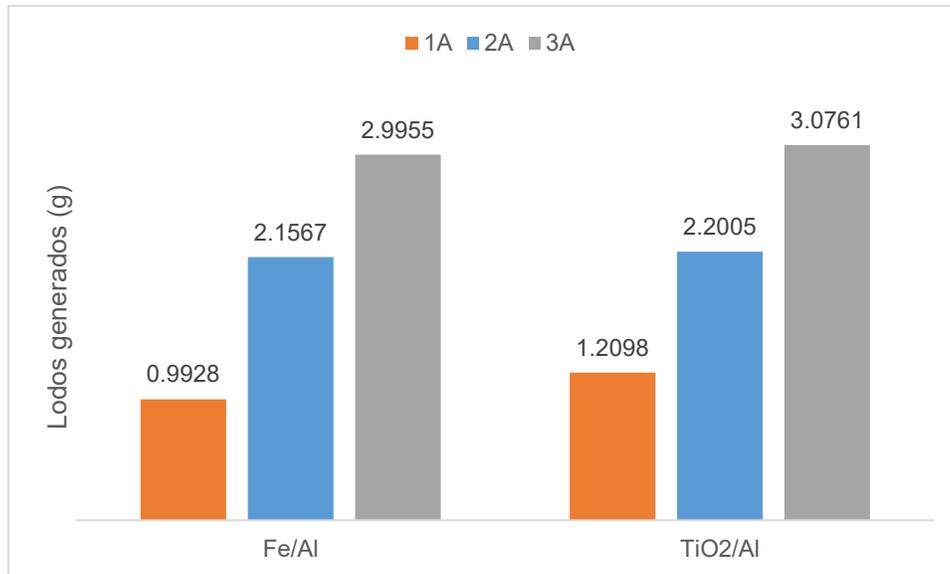


Figura 24. Lodos generados en función de la intensidad de corriente. Agua congénita pre tratada con PCA.

Con base en todos estos resultados, donde se encontraron la mayoría de los porcentajes altos de remoción, se decidió trabajar a una intensidad de corriente de 3A y electrodos TiO₂/Al.

5.4 Comparación del tratamiento, para agua congénita cruda y agua congénita pre tratada con PCA, con las mejores condiciones establecidas

En las secciones 5.2 y 5.3 se evaluaron los tratamiento de electrocoagulación con agua congénita cruda (M671-5) y con agua congénita pre tratada con PCA (M671-5+PCA) y en los dos casos se determinó que las condiciones que mejores resultados arrojaron fueron: 3A, electrodos TiO₂/Al, con un área anódica de 70.32 cm², durante un tiempo de operación de 30 minutos, con una velocidad de agitación de 60 RPM. Por lo que con estas condiciones establecidas, se repitió el tratamiento de electrocoagulación con cada diferente agua para llevar a cabo una comparación y determinar con qué tipo de agua es mejor llevar a cabo el tratamiento de electrocoagulación.

En la **Tabla 8** se presentan las condiciones de pH y turbidez antes y después de la experimentación, así como las observaciones durante la experimentación.

Tabla 8. Condiciones iniciales y finales de tratamiento de electrocoagulación a las mejores condiciones para cada diferente tipo de agua.

Agua	pH inicial	pH final	Turbidez inicial (NTU)	Turbidez final (NTU)	Observaciones durante tratamiento
Agua Congénita Cruda (M671-5)	7.65	7.67	319.50	6.28	Burbujeo en ambos electrodos, pero más en el ánodo. Polvo blanco en el fondo del reactor. El agua paso de color amarillo claro a gris turbia. El ánodo quedó desgastado.
Agua Congénita pre tratada con PCA (M671-5+PCA)	7.19	7.58	7.38	3.51	Burbujeo en ambos electrodos pero mucho más en el ánodo. Polvo blanco en el fondo del reactor. Agua muy negra al final del tratamiento. El ánodo quedó desgastado.

En la **Figura 25** se puede observar que la oxidación del Cl⁻ es favorecida con el agua pre tratada en un 11.88% con respecto al agua cruda.

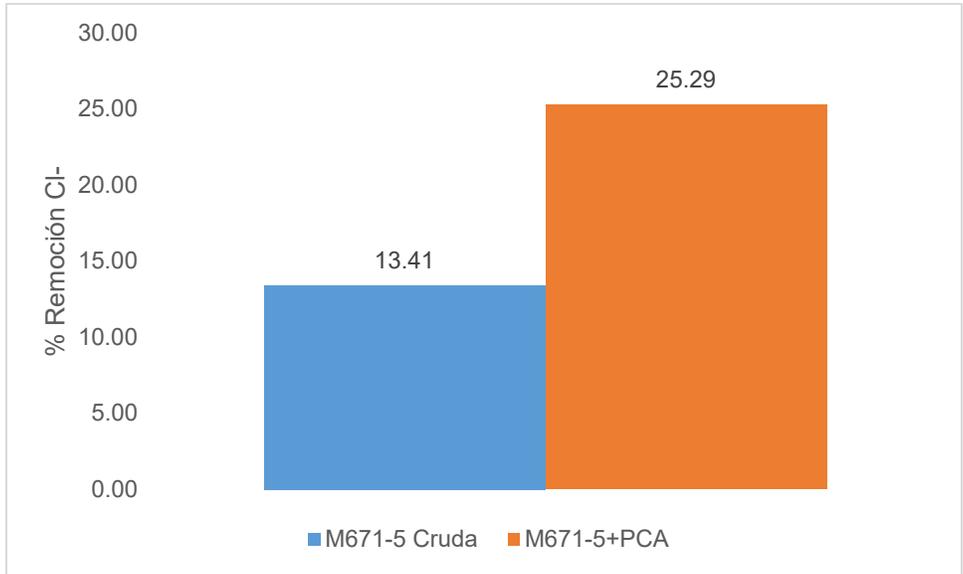


Figura 25. Remoción de Cloruros en función del agua utilizada para el tratamiento de electrocoagulación.

Resultados remoción de Dureza Total y Dureza de Calcio

En el caso de la remoción de Dureza Total, como se puede ver en la **Figura 26**, una remoción del 12.84% para el agua cruda y del 2.88% de remoción para el agua pre tratada.

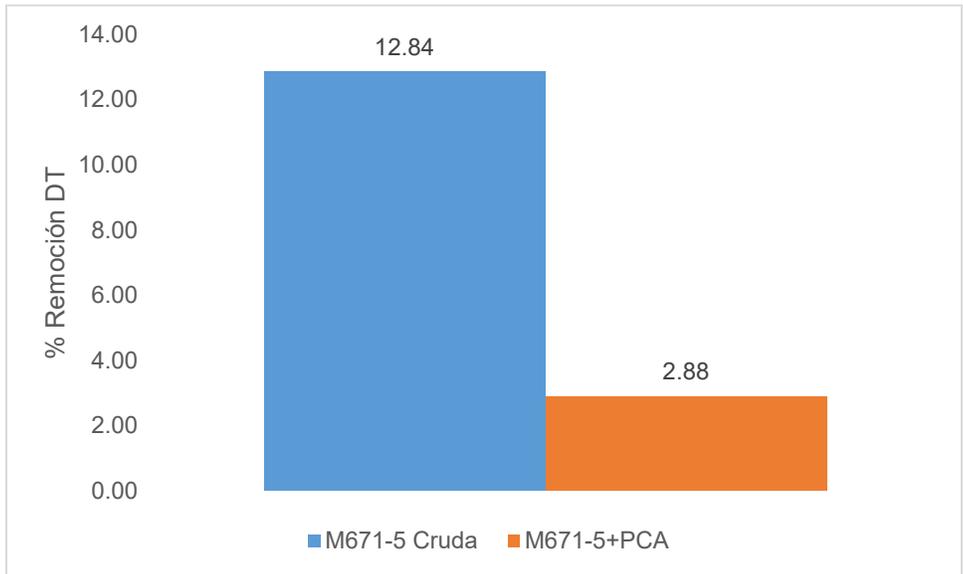


Figura 26. Remoción de Dureza Total en función del agua utilizada para el tratamiento de electrocoagulación.

Para la remoción de Dureza de Calcio, como se puede ver en la **Figura 27**, se obtuvo 34.38% de remoción con agua cruda y con agua pre tratada se obtuvo un 2.9%.

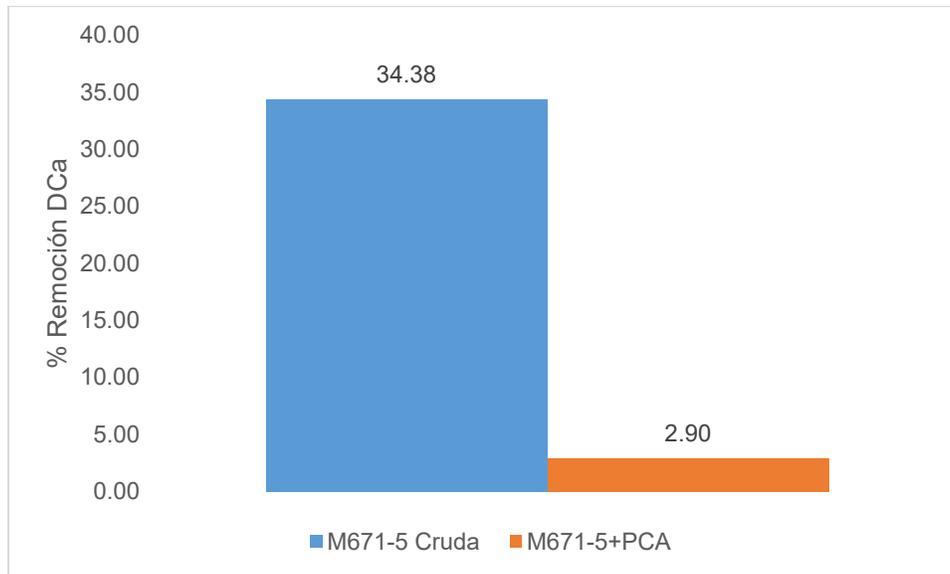


Figura 27. Remoción de Dureza Calcio en función del agua utilizada para el tratamiento de electrocoagulación.

Comparando los valores de remoción de Dureza Total y Dureza de Calcio obtenidos se puede decir que el tratamiento de electrocoagulación se favorece para el agua congénita cruda.

Resultados Remoción de Alcalinidad

En la **Figura 28** se puede observar que el porcentaje de remoción de Alcalinidad es de 87.44% con el agua cruda y 85.24% con el agua pre tratada. El mayor porcentaje de remoción obtenido fue con el agua cruda.

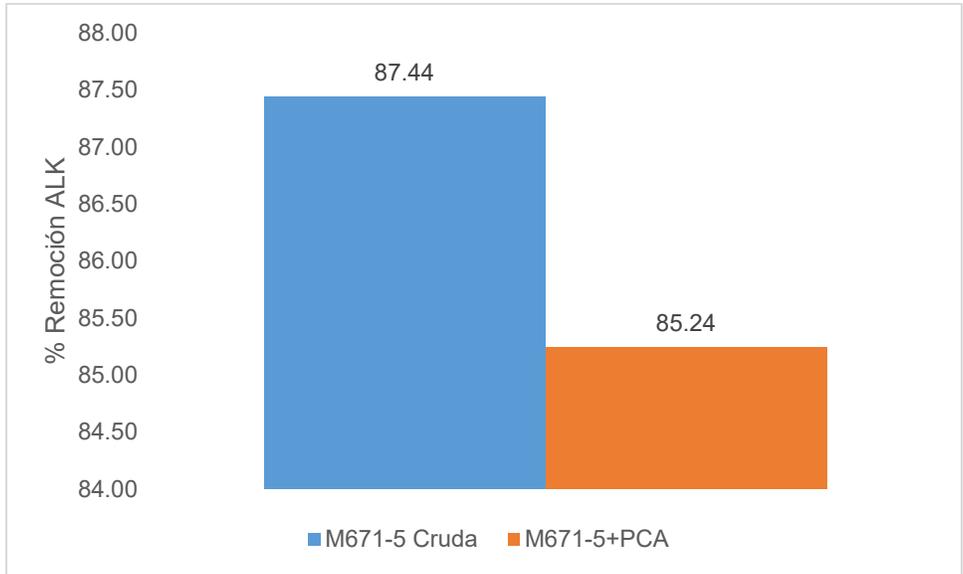


Figura 28. Remoción de Alcalinidad en función del agua utilizada para el tratamiento de electrocoagulación.

Resultados Remoción de Sulfatos

En la **Figura 29** se puede observar que la remoción de Sulfatos es mayor para el agua pre tratada, con un valor de 57.51%. Para el agua cruda se obtuvo un valor de remoción de 57.29%. La diferencia no es significativa, apenas de un 0.22%.

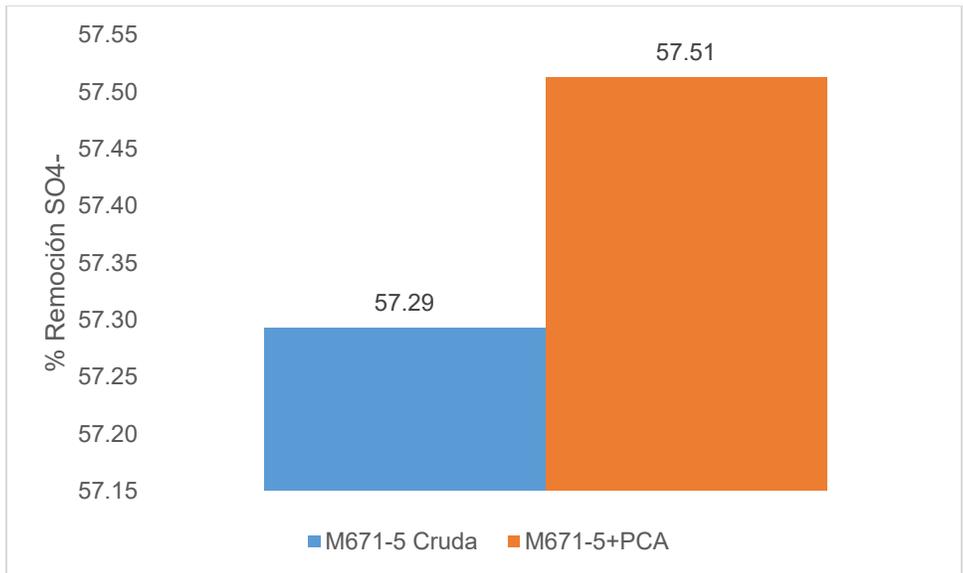


Figura 29. Remoción de Sulfatos en función del agua utilizada para el tratamiento de electrocoagulación.

Resultados generación de Lodos

En la **Figura 30** se puede observar que la cantidad de lodos obtenida después del tratamiento con el agua cruda es menor que los obtenidos con el agua pre tratada, esto se debe a que el agua pre tratada contiene remanentes de PCA y por lo tanto, más sólidos antes del tratamiento de electrocoagulación. Aun así esta diferencia es de apenas un 0.18%, por lo que no se considera significativa.

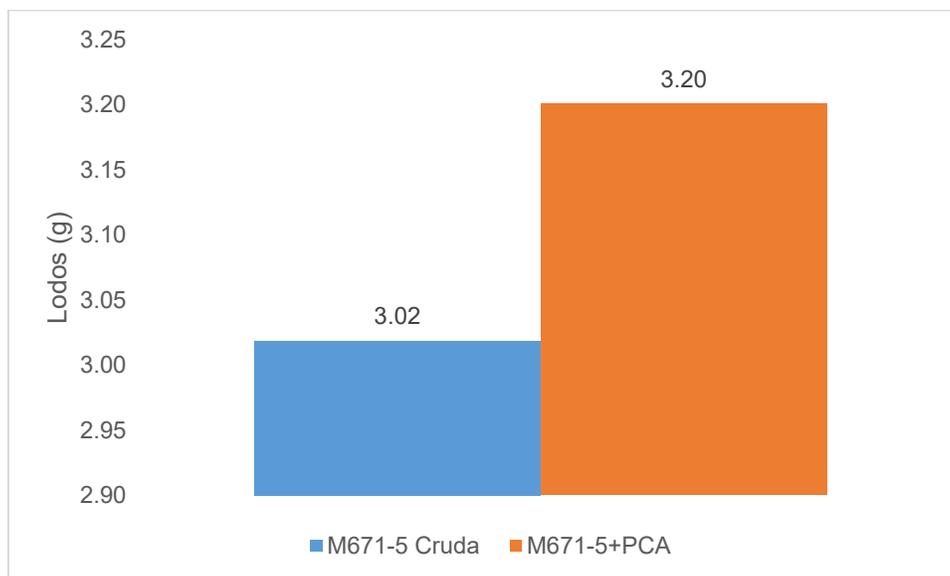


Figura 30. Lodos generados después del tratamiento por electrocoagulación.

En la **Figura 31** se puede observar el color del agua y lodos al final de cada tratamiento a las condiciones óptimas de 3A y electrodos TiO_2/Al . También se puede observar que con el agua congénita cruda el color obtenido después del tratamiento es más claro que el obtenido con el agua congénita pre tratada, esto se puede deber a la presencia extra de cloro en el agua congénita por el pre tratamiento que pasiva los electrodos y provoca una deficiencia en el tratamiento.

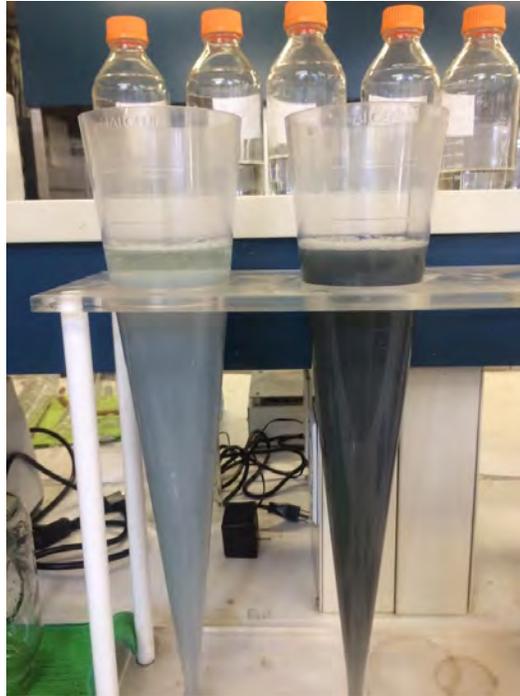


Figura 31. Color de agua y lodos al final de cada tratamiento a las condiciones óptimas de 3A y electrodos TiO_2/Al . A la izquierda: tratamiento con agua congénita cruda, a la derecha: tratamiento con agua congénita pre tratada con PCA.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

De acuerdo con los objetivos planteados en este proyecto, se pudieron establecer las condiciones de trabajo:

- Tres intensidades de corriente: 1 A, 2 A y 3 A.
- Dos combinaciones de electrodos: Cátodo Fe y ánodo de Al (Fe/Al)-Cátodo de TiO₂ y ánodo de Al (TiO₂/Al)
- Dos tipos de agua al inicio del tratamiento: Agua congénita cruda y Agua congénita pre tratada con PCA.

Se logró caracterizar el agua congénita mediante los parámetros fisicoquímicos aplicando la normatividad vigente, así como establecer volumen, tiempo y pH a utilizar durante la experimentación de acuerdo a investigación previa.

En las pruebas de electrocoagulación con agua congénita cruda las condiciones óptimas de operación fueron a 3A y arreglo de electrodos de TiO₂/Al. Se consiguió la remoción más alta de Alcalinidad (87.44%), Sulfatos (58.10%), Dureza Total (12.84%) y Dureza de Calcio (34.38%).

En las pruebas de electrocoagulación con agua congénita pre tratada con Poli Cloruro de Aluminio las condiciones óptimas de operación fueron a 3A y arreglo de electrodos de TiO₂/Al. Se consiguió la remoción más baja de Dureza Total (2.88%) y Dureza de Calcio (10.14%). Sin embargo se obtuvieron valores más bajos de Alcalinidad (102.44 mgCaCO₃/L), Sulfatos (3.51 mgSO₄/L), Cloruros (16072.14mgCl/L) y Turbidez (0.23 NTU), parámetros importantes para la recuperación mejorada de petróleo ya que productos como tenso activos deben ser solubles en el agua, y a una menor concentración de estos parámetros no se precipitan dichos tenso activos por lo que se puede considerar viable realizar la

electrocoagulación con agua pre tratada con PCA dependiendo de los valores requeridos de estos parámetros.

Las pruebas mostraron que las condiciones óptimas para el tratamiento son una intensidad de corriente de 3 A, cátodo de TiO_2 , ánodo de Al y agua congénita cruda ya que presenta una mayor remoción en los parámetros de principal interés: Dureza Total (12.84 %), Dureza de Calcio (34.38%), Alcalinidad (87.44%), Sulfatos (57.29%), Cloruros (13.41%).

El agua tratada a estas condiciones óptimas, cumplió con los límites máximos permisibles buscados, a excepción de la Dureza Total y Dureza de Calcio que exceden el límite.

En el proceso de electrocoagulación, con agua congénita cruda, pre tratada con PCA y con ambos electrodos, no se cuantificó una diferencia considerable en el aumento de lodos generados, en ambos tratamientos se generan lodos.

Al operar el reactor a la intensidad de corriente óptima (3A) favorecemos la electrocoagulación y no la oxidación de Cl^- .

Se logró profundizar en el tratamiento de electrocoagulación de un agua congénita y se puede afirmar que, a estas condiciones de operación, no es un tratamiento viable para este tipo de agua.

6.2 Recomendaciones

Sería conveniente realizar pruebas del tratamiento de electrocoagulación con el agua congénita cruda a condiciones ácidas ($\text{pH} \leq 5$) ya que esto favorece la producción de iones multivalentes, en este caso Al^{3+} .

Invertir la polaridad de los electrodos, con el fin de consumir ambos electrodos.

Respecto a los lodos generados, podría considerarse determinar el poder calorífico de estos materiales, para alguna posible generación o ahorro de energía. De no

resultar posible esta propuesta, se tendría que recurrir a almacenamiento controlado de este residuo.

REFERENCIAS

- Bard A; Faulker L. (2001). *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Recuperado de:
http://glearning.tju.edu.cn/pluginfile.php/74331/mod_resource/content/Electrochemical_methods_2ed_2001_-_Bard_Faulkner.pdf
- Baird, Colin. (2001). *Química Ambiental*. España: Reverte. 460, 465-468.
- Burns, E.R. & Marshall, C. (1965). *Correction for chloride interference in the chemical oxygen demand test*. J. Water Pollut, Control Fed. 37:1716.
- Callejas
- Cañizares, P; Martínez, F; Jiménez, C; Sáez, C; Rodrigo, M. (2009). Technical and economic comparison of conventional and electrochemical coagulation process. *J CChem Techno Bioethanol*, volume (84), 702-710.
- Chang, Raymond.(10^a ed.)(2010). *Química*. México: McGraw-Hill.
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, vol. (38), number (1), 11-41.
- Collins, A. G. (1975). *Geochemistry of oilfield waters*. New York: Elsevier.
- Comninellis, C; Vercesi, G. P. (1990). Characterization of DSA type oxygen evolving electrodes: choice of a coating. *Journal of Applied Electrochemistry*, volume (21), 335-345.
- Comninellis, C; Schaller, V; Simond, O. (1996). Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochemical*, volumen (42), 2009-2012.
- Comninellis, C; Nerini, A. (1995). Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, volume (25), 23-28.
- Da Silva, S. M. C. P; Fernandes, F; Soccol, V. T.; Morita, D. M.(2007). Main contaminants in Sludge. *Von Sperling, M. Sludge Treatment and Disposal*. IWA Publishing, London, UK.

- Degremont. (5a ed.) (1979). *Water Treatment Handbook*. Halsted Press, 26-29, 878-897.
- Diamanti, M; Pedefferri, M. (2007). Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. *Corrosion Science*, volumen (49), 939-948.
- Elizabeth Merari García Pérez; Brizeida Molina Martínez. (2011). Evaluación de un proceso de electrocoagulación para el tratamiento de purgas de torres de enfriamiento (Tesis para obtener el título de Ingeniera Química). Facultad de Química. UNAM.
- Emamjiomeh, M.M; Sivakumar, M. (2009). Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation process. *Journal of Environmental Management*, volume (90), 1663-1679.
- Ewald, H; Gerhard, K. (1990). *Principles or electrochemical engineering*. UCH: McGraw-Hill.
- Glasstone, S. (1968). Tratado de Química Física, España, Auilar, 629.
- Gonzales, J; (2001). ¿What can electrochemistry do for the environmental? *Portugalia Electrochimica*, volumen (19), 171-195.
- Gonzalo Cuauhtemoc López Ojeda. (2010). *Tratamiento de fenol utilizando celdas electroquímicas funcionando con los principios de oxidación anódica, electro generación del reactivo de fenton y fotocátalisis* (Tesis para obtener el título de Ingeniería Química). Facultad de Química. UNAM.
- Gueneau de Mussy, J. P; Macpherson, J. (2003). Characterization and behaviour of Ti/TiO₂/ noble metals. *Electrochimica. Acta* 48, 1131-1141.
- Guerrero Ortega Cuauhtémoc. (2000). *Reactores electroquímicos y su aplicación en la recuperación de metales pesados* (Tesis para obtener el título de ingeniero Químico). Facultad de Química, UNAM.
- Gutiérrez, P. H; DE LA VARA, S. R. (2004). *Análisis y diseño de experimentos*. México: McGraw Hill/ Interamericana.
- Haber-Schaim, Cross, Abegg, Dodge, Walter. (1979). Curso de introducción a las ciencias físicas, Tercera edición, España, Reverte.

- Harris, D. C. (1992). *Análisis Químico Cuantitativo*. España: Grupo Editorial Iberoamericana.
- Heitz, E; Kreysa, G. (1979). *Principles of electrochemical engineering*. UCH.
- Himebaugh, R. R; Smith, M.J. (1979). Método de tubo semi-micro para la demanda química de oxígeno. *Anal. Chem.* Volume (51), 1085.
- Holm, T.R. (1996). *Treatment of Spent Chemical Oxygen Demand Solutions for Safe Disposal*. Illinois State Water Survey, Champaign.
- Jaramillo, C. A; Jaramillo, A. G; Taborda, G. O. (2005). Construcción de un reactor electroquímico para electrocoagulación como método alternativo en la descontaminación de aguas residuales. *Revista Universidad de Caldas*, 145-158.
- Jiang, J; Nigel. G; André, C; Kelsall, G. H; Nigel, B. (2002). Laboratory study of electro-coagulation for water treatment. *Water research*. Volumen (36), 4064-4078.
- Jiménez, C. B. (2004)). *La contaminación ambiental en México. Causas efectos y tecnología*. México: Limusa Noriega editores.
- Jirka, A.M; Carter, M. J. (1975). Micro análisis semi automatizado de aguas superficiales y residuales para la demanda química de oxígeno. *Anal. Chem.* Volume (47), 1397.
- Lassali, T. A; Boodts, J. F. C; Bulhoes, L. O. S. (1999). Charging processes and electro catalytic properties of IrO₂/TiO₂/SnO₂ oxide films investigated by in situ AC impedance measurements. *Electrochemical, Acta* 44, 4203-4216.
- Lee, J; KIM, M; KIM, B. (2004). Photodegradation of bisphenol-A with TiO₂ immobilized on the glass tubes including the UV light lamps. *Water Research*, volumen (38), 3605-3613.
- López Jiménez Oscar. (2007). Preparación y evaluación de un ánodo dimensionalmente estable (DSA) para la incineración electroquímica del colorante azul índigo contenido en una solución que simula un efluente industrial. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM.

- Malakootian, M; Yousefi, N. (2009). The efficiency of electrocoagulation process using aluminum electrodes in removal of hardness from water. Iran, J. Environ. Health. Sci. Eng. 6(2), 131-136.
- Mijaylova-Nacheva, P; Birkle, P; Ramírez, C; Sandoval-Yoval, E. L. (2006). Tratamiento de aguas de la desalación del petróleo para su aprovechamiento en inyección al subsuelo. Instituto Mexicano de Tecnologías del Agua.
- Moreno, C.H.A; Cocke, D.L; Gomes, J.A.G; Morkovsky, P; Parga, J.R; Peterson, E; Garcia, C. (2009). Electrochemical Reactions for electrocoagulation Using Iron Electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Volumen (48), 2275-2282.
- Nildre Abril Ramírez Castillo. (2017). Tratamiento de agua congénita mediante procesos de coagulación y floculación para la remoción de sales inorgánicas (Tesis para obtener el título de Ingeniera Química). Facultad de Química. UNAM.
- NOM-001-SEMARNAT-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- NOM-143-SEMARNAT-2003, Que establece las especificaciones ambientales para el manejo de agua congénita asociada a hidrocarburos.
- NMX-AA-074-1981, Análisis de agua-Determinación del ion sulfato.
- NMX-AA-073-1981, Análisis de agua-Determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
- NMX-AA-072-SCFI-2001, Análisis de agua-Determinación de Dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
- NMX-AA-038-SCFI-2001, Análisis de agua-Determinación de turbiedad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
- NMX-AA-036-SCFI-2001, Análisis de agua-Determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

- NMX-AA-034-SCFI-2001, Análisis de agua-Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
- NMX-AA-008-SCFI-2011, Análisis de agua-Determinación del pH- Método de prueba.
- NMX-AA-007-SCFI-2000, Análisis de agua-Determinación de la temperatura aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
- NMX-AA-004-SCFI-2000, Análisis de agua-Determinación de sólidos sedimentables en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
- Ortega C. G. (2000). Reactores Electroquímicos y su aplicación en la recuperación de metales pesados (Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico). Facultad de Química, UNAM.
- Park, H; Park, W. C. (2013). Surface modification of TiO₂ photo catalyst for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology. Photochemistry Reviews*, volume (15), 1-20.
- Pierre, R. R. (2008). *Corrosion Engineering: Principles and Practice*; McGraw-Hill.
- P. Kissinger, P; Heineman, W. (1984). *Laboratory Techniques In Electroanalytical Chemistry*, USA: Dekker.
- Powell, S. T. (1970). Acondicionamiento de aguas para la industria. México, Limusa-Wiley, 112-117, 334-335, 412, 481-497.
- Radecka, M; Rekas, A; Trenczek-Zajaz; Zakrzewska. (2008). Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photo anodes in water photolysis. *Journal of Power Sources*, volumrn (181), 46-55.
- Restrepo M. A. P; Arango, R. Á; Garcés, G. L. F. (2008). La electrocoagulación: retos y oportunidades en el tratamiento de aguas. *P+L*, 58-77.

- Rodgers, J. D; Jedral, W; Brunce, N. J. (2000). Electrochemical oxidation of chlorinated phenols. *Environmental Science Technology*, volumen (33), 1453-1457.
- Ruiz, Á. A. (2005). Electrocoagulación: Una alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de investigación*, 49-56.
- Salem, E. (2002). Tratamiento de agua: Una mejora en el sistema de electrodesionización de agua. *Graver Water/ Eco dyne Limited, Reino Unido*.
- Schulz, M. C; Baygents, J. C; Farrell, J. (2009). Laboratory and pilot testing of electrocoagulation for removing scale forming species from industrial process waters, *Int. J. Environ. Sci. Tech*; 6, 521-526.
- Skoog, D; Holler, J; Nieman, T. (5a ed.)(1998). *Principios de análisis instrumental*. España: McGraw.Hill.
- Sociedad Americana para pruebas y materiales. (1995). Métodos de prueba estándar para la demanda química de oxígeno (demanda de oxígeno dicromato) del agua. D1252-95, ASTM. Annual Book of Standards. American Soc. Pruebas y materiales, Philadelphia.
- Trasatti, S. (2000). Electro catalysis: Understanding the success of DSA. *Electrochemical, Acta* 45, 2377-2385.
- Walsh, F. (2000). Un primer curso de Ingeniería electroquímica, España, Club Universitario, 175-210.
- Wilson, D. J; French, R. H. (1978). Kinetic and equilibrium aspects of floc coagulation. Slow mixing criteria. *Separation Science and Technology*, volume (2), 95-106.
- Yazmin Ortega Guerrero. (2016). Proceso de electrocoagulación aplicado al tratamiento de agua tipo congénita (Tesis para obtener el título de Ingeniera Química). Facultad de Química. UNAM.

ANEXOS

ANEXO 1. Caracterización de las muestras

Tabla 9. Caracterización inicial de los parámetros fisicoquímicos, muestra analizada M671-5 cruda a 1A.

Electrodos		Fe/Al		TiO ₂ /Al	
Parámetro	Unidad	M671-5	Desviación estándar	M671-5	Desviación estándar
pH		7.42	0.04	7.42	0.01
Temperatura	°C	18.85	0.07	19.75	0.07
Alcalinidad	mgCaCO ₃ /L	471.22	0.00	440.48	0.00
Dureza Total	mgCaCO ₃ /L	5004.48	0.00	5104.57	0.00
Dureza de Calcio	mgCaCO ₃ /L	3352.91	70.77	3703.22	283.09
Cloruros	mgCl/L	10588.56	1748.42	10137.81	1049.05
Sulfatos	mgSO ₄ /L	14.12	0.11	14.57	0.04
Turbidez	NTU	2.15	0.28	0.80	0.12

Tabla 10. Caracterización inicial de los parámetros fisicoquímicos, muestra analizada M671-5 cruda a 2A.

Electrodos		Fe/Al		TiO ₂ /Al	
Parámetro	Unidad	M671-5	Desviación estándar	M671-5	Desviación estándar
pH		7.79	0.01	7.62	0.01
Temperatura	°C	13.23	0.40	20.95	0.07
Alcalinidad	mgCaCO ₃ /L	250.97	7.24	235.61	0.00
Dureza Total	mgCaCO ₃ /L	4904.39	0.00	4904.39	0.00
Dureza de Calcio	mgCaCO ₃ /L	3302.87	0.00	3152.74	70.77
Cloruros	mgCl/L	12857.72	699.37	11621.40	1049.05
Sulfatos	mgSO ₄ /L	8.59	0.14	10.44	0.22
Turbidez	NTU	3.98	0.28	2.26	0.09

Tabla 11. Caracterización inicial de los parámetros fisicoquímicos, muestra analizada M671-5 cruda a 3A.

Electrodos		Fe/Al		TiO ₂ /Al	
Parámetro	Unidad	M671-5	Desviación estándar	M671-5	Desviación estándar
pH		7.60	0.01	7.66	0.01
Temperatura	°C	20.85	0.07	21.40	0.28
Alcalinidad	mgCaCO ₃ /L	189.51	7.24	148.54	7.28
Dureza Total	mgCaCO ₃ /L	4904.39	0.00	4904.39	0.00
Dureza de Calcio	mgCaCO ₃ /L	3302.87	0.00	3302.87	0.00
Cloruros	mgCl/L	18792.05	699.37	17061.20	349.68
Sulfatos	mgSO ₄ /L	7.39	0.08	6.16	0.03
Turbidez	NTU	1.59	0.16	2.40	0.11

Tabla 12. Caracterización inicial de los parámetros fisicoquímicos, muestra analizada M671-5 pre tratada con PCA a 1A.

Electrodos		Fe/Al		TiO ₂ /Al	
Parámetro	Unidad	M671-5+PCA	Desviación estándar	M671-5+PCA	Desviación estándar
pH		7.45	0.01	7.42	0.01
Temperatura	°C	20.50	0.14	20.50	0.20
Alcalinidad	mgCaCO ₃ /L	368.78	0.00	327.80	0.00
Dureza Total	mgCaCO ₃ /L	5004.48	0.00	5104.57	141.55
Dureza de Calcio	mgCaCO ₃ /L	3402.94	0.00	3402.94	123.55
Cloruros	mgCl/L	11374.13	1398.74	10385.08	699.37
Sulfatos	mgSO ₄ /L	4.90	0.19	8.03	0.06
Turbidez	NTU	2.30	0.21	0.50	0.04

Tabla 13. Caracterización inicial de los parámetros fisicoquímicos, muestra analizada M671-5 pre tratada con PCA a 2A.

Electrodos		Fe/Al		TiO ₂ /Al	
Parámetro	Unidad	M671-5+PCA	Desviación estándar	M671-5+PCA	Desviación estándar
pH		7.61	0.01	7.52	0.03
Temperatura	°C	20.75	0.07	18.85	0.57
Alcalinidad	mgCaCO ₃ /L	225.36	0	163.90	0.00
Dureza Total	mgCaCO ₃ /L	4904.39	0	5004.48	0.00
Dureza de Calcio	mgCaCO ₃ /L	3027.63	176.93	3102.69	0.00
Cloruros	mgCl/L	16813.94	699.37	15083.09	349.68
Sulfatos	mgSO ₄ /L	6.71	0.08	4.46	0.09
Turbidez	NTU	0.89	0.08	0.43	0.01

Tabla 14. Caracterización inicial de los parámetros fisicoquímicos, muestra analizada M671-5 pre tratada con PCA a 3A.

Electrodos		Fe/Al		TiO ₂ /Al	
Parámetro	Unidad	M671-5+PCA	Desviación estándar	M671-5+PCA	Desviación estándar
pH		7.61	0.09	7.59	0.02
Temperatura	°C	21.75	0.21	21.05	0.49
Alcalinidad	mgCaCO ₃ /L	122.93	28.97	112.68	0.00
Dureza Total	mgCaCO ₃ /L	5054.53	70.77	5154.61	70.77
Dureza de Calcio	mgCaCO ₃ /L	3102.69	0.00	3102.69	0.00
Cloruros	mgCl/L	17352.24	0.00	15824.88	0.00
Sulfatos	mgSO ₄ /L	3.70	0.12	3.53	0.12
Turbidez	NTU	0.45	0.11	0.34	0.06

Tabla 15. Caracterización inicial de los parámetros fisicoquímicos, muestra analizada M671-5 Cruda y pre tratada con PCA a 3A y electrodos TiO_2/Al .

Agua		Cruda		Pre tratada con PCA	
Parámetro	Unidad	M671-5	Desviación estándar	M671-5	Desviación estándar
pH		7.67	0.01	7.58	0.06
Temperatura	°C	21.90	0.14	21.20	0.28
Alcalinidad	mgCaCO ₃ /L	128.05	7.24	102.44	0.00
Dureza Total	mgCaCO ₃ /L	4754.26	70.77	5054.53	70.77
Dureza de Calcio	mgCaCO ₃ /L	3152.74	70.77	3352.89	70.76
Cloruros	mgCl/L	17555.73	349.68	16072.14	369.37
Sulfatos	mgSO ₄ /L	6.28	0.06	3.51	0.07
Turbidez	NTU	2.10	0.14	0.23	0.04

ANEXO 2. Metodología para la determinación de los parámetros fisicoquímicos

Determinación de pH (NMX-AA-008-SCFI-2000):

Utilizando un equipo salinómetro multiparamétrico de la marca HANNA modelo HI452201:

1. Calibración del equipo.
2. Tomar volumen necesario de muestra a 25°C.
3. Sumergir electrodo en la muestra y leer resultado.
4. Después de cada determinación, enjuagar con agua destilada y secar el electrodo.

Determinación de Dureza Total (NMX-AA-072-SCFI-2001):

Preparación de disoluciones:

- EDTA: 0.01 M: Disolver 3.723 g de etilendiamonotetraacetato disódico dihidratado y aforar a 1L.

- Buffer: Disolver 1.18g de etildiaminotetra-acetato disódico dihidratado y 780mg de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ en 50mL de agua destilada; agregar al Buffer 16.9g de NH_4Cl y 143mL de NH_4OH concentrado, mezclar y diluir a 250mL con agua destilada.
- Indicador NET: mezclar 0.5g de NET con 100g de $NaCl$ y pulverizar.

Determinación:

1. Tomar 50mL de muestra en un matraz erlenmyer de 250mL.
2. Agregar 2mL de solución buffer. El pH deberá ser de 10.0 en caso contrario, descartar la solución buffer.
3. Agregar una punta de espátula del reactivo indicador NET.
4. Titular con disolución EDTA hasta el vire de rosa a azul.

Determinación de la Dureza de Calcio (ASTM D 511):

1. Tomar 50mL de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250mL.
2. Agregar 2mL de Hidróxido de sodio 1N.
3. Agregar una punta de espátula de indicador de murexida.
4. Titular con EDTA hasta llegar al vire de rosa a morado.

Determinación de Dureza del Magnesio (ASTM D 511):

1. Es la resta de la Dureza Total menos la Dureza de Calcio.

Determinación de Turbiedad (NMX-AA-038-SCFI-2001)

Para determinar la turbiedad en agua, se utiliza un equipo conocido como turbidímetro, que da una lectura sobre una muestra de agua al hacer pasar un haz de luz incidente y medir la cantidad de luz que pasa a través de una distancia determinada: a mayor turbiedad, menor es la cantidad de luz medida. Las unidades para turbiedad se conocen como NTU (por sus siglas en inglés: Nephelometric Turbidity Unit). El turbidímetro utilizado para las pruebas fue un equipo de la marca Oakton modelo T100, calibrado con estándares de 0.02, 20, 100 y 800 NTU.

Determinación de Alcalinidad

Preparación de disoluciones

- Disolución A: Disolución de ácido clorhídrico: Agregar cuidadosamente 8.30 mL de ácido clorhídrico en un matraz volumétrico de 1L, aforar con agua tipo II y mezclar bien. Almacenar en un recipiente de vidrio bien cerrado.
- Disolución R. Indicador de rojo de metilo. Pesar aproximadamente y con precisión 0.1g de sal de sodio del rojo de metilo y aforar a 0.1 L con etanol.

Determinación

1. Recibir la muestra de agua, 0.25 L.
2. Verificar que el equipo multiparámetro esté calibrado.
3. Realizar este análisis inmediatamente después de determinar el pH, con el fin de minimizar los errores debidos a la descomposición del bicarbonato de la muestra.
4. Transferir 0.05 L de muestra sin diluir a un vaso de precipitados de 0.1L.
5. Introducir el electrodo de pH y el termopar a la muestra de agua.
6. Titular la muestra con la solución A, agregando en incrementos de 0.00005L o menos con agitación constante, hasta llegar a pH igual a 4.5.
7. Registrar el volumen total gastado de solución A.
8. Realizar la metodología por triplicado.
9. Realizar los cálculos de alcalinidad total, y concentración de cada uno de las especies.

$$ALK_T, \frac{mgCaCO_3}{L} = \frac{(T)(N)}{M} (50)(1000)$$

Donde:

T= volumen total de solución A utilizada en la titulación, mL.

N= normalidad de solución A.

M= volumen de la muestra, mL.

50= factor para convertir eq/L a mgCaCO₃/L.

1000= factor para convertir de mL a L.

10. Obtener el promedio de las determinaciones.

Determinación de Sulfatos (ASTM D 4130-99)

Preparación de disoluciones

- Reactivo acondicionador: mezclar 0.03 L de ácido clorhídrico concentrado, 0.3 L de agua, 0.1 L de alcohol etílico o isopropílico al 95% y 75 g de cloruro de sodio. Mezclar 0.05 L de glicerol con la solución anterior.
- Disolución A (solución estándar de sulfato): Disolver 147.9 mg de sulfato de sodio anhidro en agua y aforar en un matraz volumétrico de 1L.

Determinación

1. Para la formación de la turbiedad de sulfato de bario, transferir a un matraz Erlenmeyer de 0.25 L 0.1L de la muestra.
2. Mantener en agitación constante y añadir 0.005 L del reactivo acondicionador.
3. Añadir el contenido de la espátula de la cucharilla de cloruro de bario.
4. Agitar durante un minuto exacto. Llenar la celda del turbidímetro leer y registrar los valores para un blanco de agua tipo I o II, así como de un blanco reactivo (proceder igual que con las muestras).
5. Al terminar el tiempo de agitación, trasvasar la solución a la celda del turbidímetro.
6. Medir la turbiedad a intervalos de 30 s durante 4 min.
7. Reportar la lectura máxima obtenida durante el intervalo de 4 min.

Determinación de Cloruros (NMX-AA-073-SCFI-2001)

Preparación de disoluciones

- Disolución A. Disolución estándar de nitrato de plata (0.014N): Moler aproximadamente 5g de cristales de nitrato de plata y secar a 100°C durante 2h. Pesar aproximadamente y con precisión 2.4g de cristales pulverizados de nitrato de plata, disolver en aproximadamente 1L de agua tipo I.
- Disolución B. Disolución indicadora de cromato de potasio. Pesar aproximadamente y con precisión 50g de cromato de potasio y disolver en 0.5 L de agua tipo I y añadir disolución A hasta que se produzca un precipitado rojo claro. Proteger la disolución de la luz y dejar estabilizar durante 24h después de la adición de disolución A. Filtrar la disolución para remover el precipitado y aforar a 1L con agua tipo I.

Determinación

1. Recibir las muestras de agua o 0.05L de cada muestra.
2. Hacer una dilución de la muestra. Se recomienda un factor de 1000, con agua tipo II.
3. Transferir 0.1 L de muestra diluida a un matraz Erlenmeyer de 0.25 L.
4. Adicionar 0.001L de Disolución B.
5. Titular la muestra con la Disolución A hasta el vire de amarillo a naranja rojizo (color ladrillo), manteniendo un criterio constante en el punto final.
6. Analizar un blanco usando agua tipo II, mediante el mismo procedimiento.
7. Realizar esta determinación por triplicado.
8. Realizar cálculos de cloruros totales.

$$\text{Cloruros totales, } \frac{\text{mg Cl}}{\text{L}} = \frac{(A - B)(N)(35450)}{C} \times FD$$

Donde:

A= volumen de Disolución A gastado en la titulación de la muestra, mL.

B= volumen de la Disolución A gastados en la titulación del blanco, mL.

N= normalidad de la Disolución A, valorada.

C= volumen de muestra, mL.

FD= factor de dilución.

Determinación de sólidos (NMX-AA-034-SCFI-2015)

Preparación de capsulas de porcelana: Las cápsulas se introducen a la mufla a una temperatura de 550°C, durante 20 min como mínimo. Después de este tiempo transferirlas a la estufa a 103°C-105°C aproximadamente 20 min. Secar y enfriar a temperatura ambiente dentro de un desecador. Pesar las cápsulas y registrar los datos. Repetir el ciclo hasta alcanzar el peso constante, el cual se obtendrá hasta que no haya una variación en el peso mayor a 0.5 mg.

Preparación de papel filtro: Introducir el filtro a la estufa a 103°C-105°C por lo menos 20 minutos. Secar y enfriar a temperatura ambiente dentro de un desecador. Pesar los filtros y repetir el ciclo hasta alcanzar los pesos contantes, el cual se obtiene hasta que no haya una variación en el peso mayor a 0.5mg.

Determinación de solidos totales:

1. Tomar 100mL de la muestra bien homogeneizada, ya que esta cantidad contiene como mínimo 25mg/L de sólidos totales.
2. Transferir la muestra a la cápsula de porcelana que previamente ha sido puesta a peso constante.
3. Llevar a sequedad la muestra en la estufa a 103°C-105°C.
4. Enfriar en desecador hasta temperatura ambiente y determinar su peso hasta alcanzar peso constante.

Determinación de sólidos suspendidos totales:

1. Medir con una probeta 100mL de muestra homogeneizada. Filtrar la muestra a través del embudo con filtro de membrana, lavar filtro tres veces con 10mL de agua, dejando que el agua drene totalmente en cada lavado.
2. Retirar el papel filtro y dejar en la estufa a una temperatura de 103°C -105°C durante 1h aproximadamente.
3. Sacar el filtro, dejar enfriar en un desecador a temperatura ambiente y determinar su peso hasta alcanzar peso constante.

Para el cálculo de los ST y SST, se usa la siguiente ecuación:

$$ST, SST = \frac{(G1-G)*1000}{V}$$

Dónde:

ST = Son los sólidos totales en mg/L

G1 = es el peso constante de la cápsula (o filtro) con el residuo, después de la evaporación, en mg.

G = es el peso constante de la cápsula (o filtro) vacía, en mg.

V = es el volumen de muestra en mL

Determinación de sólidos disueltos totales

1. Es la resta de los sólidos totales menos solidos suspendidos totales.

ANEXO 3. Curva de calibración para Sulfatos

1. Disolver 200mg de sulfato de sodio anhidro y aforar a 1L.
2. Espaciar los patrones a incrementos de 5mg/L en los límites de 0 a 40 mg/L de sulfato, partiendo de la solución madre de sulfato de sodio anhidro (200mg/L).

3. Arriba de 40 mg/L, decrece la exactitud del método y pierden estabilidad las suspensiones de sulfato de bario. Verificar la confiabilidad de la curva de calibración, corriendo un patrón con cada tres o cuatro muestras desconocida.
4. Medir un blanco sin cloruro de bario para corregir los valores por color y turbiedad.
5. Proceder como con las muestras.

Tabla 16. Curva de calibración de Sulfatos.

Curva de Calibración			
Concentración (mg/L)	Turbiedad	Concentración calculada(mg/L)	Error
0	0.67	2.21	2.30
2	7.15	3.49	0.51
5	13.28	4.71	0.65
10	28.00	7.62	0.73
15	54.30	12.83	0.76
20	91.60	20.22	0.78
30	134.00	28.62	0.79
40	203.00	42.29	0.79

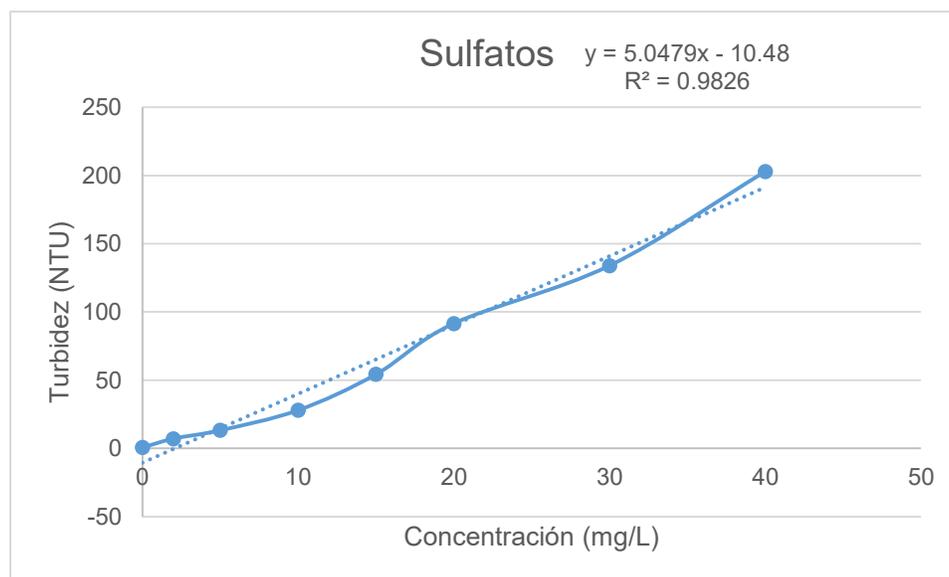


Figura 32. Curva de calibración para Sulfatos.

ANEXO 4. Valoración de disoluciones de Alcalinidad

1. Pesar de 2 a 4g de carbonato de sodio anhidro y secar durante 4h a 250 °C. Dejar enfriar en un desecador.
2. Pesar 0.2200g de carbonato de sodio anhidro y transferir a un matraz Erlenmeyer de 0.25L.
3. Agregar 0.05L de agua y agitar hasta disolver el carbonato de sodio.
4. Agregar 2 gotas de disolución R.
5. Titular con la solución de ácido clorhídrico hasta que aparezca el primer color rojizo.
6. Calentar(aprox 50°C) la muestra cuidadosamente para evitar pérdidas, hasta que se desaparezca el color.
7. Enfriar a temperatura ambiente y continuar la titulación, alternando la adición de ácido clorhídrico, el calentamiento y el enfriamiento hasta que no desaparezca el color rojo débil.
8. Registrar el volumen total de ácido clorhídrico consumido.
9. Calcular la normalidad de la solución de ácido clorhídrico mediante la siguiente ecuación:

$$A = \frac{B}{0.053(C)}$$

Donde:

A= normalidad de la solución valorada.

B= gramos de carbonato de sodio pesado.

C= mililitros de ácido clorhídrico consumido en la tirulación.

Tabla 17. Valoración de HCl para determinación de Alcalinidad.

Valoración de HCl			
mL muestra	Peso Na₂CO₃ (g)	mL HCl gastado	N real
50	0.0230	4.2	0.1033
50	0.0213	4.0	0.1005
50	0.0203	3.7	0.1035
		Promedio	0.1024