

*Quivera 2008-1***REMOCIÓN DE CONTAMINANTES BIOREFRACTARIOS EN AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES MEDIANTE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS.**

Ivonne Linares Hernández ^{a*}, Carlos Barrera Díaz ^a, Gabriela Roa-Morales ^a,
Fernando Ureña Núñez ^{a,b}

Resumen

El objetivo de este trabajo es investigar la efectividad del tratamiento electroquímico en la remoción de compuestos biorefractarios presentes en aguas residuales industriales. Se evaluó la remoción de compuestos orgánicos mediante el sistema de Electrocoagulación, utilizando electrodos de hierro, se determinaron las mejores condiciones de operación pH 8 y densidad de corriente de 45.45 Am^{-2} , obteniendo una disminución en la demanda química de oxígeno (DQO) de 70%, 55% de DBO₅, 81% de color, 80% de turbidez y 99% de coliformes totales.

Palabras clave: Electrocoagulación, electrodos de hierro, electrodos de aluminio

Abstract

The goal of this research is to investigate the effectiveness of electrochemical treatment in removing biorefractory compounds from a complex industrial wastewater. The removal of organic pollutants by Electrocoagulation system were evaluated, using iron electrodes. Under optimal conditions of pH 8 and 45.45 Am^{-2} current density, the electrochemical method yields a very effective reduction of all organic pollutants, The optimal treatment reduced chemical oxygen demand (COD) by 70%, biochemical oxygen demand (BOD₅) by 55 %, color by 81%, turbidity by 80% and total coliforms by 99%.

Key words: Industrial wastewater, electrocoagulation system, biorefractory

^a Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Paseo Colón intersección Paseo Tollocan S/N, C.P. 50120, Toluca, Estado de México, Mexico.

^b Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, A.P. 18-1027, Col. Escandón, Delegación Miguel Hidalgo, C.P. 11801, México, D.F., México

* ivonnelineares@igo.com.mx

Introducción

En los últimos años se ha incrementado el interés por el desarrollo de tecnologías económicas y efectivas para la remoción de contaminantes presentes en las aguas residuales, los cuales por su variada naturaleza, resultan difíciles de eliminar complicando consecuentemente el tratamiento y elevando los costos del mismo (Ibañez y otros, 1998: 1040-1041).

Las aguas residuales industriales contienen compuestos altamente tóxicos, especialmente compuestos orgánicos biorefractarios, los cuales inhiben los procesos de biodegradación, ya que algunos microorganismos son sensibles a estos contaminantes (Romero y otros, 1993:141-145). Los compuestos biorefractarios que se han encontrado en efluentes industriales incluyen: benceno, cloroformo, cloruro de metilo, estireno, tetracloroetileno, tolueno entre otros. Además de su potencial toxicidad estos compuestos pueden causar problemas de color, olor y sabor en el agua y no pueden ser removidos por tratamientos biológicos, deben emplearse procesos de oxidación avanzada como los métodos electroquímicos (López-Grimau y Gutiérrez, 2006: 106-110).

Un ejemplo de estos procesos de oxidación avanzada son las que se fundamentan en la electrocoagulación la cual se define como un proceso efectivo para desestabilizar finamente las partículas dispersas en el agua natural o residual, usualmente se utilizan electrodos de hierro o aluminio en este proceso, y cuando se aplica corriente eléctrica los ánodos producen iones de hierro (Fe^{2+}) o (Al^{3+}), estos iones generados electroquímicamente son buenos coagulantes y pueden hidrolizarse cerca del ánodo para producir una serie de intermediarios activados que son capaces de desestabilizar las partículas dispersas presentes en el agua, las partículas desestabilizadas se unen para formar flocs. Al mismo tiempo las pequeñas burbujas de hidrógeno generadas en el cátodo hacen flotar a los flocs formados facilitando la separación de partículas del agua residual (Holt y otros, 2005: 355-367; Chen, 2004: 11-41; Holt y otros, 2004: 177-184; Cañizares y otros, 2005: 8171-8177; Chen, 2002: 2449-2455; Barrera-Díaz y otros, 2003: 657-663).

De lo previamente expuesto, es claro que los métodos que persiguen aumentar la efectividad en la remoción de contaminantes presentes en las aguas residuales apuntan a los tratamientos electroquímicos por su seguridad, accesibilidad económica y facilidad de realización. Éstos se han analizado con mayor interés y bajo distintas condiciones operativas obteniéndose resultados positivos como lo muestran los estudios de Adhoum y Monser, 2003(Adhoum y Monser, 2003: 1281) emplearon la electrocoagulación, mediante electrodos de aluminio, para la eliminación de color y remoción de compuestos fenólicos, obteniendo eficiencias de 76% de DQO, 91% de polifenoles y 95% de eliminación de color, después de tratar el agua durante 25 minutos.

Kobyá y otros, 2003 (Kobyá y otros, 2003:163-187) emplearon electrodos de aluminio y hierro para tratar aguas residuales de giro textil, determinando que el electrodo de hierro permite obtener mayor eficiencia de remoción, expresada en términos de DQO que el electrodo de aluminio y hierro.

En la Universidad de Hong Kong (China); Xueming y Guohua, 2000 (Xueming y Guohua, 2000: 65-76), emplearon la electrocoagulación con electrodos de aluminio y hierro para remover grasas y aceites, obteniendo una eficiencia del 94%, observando una mejor remoción al utilizar el electrodo de aluminio.

En México, Linares y otros, 2007, reportan el logro de las condiciones óptimas para el tratamiento de aguas residuales industriales altamente contaminadas usando electrocoagulación - biosorción mediante la aplicación de electrodos de aluminio se eliminó el 84% de DQOy 97% de color

Materiales y Métodos

Muestras de agua residual: Las muestras se recolectaron de una planta de tratamiento, ubicada al final del corredor industrial Toluca-Lerma, después del tratamiento primario (cribado, desarenado y sedimentación primaria, las muestras se almacenaron en contenedores de plástico a 4° C y se llevaron al laboratorio para su análisis, seguido del tratamiento electroquímico.

Reactor electroquímico: Se construyó un reactor en lote (Fig 1) constituido de un sistema de electrodos monopolar, cuenta con 10 electrodos de hierro en forma de placas intercaladas, las dimensiones de cada placa son 11 cm de largo por 6 cm de ancho. El área total de hierro activo es de $A_a = 660 \text{ cm}^2$. Los electrodos están conectados a una fuente de poder, que suministrará corriente directa al agua residual 1-4 A y 8 V y la densidad de corriente que se aplica es de $15.15 - 60.60 \text{ A/m}^2$. La capacidad del reactor es de 3.0 L cuenta con tres aireadores conectados a una bomba Elite 801 que suministrará aire de manera constante.

Métodos de análisis: La determinación de DQO, DBO_5 , color, turbidez, pH, coliformes, y la determinación de hierro se realizó de acuerdo a los métodos estándares. (APHA, AWWA, 1995)

Voltametría cíclica. Es una técnica electroanalítica para la determinación de compuestos orgánicos e inorgánicos, los cuales pueden ser oxidados o reducidos electroquímicamente. Se realizaron las voltametrías del agua cruda y tratada empleando un potencióstato Epsilon-BAS, el potencióstato está constituido de tres electrodos: Electrodo de trabajo, es un electrodo de pasta de carbón constituido de una mezcla 1:1 grafito, nujol. Electrodo de referencia: es un electrodo de Ag/AgCl. Contraelectrodo: está hecho de alambre de platino.

Espectroscopía UV-VIS: Se realizan barridos de las muestras de agua cruda y tratada utilizando el espectrofotómetro UV-Vis Perkin-Elmer 25. El barrido se realizó en un intervalo de longitudes de onda de 900 a 200 nm.

Caracterización de los lodos residuales: Los lodos generados durante el proceso de electrocoagulación fueron analizados por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis elemental. El análisis se llevó a cabo en un microscopio Phillips XL-30 en donde se observó la composición y estructura

Análisis Termodinámico: Los diagramas de distribución de especies de los complejos Fe [II] en solución acuosa fueron calculados utilizando el programa MEDUSA (Smith y Martell, 1974; Puigdomenech, 1997)

Resultados y análisis

Caracterización Físicoquímica y Microbiológica del agua residual: En la tabla 1 se presentan los parámetros físicoquímicos del agua residual cruda.

Tabla 1. Caracterización físicoquímica y microbiológica del agua residual

Parámetros Físicoquímicos	Valor
Color (U. Pt-Co)	2500-3750
Turbidez (NTU)	1400
DQO (mg/L)	1700-2500
DBO ₅ (mg/L)	930
Coliformes Totales (NMP/mL)	1.1X10 ⁵
Sólidos totales (mg/L)	5360
pH	8

Tratamiento de electrocoagulación

Reactor electroquímico:

Se realizó el tratamiento electroquímico utilizando un reactor en lote con electrodos de hierro en forma de placas intercaladas, conectado a una fuente de poder que suministra corriente eléctrica (Fig.1)

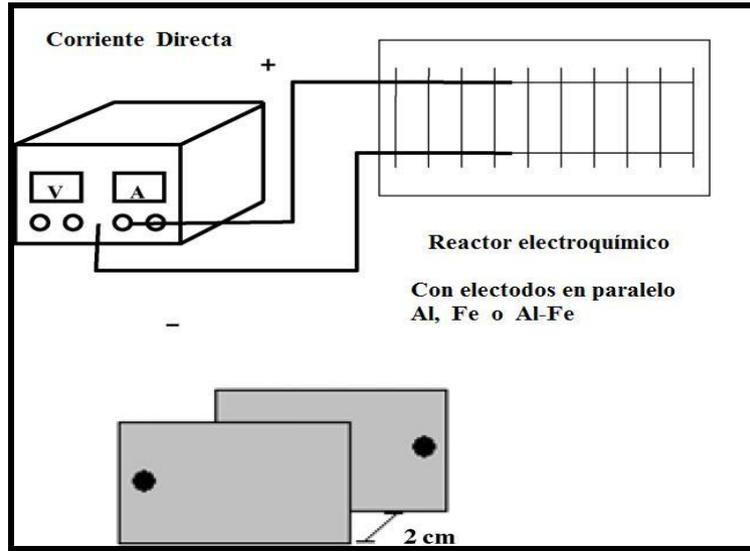


Fig. 1 Reactor Electroquímico

Efecto del pH

Se estudio el efecto del pH inicial en el proceso de tratamiento en un intervalo de 2-12.

Se tomaron muestras a diferentes tiempos de tratamiento y se determinó la DQO. (Tabla 2Tabla 2.

Tratamiento de electrocoagulación a diferentes pH

Tiempo (min)	DQO (mg/L)					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
0	2202	2202	2202	2202	2202	2202
10	1900	1660	1450	1200	1690	2100
20	1530	1410	1159	810	1450	1980
30	1410	1320	960	700	1390	1960
40	1390	1290	900	660	1351	1959
50	1390	1290	900	660	1351	1959
60	1390	1290	900	660	1351	1959
%Remoción	36.88	41.42	59.13	70.03	38.65	11.04

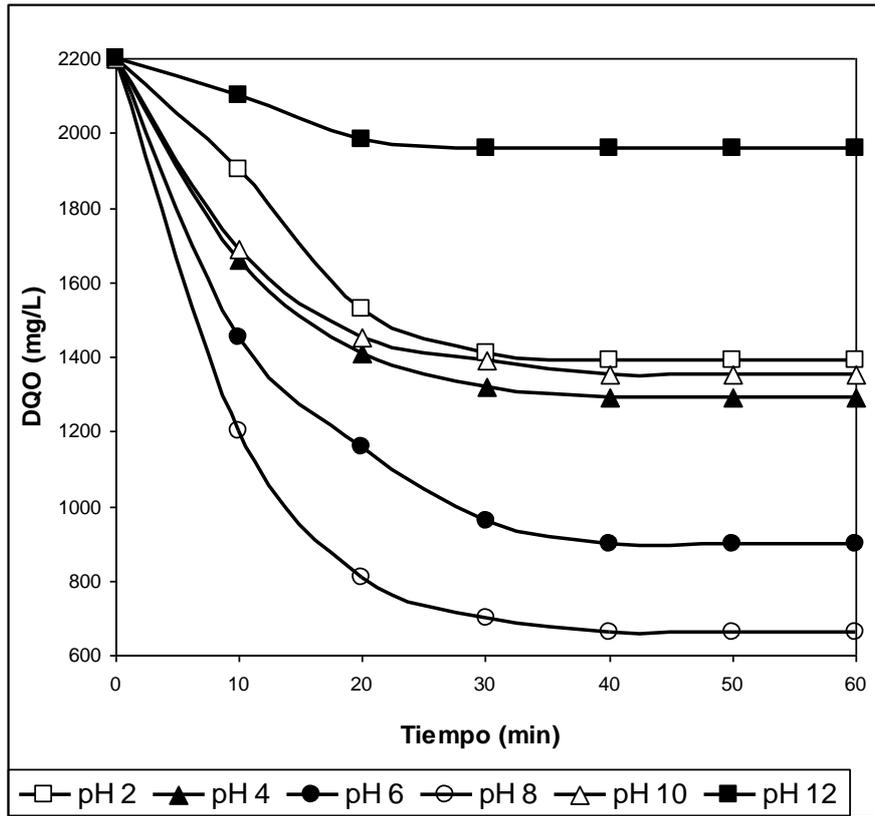


Fig. 2. Disminución de DQO en agua residual en función del tiempo, utilizando electrodos de hierro, a diferentes pH iniciales

Para el caso del pH se realizó un estudio cinético a diferentes valores de pH durante 60 minutos de tratamiento aplicando 3A. En las figura 2 se muestra los resultados obtenidos en el tratamiento por electrocoagulación a diferentes pH de operación, empleando electrodos hierro, se obtuvo una eficiencia máxima a pH 8 del 70% y a pH 12 la eficiencia disminuye considerablemente. (11%)

Es generalmente aceptado que uno de los hidroxio complejos insolubles de hierro que se forman por la oxidación del ánodo es el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ el cual es la especie predominante (Fig. 3) en un amplio intervalo de pH (Ryan y otros, 2007: 347-352). Estos resultados concuerdan con previas investigaciones que indican que la mayoría de los complejos de hierro (coagulantes) se forman en un intervalo de pHs de 5-9, el cual es el intervalo en donde se lleva a cabo la electrocoagulación. La remoción mínima de DQO se obtuvo a pH de 2 ya que los iones hidróxido generados en el cátodo fueron neutralizados por iones H^+ limitando la formación de hidroxio complejos de hierro (Mollah y otros, 2004: 199-210; Daneshvar y otros, 2007: 566-572).

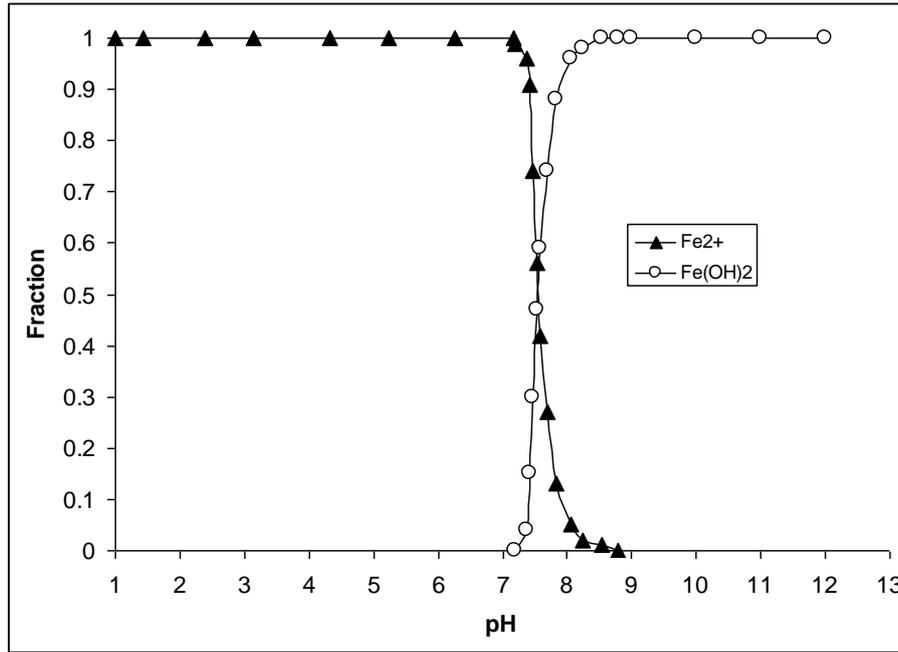


Fig. 3. Diagrama de distribución de especies de hierro (II) en agua residual, en función del pH

Efecto de la intensidad de corriente eléctrica

La intensidad de corriente no solo determina la dosis de coagulante que se produce, sino también la cantidad de gas y el tamaño de flóculo que se forman, es por ello la importancia de estudiar el efecto de la intensidad de corriente en la remoción de contaminantes. En la tabla 4.8 se muestra la variación de la DQO en función de la intensidad de corriente eléctrica y se observa que a mayor intensidad de corriente mayor es la eficiencia de remoción.

Tabla 3 Comportamiento de la DQO en función de la intensidad de corriente eléctrica con electrodos de hierro, pH inicial 8

Tiempo (min)	DQO (mg/L)			
	I = 1	I = 2	I = 3	I = 4
0	2202	2202	2202	2202
10	1780	1500	1200	1100
20	1300	1100	810	750
30	940	850	700	650
40	850	740	660	590
50	850	740	660	590
60	850	740	660	590
%Remoción	61.40	66.39	70.03	73.21

La Fig. 4 muestra la variación de la DQO en función de la intensidad de corriente, es importante observar que la mayor remoción se obtiene cuando se trabaja por arriba de los 3 A (70%) sin embargo ya no se observa un incremento significativo en la DQO al incrementar al intensidad de corriente a 4 A (73%)

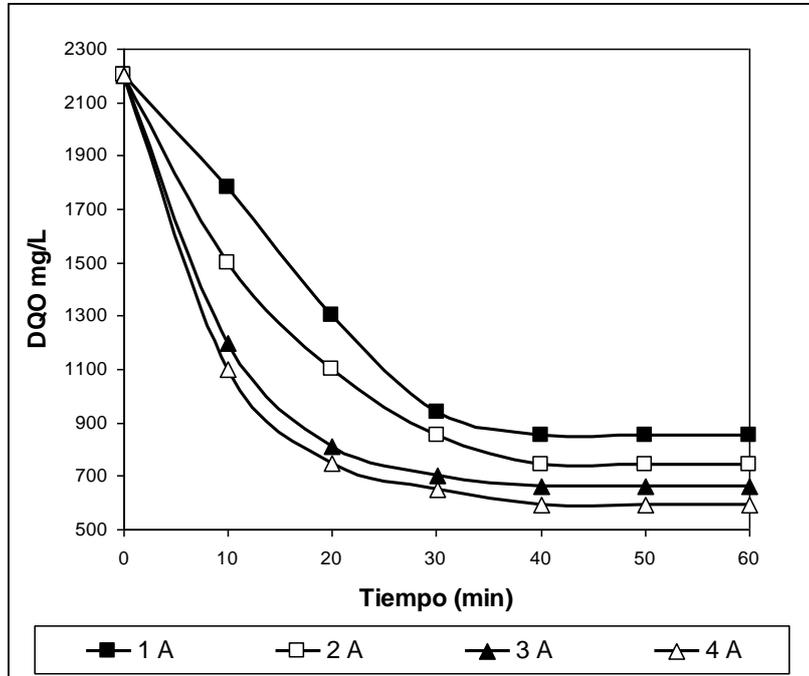
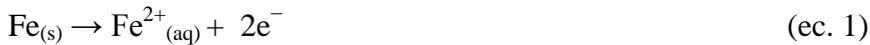


Fig. 4. Remoción de DQO con electrodos de hierro a diferentes intensidades de corriente eléctrica

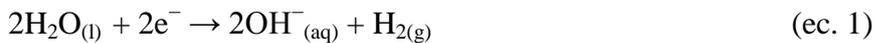
Mecanismo de reacción del sistema de electrocoagulación con electrodos de hierro

En el proceso de electrocoagulación con electrodos de hierro, se llevan a cabo las siguientes reacciones (Bayramoglu y otros, 2004: 117)

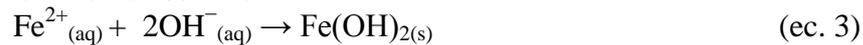
Reacción anódica:



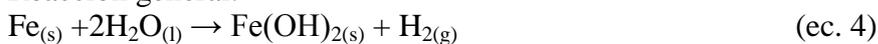
Reacción Catódica:



Reacción en solución



Reacción general:



Determinación de la concentración de hierro en solución acuosa

La concentración de hierro juega un papel muy importante en la remoción de contaminantes. La concentración y el pH definen la formación de las diferentes especies químicas en solución acuosa. Se utilizó la ley de Faraday para calcular la cantidad máxima de Fe^{+2} producido en el proceso electroquímico ec. (5), considerando las condiciones experimentales de intensidad de corriente de 3A , 60 min de tratamiento electroquímico, el valor de la constante de Faraday y la carga del catión ($z = +2$), es posible calcular la máxima cantidad de Fe^{+2} la cual fue 0.056 mol o 3.12 g.

$$n = \frac{It}{zF} \quad (\text{ec. 5})$$

Donde:

n = moles de hierro

I = intensidad de corriente (A)

t = tiempo del tratamiento (s)

z = número de oxidación del hierro (Fe^{+2})

F = Constante de Faraday (96500C/mol)

La concentración de hierro en solución también fue calculada con la ec. (6) donde n es el número de moles de hierro que se forman y V es el volumen del reactor (3 L). La concentración máxima es de 1042 mg/L Fe^{+2} .

$$M = \frac{n}{V} \quad (\text{ec. 6})$$

Donde:

[M] = Concentración molar (mol/L)

n = número de moles Fe

V= volumen total de la solución. (2L)

Es importante mencionar que la concentración de hierro detectada en solución acuosa antes del proceso de filtración es de 1550 mg/L. Lo que implica un exceso de hierro en solución, a éste efecto se le ha llamado recientemente “eficiencia superfaradaica”.

La eficiencia superfaradaica es un término que describe la diferencia entre la cantidad teórica de hierro en solución acuosa y la experimentalmente detectada. Una posible explicación a esta diferencia es que además del hierro que se produce durante el proceso electroquímico, también se genera por otras condiciones no electroquímicas como es la corrosión ácida que se da en el cátodo debido a la diferencia en el pH. Entonces se genera más hierro del que se predice en la ley de Faraday (Cañizares y otros, 2005: 8171-8177).

Caracterización fisicoquímica y microbiológica del agua residual y de los lodos después del tratamiento electroquímico con electrodos de hierro

Después del tratamiento por electrocoagulación, el agua residual se filtró para eliminar los flóculos formados, debido a las reacciones electroquímicas generadas y a la muestra electrocoagulada, se le midió DQO, color y turbidez, los resultados se indican en la tabla 4

Tabla 4 Caracterización fisicoquímica y microbiológica del agua residual antes y después del tratamiento electroquímico con electrodos de hierro

Parámetro	Agua cruda	Hierro	
		Concentración	% Remoción
DQO (mg/L)	2202	660	70.03
DBO ₅ (mg/L)	500	210	55
Color (Pt-Co U)	3525	650	81
Turbidez (NTU)	1975	387.5	80
Coliformes totales, MPN (mg/L)	1.1x10 ⁵	<3	>99
Al and/or Fe (mg/L)	<1.0	37.3	N.A
Lodo producido (kg m ⁻³)	N.A	20	N.A

El lodo producido durante el proceso electroquímico también se analizó por análisis elemental por energía dispersiva de electrones (EDS) (tabla 5 y figura 5) y microscopía electrónica de barrido (MEB) (Fig. 6).

Tabla 5 Composición del lodo producido durante la electrocoagulación

Elemento	%
C	11.15
O	20.17
Na	0.88
Mg	0.63
Si	0.70
S	0.62
Cl	0.47
K	0.35
Ca	1.51
Mn	0.49
Fe	62.15

De acuerdo a los resultados obtenidos en la tabla 5 se ha comprobado que el lodo generado durante el proceso de electrocoagulación está constituido principalmente por oxígeno, carbono y hierro. Con respecto al oxígeno se atribuye al suministro de aire durante el tratamiento; el carbono constituye a la materia orgánica que ha sido removida y el hierro se debe a la electrodisolución de los electrodos durante el suministro de corriente eléctrica.

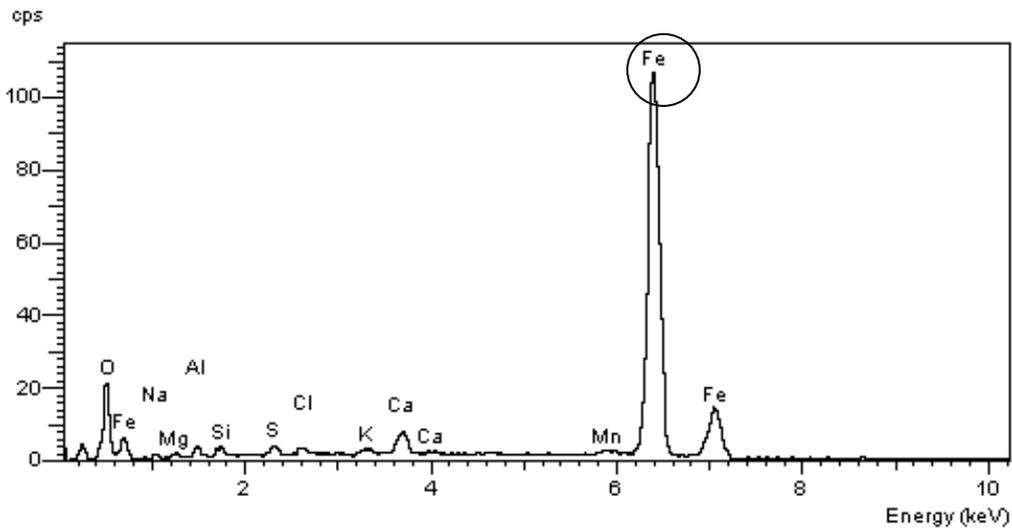


Fig. 5 EDS del lodo producido en el proceso de electrocoagulación.

Mediante la microscopía electrónica de barrido (MEB), se puede observar la morfología del lodo, en forma de flóculos compactos, de apariencia sólida, cuyo diámetro varía de 100 μm (fig.6)

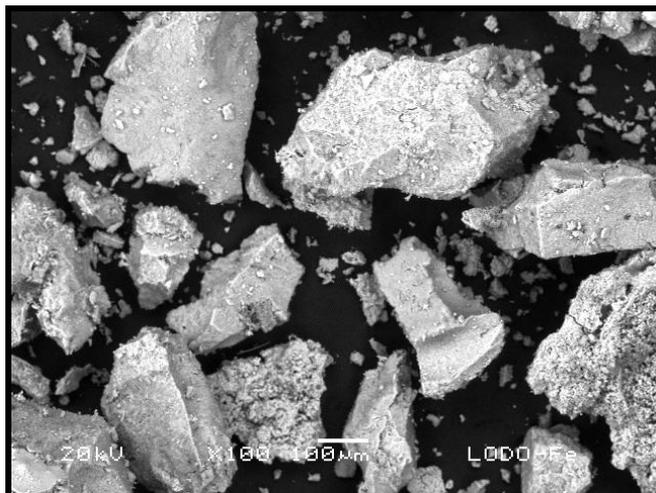


Fig. 6 MEB del lodo producido durante el tratamiento electroquímico

Espectroscopia Uv-Vis: Se realizaron los barridos en ultravioleta-visible del agua cruda y del agua tratada electroquímicamente con electrodos de hierro, en la Fig.7 se observa la disminución de la absorbancia al aplicar el tratamiento electroquímico, lo cual va ligado directamente con la disminución de color en la muestra de agua residual.

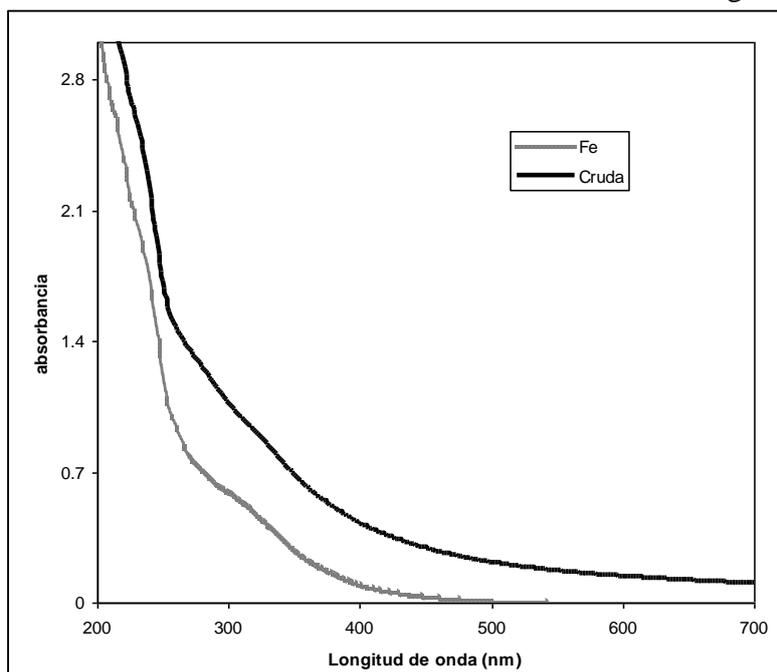


Fig. 7. Espectros de UV-Vis del agua residual cruda y el agua tratada por electrocoagulación con electrodos de hierro

Voltametría cíclica: En la Fig. 8 se observa que la línea más oscura representa el agua residual cruda y la línea más clara representa el agua residual después del tratamiento, observándose una oxidación de los contaminantes presentes.

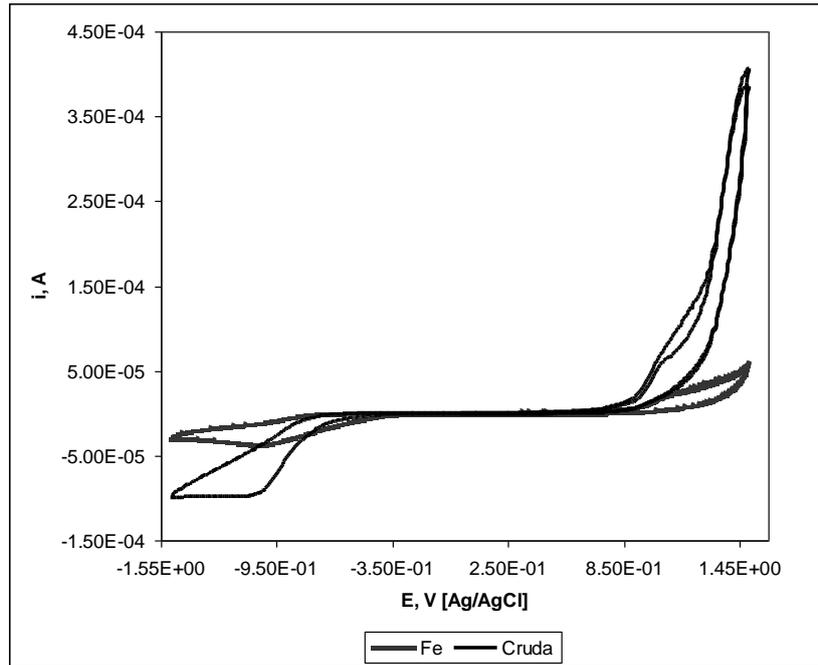


Fig. 8 Voltametría cíclica del agua residual cruda y del agua residual tratada electroquímicamente

Ventajas y desventajas del sistema de electrocoagulación

- Remoción eficaz de los compuestos tóxicos: por arriba del 70% de DQO y 80% en color.
- Funciona en forma automática mediante controladores electrónicos que regulan la corriente.
- Requiere aplicaciones bajas de voltaje (menos de 50 voltios), de acuerdo con las características químicas del agua. En el presente trabajo se requieren 13 V y 3A, con una densidad de corriente de 45.45 Am^{-2} .
- En el sistema de electrocoagulación no se requiere la adición de productos químicos durante el proceso.
- El tiempo de residencia es de 10 a 60 minutos, en sistemas biológicos se quiere entre 12 y 24 horas. En este trabajo se requiere de 30 min para remover el 70% de DQO.
- La producción de lodo es más compacto y menor a los sistemas biológicos o químicos convencionales. En el proyecto de investigación se producen 20 Kg de lodo/ m^3 mientras que en el sistema biológico se producen entre 40 y 60 kg/m^3 .
- El costo del tratamiento electroquímico es de \$4.00, mientras que el de lodos activados es entre \$6-10.
- El mantenimiento es mínimo y es necesario cuando ocurre la pasivación de los electrodos.

Conclusiones

En este proyecto de investigación se determinaron las condiciones óptimas de operación del sistema de electrocoagulación y se observó que el pH e intensidad de corriente eléctrica influyen en la remoción de materia orgánica y color. Este procedimiento es altamente efectivo para remover compuestos orgánicos biorefractarios de aguas residuales industriales logrando una eficiencia de remoción del 70% de DQO y 83% de color, además de remover el 99% de coliformes totales

Agradecimientos

El proyecto fue financiado por la Universidad Autónoma del Estado de México, con número de proyecto 2425 y 2452

Bibliografía

- Adhoum, N y Monser, L, 2004: “Decolourization an removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by Electrocoagulation” en la revista *Chemistry Engineering and Process*. 1281-1287.
- APHA, AWWA, 1995: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Washington, American Public Health Association.
- Barrera-Díaz, C y otros, 2003: “A combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater, *Radiation Physics and Chemistry*. 657-663.
- Bayramoglu, M y otros, 2004: “Operating cost analysis of Electrocoagulation of textile dye waste water” en la revista *Separation and Purification Technology*. 117-125.
- Cañizares, P y otros, 2005: “Continuos electrocoagulation of synthetic colloid-polluted wastes” en la revista *Industrial Engineering Chemistry Research*. 8171-8177.
- Chen, G, 2004: “Electrochemical technologies in wastewater treatment” en la revista *Separation and Purification Technology*. 11-41.
- Chen, X y otros, 2002: “Investigation on the electrolysis voltage of Electrocoagulation” en la revista *Chemical Engineering Science*. 2449-2455.
- Daneshvar, N y otros, 2007: “Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by Electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC)” en la revista *Journal of Hazardous Materials*. 566-572.

- Holt, P y otros, 2004: “Deciphering the science behind electrocoagulation to remove suspended clay particles from water” en la revista *Water Science and Technology*. 177-184.
- Holt, P y otros, 2005: “The future of electrocoagulation as a localized water treatment technology” en la revista *Chemosphere*. 355–367.
- Ibañez, J y otros, 1998: “Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 4 Electroflotation” en la revista *Journal of Chemistry*.
- Kobya, M y otros, 2003: “Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. En la revista *Journal of Hazardous Materials*. 1040-1041.
- Linares, I y otros, 2007: “A combined Electrocoagulation-sorption process applied to mixed industrial wastewater” en la revista *Journal of Hazardous Materials*. 240-248.
- López-Grimau, V y Gutiérrez, M, 2006: “Decolourisation of simulated reactive dyebath effluents by electrochemical oxidation assisted by UV light” en la revista *Chemosphere*. 106-110.
- Mollah, M y otros, 2004: “Fundamentals, present and future perspectives of Electrocoagulation” en la revista *Journal of Hazardous Materials*. 199–210.
- Puigdomenech, I, 1997: *Hydrochemical Equilibrium Constants Database (MEDUSA)* Royal Institute of Technology, Stockolm.
- Romero, I y otros, 1993: “Microbial purification kinetics of wine-distillery wastewater” en la revista *Journal of Chemical Tecnology and Biotechnology*. 141-145
- Ryan, D y otros, 2007: “A comparison of coagulant dosing options for the remediation of molasses process water” en la revista *Separation and Purification Technology*. 347-352.
- Smith, M y Martell, A, 1974: *Critical Stability Constants*, USA, Plenum Press
- Xueming, C y otros, 2000: “Separation of pollutants from restaurant wastewater by Electrocoagulation” en la revista *Separation and Purification Technology*. 65-76.