

al proceso convencional de coagulación de aguas residuales

Pablo Cañizares, Fabiola Martínez, Cristina Sáez, Manuel Andrés Rodrigo*.
Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Químicas. Edificio Enrique Costa Novella.
Universidad de Castilla La Mancha. Campus Universitario s/n. 13071 Ciudad Real. Spain.

The electrocoagulation, an alternative to the conventional coagulation process of wastewater

La electrocoagulació, una alternativa al procés convencional de coagulació d'aigües residuals

Recibido: 30 de septiembre de 2008; aceptado: 30 de octubre de 2008

RESUMEN

El tratamiento de residuos consistentes en dispersiones acuosas coloidales, o en emulsiones de aceite en agua, se suele realizar mediante la adición de reactivos al residuo, normalmente disoluciones que contienen sales de hierro y aluminio. Una alternativa a la dosificación de estas disoluciones es la generación por vía electroquímica de los iones necesarios para desestabilizar los coloides de la dispersión, o las microgotas de la emulsión, mediante la utilización de planchas de hierro o aluminio como ánodos de celdas electroquímicas. Esta alternativa se conoce como electrocoagulación, e implica cambios importantes con respecto al proceso convencional, en especial la generación de microburbujas procedentes de los procesos de oxidación y reducción del agua. Estas microburbujas tienen un doble efecto sobre el agua en tratamiento. Por una parte provocan una turbulencia suave que favorece los procesos de agregación de los contaminantes. Por otra, favorecen los procesos de separación de los contaminantes por flotación, al adherirse a los mismos y disminuir su densidad aparente. En este trabajo se revisan los aspectos más importantes de esta novedosa tecnología electroquímica.

Palabras clave: Electrocoagulación. Dispersión coloidal. Emulsión aceite/agua.

SUMMARY

The treatment of wastes consisting of colloidal dispersions (or in O/W emulsions) is oftenly carried out dosing reagents to the wastes, typically iron or aluminium salts solutions. An alternative to the dosing of these solutions is the electrochemical production of the ionic reagents required to desestabilize the colloids, or the microdrops of the emulsion, by dissolving iron or aluminium sheets as a consequence of their use as anodes in electrochemical cells. This type of technology is known as electrocoagulation and it shows important differences if com-

pared with the conventional technology, especially the production of microbubbles coming from the water oxidation and reduction. These microbubbles have a double effect on the treatment. On one hand, they cause a soft mixing that favour the aggregation of pollutants. On the other hand, they improve the separation of pollutant by flotation, because the microbubbles link the pollutant particles and decrease their apparent density. In this work, a review of the more significant points of this novel technology is carried out.

Key words: Electrocoagulation. Colloids dispersion. O/W emulsion.

RESUM

El tractament de residus consistents en dispersiones aquoses col·loïdals o bé en emulsions d'oli en aigua, s'acostuma a realitzar mitjançant l'addició de reactius al residu, normalment dissolucions que contenen sals de ferro i alumini. Una alternativa a la dosificació d'aquestes dissolucions és la generació per via electroquímica dels ions necessaris per desestabilitzar els col·loïdes de la dispersió, o les microgotetes de l'emulsió, mitjançant la utilització de planxes de ferro o alumini com a ànodes de cel·les electroquímiques. Aquesta alternativa es coneix com electrocoagulació i implica canvis importants respecte al procés convencional, en especial la generació de microbombolles procedents dels processos d'oxidació i reducció de l'aigua. Aquestes microbombolles tenen un doble efecte sobre l'aigua en tractament. D'una banda, provoquen una turbulència suau que afavoreix els processos d'agregació dels contaminants. D'altra banda, afavoreixen els processos de separació dels contaminants pe flotació, en adherir-se a aquests i disminuir la seva densitat aparent. En aquest treball, es revisen els aspectes més importants d'aquesta nova tecnologia electroquímica.

Mots clau: Electrocoagulació. Dispersió col·loïdal. Emulsió oli/aigua.

1. LA COAGULACIÓN COMO TECNOLOGÍA DE TRATAMIENTO DE AGUAS DE ABASTECIMIENTO Y RESIDUALES

El tratamiento de las aguas residuales, previo a su vertido en medios acuáticos naturales, consiste en la aplicación de una secuencia de operaciones unitarias, que tiene por objetivo eliminar los contaminantes del modo más económico y efectivo posible. Son comunes en el tratamiento de las aguas procesos unitarios físicos, tales como la sedimentación y la filtración; químicos, como la precipitación y la oxidación; y biológicos, tales como la bio-oxidación y la fermentación anaerobia.

Una de las formas en que se pueden encontrar las especies contaminantes en las aguas residuales es en forma de coloides, partículas caracterizadas por poseer un tamaño comprendido entre los 1 y 1000 nm^(1,2), y una composición muy variada, que puede ser de naturaleza tanto orgánica (alimentos, productos de degradación natural de vegetales, etc.) como inorgánica (minerales pulverulentos contenidos en las aguas, etc.). Los coloides están presentes en efluentes urbanos y en numerosos efluentes industriales, tales como los procedentes de las industrias alimentarias y petroquímicas. También son materiales a eliminar en el tratamiento de potabilización de las aguas de abastecimiento procedentes de reservorios superficiales.

Dado su pequeño tamaño, estos contaminantes no pueden ser eliminados directamente por técnicas de separación sólido-líquido (decantación, flotación), y requieren de una etapa previa en la que, mediante la adición de reactivos, se formen sólidos de mayor tamaño (proceso de coagulación-floculación). En este contexto, es conveniente tener en cuenta que en algunos tipos de industrias (fundición y mecanizado de metales, refinerías, etc.) se generan efluentes acuosos consistentes en emulsiones de aceite en agua (emulsiones O/W). La separación de las dos fases de las que consta la emulsión se realiza también mediante decantación o flotación, previa ruptura de la emulsión por adición de reactivos, pudiendo considerarse este proceso como un caso especial de los anteriores. En ambos casos (desestabilización de coloides o ruptura de emulsiones), los reactivos más utilizados suelen ser sales de Fe(III) y de Al(III) tales como los cloruros o los sulfatos, dada la elevada carga de estos cationes, que favorece los procesos de desestabilización mediante la disminución de las fuerzas electrostáticas de repulsión entre partículas.

Además de su utilidad con estas corrientes, otro caso en el que la adición de sales de hierro o aluminio puede conseguir la descontaminación de un agua es aquel en el que ésta está contaminada con materia orgánica soluble susceptible de generar sólidos, bien por formación de nuevas especies de solubilidad reducida, o bien por adsorción de los propios contaminantes en los precipitados de hidróxidos metálicos que se forman durante el tratamiento. Aunque los tres procesos de descontaminación descritos son muy diferentes en cuanto a su fundamento, el modo de aplicación práctica de la tecnología es muy similar, por cuanto simplemente consiste en la adición de sales de aluminio o de hierro en unas condiciones de mezcla adecuadas. Por este motivo, y aunque pueden ser denominados de forma diferente, genéricamente todas estas tecnologías se conocen como procesos de coagulación.

Una alternativa a la adición de sales de Fe(III) y de Al(III) al agua a tratar, es la generación de estos compuestos in situ, mediante la disolución de láminas metálicas de hierro o aluminio. Para ello, se utilizan las planchas de estos metales como ánodos de una celda electroquímica, y se controla la velocidad de aparición de estos componentes modificando la intensidad de corriente que se hace circular por la celda. Este proceso se conoce como coagulación asistida electroquímicamente o electrocoagulación y,

en principio, permite un mejor control en la dosificación de reactivos y un ahorro significativo en los costes de operación. Otra ventaja adicional que presenta esta tecnología es que la generación de gases en las superficies electrónicas puede ser utilizada para favorecer la mezcla del sistema (electrofloculación) y la separación de los contaminantes por flotación (electroflotación).

Este trabajo está centrado en la descripción de estos procesos electroquímicos de desestabilización de contaminantes. Sin embargo, para detallar el estado actual de conocimientos acerca de la electrocoagulación, se considera necesario realizar previamente una descripción del proceso de coagulación química, por ser la base sobre la que se fundamenta la electrocoagulación.

2. LA DESESTABILIZACIÓN DE CONTAMINANTES COLOIDALES Y DE EMULSIONES

En una suspensión coloidal no se puede conseguir, de forma efectiva, la separación de las partículas directamente por técnicas de separación sólido-líquido (decantación, flotación), como consecuencia del pequeño tamaño de las mismas, que se traduce en una muy pequeña velocidad de sedimentación y/o flotación. Tampoco se produce la agregación de las partículas, debido a la existencia de cargas eléctricas en la superficie de las partículas coloidales. Estas cargas son normalmente negativas, y están asociadas a la existencia de grupos carboxilo o hidroxilo en la superficie de las partículas orgánicas, y al intercambio de aluminio y silicio por cationes monovalentes (tales como el K⁺, el Na⁺ o los H⁺) en el caso de los minerales.

Esta carga superficial origina la atracción de iones de signo contrario presentes en el seno de la disolución, que se concentran alrededor de las partículas, dando lugar a la formación de una capa difusa de iones, que provoca que las fuerzas de repulsión entre las partículas predominen sobre las fuerzas de atracción másica que existen entre las mismas. Por este motivo, una suspensión coloidal es un sistema estable (Figura 1), es decir, sin tendencia a cambios que posibiliten la agregación de las partículas.

En principio, la coagulación puede ser definida como la desestabilización de las partículas para conseguir que las fuerzas de atracción tipo Van der Waals que existen entre dos partículas predominen sobre las de repulsión electrostática, de manera que las partículas se unan y den lugar a la formación de sólidos de mayor tamaño. Como consecuencia del mayor tamaño, la velocidad de sedimenta-

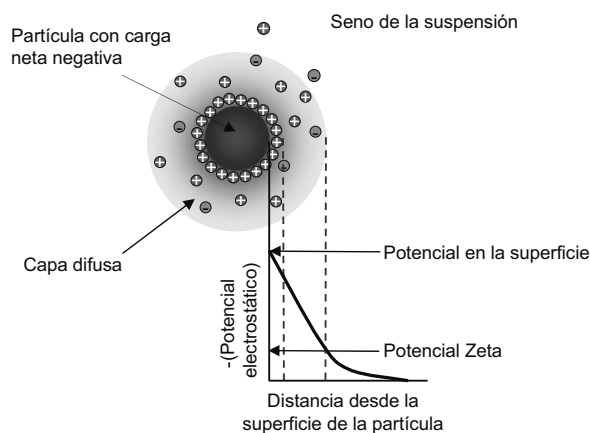


Figura 1. Esquema de las fuerzas de interacción que actúan sobre una partícula coloidal.

ción de las partículas se incrementa, posibilitando el uso de la decantación como tecnología de tratamiento. La coagulación es un proceso químico complejo que implica la combinación de numerosos procesos sencillos. Comienza con la adición a una dispersión coloidal de un reactivo químico (normalmente una sal de catión polivalente) que activa simultáneamente varios mecanismos de desestabilización coloidal, siendo los más importantes (Figura 2) la compresión de la doble capa eléctrica (como consecuencia del aumento en la fuerza iónica del medio que provoca este nuevo reactivo) y la neutralización de la carga superficial de las partículas coloidales (que está asociada a la adsorción de iones sobre la superficie de las partículas coloidales).

Además de estos procesos, la adición de sales de aluminio o hierro puede dar lugar también a la formación de precipitados a partir de sus hidróxidos, que atrapan en su interior a las partículas coloidales. La inmersión de los coloides dentro de un precipitado es un mecanismo muy efectivo de eliminación de la materia coloidal conocido como coagulación o floculación de barrido. Asimismo, la adsorción de grupos activos de un mismo agente coagulante sobre diferentes partículas coloidales permite la formación de enlaces tipo puente entre partículas. Este mecanismo puede ser conseguido por polímeros formados de forma natural tras la hidrólisis de sales de aluminio o hierro, pero su eficacia aumenta notablemente si se añaden polímeros orgánicos especiales (iónicos o no) con una cadena de gran tamaño.

Como consecuencia del proceso de coagulación por aumento de la fuerza iónica o por neutralización, las fuerzas de repulsión electrostáticas se hacen menores que las correspondientes fuerzas de atracción de Van der Waals, y cuando las partículas coloidales chocan se unen para formar partículas de mayor tamaño. Al proceso físico mediante el que se favorece que estas partículas choquen se le denomina floculación. Normalmente, en el tratamiento de un agua el proceso de floculación se consigue agitando suavemente el agua residual para favorecer el movimiento interno de las partículas coloidales. En este sentido, la coagulación o floculación de barrido, y la resultante de la formación de enlaces interpartículas, son mecanismos que no están claramente englobados en el concepto de coagulación y/o floculación, sino en ambos simultáneamente, y como tal aparecen mezclados en la bibliografía (a veces, incluso, de forma incorrecta).

El mayor tamaño de los sólidos generados tras el proceso conjunto de coagulación-floculación hace que estos sean susceptibles de ser separados mediante técnicas convencionales de separación sólido-líquido. De esta forma, el mayor peso hace que su velocidad de sedimentación sea la adecuada para ser eliminados en decantadores convencionales, y su tamaño los hace adecuados para que las microburbujas de aire generadas en un proceso de flotación por aire disuelto (FAD) se adhieran a su superficie y se posibilite su eliminación. Por tanto, los procesos de coagulación-floculación permiten tratar, combinadamente con la sedimentación o la flotación, efluentes con materia coloidal (Figura 3). Ejemplos de aguas residuales contaminadas con materia coloidal, y que pueden ser sometidas a

este tratamiento, son las aguas residuales urbanas y los efluentes residuales procedentes de industrias del sector textil y agroalimentario⁽⁸⁻¹²⁾.

El proceso de coagulación es muy similar al de ruptura de emulsiones de aceite en agua (emulsiones O/W). Una emulsión O/W es un sistema líquido disperso conformado a nivel microscópico por dos fases inmiscibles, por lo que la apariencia macroscópica (a simple vista) es la de un líquido homogéneo. El líquido que se presenta en mayor proporción dentro de este sistema se denomina fase externa y el que se presenta en menor proporción fase interna. El sistema emulsionado es estable por la existencia de una diferencia de potencial entre las fases, dado que la superficie de las microgotas de la fase interna se carga eléctricamente. Esta carga impide, por repulsión electrostática, que las microgotas se unan.

La ruptura de la emulsión consiste en separar las dos fases de las que consta el líquido, mediante la coalescencia irreversible de las gotas. Para romper la emulsión es necesario desestabilizar las cargas de las microgotas de la fase interna, y esto se puede conseguir mediante la adición de reactivos. Posteriormente a la adición de reactivos, hay que posibilitar el reagrupamiento de las fases. Este proceso (coalescencia), similar a la floculación explicada en el tratamiento de efluentes coloidales, se favorece por una agitación suave que posibilite el choque entre las microgotas ya desestabilizadas. La separación de las dos fases de las que consta la emulsión se puede realizar posterior-

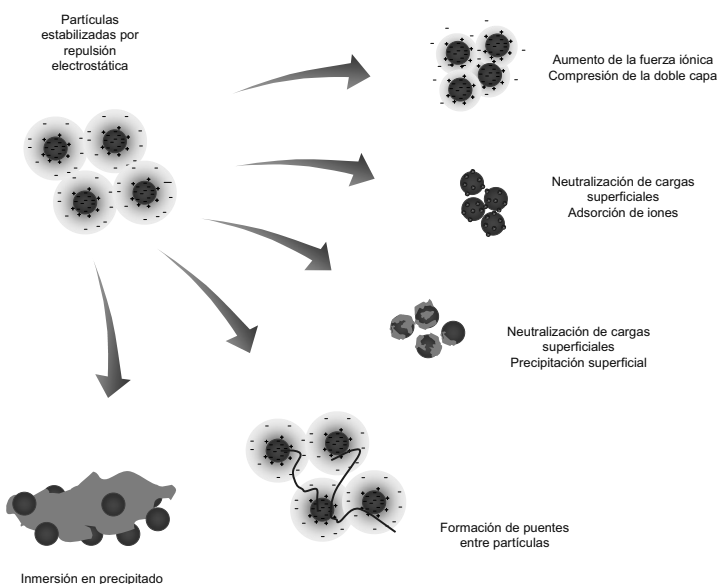


Figura 2. Mecanismos de coagulación de partículas coloidales.

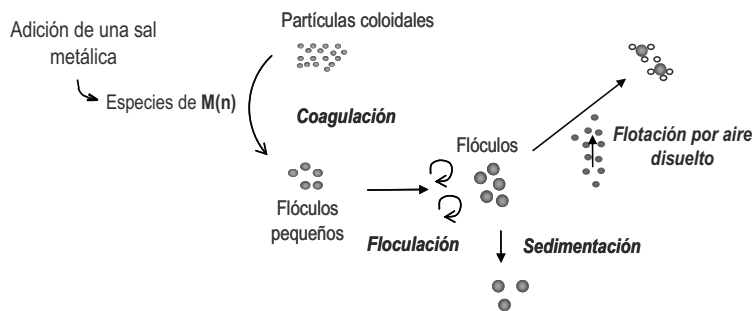


Figura 3. Procesos involucrados en la coagulación - floculación - separación de partículas coloidales.

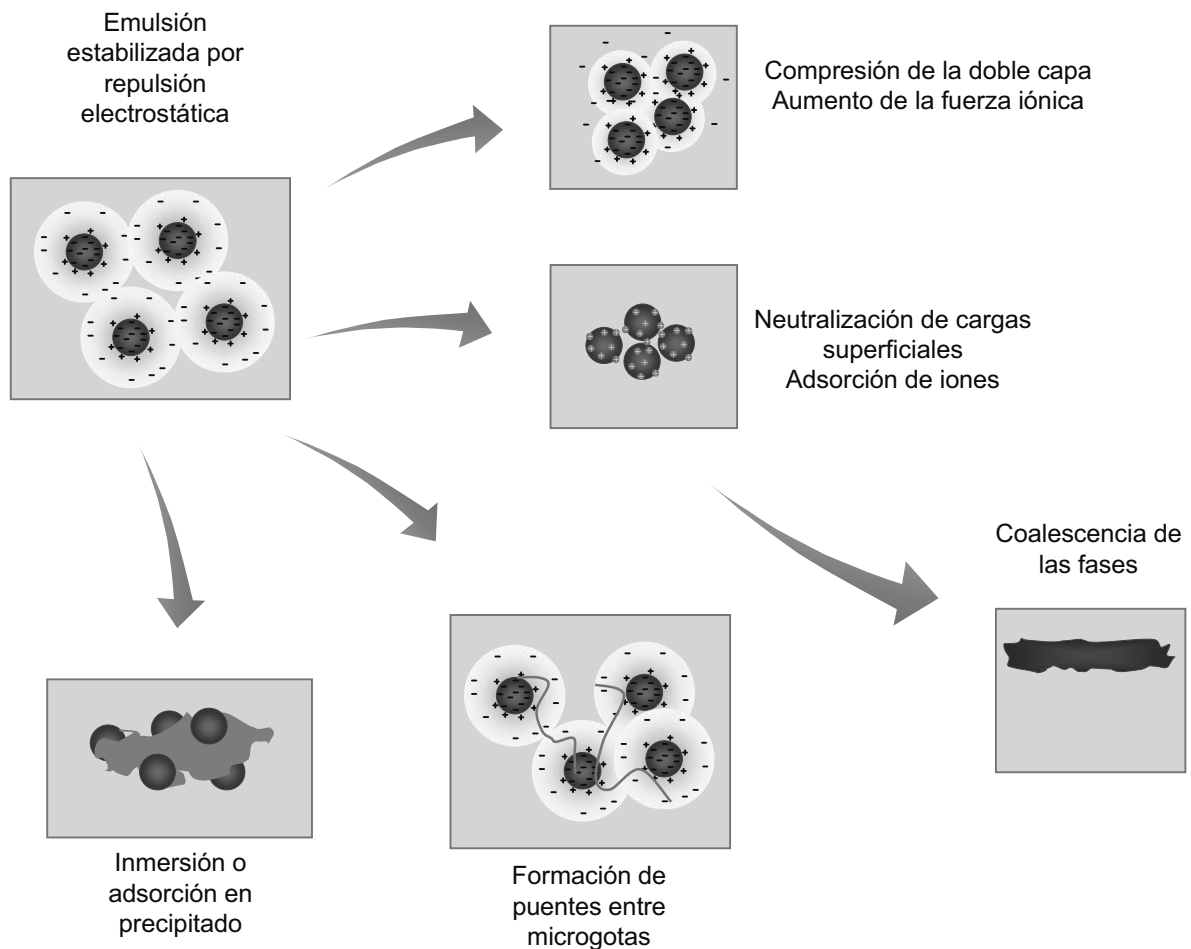


Figura 4. Mecanismos de desestabilización de emulsiones.

mente por decantación o flotación (Figura 4). Ejemplos de aguas residuales consistentes en emulsiones O/W, y que han sido tratadas con éxito mediante esta tecnología, son los efluentes de la industria de mecanizado de metales y los procedentes del lavado de cisternas utilizadas para el transporte de hidrocarburos⁽¹³⁻¹⁹⁾.

El proceso de coagulación de las partículas coloidales y el de desestabilización de emulsiones están también muy relacionados con el de eliminación de contaminantes orgánicos solubles por formación de especies de solubilidad reducida, o por inmersión de estas especies en precipitados de hidróxidos metálicos, ya que este último proceso tan sólo se diferencia en las etapas iniciales, o de formación de las partículas insolubles (Figura 5). Este proceso ha sido ampliamente aplicado al tratamiento de colorantes industriales⁽²⁰⁻²⁶⁾, pero también existen aplicaciones a moléculas mucho más simples, tales como el fenol^(27, 28).

En todos los casos, disoluciones acuosas de sales de Fe(III) y de Al(III), tales como los cloruros o los sulfatos, suelen ser los reactivos más utilizados, dada la elevada carga de estos cationes, que favorecen los procesos de desestabilización coloidal (y de desestabilización de las microgotas de las emulsiones) mediante la disminución de las fuerzas electrostáticas de repulsión entre partículas. A nivel industrial las operaciones

de coagulación-floculación se llevan a cabo en depósitos agitados en los que se adicionan reactivos mediante bombas dosificadoras siendo un esquema de funcionamiento típico el mostrado en la Figura 6.

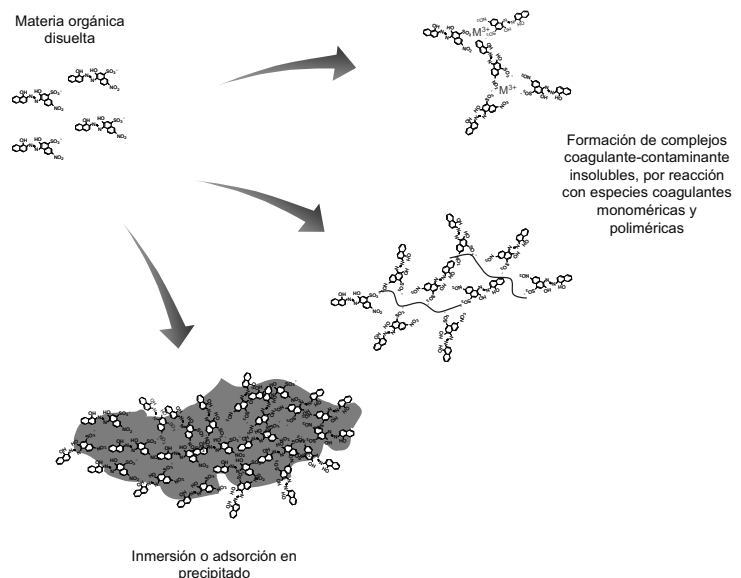


Figura 5. Formación de compuestos insolubles a partir de materia orgánica soluble.

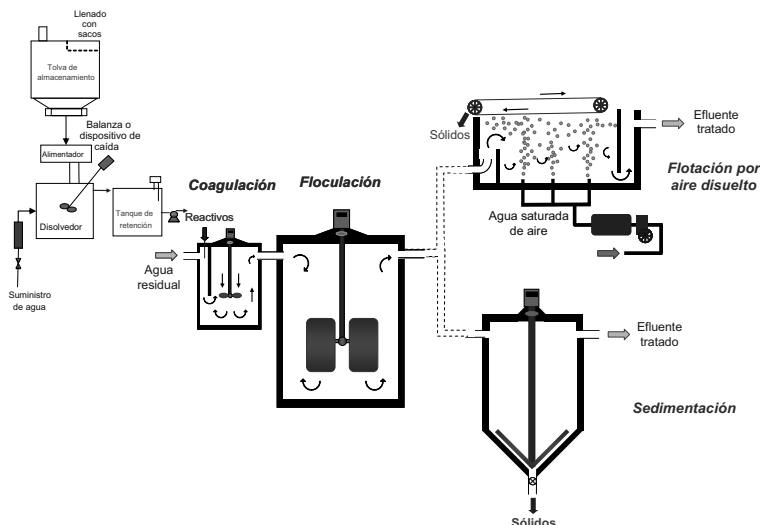


Figura 6. Instalación de coagulación-floculación (sedimentación/flotación por aire disuelto) empleada a escala industrial.

3. LA ELECTROCOAGULACIÓN COMO ALTERNATIVA AL PROCESO DE COAGULACIÓN QUÍMICA

El proceso electroquímico de desestabilización de una disolución coloidal o de una emulsión es muy similar a un tratamiento químico típico de coagulación (o de ruptura de emulsión). Ambos procesos tienen por objetivo la desestabilización de los coloides, o de las microgotas de aceite contenidas en un agua, y se diferencian en el modo de adición del reactivo: en coagulación convencional el reactivo se añade como sal y en electrocoagulación se genera a partir de un metal.

Por tanto, se puede definir a la electrocoagulación (o coagulación asistida electroquímicamente) como un proceso electroquímico en el que a partir de compuestos procedentes de la disolución de un ánodo, se agrupa la materia coloidal existente en un agua residual (o se rompe una emulsión), posibilitando su separación del agua mediante técnicas convencionales de separación sólido-líquido (decantación, flotación). Normalmente, el material anódico empleado consiste en placas de aluminio o de hierro. Al aplicar una diferencia de potencial a la celda, se consigue la generación de iones en disolución. Como consecuencia, y al igual que en procesos convencionales de coagulación, se obtienen⁽²⁹⁾:

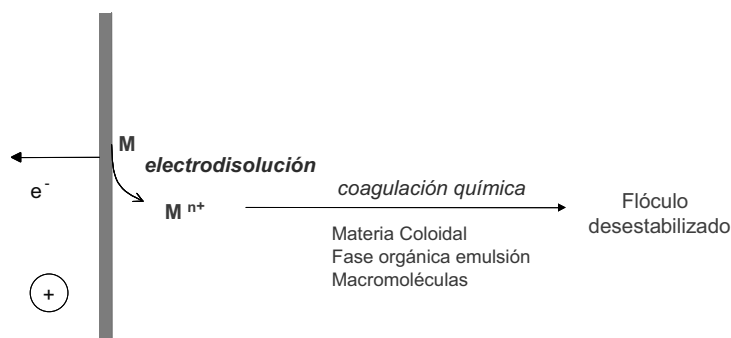


Figura 7. Electrodisolución de un metal en un proceso de electrocoagulación.

- hidróxidos insolubles sobre los que quedan retenidos los contaminantes y/o
- hidroxocomplejos catiónicos o aniónicos, que desestabilizan las fuerzas de repulsión electrostáticas existentes en la materia coloidal (o en las microgotas de una emulsión), bien por neutralización de cargas o bien por formación de enlaces intrapartícula.

Un reactor electroquímico para llevar a cabo un proceso de electrocoagulación, se compone básicamente de un depósito, en el que se sumergen los dos electrodos (el ánodo o electrodo de trabajo, y el cátodo o electrodo inerte), y de una fuente de alimentación a la que se conectan los electrodos. Al establecerse una diferencia de potencial entre los electrodos de la celda, comienzan los procesos de reducción en el cátodo (generalmente, conversión de los protones del agua en hidrógeno (ecuación 2)), y los de oxidación en el ánodo, generándose el ión Al^{3+} si el ánodo es de aluminio, o el Fe^{2+} si el ánodo es de hierro (ecuación 1). El ión ferroso

se oxida rápidamente a férrico en disolución, por lo que aparentemente el ión formado es el férrico. Estos iones de aluminio o hierro se hidratan rápidamente. A continuación, ocurren una serie de etapas interrelacionadas en las que se forman tanto hidróxidos insolubles del metal, sobre los que quedan retenidos los contaminantes, como hidroxocomplejos cargados, positiva o negativamente, que permiten la coagulación por neutralización de cargas (Figura 7), siguiendo los mecanismos descritos en las figuras 2, 4 y 5 para procesos de desestabilización provocados por sales coagulantes.



Sin embargo, y a diferencia de los procesos convencionales, en la celda electroquímica ocurren otros procesos con una gran importancia en el proceso de coagulación, además de la propia generación de coagulantes. Así, en las proximidades del ánodo, la generación de oxígeno por oxidación del agua da lugar a la formación de iones H^{+} , que dada su carga son atraídos hacia el cátodo. En el cátodo, la reducción del agua para formar hidrógeno da lugar a la formación de iones hidroxilo (OH^{-}) que, al contrario que los anteriores, son atraídos hacia el ánodo. Como consecuencia, se genera un perfil de pH entre cada ánodo y cátodo, que favorece que aparezcan diferentes especies químicas en el reactor a partir de las electrogeneradas en el ánodo, y que por tanto ocurran diferentes procesos simultáneamente en el interior de una celda electroquímica⁽³⁰⁾. De acuerdo con la bibliografía^(31, 32), este perfil de pH es responsable de las menores cantidades de Al (o Fe) necesarias para conseguir un mismo rendimiento en el proceso, cuando se genera este componente electroquímicamente.

Asimismo, también justifica que no sea necesaria la adición de coadyuvantes de la floculación, reactivos que se emplean en los tratamientos físico-químicos convencionales para incrementar el rendimiento del proceso de floculación, y para conseguir floculos de mayor calidad. Como consecuencia, se puede justificar que la electrocoagulación produzca menor cantidad de fangos, y que éste sea más fácil de deshidratar⁽³¹⁾. Asimismo, la no adición de otros agentes qui-

micos evita los problemas derivados de la neutralización de excesos de reactivos, y la posibilidad de contaminación secundaria causada por la adición de sustancias químicas a altas concentraciones.

En los procesos electroquímicos, la dosificación de coagulante se puede controlar fácilmente modificando la intensidad de corriente (modo galvanostático) o el potencial (modo potencioestático) que se aplica a la celda. Por tanto, entre las ventajas del proceso de electrocoagulación destacan la simplicidad del equipamiento requerido, y la facilidad en la automatización del proceso, ya que esta tecnología prácticamente no requiere el manejo de reactivos químicos^(33, 34). Otra ventaja que tiene el proceso de coagulación asistida electroquímicamente frente al proceso químico de coagulación es el incremento de pH que se genera en las cercanías del cátodo, y que puede favorecer la precipitación de iones metálicos contenidos en el agua residual, que a su vez pueden quedar adsorbidos sobre los flóculos.

Por otra parte, en el interior de una celda electroquímica la carga de los coloides facilita su movimiento por el campo eléctrico generado por los electrodos, y la evolución electrolítica de gases (oxígeno en el ánodo e hidrógeno en el cátodo) genera una mezcla suave. Como consecuencia, se favorece el choque entre coloides y por tanto la floculación en el interior de la celda electroquímica sin necesidad de agitación mecánica. Al no haber elementos móviles se reducen notablemente los gastos de mantenimiento del proceso. A este proceso se le denomina electrofloculación, y puede conseguir realizar en un reducido espacio los mismos procesos que ocurren en volúmenes muy superiores en los procesos convencionales^(35, 36). Asimismo, los gases generados en los electrodos (H_2 y O_2) pueden adherirse a la superficie de los flóculos disminuyendo la densidad del conjunto, y posibilitando su arrastre a la parte su-

perior del sistema (flotación) donde se pueden separar fácilmente mediante un simple sistema de rasquetas. A este proceso se le conoce como electroflotación. La electroflotación, al igual que la electrofloculación, es un proceso secundario en cualquier proceso de electrocoagulación (Figura 8). Sin embargo, en determinadas ocasiones puede ser utilizado, independientemente de la electrocoagulación, para la separación por flotación de los sólidos contenidos en un agua. A pesar de las grandes ventajas que presenta este tratamiento, se han realizado pocos trabajos en los que se estudie en detalle la electroflotación como proceso de separación independiente de la electrocoagulación⁽³⁷⁻⁴⁵⁾.

Por tanto, con una configuración de celda electroquímica adecuada, en la que se favorezcan los procesos de electrofloculación y electroflotación, puede conseguirse la desestabilización de los contaminantes, la agregación y la separación de los mismos en una sola etapa, tal y como se muestra en la Figura 9^(38, 39, 46). Por el contrario, en un proceso de coagulación convencional, es necesario el empleo de tres etapas sucesivas⁽⁶⁾: la primera requiere una agitación vigorosa para conseguir la mezcla del coagulante dosificado con el agua residual, en segundo lugar se emplea una etapa de agitación suave para favorecer la floculación de los contaminantes desestabilizados y, por último, se requiere una etapa de separación de los sólidos, mediante sedimentación o flotación por aire disuelto, tal y como se ha comentado anteriormente (esquema típico mostrado en la Figura 6).

En este contexto, la pequeña demanda de corriente eléctrica permite que estos procesos (de electrocoagulación) puedan ser abastecidos mediante sistemas «verdes», entre los que se pueden incluir a los basados en energía solar, eólica o incluso en el uso de celdas de combustible⁽³²⁾. La autonomía de algunos de estos sistemas, abre la posibili-

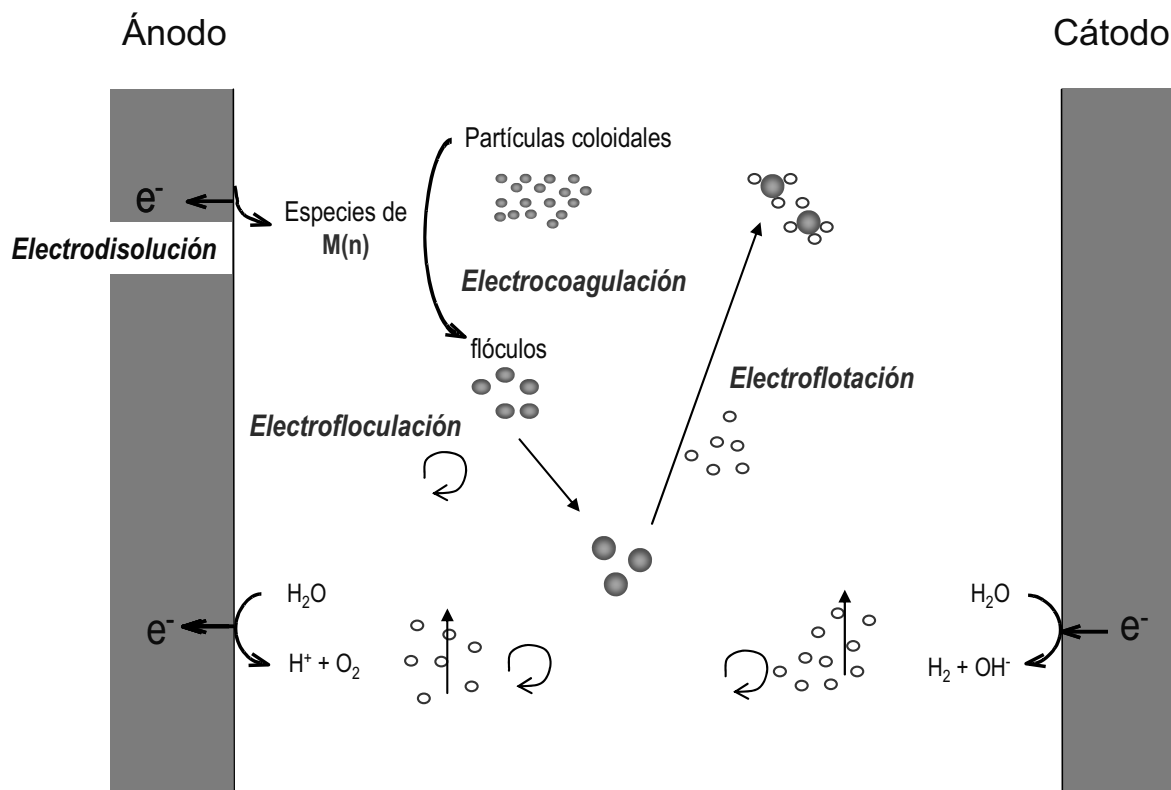


Figura 8. Procesos involucrados en un reactor de electrocoagulación.

dad del emplazamiento de este tipo de tecnologías en lugares aislados, en los que difícilmente son aplicables tecnologías más convencionales. En relación con el abastecimiento energético mediante celdas de combustible, es importante tener en cuenta que en el proceso de dosificación electroquímica de metal (Al o Fe) se generan cantidades importantes de hidrógeno de alta pureza, abriéndose la posibilidad de valorizar este subproducto mediante su posterior procesado en la celda de combustible (Figura 10). Además de esta posible superioridad técnica, en diversos trabajos bibliográficos se señala como ventaja del proceso electroquímico sus menores costes de operación, comparados con los del proceso de dosificación convencional, aunque normalmente se asume que la inversión necesaria es algo mayor^(62, 47). Así, en algunos trabajos publicados recientemente^(48, 49), se ha estudiado la comparación económica de procesos de coagulación convencional y electrocoagulación electroquímica en el tratamiento de aguas residuales textiles. La conclusión principal es que los costes totales del proceso convencional son superiores a los del proceso electroquímico. No obstante, hay que señalar que, en muchas ocasiones, estas evaluaciones económicas no comparan los costes de ambos procesos en iguales condiciones y, por tanto, pueden conducir a una interpretación equívoca de los resultados.

En la bibliografía se recogen numerosos trabajos sobre el uso de la electrocoagulación para el tratamiento de distintos tipos de aguas residuales sintéticas, como son las suspensiones coloidales^(47, 50-53), las aguas contaminadas con colorantes⁽⁵⁴⁻⁵⁶⁾, las emulsiones de aceite en agua⁽⁵⁷⁻⁶¹⁾, así como de aguas contaminadas con fluoruros⁽⁶²⁾, y con metales^(33, 63, 64). Además, algunos ejemplos de aplicación de esta tecnología a casos reales incluyen:

- Aguas de abastecimiento, bien centrados en la eliminación de materia coloidal^(65, 66), de flúor⁽⁶⁷⁻⁶⁹⁾ o bien en la de nitratos⁽⁷⁰⁾.
- Aguas residuales urbanas⁽⁷¹⁾.
- Aguas residuales procedentes de la industria textil, con un elevado contenido en tintes, colorantes y sólidos en suspensión^(48, 72-75).
- Aguas residuales agro-industriales⁽⁷⁶⁻⁷⁸⁾.

- Aguas procedentes de la fabricación de puertas, con alto contenido en materia coloidal y orgánica⁽⁷⁹⁾.
- Aguas residuales procedentes de un sector industrial que engloba distintos tipos de actividades, para la eliminación de DQO, color y coliformes entre otros parámetros⁽⁸⁰⁾.
- Aguas procedentes de una industria de fabricación de papel, para la eliminación de fenol y lignina^(81, 82).
- Aguas residuales procedentes de procesos de *electroplating*, para la eliminación de metales y materia orgánica⁽⁸³⁾.
- Emulsiones de aceite en agua procedentes de restaurantes^(46, 84), de la industria de mecanizado de metales^(85, 86), y procedentes del pulido en la fabricación de piezas de metales semiconductores empleados en la integración de circuitos⁽⁸⁷⁻⁹¹⁾.

A pesar de los buenos resultados mostrados en estos trabajos, llama la atención el hecho de que estos resultados no se corresponden con la aplicación práctica mayoritaria de la tecnología en el tratamiento de efluentes industriales. De hecho, es una tecnología que en el momento actual se aplica en pocas ocasiones a escala real, fuera de estudios tecnológicos. La razón hay que buscarla en que existe la creencia en el mundo industrial de que esta tecnología tiene asociados unos costes muy superiores a los del tratamiento por coagulación convencional, por paralelismo con las «creencias» asociadas a otras tecnologías electroquímicas en el mundo industrial.

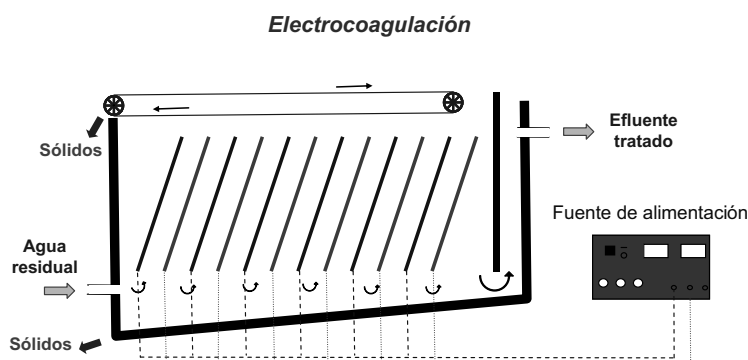


Figura 9. Esquema de instalación de electrocoagulación-floculación-floculación empleada a escala industrial.

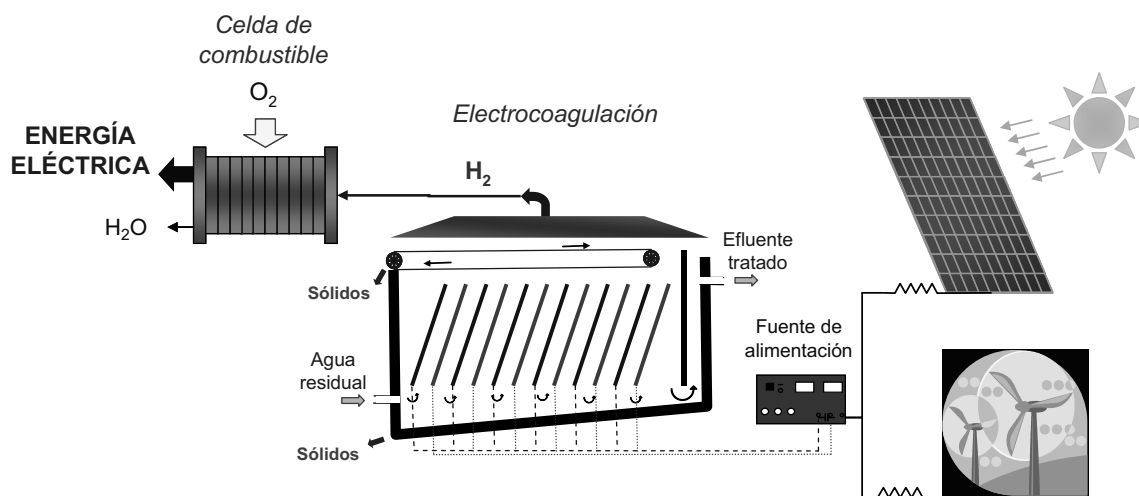


Figura 10. Configuración de un proceso de electrocoagulación que permite la alimentación mediante energías verdes, y el aprovechamiento del H₂ generado en celdas de combustible.

4. TECNOLOGÍA EN CELDAS ELECTROQUÍMICAS

En comparación con un reactor químico convencional, el reactor electroquímico (o celda electroquímica) puede ser tremendamente interesante desde el punto de vista de su concepción, ya que en él, tanto la transferencia de carga, como los procesos químicos derivados de la misma y como, especialmente, la transferencia de materia, juegan un papel fundamental. Asimismo, las condiciones operativas empleadas en el tratamiento tienen una enorme importancia. En este apartado se detalla la influencia de estas variables en el proceso de electrocoagulación.

4.1. Reactores para procesos de electrocoagulación

Existen muchos tipos de celdas electroquímicas empleadas en el proceso de electrocoagulación, y pueden clasificarse atendiendo a diferentes criterios:

- dirección del flujo de agua residual
- modo de circulación
- tipo de conexión electródica
- finalidad de la celda.

De esta forma, en función de la dirección del flujo en la celda, los reactores se pueden clasificar en unidades de flujo horizontal y vertical (Figura 11). Esta disposición puede tener importancia cuando se pretende aprovechar el movimiento provocado por el oxígeno y el hidrógeno generados en los procesos anódicos y catódicos de oxidación y reducción del agua, respectivamente.

En función del modo de circulación del agua a tratar entre los electrodos, se pueden encontrar celdas de canales múltiples o bien de un sólo canal, tal y como se observa en la Figura 12a. La ventaja de las celdas de canales múltiples se encuentra en la sencillez de su disposición. Sin embargo debido al pequeño caudal de electrolito en cada uno de los canales, esta disposición puede favorecer el fenómeno de pasivación de los electrodos. Por otra parte, de acuerdo con el tipo de conexión electródica, los reactores pueden ser clasificados en monopolar y bipolar (Figura 12b). La configuración bipolar trabaja a menor intensidad y mayor voltaje que la monopolar. Las celdas bipolares tienen la ventaja de la sencillez de su disposición, ya que sólo es necesaria la conexión de dos electrodos (electrodos alimentadores), y por tanto el espacio entre los electrodos puede ser más pequeño. Sin embargo, el elevado potencial entre los electrodos alimentadores también origina que una parte de corriente fluya a través de la disolución causando un bypass de corriente a los electrodos bipolares⁽⁷¹⁾, y produciendo por tanto pérdidas de corriente, lo que debe ser tenido en cuenta a la hora de prever el efecto sobre la producción y el tiempo de vida de electrodos.

Un último elemento discriminatorio en el diseño de procesos de electrocoagulación (y tal vez sea el más característico dentro de esta aplicación, ya que los demás son comunes al del resto de tecnologías electroquímicas) es la finalidad del reactor. Esta puede ser simplemente la dosificación de agente coagulante, o bien puede ser más ambiciosa e incluir el movimiento de contaminantes (electrofloculación) o incluso llegar a favorecer el proceso de flotación mediante la utilización del oxígeno y el hidrógeno generados respectivamente en los ánodos y cátodos de la instalación (electroflotación). Con estos requisitos, existen numerosos prototipos de reactor de electrocoagulación, tales como los mostrados en la Figura 13. La celda de la Figura 13a utiliza un diseño de tipo cilíndrico. Este consta de

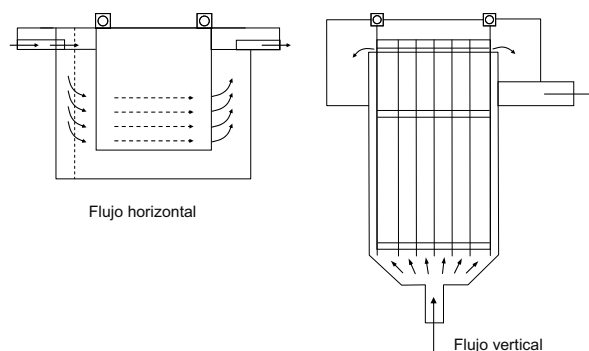


Figura 11. Unidades de electrocoagulación de flujos horizontal y vertical.

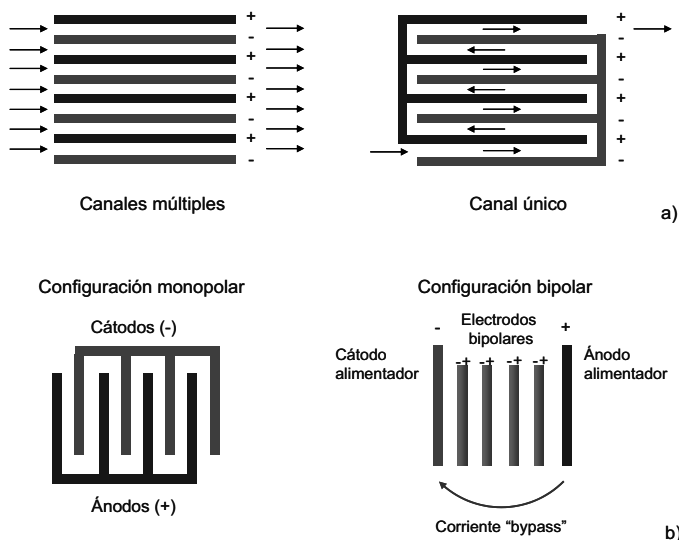


Figura 12. a) Unidades de electrocoagulación con disposición de canales múltiples y de canal único. b) Disposición de electrodos en modos monopolar y bipolar.

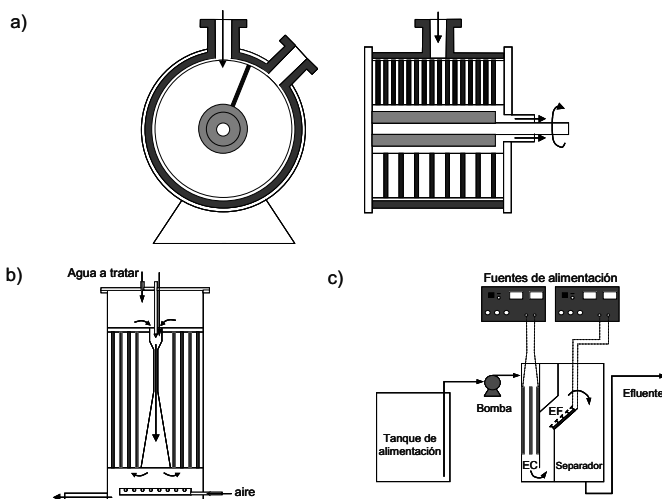
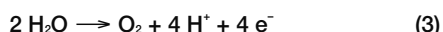


Figura 13. Reactores para procesos de electrocoagulación. a) Unidad de electrocoagulación con electrodos cilíndricos. b) Unidad de electrocoagulación cilíndrica con electrodos en forma de varillas. c) Unidad de electrocoagulación (EC) y de electroflotación (EF) de aguas residuales.

cuchillas raspadoras dentro del cilindro con objeto de evitar problemas de atascamiento, y los electrodos se sitúan en los espacios abiertos entre los dientes del peine raspador. Una alternativa al diseño cilíndrico se muestra en la Figura 13b donde los electrodos consisten en barras, y un venturi se sitúa en el centro del cilindro para conseguir una buena mezcla entre el agua residual y el agente coagulante generado. Por su parte, la Figura 13c muestra un prototipo⁽⁶⁹⁾ en el que se favorece la electroflotación mediante el uso apropiado de las microburbujas generadas en los electrodos.

4.2. Factores que afectan al proceso de electrocoagulación

La densidad de corriente o la carga eléctrica aplicada son algunos de los parámetros a optimizar en el proceso de coagulación asistida electroquímicamente, ya que determinan la cantidad de metal (M^{n+}) que se libera en el sistema: altas densidades de corriente permiten unidades de electrocoagulación más pequeñas. Sin embargo, cuando se emplean densidades de corriente demasiado elevadas, aumenta el empleo de energía eléctrica para la reacción paralela de generación de oxígeno (ecuación 3) y también la potencia disipada en forma de calor por efecto Joule. Por tanto, se recomienda el empleo de densidades de corriente inferiores a 20-25 A m⁻² para el buen funcionamiento del proceso⁽³⁴⁾.



Cuando la conductividad del agua a tratar no es elevada, es frecuente la adición de un electrolito soporte para aumentar su valor, consiguiéndose así una disminución en el potencial de la celda y, por tanto, un ahorro energético considerable. Una de las sales más empleadas para este fin es el cloruro sódico, ya que se ha determinado que los iones cloruro pueden contrarrestar los efectos negativos de aniones como el HCO_3^- y el SO_4^{2-} . En este sentido, la existencia de iones bicarbonato y sulfato en el agua a tratar puede conducir a la precipitación de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , y a la formación de una capa aislante en la superficie de los electrodos, que podría ocasionar un aumento en el potencial de la celda⁽³⁴⁾, y con ello en los costes de tratamiento.

El efecto de la temperatura en el proceso de electrocoagulación ha sido poco estudiado, si bien se ha encontrado un máximo en la eficacia de corriente con la temperatura a 60 °C en el proceso de disolución de aluminio⁽³⁴⁾. Asimismo, se ha observado un mínimo en el consumo de energía a 35 °C, en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con aceites. Sin embargo, el calentamiento del agua para alcanzar estas condiciones (excepción hecha del incremento de temperatura debido al efecto Joule, que ocurre de forma no intencionada), no tiene sentido desde el punto de vista económico.

5. CONCLUSIONES

La electrocoagulación es una tecnología de tratamiento de aguas que ha demostrado resultados prometedores, tanto en eficacia como en costes, y que presenta características diferenciadoras importantes respecto a la tecnología convencional de coagulación. La generación de microburbujas como consecuencia de la oxidación anódica y de la reducción catódica del agua, y el efecto de estas burbujas sobre los contaminantes en tratamiento, es determinante a la hora de justificar estos mejores resultados. En este contexto, el diseño del reactor es un elemento de muy especial importancia a la hora de justificar los mejores resultados obtenidos por esta tecnología. Los

bajos consumos energéticos permiten acoplar la tecnología a sistemas de generación de energía tales como paneles solares y molinos eólicos, permitiendo el tratamiento de residuos en lugares aislados. La menor necesidad de adición de reactivos garantiza un efluente de mayor calidad, y una menor producción de fangos.

BIBLIOGRAFÍA

- (1). Chin, C.J.; Yiacoumi, S.; Tsouris, C. Shear-induced flocculation of colloidal particles in stirred tanks. *J. Colloid Interface Sci.*, **206**, 532-545, 1998.
- (2). Baalousha, M.; Kammer, F.V.D.; Motelica-Heino, M.; Hilal, H.S.; Le Coustumer, P. Size fractionation and characterization of natural colloids by flow-field flow fractionation coupled to multi-angle laser light scattering. *J. Chromatogr. A*, **1104**, 272-281, 2006.
- (3). Gregor, J.E.; Nokes, C.J.; Fenton, E. Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation. *Water Res.*, **31**, 2949-2958, 1997.
- (4). Lin, S.H.; Chen, M.L. Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse. *Water Res.*, **31**, 868-876, 1997.
- (5). Rossini, M.; Garrido, J.G.; Galluzzo, M. Optimization of the coagulation-flocculation treatment: Influence of rapid mix parameters. *Water Res.*, **33**, 1817-1826, 1999.
- (6). Kaliniichuk, E.M.; Vasilenko, I.I.; Shchepanyuk, V.Y.; Sukhoverkhova, N.A.; Makarov, I.A. Treating Refinery Wastewaters to Remove Emulsified Oils by Electrocoagulation and Electroflotation. *International Chemical Engineering*, **16**, 434-435, 1976.
- (7). Gregory, J.; Duan, J.M. Hydrolyzing metal salts as coagulants. *Pure Appl. Chem.*, **73**, 2017-2026, 2001.
- (8). Liu, J.C.; Lien, C.S. Pretreatment of bakery wastewater by coagulation-flocculation and dissolved air flotation. *Water Sci. Technol.*, **43**, 131-137, 2001.
- (9). Franceschi, M.; Girou, A.; Carro-Diaz, A.M.; Maurette, M.T.; Puech-Costes, E. Optimisation of the coagulation-flocculation process of raw water by optimal design method. *Water Res.*, **36**, 3561-3572, 2002.
- (10). Ozbelge, T.A.; Ozbelge, O.H.; Baskaya, S.Z. Removal of phenolic compounds from rubber-textile wastewaters by physico-chemical methods. *Chem. Eng. Process.*, **41**, 719-730, 2002.
- (11). Duan, J.M.; Gregory, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **100**, 475-502, 2003.
- (12). Cañizares, P.; Martínez, F.; Jiménez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Coagulation and electrocoagulation of wastes polluted with colloids. *Sep. Sci. Technol.*, **42**, 2157-2175, 2007.
- (13). Rios, G.; Pazos, C.; Coca, J. Destabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants. *Colloids Surf. A*, **138**, 383-389, 1998.
- (14). Al-Malack, M.H.; Abuzaid, N.S.; El-Mubarak, A.H. Coagulation of polymeric wastewater discharged by a chemical factory. *Water Res.*, **33**, 521-529, 1999.
- (15). Zouboulis, A.I.; Avranas, A. Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation. *Colloids Surf. A*, **172**, 153-161, 2000.
- (16). Pinotti, A.; Zaritzky, N. Effect of aluminum sulfate and cationic polyelectrolytes on the destabilization of emulsified wastes. *Waste Manage. (Oxford)*, **21**, 535-542, 2001.
- (17). Morozov, A.F.; Konshina, G.I.; Morozova, V.P. Electroflotation Extraction of Suspensions from Waste Thickeners. *Soviet Mining Science Ussr*, **16**, 189-191, 1980.
- (18). Al-Shamrani, A.A.; James, A.; Xiao, H. Destabilisation of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation. *Water Res.*, **36**, 1503-1512, 2002.

- ⁽¹⁹⁾ . Cañizares, P.; Martínez, F.; Sáez, C.; M.A., R. Treatment of actual metalworking wastewaters by coagulation combined with electrochemical oxidation. *International Journal of Environment and Pollution* 2008, in press.
- ⁽²⁰⁾ . Georgiou, D.; Aivazidis, A.; Hatiras, J.; Gimouhopoulos, K. Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate. *Water Res.*, **37**, 2248-2250, 2003.
- ⁽²¹⁾ . Choi, Y.G.; Kim, H.S.; Park, Y.H.; Jeong, S.H.; Son, D.H.; Oh, Y.K.; Yeom, I.T. Improvement of the thickening and dewatering characteristics of activated sludge by electroflotation (EF). *Water Sci. Technol.*, **52**, 219-226, 2005.
- ⁽²²⁾ . Zemaitaitiene, R.J.; Zliobaite, E.; Klimaviciute, R.; Zemaitaitis, A. The role of anionic substances in removal of textile dyes from solutions using cationic flocculant. *Colloids Surf. A*, **214**, 37-47, 2003.
- ⁽²³⁾ . Barredo-Damas, S.; Iborra-Clar, M.I.; Bes-Pia, A.; Alcaina-Miranda, M.I.; Mendoza-Roca, J.A.; Iborra-Clar, A. Study of preozonation influence on the physical-chemical treatment of textile wastewater. *Desalination*, **182**, 267-274, 2005.
- ⁽²⁴⁾ . Selcuk, H. Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. *Dyes Pigm.*, **64**, 217-222, 2005.
- ⁽²⁵⁾ . Cañizares, P.; Martínez, F.; Jimenez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Coagulation and electrocoagulation of wastes polluted with dyes. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 6418-6424, 2006.
- ⁽²⁶⁾ . Shin, H.S.; Lee, J.K. Performance evaluation of electrocoagulation and electrodeposition system for reduction of water content in sewage sludge. *Korean J. Chem. Eng.*, **23**, 188-193, 2006.
- ⁽²⁷⁾ . Cañizares, P.; Martínez, F.; Diaz, M.; Garcia-Gomez, J.; Rodrigo, M.A. Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes using active and nonactive electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, D118-D124, 2002.
- ⁽²⁸⁾ . Cañizares, P.; Martínez, F.; Garcia-Gomez, J.; Saez, C.; Rodrigo, M.A. Combined electrooxidation and assisted electrochemical coagulation of aqueous phenol wastes. *J. Appl. Electrochem.*, **32**, 1241-1246, 2002.
- ⁽²⁹⁾ . Cañizares, P.; Martínez, F.; Jimenez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Comparison of the aluminum speciation in chemical and electrochemical dosing processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 8749-8756, 2006.
- ⁽³⁰⁾ . Cañizares, P.; Carmona, M.; Lobato, J.; Martínez, F.; Rodrigo, M.A. Electrodissolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 4178-4185, 2005.
- ⁽³¹⁾ . Rajeshwar, K.; Ibañez, J., *Environmental Electrochemistry, Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*. Academic Press: London, 1997.
- ⁽³²⁾ . Mollah, M.Y.A.; Morkovsky, P.; Gomes, J.A.G.; Kesmez, M.; Parga, J.; Cocke, D.L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.*, **114**, 199-210, 2004.
- ⁽³³⁾ . Heidmann, I.; Calmano, W. Removal of Cr(VI) from model wastewaters by electrocoagulation with Fe electrodes. *Sep. Purif. Technol.*, **61**, 15-21, 2008.
- ⁽³⁴⁾ . Chen, G.H. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.*, **38**, 11-41, 2004.
- ⁽³⁵⁾ . Koren, J.P.F.; Syversen, U. State-of-the-Art Electroflocculation. *Filtr. Sep.*, **32**, 153-156, 1995.
- ⁽³⁶⁾ . Saur, I.F.R., S.; Forde, J.S.; Kjaerheim G.; Syversen U. Electroflocculation: Removal of oil, heavy metals and organic compounds from oil-in-water emulsions. *Filtr. Sep.*, **33**, 295-8, 1996.
- ⁽³⁷⁾ . Fukui, Y.; Yuu, S. Removal of Colloidal Particles in Electroflotation. *AIChE J.*, **31**, 201-208, 1985.
- ⁽³⁸⁾ . Hosny, A.Y. Separation of oil from oil/water emulsions using an electroflotation cell with insoluble electrodes. *Filtr. Sep.*, **29**, 419-423, 1992.
- ⁽³⁹⁾ . Hosny, A.Y. Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique. *Sep. Technol.*, **6**, 9-17, 1996.
- ⁽⁴⁰⁾ . Burns, S.E.; Yiaccoumi, S.; Tsouris, C. Microbubble generation for environmental and industrial separations. *Sep. Purif. Technol.*, **11**, 221-232, 1997.
- ⁽⁴¹⁾ . Poon, C.P.C. Electroflotation for groundwater decontamination. *J. Hazard. Mater.*, **55**, 159-170, 1997.
- ⁽⁴²⁾ . Ibrahim, M.Y.; Mostafa, S.R.; Fahmy, M.F.M.; Hafez, A.I. Utilization of electroflotation in remediation of oily wastewater. *Sep. Sci. Technol.*, **36**, 3749-3762, 2001.
- ⁽⁴³⁾ . Chen, X.M.; Chen, G.H.; Yue, P.L. Novel electrode system for electroflotation of wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 778-783, 2002.
- ⁽⁴⁴⁾ . Khelifa, A.; Moulay, S.; Naceur, A.W. Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique. *Desalination*, **181**, 27-33, 2005.
- ⁽⁴⁵⁾ . Ben Mansour, L.; Chalbi, S. Removal of oil from oil/water emulsions using electroflotation process. *J. Appl. Electrochem.*, **36**, 577-581, 2006.
- ⁽⁴⁶⁾ . Chen, G.H.; Chen, X.M.; Yue, P.L. Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. *J. Environ. Eng.*, **126**, 858-863, 2000.
- ⁽⁴⁷⁾ . Holt, P.K.; Barton, G.W.; Wark, M.; Mitchell, C.A. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids Surf. A*, **211**, 233-248, 2002.
- ⁽⁴⁸⁾ . Bayramoglu, M.; Eyvaz, M.; Kobya, M. Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation Economical evaluation. *Chem. Eng. J.*, **128**, 155-161, 2007.
- ⁽⁴⁹⁾ . Kobya, M.; Bayramoglu, M.; Eyvaz, M. Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections. *J. Hazard. Mater.*, **148**, 311-318, 2007.
- ⁽⁵⁰⁾ . Matteson, M.J.; Dobson, R.L.; Glenn, R.W.; Kukunoor, N.S.; Waits, W.H.; Clayfield, E.J. Electrocoagulation and Separation of Aqueous Suspensions of Ultrafine Particles. *Colloids Surf. A*, **104**, 101-109, 1995.
- ⁽⁵¹⁾ . Larue, O.; Vorobiev, E.; Vu, C.; Durand, B. Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions. *Sep. Purif. Technol.*, **31**, 177-192, 2003.
- ⁽⁵²⁾ . Holt, P.K.; Barton, G.W.; Mitchell, C.A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere*, **59**, 355-367, 2005.
- ⁽⁵³⁾ . Cañizares, P.; Martínez, F.; Carmona, M.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Continuous electrocoagulation of synthetic colloid-polluted wastes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 8171-8177, 2005.
- ⁽⁵⁴⁾ . Daneshvar, N.; Khataee, A.R.; Ghadim, A.R.A.; Rasoulifard, M.H. Decolorization of CI Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). *J. Hazard. Mater.*, **148**, 566-572, 2007.
- ⁽⁵⁵⁾ . Yang, C.L.; McGarrahan, J. Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization. *J. Hazard. Mater.*, **127**, 40-47, 2005.
- ⁽⁵⁶⁾ . Cañizares, P.; Martínez, F.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Electrochemically assisted coagulation of wastes polluted with Eriochrome Black T. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 3474-3480, 2006.
- ⁽⁵⁷⁾ . Ogutveren, U.B.; Koparal, S. Electrocoagulation for oil-water emulsion treatment. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst.*, **32**, 2507-2520, 1997.
- ⁽⁵⁸⁾ . Shin, S.H.; Kim, D.S. Studies on the interfacial characterization of O/W emulsion for the optimization of its treatment. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3040-3047, 2001.
- ⁽⁵⁹⁾ . Calvo, L.S.; Leclerc, J.P.; Tanguy, G.; Gamaes, M.C.; Paternotte, G.; Valentin, G.; Rostan, A.; Lapique, F. An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD. *Environ. Prog.*, **22**, 57-65, 2003.

- ⁽⁶⁰⁾. Carmona, M.; Khemis, M.; Lecler, J.P.; Lopicque, F. A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique. *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 1237-1246, 2006.
- ⁽⁶¹⁾. Cañizares, P.; Martinez, F.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Break-up of oil-in-water emulsions by electrochemical techniques. *J. Hazard. Mater.*, **145**, 233-240, 2007.
- ⁽⁶²⁾. Hu, C.Y.; Lo, S.L.; Kuan, W.H.; Lee, Y.D. Treatment of high fluoride-content wastewater by continuous electrocoagulation-flotation system with bipolar aluminum electrodes. *Sep. Purif. Technol.*, **60**, 1-5, 2008.
- ⁽⁶³⁾. Escobar, C.; Soto-Salazar, C.; Toral, M.I. Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater. *J. Environ. Manage.*, **81**, 384-391, 2006.
- ⁽⁶⁴⁾. Golder, A.K.; Samanta, A.N.; Ray, S., Removal of Cr³⁺ by electrocoagulation with multiple electrodes: Bipolar and monopolar configurations. *J. Hazard. Mater.*, **141**, 653-661, 2007.
- ⁽⁶⁵⁾. Vik, E.A.; Carlson, D.A.; Eikum, A.S.; Gjessing, E.T. Electrocoagulation of Potable Water. *Water Res.*, **18**, 1355-1360, 1984.
- ⁽⁶⁶⁾. Abuzaid, N.S.; Bukhari, A.A.; Al-Hamouz, Z.M. Removal of bentonite causing turbidity by electro-coagulation. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst.*, **33**, 1341-1358, 1998.
- ⁽⁶⁷⁾. Mameri, N.; Lounici, H.; Belhocine, D.; Grib, H.; Piron, D.L.; Yahiat, Y. Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes. *Sep. Purif. Technol.*, **24**, 113-119, 2001.
- ⁽⁶⁸⁾. Mameri, N.; Yeddou, A.R.; Lounici, H.; Belhocine, D.; Grib, H.; Bariou, B. Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water Res.*, **32**, 1604-1612, 1998.
- ⁽⁶⁹⁾. Hu, C.Y.; Lo, S.L.; Kuan, W.H.; Lee, Y.D. Removal of fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation-flotation. *Water Res.*, **39**, 895-901, 2005.
- ⁽⁷⁰⁾. Koparal, A.S.; Ogutveren, U.B. Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.*, **89**, 83-94, 2002.
- ⁽⁷¹⁾. Jiang, J.Q.; Graham, N.; Andre, C.; Kelsall, G.H.; Brandon, N. Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. *Water Res.*, **36**, 4064-4078, 2002.
- ⁽⁷²⁾. Gurses, A.; Yalcin, M.; Dogar, C. Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables. *Waste Manage. (Oxford)*, **22**, 491-499, 2002.
- ⁽⁷³⁾. Kobya, M.; Can, O.T.; Bayramoglu, M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *J. Hazard. Mater.*, **100**, 163-178, 2003.
- ⁽⁷⁴⁾. Can, O.T.; Kobya, M.; Demirbas, E.; Bayramoglu, M. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. *Chemosphere*, **62**, 181-187, 2006.
- ⁽⁷⁵⁾. Zaroual, Z.; Azzi, M.; Saib, N.; Chainet, E. Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. *J. Hazard. Mater.*, **131**, 73-78, 2006.
- ⁽⁷⁶⁾. Karpuzcu, M.; Dimogio, A.; Akbulut, H.Y. Purification of agro-industrial wastewater from the grease-protein mixture by means of electroflotocoagulation. *Water Sci. Technol.*, **45**, 233-240, 2002.
- ⁽⁷⁷⁾. Inan, H.; Dimoglo, A.; Simsek, H.; Karpuzcu, A. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. *Sep. Purif. Technol.*, **36**, 23-31, 2004.
- ⁽⁷⁸⁾. Khoufi, S.; Feki, F.; Sayadi, S. Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *J. Hazard. Mater.*, **142**, 58-67, 2007.
- ⁽⁷⁹⁾. Cañizares, P.; Jiménez, C.; Martínez, F.; Rodrigo, M.A.; C., S. The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. *J. Hazard. Mater.*, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.073, 2008.
- ⁽⁸⁰⁾. Linares-Hernandez, I.; Barrera-Diaz, C.; Roa-Morales, G.; Bilyeu, B.; Urena-Nunez, F. Combined electrocoagulation-sorption process applied to mixed industrial wastewater. *J. Hazard. Mater.*, **144**, 240-248, 2007.
- ⁽⁸¹⁾. Ugurlu, M.; Karaoglu, M.H.; Kula, I. Experimental investigation of chemical oxygen demand, lignin and phenol removal from paper mill effluents using three-phase three-dimensional electrode reactor. *Polish Journal of Environmental Studies*, **15**, 647-654, 2006.
- ⁽⁸²⁾. Ugurlu, M.; Gurses, A.; Dogar, C.; Yalcin, M. The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. *J. Environ. Manage.*, **87**, 420-428, 2008.
- ⁽⁸³⁾. Adhoum, N.; Monser, L.; Bellakhal, N.; Belgaied, J.E. Treatment of electroplating wastewater containing Cu²⁺, Zn²⁺ and Cr(VI) by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.*, **112**, 207-213, 2004.
- ⁽⁸⁴⁾. Chen, X.M.; Chen, G.H.; Yue, P.L. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.*, **19**, 65-76, 2000.
- ⁽⁸⁵⁾. Bergmann, H.; Rittel, A.; Iourtchouk, T.; Schoeps, K.; Bouzek, K. Electrochemical treatment of cooling lubricants. *Chem. Eng. Process.*, **42**, 105-119, 2003.
- ⁽⁸⁶⁾. Kobya, M.; Ciftci, C.; Bayramoglu, M.; Sensoy, M.T. Study on the treatment of waste metal cutting fluids using electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.*, **60**, 285-291, 2008.
- ⁽⁸⁷⁾. Den, W.; Huang, C.P. Electrocoagulation for removal of silica nano-particles from chemical-mechanical-planarization wastewater. *Colloids Surf. A.*, **254**, 81-89, 2005.
- ⁽⁸⁸⁾. Den, W.; Huang, C.P.; Ke, H.C. Mechanistic study on the continuous flow electrocoagulation of silica nanoparticles from polishing wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 3644-3651, 2006.
- ⁽⁸⁹⁾. Drouiche, N.; Ghaffour, N.; Lounici, H.; Mameri, M. Electrocoagulation of chemical mechanical polishing wastewater. *Desalination*, **214**, 31-37, 2007.
- ⁽⁹⁰⁾. Hu, C.Y.; Lo, S.L.; Li, C.M.; Kuan, W.H. Treating chemical mechanical polishing (CMP) wastewater by electrocoagulation-flotation process with surfactant. *J. Hazard. Mater.*, **120**, 15-20, 2005.
- ⁽⁹¹⁾. Lai, C.L.; Lin, S.H. Treatment of chemical mechanical polishing wastewater by electrocoagulation: system performances and sludge settling characteristics. *Chemosphere*, **54**, 235-242, 2004.