



Cuadernos de Investigación

APLICACIÓN DE LA ELECTROQUÍMICA EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

INVESTIGADOR PRINCIPAL:
M.Sc. EDISON GILPAVAS

AUXILIARES DE INVESTIGACIÓN:
EDGAR DARÍO ARBELÁEZ - LUZ MARIA SIERRA MAYA
CAROLINA WHITE LONDOÑO - CATALINA OVIEDO AMÉZQUITA
PAULA ANDREA RESTREPO TORRES

**Grupo de Investigación en Procesos Ambientales y Biotecnológicos
(GIPAB)**

Línea de Investigación: Procesos avanzados de Oxidación

Escuela de Ingeniería
Universidad EAFIT

ISSN 1692-0694. Medellín. Julio de 2008. Documento 65 - 072008

La Universidad EAFIT aspira a ser reconocida nacional e internacionalmente por sus logros académicos e investigativos.

Para ello desarrolla la capacidad intelectual de sus alumnos y profesores en todos los programas académicos, con la investigación como soporte básico.

-De la visión institucional-

Edición

Dirección de Investigación y Docencia
Universidad EAFIT
Medellín, Colombia

Director

Félix Londoño González

Los contenidos de este documento son responsabilidad de los autores.

Se autoriza la reproducción total o parcial de este material para fines educativos siempre y cuando se cite la fuente.

Serie Cuadernos de Investigación

Carrera 49 7 sur 50

Teléfono (574) 261 95 40

www.eafit.edu.co/investigacion

TABLA DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN. ABSTRACT. AUTOR	
INTRODUCCIÓN	1
1. OBJETIVOS	3
1.1 OBJETIVO GENERAL	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1 ELECTROQUÍMICA	4
2.1.1 Reacciones Electroquímicas	5
2.1.2 Reacciones presentes en el proceso de electrocoagulación	6
2.2 ELECTROCOAGULACIÓN	6
2.2.1 Diseño de una celda de electrocoagulación	6
2.2.2 Ventajas de la electrocoagulación sobre tratamientos biológicos y fisicoquímicos	8
2.2.3 Algunas desventajas de la electrocoagulación	9
2.3 EL PROCESO DE LAS CURTIEMBRES	9
2.4 ALGUNOS ANTECEDENTES	10
2.4.1 Tratamiento de aguas contaminadas con cromo	10
2.4.2 Aguas contaminadas con colorantes	12
3. ELECTROCOAGULACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DEL PROCESO DE CURTICIÓN	14
3.1 DESCRIPCIÓN DEL EFLUENTE	14
3.2 METODOLOGÍA	14
3.3 MATERIALES Y EQUIPOS	15
3.3.1 Reactivos	15
3.3.2 Equipos	16
3.3.3 Especificaciones Técnicas de la Celda para Electrocoagulación	16
3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS	17
3.4.1 Medición del porcentaje de remoción de cromo	17
3.4.2 Medición de la DQO	17

3.4.3	Medición de la DBO ₅	18
3.4.4	Medición del COT	18
3.4.5	Medición de Aluminio	18
3.4.6	Medición de Hierro	19
4.	ENSAYOS PRELIMINARES	20
4.1	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	20
4.2	DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN	20
4.2.1	Temperatura	20
4.2.2	Material de los electrodos.....	20
4.2.3	Conductividad de la muestra	20
4.2.4	pH	21
4.2.5	Concentración de la muestra.....	21
4.2.6	Densidad de corriente.....	21
4.2.7	Voltaje	21
4.2.8	Tipo de conexión, operación, geometría del electrodo y reactor.....	21
4.2.9	Distancia entre electrodos y agitación	21
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
5.1	DISEÑO DE EXPERIMENTOS DE LOS ENSAYOS PRELIMINARES	22
5.1.1	Análisis del diseño de experimentos de los ensayos preliminares	22
5.1.1.1	Análisis de Varianza	23
5.1.1.2	Diagrama de Pareto	23
5.2	DISEÑO DE EXPERIMENTOS FINAL	25
5.2.1	Análisis del diseño de experimentos final	26
5.2.1.1	Análisis de Varianza	26
5.2.1.2	Diagrama de Pareto.....	27
5.2.1.3	Gráfico de efectos principales para el % de remoción de Cr ⁺³	29
5.3	COMPORTAMIENTO DE LA TEMPERATURA, pH Y CONDUCTIVIDAD	30
5.3.1	Temperatura	30
5.3.2	pH	30
5.3.3	Conductividad final de la muestra	30
5.4	CONDICIONES ÓPTIMAS DE OPERACIÓN	30
5.4.1	Condiciones óptimas de operación	30
5.4.2	Cinética de degradación con las condiciones óptimas	31

5.4.2.1	Cinética de remoción de Cr^{+3} con la solución diluida	31
5.4.2.2	Cinética de la DQO	32
5.4.2.3	Cinética del COT solución diluida	33
5.4.2.4	Análisis de la biodegradabilidad de la solución diluida	34
5.4.3	Cinética de remoción de Cr^{+3} con la solución natural	34
5.4.3.1	Cinética de DQO para la solución natural	35
5.4.3.2	Cinética del COT solución natural	36
5.4.3.3	Análisis de biodegradabilidad	37
5.4.3.4	Análisis del contenido de hierro y aluminio	37

6.	ELECTROCOAGULACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES PROCEDENTES DE UN FLORICULTIVO	38
6.1	DESCRIPCIÓN DEL EFLUENTE	38
6.2	METODOLOGÍA	39
6.3	MATERIALES Y EQUIPOS	39
6.3.1	Reactivos	39
6.3.2	Equipos	40
6.3.3	Especificaciones técnicas de la celda para la electrocoagulación	40
6.4	ENSAYOS PRELIMINARES	41
6.5	ENSAYO EXPERIMENTAL	41
6.5.1	Procedimiento experimental	42
6.5.2	Medición del porcentaje de reducción de color	43
6.5.3	Medición de la DQO	43
6.5.4	Medición de la DBO_5	43
6.5.5	Medición del COT	43
6.5.6	Medición del contenido de hierro	43
6.5.7	Condiciones óptimas de operación	43
6.6	ANÁLISIS DE RESULTADOS	44
6.6.1	Comportamiento de la temperatura, pH y conductividad	44
6.6.1.1	Temperatura	44
6.6.1.2	pH	44
6.6.1.3	Conductividad final de la muestra	44
6.6.2	Diseño de experimentos	44
6.6.2.1	Tratamiento con electrodos de hierro	44
6.6.2.1.1	Porcentaje de decoloración	44
6.6.2.1.2	Análisis de Varianza	45

6.6.2.1.3	Diagrama de Pareto	46
6.6.2.2	Tratamiento con electrodos de aluminio	47
6.6.2.2.1	Porcentaje de decoloración	47
6.6.2.2.2	Análisis de Varianza	48
6.6.2.2.3	Comportamiento de la degradación de DQO para electrodos de Fe	49
6.6.2.2.4	Porcentaje de degradación deDQO	49
6.6.2.2.5	Análisis de Varianza	49
6.6.2.2.6	Diagrama de Pareto	50
6.6.3	Discusión resultados del ensayo experimental	52
6.6.3.1	Efecto de la corriente	52
6.6.3.2	Efecto de la concentración	53
6.6.3.3	Efecto de la conductividad	54
6.6.4	Condiciones óptimas de operación	55
6.6.4.1	Cinética de decoloración	55
6.6.4.2	Cinética del COT	56
6.6.4.3	Cinética de la DQO	57
6.6.4.4	Análisis de la biodegradabilidad	58
6.6.4.5	Análisis del contenido de hierro.....	58
6.6.4.6	Condiciones óptimas de operación empleando la solución natural.....	59
6.6.4.6.1	Cinética de decoloración	59
6.6.4.6.2	Cinética de la degradación de la DQO	60
7.	CONCLUSIONES	62
	AGRADECIMIENTOS	63
	BIBLIOGRAFÍA	64

LISTA DE TABLAS

	Página
TABLA 1. Antecedentes de electrocoagulación como tratamiento de aguas residuales.	10
TABLA 2. Antecedentes de remoción de cromo presente en aguas residuales.	12
TABLA 3. Investigaciones relacionadas con la electrocoagulación	13
TABLA 4. Características iniciales del efluente	14
TABLA 5. Variables del diseño experimental.....	22
TABLA 6. Resultados diseño de experimentos de los ensayos preliminares.	22
TABLA 7. Tabla ANOVA para la remoción de cromo ensayos preliminares	23
TABLA 8. Variables del diseño experimental.....	25
TABLA 9. Resultados diseño de experimentos del ensayo experimental final.	26
TABLA 10. Tabla ANOVA para la remoción de cromo	27
TABLA 11. Condiciones optimas de operación.	31
TABLA 12. Datos de biodegradabilidad de la muestra diluida	34
TABLA 13. Datos de biodegradabilidad de la muestra natural.....	37
TABLA 14. Análisis de hierro y aluminio	37
TABLA 15. Características iniciales del efluente.....	39
TABLA 16. Variables del diseño experimental.....	42
TABLA 17. Diseño de experimentos	42
TABLA 18. Porcentaje de decoloración para electrodos de hierro.....	45
TABLA 19. Tabla ANOVA para la decoloración con electrodos de hierro.....	45
TABLA 20. Porcentaje de decoloración para electrodos de aluminio	48
TABLA 21. Tabla ANOVA para la decoloración con electrodos de Aluminio	48
TABLA 22. Porcentaje de degradación de la DQO para electrodos de Hierro.....	49
TABLA 23. Tabla ANOVA para la degradación de la DQO para electrodos de Fe	50
TABLA 24. Efecto de la conductividad en el voltaje de la celda.....	54
TABLA 25. Condiciones óptimas de operación	55
TABLA 26. Análisis de biodegradabilidad	58
TABLA 27. Análisis de hierro.....	58
TABLA 28. Resumen de las condiciones iniciales y finales de la muestra	59

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1. Celda de electrocoagulación con configuración monopolar en paralelo	7
FIGURA 2. Celda de electrocoagulación con configuración bipolar en paralelo.	8
FIGURA 3. Muestra inicial.....	14
FIGURA 4. Equipo de electrocoagulación	16
FIGURA 5. Diagrama de Pareto estandarizado para %Remoción de cromo	24
FIGURA 6. Efecto de la interacción agitación – distancia entre electrodos para la remoción de Cr ⁺³	24
FIGURA 7. Diagrama de Pareto estandarizado para %Remoción de cromo	28
FIGURA 8. Efecto de la interacción voltaje – concentración inicial para el porcentaje de remoción de cromo	28
FIGURA 9. Efectos principales para la remoción de cromo.....	30
FIGURA 10. Cinética de la remoción de Cr ⁺³	32
FIGURA 11. Cinética de la degradación de la demanda química de oxígeno	32
FIGURA 12. Cinética de la degradación del COT.....	33
FIGURA 13. Cinética de la remoción de Cr ⁺³	35
FIGURA 14. Cinética de la remoción de la demanda química de oxígeno	36
FIGURA 15. Cinética de la degradación del COT.....	36
FIGURA 16. Muestra inicial	39
FIGURA 17. Equipo de electrocoagulación	41
FIGURA 18. Diagrama de Pareto para la decoloración con electrodos de Fe.....	46
FIGURA 19. Efecto de la interacción corriente-concentración para la decoloración.....	47
FIGURA 20. Diagrama de Pareto para la degradación DQO con electrodos de Fe	50
FIGURA 21. Degradación de DQO con electrodos de Fe	51
FIGURA 22. Efecto de la corriente en el % de decoloración y DQO.....	52
FIGURA 23. Efecto de la concentración en el % de decoloración	53
FIGURA 24. Efecto de la concentración en el % de degradación de DQO.....	54
FIGURA 25. Efecto de la conductividad en el % de decoloración.....	54
FIGURA 26. Variación del % de decoloración	55
FIGURA 27. Curvas de absorbancia para las condiciones óptimas de operación	55
FIGURA 28. Variación de la pseudo concentración del colorante	56
FIGURA 29. Decoloración de la muestra para las condiciones óptimas	56
FIGURA 30. Variación del COT	57
FIGURA 31. Variación de DQO	57
FIGURA 32. Porcentaje de decoloración para la muestra natural	60
FIGURA 33. Cinética de degradación de la DQO para la muestra natural	60

RESUMEN

En este estudio se evaluó la electrocoagulación como tratamiento para aguas residuales del proceso de curtición de una curtiembre y de aguas residuales provenientes del proceso de teñido en un floricultivo. Los experimentos e llevaron acabo en un reactor a escala laboratorio con configuración monopolar con electrodos de hierro y aluminio que operaba de modo discontinuo (batch).

Para el caso del Cr^{+3} , se realizaron ensayos preliminares con un volumen de muestra de 150 ml, un área de electrodos sumergida de 27 cm^2 y un tiempo de residencia de 30 minutos y se determinaron los valores óptimos de la agitación y la separación entre electrodos, encontrándose valores de agitación de 370 rpm y separación entre electrodos de 5 mm. En el diseño de experimentos final se evaluó la concentración inicial de la muestra, el voltaje y el tipo de electrodos. Las condiciones óptimas obtenidas a partir del análisis estadístico fueron 13 voltios, Agitación 382 rpm, electrodos de Al, concentración inicial de la solución 2364,57 ppm y distancia entre electrodos de 5 mm. Con las condiciones óptimas se validó el modelo, tanto para la solución diluida (2364,57 ppm) como para la solución natural (5456,7 ppm) y se evaluó la cinética para la remoción de Cr^{+3} y remoción de DQO y COT, además de DBO_5 para antes y después del tratamiento. Se trato un volumen de 500 ml de solución durante un tiempo de reacción de 60 minutos. Para la muestra natural se presentó una remoción de Cr^{+3} del 71.98%, remoción de DQO del 50.67%, remoción de TOC del 19% y un aumento en la biodegradabilidad del agua del 72.88%. La solución diluida presentó una remoción de Cr^{+3} del 99,76%, remoción de la DQO del 60%, remoción de TOC 51,23% y un aumento en la biodegradabilidad del agua del 77,22%.

Para las aguas del floricultivo, los ensayos fueron llevados a cabo con un volumen de muestra de 700 ml, agitación de 370 rpm, una separación y área de los electrodos de 5 mm y 62.8 cm^2 respectivamente. Los efectos de la conductividad, concentración inicial de la muestra y la corriente, fueron evaluados sobre el porcentaje de remoción de color, DQO, DBO_5 y COT, para un tiempo de residencia de 10 minutos. Debido a que bajo las condiciones evaluadas, los tratamientos con electrodos de hierro presentaron mayores porcentajes de remoción de color (100%) en comparación con los electrodos de aluminio (49.7%), se realizaron los ensayos con las condiciones óptimas de operación utilizando electrodos de hierro, reportando un porcentaje de remoción de DQO de 59.31% y una decoloración del 97.23% para un tiempo de 8 minutos. Adicionalmente, el porcentaje de remoción de COT fue de un 41.81%, para el tiempo de residencia empleado en los ensayos.

Palabras Claves

Electrocoagulación, Cr^{+3} , Al, Fe, curtiembres, colorantes

ABSTRACT

The treatment for wastewater from the two different process, tannery and flower planting wastewater by electrocoagulation was evaluated. The experiments carried out in a reactor at laboratory settings monopolar with iron and aluminum electrodes operating in discontinuous mode (batch).

In this study, the treatment of effluent of tannery wastewater by electrocoagulation technology was evaluated. As part of the study, a small-scale reactor with a monopolar configuration was built with iron and aluminum electrodes, operated in batch mode. Preliminary tests were carried out with a sample volume of 150 ml, with a Immersed area of 27 cm² and a time of residence of 30 minutes, and the optimal values of the agitation 382 rpm and electrodes distance 5 mm. In the final design experiments, of the initial concentration of the sample, the voltage and the types of electrodes were chosen as factors. The optimal results obtained after statistical analysis were a voltage of 13 voltios, an agitation of 382 rpm, aluminum electrodes, an initial solution concentration of 2364,57 ppm and an distance between electrode of 5 mm. The model was further evaluated with the optimal conditions for both solution, the diluted solution (2364,57 ppm) and a raw solution (5456,7 ppm). Kinetics of the process was evaluated by chromium, removal of COD and TOC, as well as DBO₅ before and after the treatment. A volume of 500 ml was treated during a period 60 minute of reaction. The natural sample presented a chromium removal of 71.98%, COD removal of 50.67%, TOC removal of 19% and a biodegradability increase of 72.88% in the wastewater. The diluted solution presented a chromium removal of 99.76%, COD removal of 60%, TOC removal of 51.23%, and biodegradability of wastewater increase of 77.22%.

For wastewaters of dyeing flower, trials were carried out with a 700 ml sample, agitation of 370 rpm, distance between electrodes and electrode area 5 mm and 62.8cm² respectively. The effects of conductivity, initial concentration of the sample and current were correlated with on the percentage removal of colour, COD, TOC and DBO₅, for a residence time of 10 minutes. Because of the conditions under which the treatments were carried iron electrodes showed higher percentages of colour removal (100%) compared to aluminium electrodes (49.7%). We performed an experiment with the optimum conditions of operation using iron electrodes where a percentage reported in COD removal of 59.31% and 97.23% discoloration for a time of 8 minutes. Additionally, the removal percentage of TOC was 41.81% for the residence time evaluated.

Keywords

Electrocoagulation, wastewater, aluminium, iron, electrodes, tannery, dyes.

AUTORES

EDISON GILPAVAS

M.Sc en Ingeniería Química

e-mail: egil@eafit.edu.co

- Ingeniero Químico de la Universidad de Antioquia, Magíster en Ingeniería Química de la Universidad Nacional, Sede Bogotá.
- Director del Grupo de Investigación en Procesos Ambientales y Biotecnológicos (GIPAB) de la Universidad EAFIT. Clasificación B por COLCIENCIAS.
- Profesor-Investigador, Departamento de Ingeniería de Procesos, Universidad EAFIT, además ha sido profesor de la Universidad de Antioquia en el departamento de Ingeniería Química y en la Escuela de Ingeniería de Antioquia.
- Área de desempeño: Procesos Avanzados de Oxidación.
- Asignaturas que imparte: Transferencia de Calor y Transferencia de masa

La hoja de vida y la del grupo se puede consultar en la siguiente dirección de COLCIENCIAS:

<http://pamplonita.colciencias.gov.co:8081/scienti/html/index.html>.

EDGAR DARÍO ARBELÁEZ

Tecnólogo Químico de la Universidad de Antioquia. Coordinador de los Laboratorios de Ingeniería de Procesos de la Universidad EAFIT y profesor de la asignatura laboratorio de Química Instrumental de la misma Universidad.

LUZ MARÍA SIERRA M.

Ingeniera de Procesos, egresada de la Universidad EAFIT. Asistente de investigación 2008, grupo GIPAB, línea Procesos Avanzados de Oxidación.

CAROLINA WHITE L.

Ingeniera de Procesos, egresada de la Universidad EAFIT.

CATALINA OVIEDO A.

Ingeniera de Procesos, egresada de la Universidad EAFIT.

PAULA RESTREPO T.

Ingeniera de Procesos, egresada de la Universidad EAFIT.

INTRODUCCIÓN

Actualmente con el crecimiento de la población mundial se ha vuelto un reto proveer agua limpia para toda la población, especialmente en los países en vía de desarrollo, a causa de que los cuerpos de agua están siendo contaminados por residuos industriales y otras actividades que realiza el hombre. El reuso del agua residual es ahora una necesidad, la cual esta en busca de tecnologías efectivas y de bajo costo (Mollah et al, 2001).

Mundialmente se ha reconocido a la industria del cuero como una de las más contaminantes de aguas debido a que se utilizan procedimientos muy artesanales a través de todo el proceso, especialmente en la curtición. Los efluentes industriales provenientes de curtiembres son unos de los más complejos debido a su tratamiento en lo que se refiere a su composición y al origen de los contaminantes (AUQTIC, 2007). El tratamiento de pieles y cueros animales origina un notable impacto sobre el medio ambiente. Las aguas residuales evacuadas de estos procedimientos tienen contaminantes y productos químicos que producen impactos ambientales secundarios como la contaminación de aguas freáticas, suelos, vertido de lodos, toxicidad y otras patologías especialmente por cromo.

En Antioquia existen 7 empresas de curtiembres repartidas así: 2 pequeñas, 1 mediana y 4 grandes, con una producción de piel entre 62000 y 74000 m²/mes. En cuanto a la participación de producción promedio nacional de cuero por mes, la región con mayor aporte es Cundinamarca, seguida por Antioquia (CNPML, 2004).

Se tiene conocimiento de 4 curtiembres en el Valle de Aburrá ubicadas en los municipios de Itagüí, Bello, Copacabana y La Estrella. Los subproductos sólidos de estas fábricas son recogidos por la empresa de aseo urbano. De las ubicadas en el Valle de Aburrá sólo una vierte sus aguas al sistema de colectores de EPM, el resto vierten sus aguas directamente al Río Medellín o a las quebradas cercanas sin ningún tipo de tratamiento (CNPML, 2004).

Por otro lado, gran cantidad colorantes, cuya producción mundial se aproxima a 106 toneladas (Sanromán et al., 2004), son usados para una extensa variedad de aplicaciones industriales, siendo el teñido, una de las actividades más

importantes en la industria textil y manufacturera, generándose una gran cantidad de aguas residuales (alrededor del 50% en la industria textil). Estos efluentes, pueden contener partículas suspendidas, altos valores de pH, aportar materia orgánica e inorgánica susceptible de ser oxidada (DBO y DQO) (Mohammad et al, 2004) y contener una alta concentración de color. El primer contaminante que se reconoce es el color, puesto que una pequeña cantidad de pigmento en el agua, es altamente visible y afecta la transparencia y la solubilidad de los gases en los cuerpos acuíferos (Cameselle et al., 2004). Estas características, pueden entorpecer aún más el tratamiento de dichos efluentes.

En este estudio se pretende evaluar la electrocoagulación como un método promisorio en el tratamiento de aguas residuales de la industria del cuero y aguas residuales provenientes del proceso de teñido en un floricultivo, orientado principalmente en la recuperación de cromo, degradación de color, además de la remoción de DBO_5 y DQO.

En este proyecto se plantean las siguientes preguntas de investigación:

- ¿El proceso de tratamiento de aguas empleado será eficiente en la remoción de Cr^{+3} , colorantes y carga orgánica?
- ¿Cuáles serán los factores más significativos que afecten el proceso?
- ¿De qué manera influirán los factores de diseño en la eficiencia del proceso?
- ¿Cuáles serán las condiciones adecuadas de operación que maximicen la eficiencia de degradación del contaminante, carga orgánica?
- ¿Qué características debe tener el dispositivo a escala de laboratorio que nos permita realizar las pruebas?

HIPÓTESIS

En el proyecto se plantea la siguiente hipótesis principal:

Si la implementación del proceso de tratamiento electroquímico remueve el cromo, colorantes y carga orgánica para las aguas residuales bajo estudio, entonces dicho efluente tendría las características fisicoquímicas adecuadas para ser vertidas al sistema de alcantarillado.

1. Objetivos

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el método de electrocoagulación como una alternativa en el tratamiento de aguas residuales procedentes de la industria de curtiembres y floricultivo, para la degradación del contaminante, DQO, DBO₅ y COT, midiendo las concentraciones de los contaminantes (cromo y colorante) antes y después del tratamiento.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1.1.1 Caracterizar las aguas residuales provenientes del proceso de curtición, y del floricultivo con el fin de conocer en detalle la concentración inicial de cromo, color, COT, DBO₅ y DQO.

1.1.2 Implementar las técnicas instrumentales necesarias, tales como, espectrofotometría para la determinación de las concentraciones de los contaminantes (cromo y color), hierro, aluminio y la DQO.

1.1.3 Construir un equipo Batch (o por lotes) a escala de laboratorio, con electrodos tanto, de hierro como de aluminio, que permita evaluar el proceso de electrocoagulación de las aguas industriales a ser analizadas y que cumpla con las características para lograr una disminución del contaminante, carga orgánica y carbono orgánico total de la solución.

1.1.4 Evaluar diferentes valores de separación entre los electrodos, tiempo y velocidad de agitación, para determinar las mejores condiciones y así mantenerlas constantes durante el ensayo experimental.

1.1.5 Evaluar diferentes valores de corriente, tipo de electrodos, concentración y conductividad inicial de la solución, con el fin de disminuir la concentración del contaminante y carga orgánica, para así poder encontrar las mejores condiciones de operación.

2. Marco Teórico

2.1 ELECTROQUÍMICA

La electroquímica es una rama de la química dedicada al estudio de la interacción y correlación de los procesos químicos y eléctricos mediante las reacciones de oxidoreducción. El primer uso de la electricidad para el tratamiento de agua fue propuesto en El Reino Unido en 1889, a partir de este momento se fueron desarrollando diferentes técnicas electroquímicas y estas han sido investigadas como tratamiento de efluentes que se han establecido principalmente como tecnologías para la recuperación de metales, tratamiento de efluentes con presencia de metales pesados y tratamiento para agua de consumo (Chen, 2004). Las principales técnicas electroquímicas son la electrodialisis, la electrocoagulación, la electroflotación y la oxidación directa o indirecta, éstas son usadas en industrias como la metalúrgica, fabricación de pilas, tratamiento de aguas residuales y efluentes gaseosos debido a los bajos costos y las ventajas técnicas que presentan estos métodos (Zumdahl y Zumdahl, 2000).

2.1.1 Reacciones Electroquímicas

Las reacciones electroquímicas son las de reducción-oxidación conocidas como redox, las cuales se basan en transferencia de electrones entre un conjunto de especies químicas, en las cuales se presentará una especie oxidante y una reductora, que a su vez alcanzaran una forma reducida y una forma oxidada respectivamente (Hurley y Masterton, 1997).

Según lo anterior para que se lleve a cabo este tipo de reacciones debe haber una especie que ceda sus electrones y otra que los acepte. El reductor es la especie química que tiende a ceder electrones de su estructura química al medio, quedando con carga mayor a la que tenía, mientras, el oxidante es la especie que tiende a captar esos electrones, quedando con carga menor (Hurley y Masterton, 1997).

Una reacción electroquímica presentada la siguiente ecuación general (Rajeshwar, 1997):



En donde:

O , es la especie oxidada

R , es la especie reducida

ηe^- , el número de electrones transferidos por mol

Cuando la especie reductora cede sus electrones se convierte en una especie oxidada mientras la que capta los electrones se convierte en una especie reducida (Hurley y Masterton, 1997).

La mayoría de los compuestos inorgánicos cuando se disuelven en agua o en otros líquidos se ionizan, es decir, sus moléculas son disociadas en componentes cargados positiva y negativamente, lo cual tiene la propiedad de conducir una corriente eléctrica (Hurley y Masterton, 1997; Rajeshwar, 1997).

Si en una solución de un electrolito o un compuesto ionizable, se instalan un par de electrodos y una fuente de corriente directa se conecta entre ellos, los iones positivos se mueven hacia el electrodo negativo y los iones negativos hacia los positivos (oxidarse o reducirse) y se transforman en moléculas o átomos neutros (Hurley y Masterton, 1997).

Por lo tanto, en las reacciones electroquímicas se da básicamente, un intercambio entre los electrones de los electrodos y los iones o moléculas de la solución, mediante la aplicación de una diferencia de potencial, que genera una corriente donde los electrones fluyen desde el punto más negativo hasta el más positivo. Este tipo de reacciones se clasifican según el lugar donde ocurran, ya sea en el seno de la solución, que son las llamadas homogéneas o en la superficie del electrodo,

llamadas heterogéneas (Hurley y Masterton, 1997; Rajeshwar, 1997).

Para que las reacciones electroquímicas se lleven a cabo inevitablemente ocurrirá la polarización de los electrodos, la cual es definida como la desviación del potencial aplicado respecto al potencial de equilibrio por el paso de corriente. Este cambio de potencial es conocido como sobre potencial, el cual puede ser controlado aumentando la conductividad de la solución, el área efectiva de los electrodos o la distancia entre ellos (Hurley y Masterton, 1997).

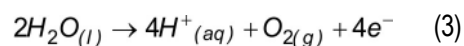
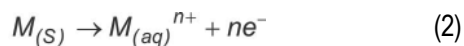
Los dos procesos más importantes que rigen el comportamiento de este tipo de reacciones son (Hurley y Masterton, 1997; Rajeshwar, 1997):

- Transporte de masa: es el movimiento de masa desde la solución a la superficie del electrodo, debido a diferencias en el potencial eléctrico (migración), químico (difusión) y por el movimiento global del líquido.
- Transferencia de electrones: existe una contribución de cada densidad de corriente parcial (anódica y catódica) a la densidad de corriente total, esta corriente de intercambio junto al sobre potencial afecta la velocidad de la reacción, pues a mayor corriente circulando mayor será la velocidad de reacción.

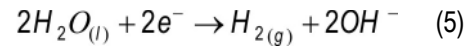
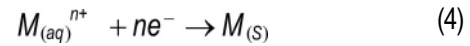
2.1.2 Reacciones presentes en el proceso de electrocoagulación

En una celda simple de electrocoagulación donde solo hay un ánodo y un cátodo los cuales son hechos de un metal M, se presentan en general las siguientes reacciones electroquímicas (Mollah et al, 2004).

En el ánodo se presentan las siguientes reacciones de oxidación:

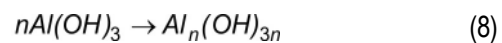
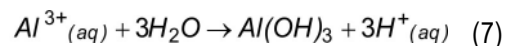


En el cátodo se presentan las siguientes reacciones de reducción:



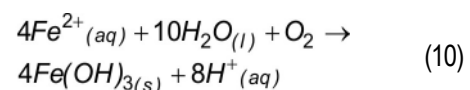
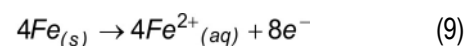
En el caso de que los electrodos sean de aluminio la disolución del ánodo produce especies como Al^{3+} , $Al(OH)_2^{+}$ los cuales producen espontáneamente los respectivos hidróxido o polihidróxidos; estos dependen del pH de la solución iónica (Mollah et al, 2001). Los hidróxidos y polihidróxidos formados en estas reacciones electroquímicas tienen una gran afinidad por partículas dispersas e iones, lo que permite la coagulación. Y los gases formados son los que realizan la flotación del material coagulado (Mollah et al, 2004).

A continuación se muestra el mecanismo general (Mollah et al, 2004):

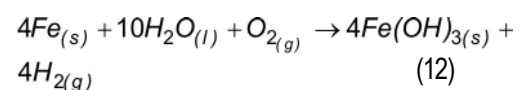
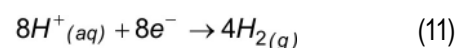


Si los electrodos son de hierro se espera la formación de $Fe(OH)_n$ y polihidróxidos como: $Fe(H_2O)_6^{3+}$, $Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Fe(H_2O)_4(OH)_2^{+}$, $Fe_2(H_2O)_8(OH)_2^{4+}$, $Fe_2(H_2O)_6(OH)_4^{4+}$. A continuación se presenta el mecanismo general de reacción cuando los electrodos son de hierro y $n=3$ (Mollah et al, 2004):

En el ánodo



En el cátodo



2.2 ELECTROCOAGULACIÓN

La electrocoagulación es un método electroquímico usado para el tratamiento de aguas residuales que ha sido utilizado para remover un amplio número de contaminantes (Holt et al, 2005), este ha logrado ser comercializado pero ha sido poco estudiado, a pesar de que este método tiene un gran potencial para eliminar las desventajas de los tratamientos clásicos para aguas residuales (Mollah et al, 2001). La electrocoagulación es un proceso que implica varios fenómenos químicos y físicos, usa electrodos para proveer iones al agua residual que se desea tratar (Mollah et al, 2004). En esta técnica el coagulante es generado 'in situ' debido a una reacción de oxidación del ánodo y las especies cargadas o metales pesados pueden ser removidos del efluente debido a la reacción entre iones con carga opuesta o debido a la formación de flóculos de hidróxidos metálicos (Mollah et al, 2001).

La electrocoagulación implica varias etapas (Mollah et al, 2004): (i) Debido a la oxidación del electrodo se presenta la formación de coágulos. (ii) Desestabilización del contaminante, partículas en suspensión y rompimiento de emulsiones. (iii) Para lograr la formación de flóculos se agrega partículas desestabilizadas. (iv) Remoción del material contaminante por flotación y sedimentación.

En esta técnica cuando un potencial es aplicado a los electrodos, los cuales son hechos de diferentes metales, especialmente hierro y aluminio, se genera el siguiente proceso: El hierro o aluminio del ánodo se disuelve dando origen a iones metálicos, los cuales son hidrolizados inmediatamente para formar hidróxidos o polihidróxidos, estas sustancias son excelentes agentes coagulantes. La coagulación ocurre cuando estos cationes (hidróxidos y polihidróxidos) son atraídos por las partículas negativas presentes en la solución. Los contaminantes presentes en el agua residual son tratados por medio de reacciones químicas y precipitación o combinación con material coloidal, para después ser removidos por electroflotación, sedimentación o filtración (Mollah et al, 2004).

Una solución coloidal es una dispersión de un sistema físico compuesto por una fase continua (fluida) y una fase dispersa en forma de partículas (generalmente sólidas), de tamaño intermedio entre microscópicas y macroscópicas, pues no se pueden observar a simple vista pero tienen un tamaño mayor que las moléculas (ZumdaHL y ZumdaHL, 2000). Esta dispersión de partículas tienen una carga negativa cuando se encuentran en soluciones acuosas, esto se debe a que si dos fases de diferente constitución química entran en contacto, se desarrolla una diferencia de potencial eléctrico entre las dos fases, esto conlleva a que haya una separación de cargas, en donde las cargas negativas están hacia el lado del coloide y las cargas positivas hacia el lado de la interfase y es estable debido a las fuerzas de repulsión que se dan como consecuencia de las interacciones electrostáticas entre coloides vecinos (ZumdaHL y ZumdaHL, 2000).

Cuando en la electrocoagulación se producen los agentes desestabilizantes in situ, disminuyen o neutralizan las cargas en una suspensión coloidal, formando agregados que pueden ser retirados por medios mecánicos más fácilmente (ZumdaHL y ZumdaHL, 2000). En la electrocoagulación el agua es hidrolizada, produciendo burbujas de oxígeno en el ánodo y de hidrógeno en el cátodo. Estas burbujas ayudan a que los flóculos con el contaminante vayan a la superficie, para una fácil separación (Mollah et al, 2004).

2.2.1 Diseño de una celda de electrocoagulación

Un reactor de electrocoagulación en su forma más simple tiene un ánodo y un cátodo, los cuales están conectados a una fuente de poder externa. Cuando el potencial es aplicado el material del ánodo es oxidado, mientras el material del cátodo es reducido. Para el diseño de una celda de electrocoagulación se deben tener en cuenta los siguientes aspectos (Mollah, 2001; Mollah, 2004; Holt, 2005; ZumdaHL, 2000; Rajeshwar, 1997):

- Tipo de operación: Batch o continuo
- La acumulación de burbujas de O_2 y H_2 en los electrodos debe ser minimizada ya que estas

incrementan la resistencia, necesiéndose más energía.

- La transferencia de masa entre los electrodos debe ser óptima y para esto se debe garantizar flujo dentro del reactor.
- La conductividad de la solución y la sustancia electrolita.
- La distancia entre electrodos
- La geometría del electrodo
- Geometría del reactor: influye en la formación de los flóculos, el movimiento de las burbujas y el régimen de flujo.
- Escalado del reactor: mediante los parámetros como la relación área-volumen, el número de Reynolds y la similitud geométrica se realiza el escalamiento desde el laboratorio a la industria.
- Densidad de corriente: depende del contaminante que se desea remover y de la escala a la cual se realizará el montaje. Determina la dosificación del

metal a la solución y la densidad de producción de burbujas.

- Material de los electrodos.
- Voltaje aplicado: es directamente proporcional al costo energético y puede variar por factores como la conductividad de la solución, la distancia entre los electrodos y el material o la geometría de los mismos.
- Tipo de la conexión eléctrica: determinan un mayor o menor gasto de energía.
 - Monopolar: los electrodos están conectados en paralelo y sometidos al mismo potencial, generando mayor gasto de energía.
 - Bipolar: solo los electrodos de los extremos están directamente conectados a la fuente, los electrodos restantes toman la polaridad opuesta al electrodo que tiene en frente.

A continuación se presentan los esquemas de conexiones en serie y paralelo, además de, las diferentes configuraciones. Ver figuras 1 y 2.

FIGURA 1
Celda de electrocoagulación con configuración monopolar en paralelo (a) y monopolar en serie (b) (Mollah et al, 2001)

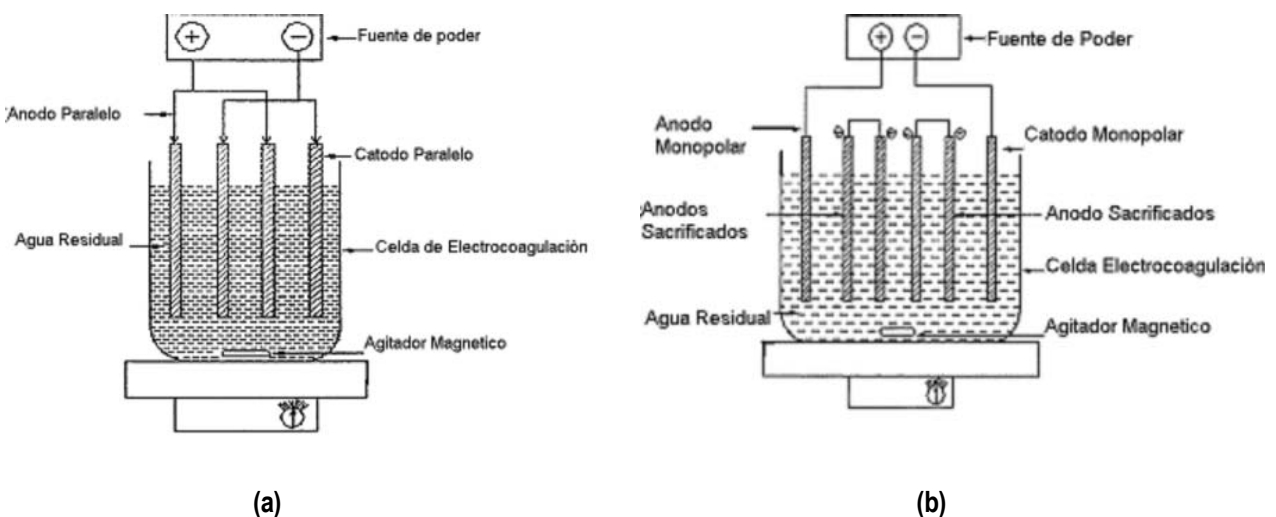
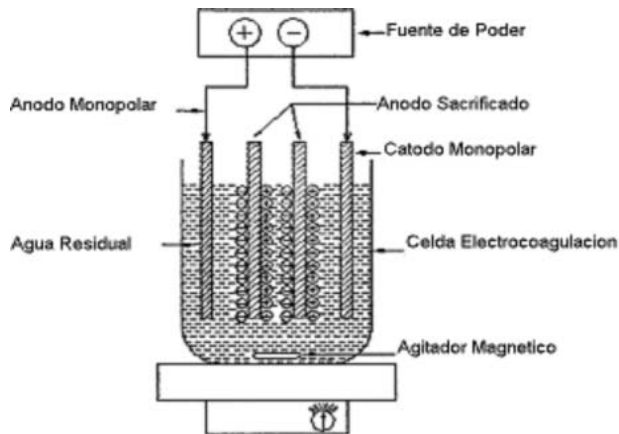


FIGURA 2
Configuración bipolar en paralelo
(Mollah et al, 2001)



Debido a la electrolisis del agua que produce un desprendimiento de oxígeno e hidrógeno gaseoso en los electrodos, los cuales al ascender a la superficie provocan tres fenómenos:

- Separación rápida de coloides del electrodo.
- Formación de una nata en la superficie fácilmente extraíble por medios mecánicos, debido al arrastre de coloides desestabilizados a la superficie.
- Se produce una agitación espontánea que evita la utilización de agitación mecánica, debido a que las burbujas de gas producen corrientes ascendentes y descendentes en la solución generando una mejor superficie de contacto y por lo tanto un aumento en la eficiencia de la desestabilización. Las condiciones de operación de un sistema de electrocoagulación son altamente dependientes de las condiciones químicas como: pH, tamaño de partículas del agua a tratar y especialmente de su conductividad. Además, se deben tener en cuenta los siguientes aspectos técnicos:
- Consumos de energía: dependen del tipo de agua a tratar.
- Desgaste de los electrodos: está directamente relacionado con el amperaje de la corriente aplicada

al sistema y el tiempo de residencia del agua residual en la celda.

- Producción de lodos: está directamente relacionado con el nivel de contaminación del agua residual y de las especies catiónicas que se disuelven en el agua de acuerdo a la corriente aplicada a los electrodos. Sin embargo, su generación es menor que en un sistema químico o biológico de tratamiento de aguas residuales (ECOFIELD, 2002).

2.1.2 Ventajas de la electrocoagulación sobre tratamientos biológicos y físico-químicos

Existen un gran número de métodos para aguas residuales entre los cuales están los tratamientos biológicos y los físico-químicos. La electrocoagulación es un método que tiene gran potencial para eliminar las desventajas de los tratamientos tradicionales. Las principales ventajas de la electrocoagulación son (Mollah, 2001; Mollah, 2004; Holt, 2002; ECOFIELD, 2002):

- La electrocoagulación en aguas residuales requiere una menor superficie, entre un 50 a 60% menor que en los sistemas biológicos.
- El tiempo de residencia para que se lleve a cabo el proceso es mucho menor en la electrocoagulación en comparación con el sistema biológico.
- La electrocoagulación cuenta con unidades compactas, fáciles de operar, con una producción de lodo y consumo energético menor que en los sistemas biológicos y químicos.
- Las celdas de electrocoagulación no requieren de obras civiles importantes para su instalación, en comparación con los sistemas biológicos y químicos que sí lo hacen.
- En las celdas electroquímicas no se utilizan productos químicos, por lo tanto no se presenta una contaminación secundaria por el uso de otras sustancias químicas como se presenta en la precipitación química.

Por todo lo anterior la electrocoagulación presenta unos costos de operación menores que en los sistemas biológicos y químicos.

Otras ventajas que posee la electrocoagulación y son ampliamente presentadas en la literatura son (Mollah et al, 2001):

- El agua residual después de ser tratada con electrocoagulación queda con menos color, menos olor y libre del contaminante.
- El lodo formado en la electrocoagulación es fácil de despojarlo del agua.
- Los floculos formados por electrocoagulación pueden ser filtrados fácilmente.
- Las burbujas producidas durante la electrocoagulación pueden facilitar la remoción del contaminante, ya que, estas llevan el contaminante a la superficie.
- La electrocoagulación puede ser usada en áreas rurales donde no halla acceso a electricidad con la ayuda de un panel solar.

2.2.3 Algunas desventajas de la electrocoagulación

Las desventajas de esta técnica más mencionadas en la literatura son (Mollah et al, 2001):

- Los electrodos necesitan ser reemplazados con regularidad debido a su oxidación.
- El uso de la electricidad es costoso en algunos lugares
- La formación de una placa de oxido en el cátodo puede disminuir la eficiencia de la electrocoagulación.
- Se requiere una conductividad alta.

2.3 EL PROCESO DE LAS CURTIEMBRES

El principal objetivo de una curtiembre es convertir el cuero crudo en un producto comercializable. Este proceso se puede dividir en tres etapas, las cuales son (Área Metropolitana, 2004; Gil-Pavas, 1997):

- **Ribera:** se lleva a cabo en varias etapas:

Almacenamiento y recorte del cuero crudo, sometándolo a un procedimiento de conservación para evitar su contaminación biológica, que puede ser: secado al aire, salado con sal común o uso de productos químicos.

- Remojo y lavado: el cuero es limpiado con agua y detergentes para eliminar de este cualquier residuo incluyendo los que quedan de la conservación como la sal.
- Pelambre y encalado: eliminación del pelo mediante un tratamiento químico o enzimático.
- Descarnado: eliminación mediante cuchillas del tejido subcutáneo como músculos y grasas.
- Dividido: se corta la piel por la mitad de su espesor para producir dos capas.

- **Curtido:** se lleva a cabo en varias etapas:

- Desencalado: mediante diluciones acuosas de ácidos, se elimina la cal y productos alcalinos del interior del cuero.
- Rendido (purga): mediante la acción de enzimas se hace un aflojamiento y ligera peptización de la estructura del colágeno.
- Piquelado: utilizado principalmente en el curtido con cromo y con el fin de eliminar totalmente el álcali que queda en el cuero.
- Desengrasado: sirve para eliminar el contenido de grasa en pieles lanares, mediante el uso de agentes tensoactivos como detergentes sintéticos o disolventes orgánicos como el kerosene.

- Curtido: transformación de la piel en el cuero comercial, mediante un proceso de fijación del agente de curtumbre en la piel, los más utilizados son las sales de cromo y los curtientes naturales o taninos. Luego la piel es lavada para eliminar el exceso de curtiembre.
- Engrase: adición por impregnación de aceites vegetales y animales, con el fin de obtener un cuero más suave y flexible.
- Recurtido: tratamiento del cuero curtido, con el fin de obtener un cuero más lleno, con mejor resistencia al agua, mayor blandura o para favorecer la igualación de tintura que no se han podido obtener con la sola curtiembre convencional.
- Teñido: teñido de las pieles mediante colorantes ácidos o básicos.
- Terminación: comprende varias etapas de acabado, en las cuales se le da al cuero determinadas características de presentación, según sea el producto final.

Este proceso genera una gran carga de material contaminante en los efluentes líquidos, lo cual es producto de la materia prima utilizada y los insumos químicos, que son generados específicamente por algunas etapas del proceso, por ejemplo, la etapa de pelambre genera una gran cantidad de sólidos biodegradables, mientras la etapa del curtido contiene alto contenido de cromo (CUERONET, 2007).

2.4 ALGUNOS ANTECEDENTES

2.4.1 Tratamiento de aguas contaminadas con cromo

Debido a la concientización que se ha ido adquiriendo respecto a los efectos dañinos que puede causar tanto al entorno como a los seres humanos, la presencia de elementos contaminantes en los efluentes de agua, se han implementado controles mediante la expedición de límites permisibles. Desde hace un tiempo se han venido estudiando la electrocoagulación como tratamiento de aguas residuales. (Moreno-Casillas et al, 2007). A continuación en la tabla 1 se presentan los antecedentes principales a este proyecto.

TABLA 1
Antecedentes de electrocoagulación como tratamiento de aguas residuales

Autores	Contaminante	Resultados
Gomes et al, 2007 Lamar University, TX USA	Arsénico Ci: 1-1000ppm	<ul style="list-style-type: none"> • En Celda de Electrocoagulación Batch de un solo ánodo y un solo cátodo. • La solución fue sintética. • Al-Fe permitió una remoción del 99.6%. • Fe-Fe permitió una remoción de 99.6% • Al-Al- permitió una remoción de 97.2% • pH inicial óptimo fue de 6.
Mouedhen et al, 2007 Unite de Chimie Industrielle el Materiaux TUNISIE	Ni, Cu, Zn Ci: 67 ppm Ni 59 ppm Cu 67 ppm Zn	<ul style="list-style-type: none"> • Diferentes configuraciones de celda de electrocoagulación Batch. • Solución sintética • La remoción aumento con el tiempo de residencia. • La remoción del 60% se dio en 20 min. el 100% en 75 min. • Alta densidad de corriente presento alta remoción, en menor tiempo.

Autores	Contaminante	Resultados
Golder et al, 2006a Department of Chemical Engineering INDIA	Cr ³⁺ 8000 ppm	<ul style="list-style-type: none"> • Solución sintética • Celda de agitación batch con configuración monopolar y bipolar. • pH entre 3.4 y 5.0 • Remoción con configuración bipolar fue del 99.9%, con monopolar fue de 81.5%.
Golder et al, 2006b Department of Chemical Engineering INDIA	Cr ³⁺ Ci: 1000-2235 ppm	<ul style="list-style-type: none"> • Reactor Batch con agitación. • Solución sintética • Valor óptimo de agitación fue 450 rpm. • Densidad de corriente fue directamente proporcional a la remoción. • Sustancia electrolita NaCl
Ping et al, 2005 Hong Kong University HONG KONG	Cr ⁶⁺ Ci:0-100 ppm	<ul style="list-style-type: none"> • Solución sintética • Reactor Batch con dos compartimientos y con 5 electrodos. • pH optimo fue entre 5 y 8 • Remoción fue hasta 0.5ppm de Cr total. • Tiempo de residencia requerido es de 1.2 h.
Chen, et al, 2000. Hong Kong University HONG KONG	Materia orgánica	<ul style="list-style-type: none"> • Solución proveniente de los residuos de un restaurante. • Celda de electrocoagulación Batch • Electrodo de Al y Ti <p>Los valores óptimos de pH son menores a 4.</p>
Bayramoglu et al, 2004 Gebze Institute of technology TURQUIA	Color, DQO, SS Ci: 3422 ppm DQO 1112 ppm SS 900 ppm COT	<ul style="list-style-type: none"> • Solución obtenida de una fabrica en Turquía. • Reactor batch con cuatro electrodos. • El pH fue un importante factor de operación. • La remoción de DQO fue del 61% • La remoción de turbidez fue del 98%. • En medio acido fue mas efectivo el Al, en medio neutro fue más efectivo el Fe.
Bayramoglu et al, 2007 Gebze Institute of technology TURQUIA	DQO, Aceites y grasas. Ci: 2031 ppm DQO 102 ppm SS	<ul style="list-style-type: none"> • Reactor Batch con configuraciones en serie y en paralelo. • Solución obtenida de una fabrica en Turquía. • Al presento la mejor remoción para DQO del 93%. • Fe presento la mejor remoción para aceites y grasas del 98%.
Khemis et al, 2006 Laboratoire des sciences du Genie Chimique. FRANCIA	DQO Ci: 1200-147000 ppm	<ul style="list-style-type: none"> • Suspensiones sintéticas. • La electrocoagulación dependió de la concentración de Al en el medio. • Se presento poca dependencia a la densidad de corriente. • Mejores resultados con dispersiones de aceite y sílice.

Algunos antecedentes en remoción de cromo de aguas residuales con métodos diferentes a la electrocoagulación se presentan en la tabla 2.

TABLA 2
Antecedentes de remoción de cromo presente en aguas residuales

Autores	Contaminante	Resultados
Gil-Pavas y Saldarriaga, 1998. COLOMBIA	Cr ⁺³ Ci: 1850 ppm	<ul style="list-style-type: none"> • Solución proveniente de una curtiembre • Proceso discontinuo • Utilización de cenizas volantes originales y tratadas. • Se tuvieron en cuenta las variables: <ul style="list-style-type: none"> - Masa del material de intercambio iónico (ceniza volante) - Tiempo de contacto - Temperatura o pH • Concentración final de cromo: 0.008 ppm
Mant et al, 2005 Universidade Estadual de Campinas BRAZIL	Cr ³ Ci: 10-20 mg/ dm ³	<ul style="list-style-type: none"> • Soluciones sintéticas • Sistema biológico con diferentes especies. • Tiempo de residencia: 8 semanas • Eficiencias del 95%-99.6% en 24 horas
Rajesh et al,2001 Birla Institute of Technology & science. INDIA	Cr ⁶ Ci: 1000 ppm	<ul style="list-style-type: none"> • Remoción en una torre de absorción de silica gel con CTABr. • Soluciones sintéticas. • pH 3-8 • Remoción del 98.6% - 100%
Chen J.M et al, 1997 University of Maryland USA	Cr ⁶ Ci: 26 mg / dm ³	<ul style="list-style-type: none"> • Remoción biológica anaerobia • Medio sintético con acetato • La reducción del contenido de Cr⁶ está asociada a la concentración de biomasa
Gopalan R et al, 1994 Indian Institute of Technology INDIA	Cr ⁶ Ci: 60 mg / L	<ul style="list-style-type: none"> • Remoción biológica • El inóculo utilizado fue un cultivo de <i>Pseudomonas sp.</i> • Reducción del 83 al 87% • Solución sintética

2.4.2 Aguas contaminadas con colorantes

Es claro que la electrocoagulación tiene la capacidad de remover una gran cantidad de contaminantes bajo diferentes condiciones, por lo que se ha utilizado en la industria textil para la remoción de colorantes, remoción de metales pesados tóxicos como el cromo hexavalente o sales de cromo y desinfección de aguas .

En la tabla 3, se muestran algunas investigaciones relacionadas con el estudio de la electrocoagulación como mecanismo para el tratamiento de efluentes industriales.

TABLA 3
Investigaciones relacionadas con la electrocoagulación

Autores	Contaminante	Resultados de la Investigación
1. Cameselle et al, 2005. (Dpto. de Ingeniería Química Universidad de Vigo, España)	Muestras sintéticas de colorantes tipo azo, poliméricos, índigos, trifenilmetano	<ul style="list-style-type: none"> • La decoloración depende de la estructura molecular del colorante. • Porcentajes de remoción superiores al 80% y con tiempos menores a 10 minutos. Uso de electrodos de Platino a escala laboratorio.
2. Daneshvar et al., 2004. Universidad de Tabriz. (Iran)	Remoción de colorante	<ul style="list-style-type: none"> • Altas remociones de color (93%) en un intervalo de pH de 6-9, para un tiempo de 4 minutos y una distancia entre los electrodos de 1 cm. • El desempeño se mejora empleando una celda con varios electrodos.
3. Koby et al, 2004. Dpto. de Ingeniería Ambiental, Instituto de Tecnología Gebze, Turkía.	Efluentes de industria textil	<ul style="list-style-type: none"> • El desempeño de electrodos de hierro es superior a los de aluminio. • El consumo de energía es menor en electrodos de hierro que para aluminio • Altas conductividades de la muestra a tratar mejoran el desempeño del proceso.
4. Qu et al., 2004. Centro para la Investigación de Ciencias Eco-Ambientales (China)	Tratamiento de aguas de lavandería	<ul style="list-style-type: none"> • Altos porcentajes de remoción de DQO, turbiedad, fosfatos y surfactantes, mediante el uso de una celda bipolar con electrodos de aluminio.
5. Adhoum el al, 2003. Instituto Nacional de Ciencias Aplicadas y de Tecnología	Decoloración y remoción de compuestos fenólicos	<ul style="list-style-type: none"> • pH óptimo de trabajo entre 4 y 6. • Disminución de DQO del 76%, 91% de polifenoles y 95% de color en 25 minutos.
6. Koby et al., 2003. Instituto de Tecnología. Gebze, Turquía	Tratamiento de residuos textiles	<ul style="list-style-type: none"> • El pH es un factor importante en la remoción de color y DQO. • El pH final para el tratamiento es más alto para electrodos de aluminio, el cual presenta mejores resultados. • Altas conductividades favorecen el desempeño del proceso.
7. Pulgarín et al, 2003-b. Laboratorio de Biotecnología Ambiental (Suiza) y Universidad del Valle (Colombia)	Electrólisis de compuestos no biodegradables.	<ul style="list-style-type: none"> • Degradación total del compuesto en 45 minutos. • Realización del acoplamiento biológico. • Temperatura y densidad de corriente no afectan la efectividad del proceso. • La formación de iones cloruro disminuye significativamente la toxicidad del efluente.
8. Mejía y Osorio, 2002. (Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín)	Tratamiento de aguas residuales con alto contenido de índigo.	<ul style="list-style-type: none"> • Decoloración de 98%. • Mejor desempeño con electrodos de aluminio en cuanto a la decoloración en menores tiempos de aplicación.
9. Vargas y Montoya, 1997. (Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín)	Muestras sintéticas y reales de colorantes de la Industria Textil	<ul style="list-style-type: none"> • Remociones entre 80-90% en muestras reales. • Remociones del 95% en el caso de soluciones sintéticas muy diluidas. • Electrodos de hierro a escala laboratorio, ensayos en lotes y en continuo.

3. Electrocoagulación para el Tratamiento de Aguas Residuales del Proceso de Curtición

3.1 DESCRIPCIÓN DEL EFLUENTE

El efluente tratado en este proyecto proviene del proceso de curtición de una curtiembre ubicada en Antioquia. Aguas residuales que se caracterizan por su poder contaminante, debido a que, son mezcla de material biológico de las pieles y una amplia variedad de sustancias (Muruganathan, 2004).

Entre las sustancias que contienen las aguas residuales de una curtiembre se encuentran cloruros, sulfonatos alifáticos, sulfatos, condensados de ácido acrílico, polifenoles, ácidos grasos, tintas, proteínas, carbohidratos solubles y Na_2S (Muruganathan, 2004). En la figura 3 se presenta la imagen de la muestra inicial y en la tabla 4. la caracterización del efluente.

TABLA 4
Características iniciales del efluente

Parámetro	Unidades	Valor
Conductividad	(mS/cm)	12.05
Cromo	(mg/L)	5456.70
DQO	(mg/L)	24795.43
DBO	(mg/L)	1474.6
COT	(mg/L)	1600.6
pH	-	4.52
Color	-	Azul Intenso
Salinidad	%	7.2
Viscosidad	cP	1.03
Densidad	g/cm^3	0.894

FIGURA 3
Muestra inicial



3.2 METODOLOGÍA

En este estudio se evaluó el método de electrocoagulación como una alternativa técnica y económicamente viable en el tratamiento de aguas residuales provenientes del proceso de curtición, con el propósito de disminuir las concentraciones de Cr^{+3} , DQO, DBO y sólidos suspendidos, para lo cual se midieron las concentraciones de los mismos antes y después del tratamiento con el fin de determinar el porcentaje de remoción de cada uno de los parámetros evaluados.

La metodología empleada comprendió las siguientes etapas:

1. Revisión de la información bibliográfica necesaria para el desarrollo del proyecto.

2. Obtención de la muestra del proceso de curtición proveniente de una curtumbre ubicada en el departamento de Antioquia y conservación de la misma por refrigeración.
3. Montaje de las técnicas analíticas, que comprenden las técnicas instrumentales para la cuantificación de las concentraciones de aluminio, hierro y cromo, así como el DBO₅ y el DQO.
4. Construcción del reactor de acuerdo a los diferentes modelos para un proceso de electrocoagulación reportados en la literatura y a los resultados de ensayos preliminares.
5. Realización de los ensayos preliminares con el fin de determinar los valores de las variables directamente relacionadas con el diseño del reactor como son la agitación y la distancia entre electrodos, las cuales permanecerán constantes en los ensayos experimentales. Así mismo, determinar el intervalo en el cual serán evaluadas las variables que se analizarán en el ensayo experimental.
6. Realización del ensayo experimental, con base a un diseño de experimentos de superficie de respuesta, en el cual se evaluó el efecto del voltaje, la concentración inicial de la muestra y el tipo de electrodos (hierro, aluminio, hierro-aluminio). Cada una de las cuales se estudió en tres niveles de acuerdo con el intervalo obtenido en los ensayos preliminares. La eficiencia del proceso fue medida en términos de porcentaje de remoción de cromo, DQO, DBO y sólidos suspendidos
7. Realización de la cinética de remoción de cromo, DQO, DBO y TOC, mediante la aplicación de las condiciones óptimas encontradas para cada una de las variables evaluadas
8. Evaluación costo-beneficio del proceso
9. Análisis de los resultados.

3.3 MATERIALES Y EQUIPOS

A continuación se listan los materiales y equipos empleados para el desarrollo de la investigación.

3.3.1 Reactivos

- Ácido sulfúrico al 98% grado analítico marca MERCK.
- Ácido sulfúrico al 20% MERCK.
- Ácido acético 1N MERCK.
- Ácido ascórbico MERCK.
- Eriocromo cianina MERCK.
- EDTA MERCK.
- Solución de dicromato de potasio 0.25 N marca MOL LABS.
- Solución de dicromato de potasio 0.016 M preparada en el laboratorio MERCK.
- Solución indicadora de ferroína preparada en el laboratorio.
- Solución titulante FAS 0.1N preparada en el laboratorio.
- Ácido nítrico concentrado MERCK.
- Solución indicadora de Naranja de Metilo preparada en el laboratorio
- Agua desionizada.
- Hidróxido de amonio concentrado
- Solución de permanganato potásico
- Solución de azida sódica
- Solución de fenilcarbazida
- Ácido fosfórico concentrado
- Aguas residuales provenientes de la curtumbre

3.3.2 Equipos

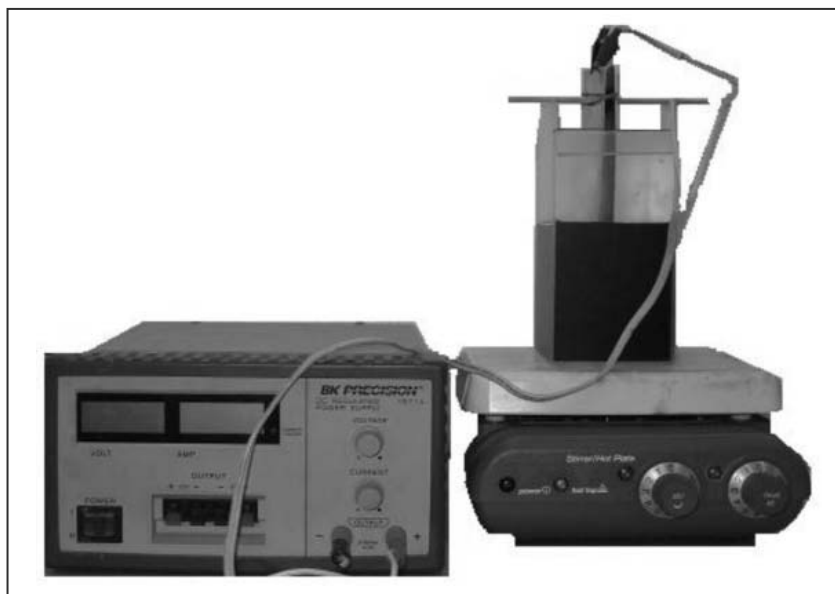
- Beakers de 100 ml.
- Biales o tubos de digestión.
- Balones volumétricos de 25, 50 y 100 ml.
- pH-metro marca METROHM.
- Conductímetro Handylab LF1 marca Schott.
- Bureta de émbolo Titronic Universal marca Schott.
- Termoreactor Spectroquant TR 420 marca Merck.
- Fuente de corriente DC Power supply 3005B (0 – 5 A/ 0 - 30 V) marca Protek.
- Espectrofotómetro marca Spectronics Genesys 2PC.

- Agitador magnético marca Corning.
- Celda para electrocoagulación.
- Viscosímetro de Ostwald

3.3.3 Especificaciones Técnicas de la Celda para Electrocoagulación

Los ensayos se llevaron a cabo en una celda de configuración monopolar, empleando tanto electrodos de hierro como de aluminio (figura 4), debido a que es el arreglo más adecuado para realizar un estudio inicial de las variables del proceso.

FIGURA 4
Equipo de electrocoagulación



El equipo fue optimizado durante la realización del proyecto de acuerdo la información reportada en la literatura y los resultados obtenidos en los ensayos preliminares.

Las especificaciones técnicas del equipo son:

- Recipiente en acrílico con capacidad de 0.25 Litros para los diseños de experimentos y 1.024 litros para los ensayos cinéticos.

- Electrodo (placas planas) de hierro de dimensiones 9*3 cm² y con un área efectiva de reacción 13.5 cm² por electrodo para los diseños de experimentos. Para la cinética las dimensiones son 15*6 cm² y con un área efectiva de reacción 45 cm² por electrodo.
- Electrodo (placas planas) de aluminio de dimensiones 9*3 cm² y con un área efectiva de reacción 13.5 cm² por electrodo para los diseños de experimentos. Para la cinética las dimensiones son 15*6 cm² y con un área efectiva de reacción 45 cm² por electrodo.
- Agitador Magnético
- Fuente de Corriente Directa
- Sistema de desagüe
- Dejar en ebullición durante un minuto más. El color desaparece.
- Dejar enfriar la muestra y se adiciona 0.25 ml de H₃PO₄.
- Llevar a un balón de 100ml con agua destilada y agitarlo.
- Adicionar 2 ml de difenilcarbazida, agitar y dejar reposar por 5 min. La muestra se torna color violeta, no debe ser muy fuerte ya que se saldría de la curva de calibración.
- Medir la absorbancia a 540 nm en un espectrofotómetro.
- Ir a la curva de calibración y leer la concentración de cromo obtenida. Al blanco se le realiza el mismo tratamiento que a la muestra y este puede ser agua destilada.

3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

3.4.1 Medición del porcentaje de remoción de cromo

A continuación se presenta el procedimiento para la identificación de Cr⁺⁶, por lo tanto el cromo trivalente hay que oxidarlo (APHA, 2002).

- Realizar la dilución de la muestra para que entre en la curva de calibración presentada en la figura 7.
- Tomar 5 ml de la dilución y adicionar indicador naranja de metilo y luego hidróxido de amonio concentrado, hasta que la solución presente un cambio de color.
- Adicionar 1 gota y 1 ml de ácido sulfúrico 1:1.
- Llevar hasta un volumen de 40 ml.
- Calentar hasta ebullición
- Agregar 2 gotas de KMnO₄ o más hasta que quede de color rojo oscuro.
- Hervir durante 2 min.
- Adicionar 1 ml de solución NaN₃ y continuar en ebullición suave 30 segundos.
- Adicionar otro ml de NaN₃.

3.4.2 Medición de la DQO

La medición de la DQO es un parámetro secundario para evaluar la efectividad de la electrocoagulación como tratamiento de agua residual, fue utilizado en la caracterización de la muestra, en el diseño preliminar y en las cinéticas. El procedimiento empleado para medir el DQO fue el método estándar de reflujo cerrado 5020B (APHA, 2002).

A continuación se describe brevemente este método:

- Lavar los tubo de digestión con ácido sulfúrico al 20%.
- Realizar la dilución necesaria para que antes de someter las muestras al calor sean amarillas.
- A cada tubo digestor se le adiciona:
 - 2.5 ml de la dilución (recomendada 1:1000)
 - 1.5 ml de solución digestora
 - 3.5 ml de Reactivo H₂SO₄

- Agitar moderadamente ya que se genera calor.
- Calentar en un termoreactor durante dos horas a una temperatura constante de 147 °C.
- Dejar enfriar para llevar a cabo la titulación de cada tubo digestor.
- Para titular agregar 2 gotas de ferroina.

$$DQO = \frac{(A - B) * M * 8000 * f}{mlmuestra} \quad (13)$$

Donde:

M es la concentración del FAS que se calcula de la siguiente forma:

$$M = \frac{5mlslndigestora}{mlFASitubcion} * 0.0678 \quad (14)$$

- A= ml de FAS en titulación del blanco.
 B= ml de FAS en titulación de la muestra.
 f= Factor de dilución

Los ml de FAS en titulación se obtienen titulado diariamente una solución de 5 ml de solución digestora y 10 ml de agua destilada.

Realizar el mismo tratamiento a los blancos.

3.4.3 Medición de la DBO₅

El método para la medición de la DBO₅ se realizó de acuerdo al catalogo del proveedor del equipo (Calderón, 2001).

- En cada botella respirometrica adicionar:
 - 12 ml de muestra
 - 5 gotas de cloruro de calcio
 - 5 gotas de sulfato de magnesio
 - 1 gota de cloruro férrico
 - 5 gotas de inóculo (puede ser agua de alcantarilla)
 - 5 gotas de solución tampón

- Aforar con agua burbujeada hasta 250 ml
- Poner en nevera durante 5 días, tomar primera medida de presión después de dos horas de su refrigeración.
- Tomar medida de presión cada día a la misma hora teniendo en cuenta datos como temperatura y hora.
- Llevar los datos obtenidos al programa de Excel proporcionado por el proveedor del equipo.

3.4.4 Medición del COT

La medición de Carbono Orgánico Total (COT) fue realizada en un laboratorio externo, método ((APHA, 2002).

3.4.5 Medición de Aluminio

La medición de Aluminio se llevo a cabo para cuantificar el desprendimiento del metal durante la electrocoagulación con electrodos de Aluminio bajo condiciones óptimas del proceso (APHA, 2002).

- Llevar 25 ml de muestra en un balón volumétrico de 50 ml.
- Adicionar al balón volumétrico:
 - 1 ml de Acido Sulfúrico 0.02 N
 - 1 ml de solución de Acido Ascórbico
 - 10 ml de solución tampón
 - 5 ml Reactivo de tinción
- Llévese hasta 50 ml con agua destilada
- Dejar reposar durante 5 a 10 min. para el total desarrollo del color.
- Medir la absorbancia a 535nm

Ir a la curva de calibración y leer la concentración de Aluminio obtenida. Al blanco se le realiza el mismo tratamiento que a la muestra y este puede ser agua destilada.

3.4.6 Medición de Hierro

La medición del Hierro se llevo a cabo para cuantificar el desprendimiento del metal durante la electrocoagulación con electrodos de Hierro (APHA, 2002).

A 50ml de muestra o una dilución, adicionar:

- 1 ml de solución de hidroxilamina
- 2 ml de HCl concentrado.
- Llevar a ebullición hasta evaporación, aproximadamente hasta 20 ml de muestra.

- Enfriar y agregar:
 - 10 ml de solución acetato de amonio
 - 4 ml de solución fenantrolina.
- Aforar hasta 50 ml con agua destilada.
- Dejar desarrollar el color 15 min.
- Leer absorbancia a 510nm.

Ir a la curva de calibración y leer la concentración de Aluminio obtenida. Al blanco se le realiza el mismo tratamiento que a la muestra y este puede ser agua destilada.

4. Ensayos Preliminares

4.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A continuación se describe el procedimiento con el cual se desarrollo el diseño de experimentos en el laboratorio, para el cual se empleo un reactor con capacidad de 0.25 Litros en operación tipo batch.

- Previamente se realizan las tres diluciones necesarias para obtener las concentraciones iniciales para el diseño de experimentos. Se trabaja la muestra a temperatura ambiente pero se refrigera para evitar su degradación.
- Tomar 150 mL de la solución preparada.
- Preparar montaje (ver figura 4) para llevar a cabo la electrocoagulación, tener en cuenta posición de ánodo y cátodo, voltaje, agitación en nivel 3, distancia entre electrodos de 0.5 cm. Tiempo de reacción 30 min.
- Terminados los 30 min. tomar muestra.
- Evaluar la eficiencia del proceso determinando los porcentajes de remoción de cromo. Los electrodos se deben lavar y lijar antes de cada tratamiento para impedir la formación de una capa que disminuya la eficiencia.

Debido a que el proceso de electrocoagulación está directamente afectado por un gran número de variables y con el objetivo de disminuir el número de ensayos experimentales y mejorar el diseño de la celda de electrocoagulación, se realizaron los ensayos preliminares para determinar el tiempo de residencia necesario en el reactor para evaluar la remoción del cromo y el intervalo en el cual se evaluarían en un diseño de experimentos realizado posteriormente los valores de las siguientes variables: velocidad de agitación y separación entre los electrodos. Estas variables permanecieron constantes durante los ensayos experimentales. Así mismo, se determinó el intervalo en el cual fueron evaluadas las variables que se analizaron en el ensayo experimental.

4.2 Determinación de las variables de operación

Los criterios analizados para la determinación de las variables del proceso son descritos a continuación. Los ensayos preliminares se llevaron a cabo en el reactor de 150 ml de capacidad, con electrodos de Al, manteniendo constantes el área sumergida y el voltaje, el tiempo del ensayo fue de 30 minutos. Se tomaron muestras al comienzo y al final del ensayo para el análisis de concentración inicial y final, tanto de Cr^{+3} como de DQO, cada uno por triplicado.

4.2.1 Temperatura

A medida que la temperatura aumenta también lo hace la velocidad de reacción, lo cual se pensaría podría ser beneficioso para el proceso, sin embargo, para las reacciones de electrocoagulación un incremento en la temperatura lleva a la dispersión de los agregados formados durante el proceso (Daneshvar, 2004; Rana et al, 2004). Por lo tanto, los ensayos se llevaron a cabo a la temperatura ambiente de la ciudad de Medellín aproximadamente 25 °C.

4.2.2 Material de los electrodos

Los electrodos de aluminio son utilizados para el proceso de electrocoagulación debido a que se disuelven dando origen a iones metálicos, los cuales forman hidróxidos o polihidróxidos, los cuales son excelentes agentes coagulantes, que desestabilizan las sustancias coloidales (Mollah et al, 2004), además, son de fácil adquisición por su relativo bajo costo y disponibilidad, por tal motivo fue el material seleccionado para realizar los ensayos preliminares.

4.2.3 Conductividad de la muestra

La conductividad inicial de la muestra es 12.05 mS/cm, la cual no se modifico, debido a que, en ensayos previos

se presentó un buen desempeño, lo cual fue confirmado por lo reportado en la literatura de un valor mínimo de $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$. Además se busca disminuir la adición de sustancias químicas al proceso. Este parámetro es importante para un buen desempeño del proceso de electrocoagulación lo cual favorece la conducción de la electricidad. (Mollah, 2001; Mollah, 2004; Holt, 2005; Zumdahl, 2000)

4.2.4 pH

El pH inicial de la solución es una variable importante por lo que determina la formación de especies iónicas durante el proceso y evita la adición de sustancias químicas durante el proceso, lo que reduce costos en la operación (Mollah, 2001). Debido a que el pH natural dio buenos resultados en ensayos previos y además, coincidía con el reportado en la literatura (Golder, 2006b), los ensayos fueron realizados sin cambios en el pH inicial de la muestra.

4.2.5 Concentración de la muestra

Los ensayos preliminares se llevaron a cabo con la concentración natural del efluente y posteriormente se evaluó el efecto que tiene en el porcentaje de remoción de Cr^{+3} la concentración inicial de la solución, para tal efecto se prepararon soluciones con diferentes concentraciones mediante la dilución de la muestra original, evaluando al mismo tiempo, el efecto de la conductividad que varía paralelamente al grado de dilución. La literatura reporta mayores remociones de Cr^{+3} a menores concentraciones iniciales (Golder et al, 2006a).

4.2.6 Densidad de Corriente

La densidad de corriente determina la dosificación del metal a la solución y la densidad de producción de burbujas (Mollah, 2001; Mollah, 2004; Holt, 2005; Zumdahl, 2000) y es directamente proporcional a la remoción (Golder et al, 2006a). Debido a que la corriente depende de la concentración inicial de la muestra y de su conductividad y que con las condiciones iniciales que se tenían de estos dos factores se presentó un buen desempeño en ensayos previos, no se realizó ningún tipo de variación en este parámetro.

4.2.7 Voltaje

El voltaje es directamente proporcional al costo energético y puede variar por factores como la conductividad de la solución, la distancia entre los electrodos, el material y la geometría de los mismos. (Mollah, 2001; Mollah, 2004; Holt, 2005; Zumdahl, 2000) Durante los ensayos preliminares se trabajó con un voltaje constante de 10 voltios, y se realizaron algunos ensayos con variaciones del mismo con el fin de determinar el efecto que tenía en la remoción de Cr^{+3} y el intervalo en el cual sería evaluado durante los ensayos experimentales finales.

4.2.8 Tipo de conexión, operación, geometría del electrodo y del reactor

Los reactores empleados en el proyecto tenían configuración monopolar, conexión en serie, electrodos rectangulares. Se conserva la proporción entre áreas y volúmenes a través del desarrollo del proyecto en un valor de 0.090 cm^{-1} .

4.2.9 Distancia entre electrodos y agitación

En el proceso de electrocoagulación se hace necesario aplicar una caída de potencial para vencer la resistencia del medio, la cual es directamente proporcional a la distancia entre electrodos y al consumo energético, presentando valores más bajos para este último a caídas de potencial menores. Además, la agitación mejora el contacto entre las partículas de Cr^{3+} y los hidróxidos y polihidróxidos, tanto de Fe como de Al formados durante la reacción electroquímica, lo que permite la coagulación (Mollah et al, 2004).

Con el fin de evaluar el efecto que tienen estas variables en el porcentaje de remoción de Cr^{+3} , se realizó un diseño de experimentos preliminar de superficie de respuesta, con el fin de conocer por medio de un modelo matemático, que valores de los factores presentan la mejor respuesta de acuerdo a los criterios establecidos. Además, estima la superficie de respuesta en la vecindad del máximo (o mínimo) local para poder comprender los efectos de los factores en la respuesta obtenida (Dean y Voss, 1999).

5. Resultados y Discusión

5.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS DE LOS ENSAYOS PRELIMINARES

Los experimentos se realizaron con el agua residual del proceso de curtición sin ninguna modificación previa, es decir, manteniendo intactas la concentración inicial, el pH y la conductividad. El diseño de experimentos se realizó por medio del programa estadístico Statgraphics 5.1. Cada una de las variables se estudió en tres niveles de acuerdo con los intervalos establecidos por la revisión bibliográfica y se analizaron los resultados tomando el porcentaje de remoción de Cr^{+3} como la variable de respuesta. Los ensayos (tabla 5) se realizaron por duplicado con un tiempo de residencia de 30 minutos. (Statgraphics Plus 5.1, 1999-2004).

5.1.1 Análisis del diseño de experimentos de los ensayos preliminares

El análisis estadístico de los datos se realizó por medio de Statgraphics 5.1 utilizando herramientas como: la Tabla ANOVA, Diagrama de Pareto y la correlación de los mismos, con el fin de determinar el valor de las variables para una óptima remoción de Cr^{+3} . Los resultados obtenidos en el diseño de experimentos de los ensayos preliminares (tabla 6) muestran los porcentajes de remoción de Cr^{+3} y la degradación de la DQO.

TABLA 5
Variables del diseño experimental

Variable	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Distancia entre electrodos (DE)	0,5	1,5	2,5
Agitación *(AG)	1	2	3

*Los niveles de la agitación son una denominación que corresponde a: (1) 370 rpm, (2) 560 rpm y (3) 720 rpm.

TABLA 6
Resultados diseño de experimentos de los ensayos preliminares

Ensayo #	Distancia entre electrodos (cm)	Agitación (rpm)	% Remoción de Cr^{+3}		% Degradación de la DQO	
			Bloque 1	Bloque 2 - Réplica	Bloque 1	Bloque 2 - Replica
1	0.5	720	38,16	44,44	61,18	61,33
2	0.5	370	79,87	79,47	95,15	94,85
3	2,5	560	36,23	43,24	88,60	88,61
4	1,5	720	29,79	32,37	93,12	92,91
5	2,5	720	31,08	34,78	88,60	88,07
6	2,5	370	32,37	40,82	89,57	89,49
7	1,5	560	60,06	61,35	51,47	52,54
8	0,5	560	59,90	57,73	70,88	71,73
9	1,5	370	36,23	35,99	83,02	82,33

En la tabla 5, se muestra los valores del porcentaje de remoción de Cr^{+3} y degradación de la DQO obtenido durante los ensayos experimentales. Se puede apreciar, que el mayor porcentaje de remoción para el Cr^{+3} del 79.67%, y para la DQO del 95%, se alcanzó a una distancia entre electrodos de 5mm y una agitación en el nivel 1 que corresponde a 370 rpm.

5.1.1.1 Análisis de varianza

La tabla ANOVA (Analysis of Variance) divide la variabilidad en % Remoción Cr^{+3} en distintos segmentos separados para cada uno de los efectos. (Montgomery, 1991). Los P-valores comprueban la importancia estadística de cada uno de los factores. Dado que 3 p-valores son inferiores a 0.05, estos factores tienen efecto estadísticamente significativo en % Remoción Cr^{+3} para un nivel de confianza del 95,0%.

TABLA 7
Tabla ANOVA para la remoción de Cr^{+3} ensayos preliminares

Factor	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Media de Cuadrado	Relación- F	Valor- P
A: Agitación	1657,93	1	1657,93	21,96	0,0007
B: Distancia entre electrodos	738,371	1	738,371	9,78	0,0096
AA	122,877	1	122,877	1,63	0,2283
AB	602,219	1	602,219	7,98	0,0165
AC	411,076	1	411,076	5,45	0,0396
bloques	39,0139	1	39,0139	0,52	0,4872
Total error	830,392	11	75,4902		
Total	4401,87	17			
$R^2 = 81,1355 \%$					

A partir de la tabla 7, se puede determinar que tanto la agitación, como la distancia entre electrodos así como su interacción son factores significativos en el proceso para la remoción de Cr^{+3} , debido a que presentan valores- P menores a 0.05. Se obtuvo un valor de $R^2 = 81,13 \%$, lo cual indica que el modelo explica en un 81,13 % la variabilidad en el porcentaje de remoción.

5.1.1.2 Diagrama de Pareto

El diagrama de Pareto, figura 5, permite asignar un orden de prioridades, es decir, los factores significativos en el proceso de remoción de Cr^{+3} por electrocoagulación. En este diagrama las barras que sobrepasan la línea vertical son los factores y/o interacciones que afectan el

porcentaje de remoción de Cr^{+3} . En este caso el único factor que no es significativo es la interacción AA.

En la figura 5 se puede apreciar que los factores que afectan la remoción son: la distancia entre electrodos, la agitación, la interacción distancia entre electrodos - agitación y la interacción agitación - agitación. La interacción distancia entre electrodos-agitación es directamente proporcional a la variable de respuesta; es decir, un aumento en la interacción entre los dos factores produce un aumento significativo en el porcentaje de remoción de Cr^{+3} . Además, para las condiciones de pH, conductividad y concentración de la muestra, la distancia entre electrodos es la variable de mayor peso, seguida por la agitación, las cuales son inversamente proporcionales

a la variable de respuesta, es decir, a menor distancia entre electrodos y agitación, aumenta el porcentaje de remoción de Cr^{+3} . A continuación se presenta la interacción entre los dos factores evaluados en el diseño de experimentos para los ensayos preliminares.

FIGURA 5
Diagrama de Pareto estandarizado para %Remoción de Cr^{+3}

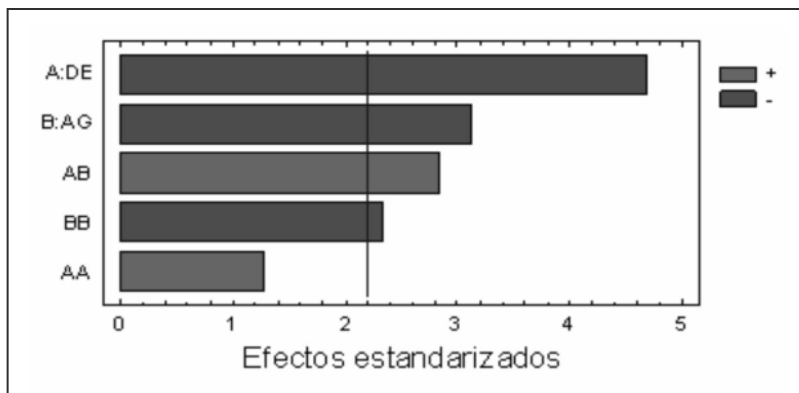
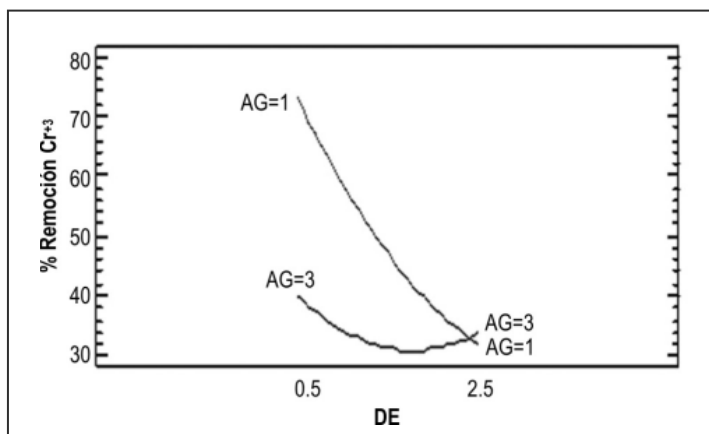


FIGURA 6
Efecto de la interacción agitación – distancia entre electrodos para la remoción de Cr^{+3}



En la figura 6 se aprecia que existe un efecto significativo en la interacción de la distancia entre electrodos y la agitación, siendo estos parámetros inversamente proporcionales a la variable de respuesta, debido a que a distancias pequeñas entre los electrodos (0.5 cm.) se obtienen mayores porcentajes de remoción para la agitación al nivel más bajo (370 rpm); mientras que para la misma distancia pero en el nivel más alto de agitación (720rpm) disminuye notablemente el porcentaje de remoción. Al mismo tiempo para la distancia entre electrodos mayor (2.5 cm), los porcentajes de remoción

de Cr^{+3} para todos los niveles de agitación fue bajo. Lo cual confirma la información suministrada en el Diagrama de Pareto. La figura 6, muestra que a una menor separación entre electrodos de 5mm se ve favorecido el porcentaje de remoción de Cr^{+3} como consecuencia de que a esta distancia se logra vencer la resistencia del medio permitiendo que a la diferencia de potencial aplicada se generara una corriente que permitiera el intercambio entre los electrones de los electrodos y los iones o moléculas de la solución (Hurley y Masterton, 1997). Además a una distancia menor a esta puede ocurrir un corto circuito.

Debido a que la distancia entre electrodos es directamente proporcional a la caída de potencial necesaria para vencer la resistencia del medio, a la mayor separación entre electrodos (2.5 cm), la diferencia de potencial aplicada no fue suficiente para vencer dicha resistencia, lo que llevo a que la distancia entre electrodos determinará un porcentaje de remoción de Cr^{3+} bajo, de aproximadamente el 34%, haciendo que la agitación en el sistema, no afectará de manera significativa la variable de respuesta. Como se puede observar en la Figura 6, al nivel más bajo de agitación de la solución evaluado de 370 rpm se presenta un mayor porcentaje de remoción de Cr^{3+} y al nivel más alto de 720 rpm una disminución del mismo, esto se debe a que en este nivel de agitación se mejora el contacto entre los hidróxidos y polihidróxidos tanto de hierro como de aluminio formados durante la reacción electroquímica y las partículas de Cr^{3+} , lo que permite la coagulación (Mollah et al, 2004). Además, la agitación evita que las zonas alrededor de los electrodos se saturen de iones que ya han reaccionado con los mismos (M.C Kitchen, 2005; Martínez, 2004; Saravabhavan et al, 2004). Sin embargo, a pesar que la agitación mejora la eficiencia del transporte de masa permitiendo la reducción de la pasivación de los electrodos llevando a una correcta distribución de las burbujas de hidrógeno y oxígeno producidas, mejorando así el proceso y disminuyendo el consumo de energía eléctrica (Mollah et al, 2004), trabajar con una agitación alta respecto al volumen que se tiene pueden producir la desagregación de los

coágulos de mayor tamaño (Chen et al, 2000) llevando a un deterioro del proceso de coagulación y a una disminución en el % de remoción del Cr^{3+} . Esto coincide con lo reportado por diferentes autores, los cuales al evaluar en un intervalo de 200 a 600 rpm, encontraron que un nivel de agitación de 450 rpm es suficiente para lograr un contacto apropiado entre las partículas de Cr^{3+} , los hidróxidos y polihidróxidos y evitar la desagregación de los complejos formados a niveles mas altos de agitación (600 rpm), trabajando con un volumen de 800 ml y 1000 ppm de Cr^{3+} (Golder et al., 2006b).

5.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS FINAL

Con el fin de evaluar los diferentes valores de voltaje, concentración inicial de la solución y tipo de electrodos buscando encontrar las condiciones óptimas de operación que disminuyan la concentración del contaminante y carga orgánica se realizaron los ensayos experimentales, en los cuales se utilizó el diseño de experimentos de superficie de respuesta (diseño factorial en 3 niveles). (Statgraphics 5.1). Las variables evaluadas fueron: voltaje, concentración inicial de la muestra y tipo de electrodos (Fe y Al). Cada una de las cuales se estudió a tres niveles de acuerdo con los intervalos obtenidos en los ensayos preliminares (tabla 8). Los ensayos se realizaron por duplicado con un tiempo de residencia de 30 minutos, una velocidad de agitación de 382.3 rpm y una distancia entre los electrodos de 5 mm (previamente optimizados).

TABLA 8
VARIABLES DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

Variable	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Voltaje (V)	10	15	20
Concentración *(Ci)	1	2	3
Tipo de electrodos**	1	2	3

* Los niveles de la concentración son una denominación que corresponden a: (1) dilución 1:3, (2) dilución 1:2 y (3) muestra original con una concentración inicial (Cr^{3+}) 5456.70 ppm.

** Los niveles del tipo de electrodos son una denominación que corresponde a: (1) ambos electrodos de Al, (2) ambos electrodos de Fe y (3) un electrodo de Al y un electrodo de Fe.

5.2.1 Análisis del diseño de experimentos final

Los resultados obtenidos en el diseño de experimentos del ensayo experimental final (tabla 9) muestran los porcentajes de remoción de Cr^{+3} .

TABLA 9
Resultados diseño de experimentos del ensayo experimental final

Ensayo #	Voltaje (V)	Concentración Inicial (ppm)	Electrodo	% Remoción de Cr^{+3}	
				Bloque1	Bloque 2
1	15	2	2	88,357	88,357
2	10	1	2	95,972	96,015
3	20	3	2	50,242	48,902
4	20	1	2	91,606	91,123
5	20	2	3	92,271	92,367
6	15	2	2	88,986	88,502
7	15	2	2	88,309	88,406
8	15	1	1	99,994	99,993
9	20	2	1	92,222	91,208
10	15	3	3	78,261	73,43
11	15	3	1	77,681	75,652
12	10	2	1	98,14	98,077
13	15	1	3	94,783	94,831
14	10	3	2	56,329	61,353
15	10	2	3	95,266	96,135

En la tabla 9, se muestran los valores del porcentaje de remoción de Cr^{+3} obtenido durante el ensayo experimental final, para cada interacción entre los valores de voltaje, concentración inicial de la muestra y tipo de electrodo. Se puede apreciar, que el mayor porcentaje de remoción de Cr^{+3} fue del 99.99%, el cual se alcanzó a unas condiciones de 15 voltios, electrodo de aluminio y una concentración inicial de 3280.3 ppm que corresponde a la dilución 1: 3.

5.2.1.1 Análisis de varianza

Se establece un nivel de confianza del 95%, aceptándose como significativos aquellos factores que tengan un valor-P error menor a 0.05. Ver tabla 10.

Como se puede observar en la tabla 10, los factores significativos en el proceso para la remoción de

Cr^{+3} en los ensayos experimentales, con los valores de las variables determinadas durante los ensayos preliminares y el diseño de experimentos son el voltaje y la concentración inicial, ya que presentan valores- P menores a 0.05. Se obtuvo un valor de $R^2 = 93.79\%$, lo cual indica que el modelo explica en un 93.79 % la variabilidad en el porcentaje de remoción, para un tiempo de electrocoagulación de 30 minutos.

Según lo reportado en la Tabla ANOVA, el tipo de electrodo no es una variable significativa para el porcentaje de remoción de Cr^{+3} , esto se debe a que los electrodos ya sean de hierro o aluminio o en una configuración combinada de hierro-aluminio son los que dan origen a los iones metálicos, los cuales al ser hidrolizados forman los hidróxidos o polihidróxidos, que atraen las partículas dispersas en la solución coloidal, formando los agregados (Zumdahl y Zumdahl, 2000) y

al comparar los resultados en los cuales se conservan las mismas condiciones óptimas de las demás variables evaluadas, de concentración inicial (dilución 1:3), conductividad, pH y voltaje (15V), se obtiene que utilizando solo electrodos de aluminio o la configuración combinada Fe-Al el porcentaje de remoción solo varía en un 5.18%. Este comportamiento puede explicarse a partir de la ley de Faraday, la cual describe la relación entre la cantidad del ánodo disuelto respecto a la densidad de corriente, el peso molecular del material, el número de electrones involucrados en la reacción de óxido-reducción y el tiempo de la misma (Daneshvar , 2004). Según lo anterior, se puede inferir que la cantidad

del ánodo disuelto y por lo tanto, el aporte de las especies como Al^{3+} , $Al(OH)_2^+$ al utilizar Al o $Fe(OH)_n$ con el Fe, para la formación de los respectivos hidróxidos y polihidróxidos, agentes coagulantes del proceso de electrocoagulación, no varía mucho entre uno y otro, puesto que los parámetros densidad de corriente y tiempo de reacción, permanecieron constantes para ambos y a pesar que tienen pesos moleculares diferentes, ambos funcionan de forma estable para el pH de la solución, así el Al presenta esta condición a un intervalo de pH entre 6 y 8 y el Fe de 4 a 11, lo cual afecta el número de electrones involucrados en la reacción.

TABLA 10
Tabla ANOVA para la remoción de Cr^{+3}

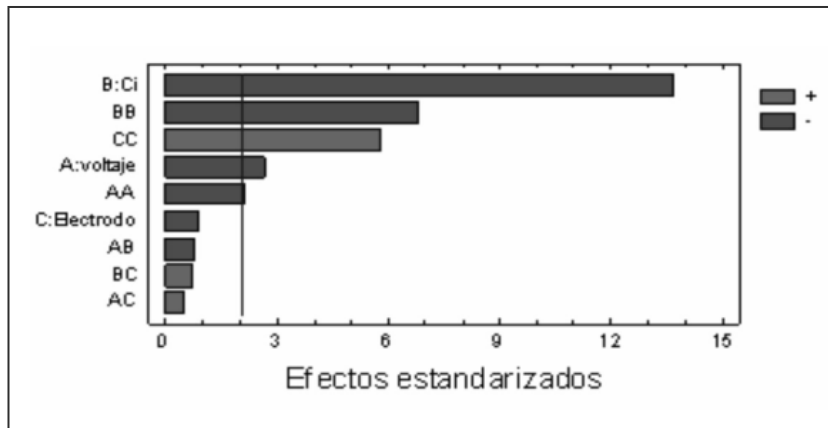
Factor	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Media de Cuadrado	Relación- F	Valor- P
A:Voltaje	140,103	1	140,103	7,14	0,0150
B:Conc	3674,39	1	3674,39	187,36	0,0000
C:Electrodo	15,2549	1	15,2549	0,78	0,3888
AA	88,1705	1	88,1705	4,50	0,0474
AB	10,7648	1	10,7648	0,55	0,4678
AC	4,53607	1	4,53607	0,23	0,6361
BB	907,896	1	907,896	46,29	0,0000
BC	9,5288	1	9,5288	0,49	0,4942
CC	656,673	1	656,673	33,48	0,0000
bloques	0,551621	1	0,551621	0,03	0,8686
Total error	372,624	19	19,6118		
Total	6004,28	29			

$R^2 = 93,794 \%$. R^2 (ajustado para los grados de libertad) = $91,0013 \%$

5.2.1.2 Diagrama de Pareto

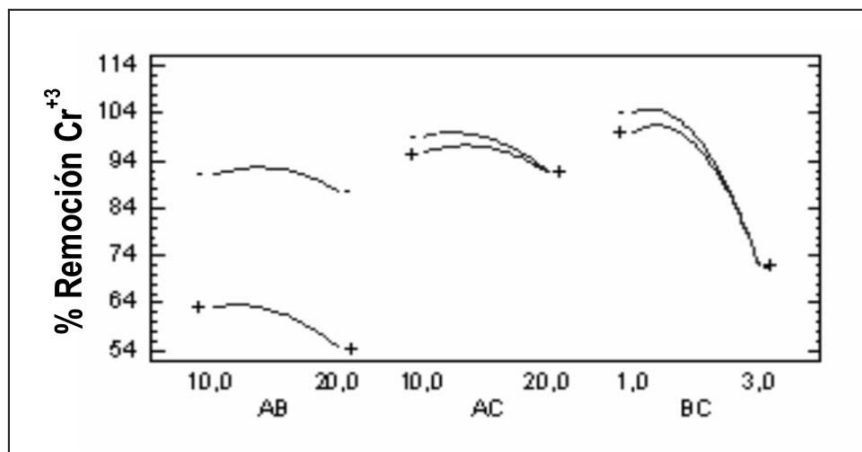
La figura 7, presenta el diagrama de Pareto que determina la importancia de los factores evaluados durante el diseño de experimentos: voltaje, concentración inicial de cromo en la muestra y tipo de electrodo.

FIGURA 7
Diagrama de Pareto estandarizado para %Remoción de Cr⁺³



La figura 7, muestra que los factores que afectan el porcentaje de remoción de Cr⁺³ son: la concentración inicial, la interacción concentración inicial – concentración inicial, la interacción tipo de electrodo – tipo de electrodo, el voltaje y la interacción voltaje – voltaje. Se reporta que la interacción tipo de electrodo- tipo de electrodo es directamente proporcional a la variable de respuesta y tanto la interacción concentración inicial-concentración inicial así como la interacción voltaje-voltaje son inversamente proporcionales, pero debido que son interacciones resultantes del análisis cuadrático del programa estadístico y no arrojan resultados relevantes para el análisis no se tomara en cuenta dicho resultado. Al mismo tiempo, se puede observar que tanto la concentración inicial como el voltaje son inversamente proporcionales a la variable de respuesta, es decir, a la concentración inicial menor de 3280.3 ppm, que corresponde a una dilución 1:3 y un voltaje de 15 V, se obtiene un mayor porcentaje de remoción de Cr⁺³. A continuación se presenta la interacción entre los tres factores evaluados en el diseño de experimentos.

FIGURA 8
Efecto de la interacción voltaje – concentración inicial para el porcentaje de remoción de Cr⁺³.
(Statgraphics 5.1)



En la figura 8, se puede apreciar que la interacción concentración inicial – tipo de electrodo presenta un efecto significativo mayor en el porcentaje de remoción que la interacción voltaje- concentración inicial y voltaje-tipo de electrodo. Además, muestra como estos resultados concuerdan con lo que se obtuvo experimentalmente, el voltaje intermedio de 15 voltios y a la menor concentración de Cr^{+3} evaluada (dilución 1:3) que corresponde a una concentración inicial de 3280.3 ppm, se obtuvo un porcentaje de remoción de Cr^{+3} de aproximadamente 94%, mientras, a este mismo voltaje y con la solución a la concentración más alta se alcanzó una remoción de aproximadamente 64% del Cr^{+3} en solución. Para la interacción voltaje – tipo de electrodo, se obtuvo que para el voltaje de 15 voltios y el tipo de electrodo en el nivel más bajo (1), que corresponde al electrodo de aluminio, se alcanzó un % de remoción de cromo de aproximadamente el 100%, mientras que para el mismo valor de voltaje, pero con el tipo de electrodo del nivel más alto (3) que corresponde a la combinación de un electrodo de Al y un electrodo de Fe, el % de remoción de Cr^{+3} fue de aproximadamente el 96%.

Como se puede apreciar en la figura 7, tanto la concentración inicial de Cr^{+3} en solución como el tipo de electrodo son inversamente proporcionales al % de remoción, debido a que a una menor concentración inicial de Cr^{+3} y al nivel de tipo de electrodo más bajo (1), que corresponde al electrodo de Al, aumenta considerablemente el porcentaje de remoción de Cr^{+3} , sin embargo, se puede observar que al aumentar un poco la concentración inicial de diluyendo 2.3 veces la muestra original, se obtiene un mayor porcentaje de remoción hasta un 100% aproximadamente, pero al continuar aumentando la concentración por encima de este valor disminuye hasta un valor del 72% aproximadamente, para la concentración original de la muestra.

Se ha reportado el efecto de la concentración inicial de Cr^{+3} en solución en el porcentaje de remoción (Golder et al, 2006a, Daneshvar, 2004; Mollah et al, 2004), coinciden en que a una menor concentración inicial de Cr^{+3} en solución se presenta un mayor porcentaje de

remoción, esto se debe a que a una menor concentración, la cantidad de hidróxidos y polihidróxidos producidos en solución son suficientes para reaccionar con las partículas de Cr^{+3} presentes en solución, mientras que a altas concentraciones estos no son suficientes y queda Cr^{+3} sin remover (Daneshvar, 2004; Mollah et al, 2004). Al mismo tiempo, a menores concentraciones de Cr^{+3} la solución presenta una disminución en su conductividad hasta 6.86 mS/cm, sin embargo, a pesar de que la conductividad presente una disminución, su valor sigue estando por encima de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, valor a partir del cual se asegura un buen desempeño de la solución durante la electrocoagulación. Sin embargo, tanto la interacción del voltaje con la concentración inicial de la solución como con el tipo de electrodo no son factores significativos en el proceso de remoción de Cr^{+3} por electrocoagulación como se muestra en el diagrama de Pareto.

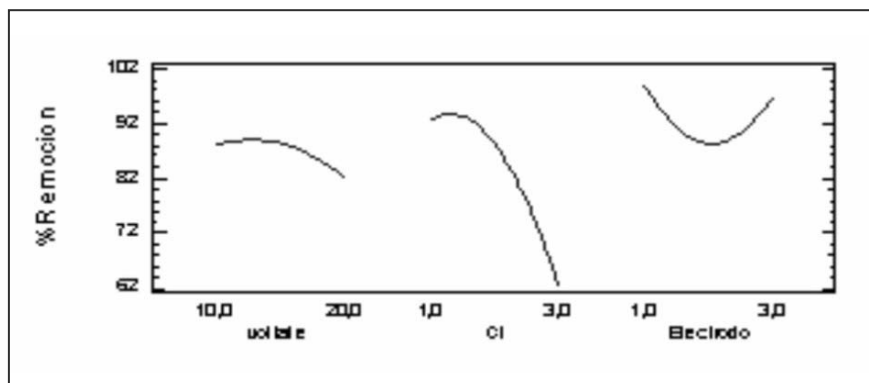
5.2.1.3 Gráfico de efectos principales para el % de remoción de Cr^{+3}

La figura 9, muestra como afectan al porcentaje de remoción de Cr^{+3} , el voltaje, la concentración inicial de Cr^{+3} y el tipo de electrodo, así para un valor intermedio de voltaje de aproximadamente 15 V, se obtiene la mayor remoción; a medida que aumenta la concentración disminuye la remoción y para el tipo de electrodo 1 (aluminio) y para la combinación Al-Fe se obtienen el mayor porcentaje de remoción respecto a este parámetro, dándose un declive del mismo para el electrodo de Fe.

A partir del diagrama de Pareto, se puede determinar que el voltaje es una variable que afecta el proceso de electrocoagulación y a partir de la figura 9. se demuestra como para el intervalo de voltaje evaluado (10,15 y 20 voltios) se alcanzó un mayor % de remoción para un voltaje aplicado entre 10 y 15 voltios, esto se debe a que el voltaje aplicado depende de una manera directa de la corriente y la resistencia del medio, de esta manera, la unión de factores como la conductividad relativamente alta de la solución, distancia entre electrodos y baja agitación mecánica que complementa la agitación que

se da naturalmente en el sistema, hacen que se disminuya la resistencia del medio y se facilite el paso de la corriente a través del mismo (Mollah, 2001; Mollah, 2004; Holt, 2005; Zumdahl, 2000), llegando a un valor óptimo de voltaje para las condiciones del sistema de 13 voltios, el cual es un valor intermedio, mediante el cual se logra un aumento en el porcentaje de remoción. Este comportamiento es explicado por la ley de Ohm (Rajeshwar et al., 1997)

FIGURA 9
Efectos principales para la remoción de Cr^{+3} (Statgraphics 5.1)



5.3 COMPORTAMIENTO DE LA TEMPERATURA, pH Y CONDUCTIVIDAD

5.3.1 Temperatura

Durante todos los experimentos se pudo observar un aumento de la temperatura de la solución aproximadamente de 50 °C como consecuencia de la liberación de calor de la reacción entre la solución y los electrodos. Además de, la diferencia de potencial aplicada.

5.3.2 pH

Para todos los experimentos se observó un incremento promedio del pH de la solución de aproximadamente 79.5% después del proceso de electrocoagulación. Este fenómeno se da como consecuencia de la disociación de especies solubles de los electrodos (hidróxidos y polihidróxidos) con la generación de iones OH^- en la superficie del cátodo durante la electrocoagulación tanto, para los electrodos de Fe como de Al. A pH's altos el Cr^{+3} como los hidróxidos de Fe y Al se precipitan

(precipitación química), incrementando la remoción de Cr^{+3} (Golder et al., 2006a).

5.3.3 Conductividad final de la muestra

La conductividad mostró una disminución considerable para todos los tratamientos realizados, debido a que cuando la solución esta muy concentrada o muy contaminada, la proximidad de los iones en solución entre ellos inhibe su actividad de la conductividad y en consecuencia su habilidad de transmitir corriente (Lenntech, 2007).

5.4 CONDICIONES ÓPTIMAS DE OPERACIÓN

5.4.1 Condiciones optimas de operación

Con el objetivo de validar el modelo estadístico y analizar la velocidad de remoción del Cr^{+3} , DQO, DBO y TOC, se realizaron las cinéticas de remoción, con las condiciones óptimas para cada una de las variables que afectan el proceso, es decir, la agitación y distancia entre electrodos que arrojó el diseño preliminar y con

la concentración inicial de cromo, voltaje y tipo de electrodo que arrojo el diseño de experimentos, después de haber sido optimizado por el programa estadístico Statgraphics 5.1 manteniendo constantes la relación entre área y volumen, pH y conductividad de la muestra. A continuación se presentan las condiciones óptimas obtenidas a partir del análisis estadístico.

TABLA 11
Condiciones óptimas de operación

Condición	Valor
Agitación	382.3 rpm
Distancia entre Electrodos	0.5cm
Voltaje	13 V
Concentración inicial	Nivel 1.3 (3280.3ppm Cr ⁺³)
Tipo de electrodo	Aluminio

5.4.2 Cinética de degradación con las condiciones óptimas

Las cinéticas realizadas tanto para muestra natural como para muestra diluida, se llevaron a cabo por un tiempo de reacción de 60 min. Se tomaron muestras cada 10 min, con un escalamiento del sistema tanto en el volumen a tratar como en las dimensiones de los electrodos, manteniendo constantes la relación entre área y volumen, pH y conductividad de la muestra, con el fin de evaluar el comportamiento de la remoción de Cr⁺³, DQO, DBO y TOC a través del tiempo. Para la muestra diluida 3280.3 ppm se presentó mayor porcentaje de remoción, sin embargo, lo mejor es evaluar la eficiencia del tratamiento en la muestra original para tener un acercamiento real del proceso.

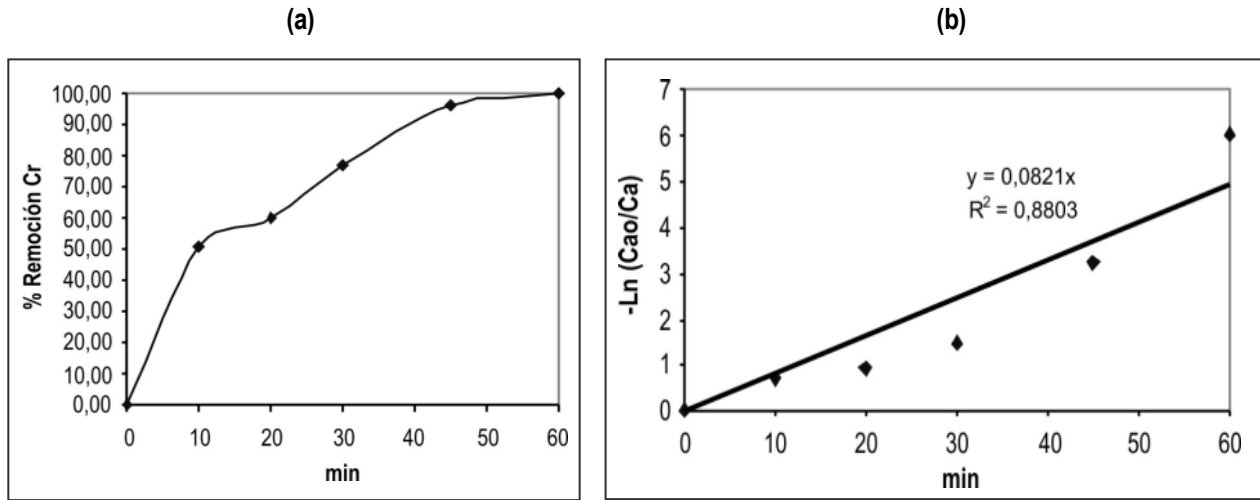
5.4.2.1 Cinética de la remoción de Cr⁺³ con la solución diluida

A continuación se presentan los valores de % de remoción de Cr⁺³ en el tiempo con el fin de evaluar el avance de la reacción con las condiciones óptimas definidas por los diseños de experimentos.

La figura 10a, muestran como a medida que transcurre el tiempo, se obtiene un mayor porcentaje de remoción de Cr⁺³, hasta llegar a un porcentaje máximo de remoción del 99.76% a los 60 minutos, con las condiciones óptimas de operación encontradas. Se puede observar que se presenta un alto porcentaje de remoción durante los primeros 10 minutos de reacción, comparado con los otros tiempos, en los cuales el porcentaje de remoción aumenta de manera menos acelerada, esto puede deberse a que, durante los primeros 10 minutos, se da la disolución del ánodo y la formación de los respectivos hidróxidos y polihidróxidos que reaccionan con las partículas de cromo, bajo unas condiciones óptimas de transporte de masa y transferencia de electrones (Hurley y Masterton, 1997), alcanzando una remoción del 50.42%, pero a medida que transcurre el tiempo de reacción se acumulan burbujas de O₂ e H₂ en los electrodos, las cuales incrementan la resistencia de la solución (Mollah, 2001; Mollah, 2004; Holt, 2005; Zumdahl, 2000). Además a medida que avanza la reacción su eficiencia se ve desfavorecida debido a la formación de una placa de óxido, que disminuye el transporte de masa entre los electrodos y la solución, así como la transferencia de electrones, disminuyendo la velocidad de reacción (Mollah et al, 2001).

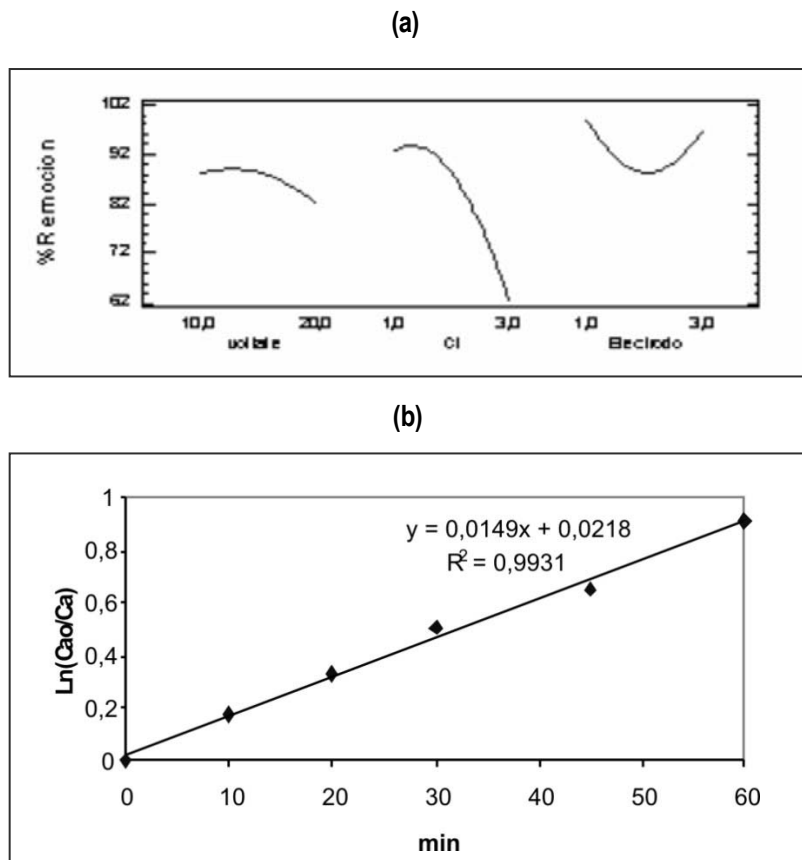
Con el fin de predecir comportamientos y simular el efecto de variar las condiciones de operación dentro de su intervalo de validez, los datos se ajustaron a un modelo, por medio de la asignación de la función que mejor se ajuste a una línea recta, determinando el orden de reacción a partir de la mejor correlación obtenida para los datos evaluados. La cinética de remoción de Cr⁺³ que mejor se ajustó para la muestra diluida fue la de primer orden una vez evaluadas orden cero, primero y segundo orden (Levenspiel, 1999), como se puede apreciar en la figura 10b. De la relación obtenida anteriormente se puede deducir, que si la reacción mantiene el mismo comportamiento, el objetivo final de reducir hasta 0.5 ppm de Cr⁺³ se lograría a los 110 minutos aproximadamente, teniendo en cuenta que la constante cinética de la reacción es de 0.082 min⁻¹, puesto que la legislación colombiana ambiental permite 0.5 ppm de Cr⁺⁶ en aguas residuales y no presenta límite para Cr⁺³ (MIN AMBIENTE; Decreto 1594,1984).

FIGURA 10
Cinética de la remoción de Cr³⁺



5.4.2.2 Cinética de la degradación de la demanda química de oxígeno (DQO)

FIGURA 11
Cinética de la degradación de la demanda química de oxígeno



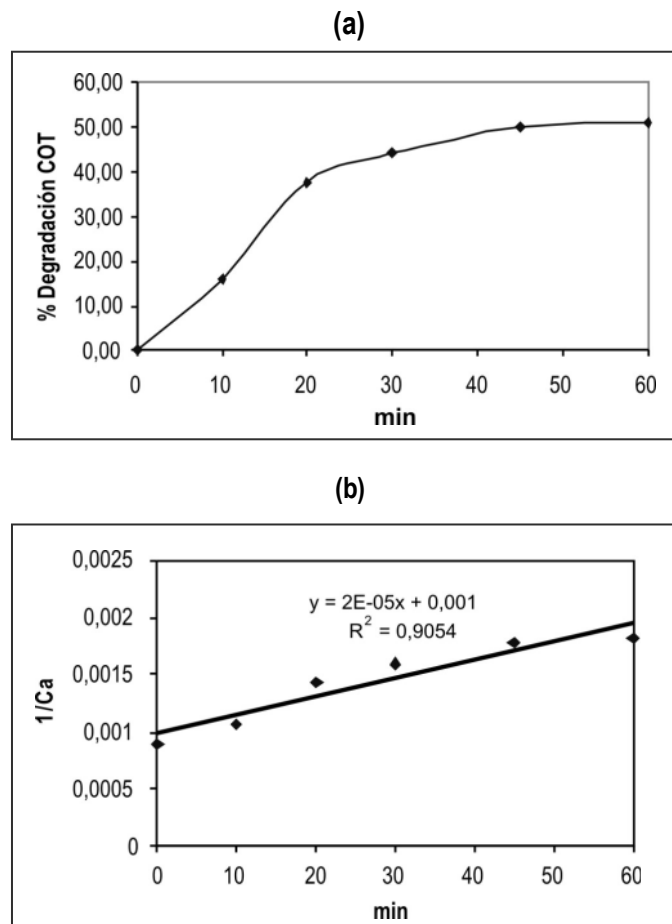
A partir de la figura 11a, se puede apreciar como a medida que transcurre el tiempo, se obtiene un mayor porcentaje de degradación de la demanda química de oxígeno, hasta llegar a un porcentaje máximo de degradación del 60% a los 60 minutos, presentándose un alto porcentaje de degradación durante los primeros 30 minutos de reacción, comparado con los otros tiempos, en los cuales el porcentaje de degradación aumenta de manera menos acelerada, con un comportamiento similar al que se tuvo para la remoción del Cr^{+3} , pero presentando un cambio menos drástico en el % de degradación. La cinética de degradación de la demanda química de oxígeno que mejor se ajusta para la muestra diluida es de primer orden, como se puede apreciar en la figura 11b. La legislación colombiana ambiental exige la remoción del 80% de la carga orgánica vertida, para la

muestra diluida se exigiría la remoción de 8435 ppm de DQO lo que según la cinética anterior con una constante de 0.0149min^{-1} se logra en 107 min, y se debe verter el 20% que equivale a una concentración de 2108.9 ppm.

5.4.2.3 Cinética del carbono orgánico total (COT) con la solución diluida

El COT (Carbono Orgánico Total) es uno de los parámetros empleados para conocer el grado de contaminación orgánica del agua, midiendo la mineralización de la materia presente (conversión del material orgánico a CO_2 y agua). A continuación se presentan los valores de % de degradación del COT en el tiempo con el propósito de evaluar el desarrollo de la reacción con las condiciones óptimas definidas por los diseños de experimentos.

FIGURA 12
Cinética de la degradación del COT



La figura 12a muestra como disminuye en el tiempo la concentración de COT del agua residual tratada, llegando a un porcentaje máximo de degradación del 51.23% a los 60 minutos. Los porcentajes de degradación mayores se dan en los primeros 30 minutos de reacción, a partir de este tiempo disminuye la velocidad de remoción pero continua creciente. La disminución de la velocidad de remoción se debe a la formación de una capa alrededor de los electrodos y a la acumulación de O₂ y H₂ entre ellos (Martínez et al, 2004). De los resultados anteriores se puede concluir que no se presentó una mineralización completa. Para determinar el orden de la reacción, se realiza un análisis de los datos de COT con el fin buscar el mejor orden que se ajuste a una línea recta, la mejor correlación la presenta la cinética de segundo orden. (Levenspiel, 1999)

En la figura 12b se presenta el método de integración cinética de segundo orden para la degradación de COT de la muestra diluida. La constante cinética es

$2 \cdot 10^{-5} \text{ L/mg} \cdot \text{min}$ y con esta se puede lograr en 173 min. la mineralización del 80% del COT, es decir una concentración final de 224.3 ppm.

5.4.2.4 Análisis de biodegradabilidad de la solución diluida

La biodegradabilidad esta asociada a la oxidación de la materia orgánica por acción de organismos vivos, ya sea con o sin oxígeno. La fracción de biodegradabilidad es un indicador de si la o las sustancias a remover son fácilmente biodegradables o no, además es útil en la selección del tipo de tratamiento a utilizar para un agua residual en particular. En la tabla 12, se presenta la fracción de biodegradabilidad de la muestra antes y después de 60 min. de tratamiento, lo que indica que la biodegradabilidad de la muestra aumenta un 77.2% y esto implica que el tratamiento realizado logra en cierta medida la recuperación de esta agua residual.

TABLA 12
Datos de biodegradabilidad de la muestra diluida

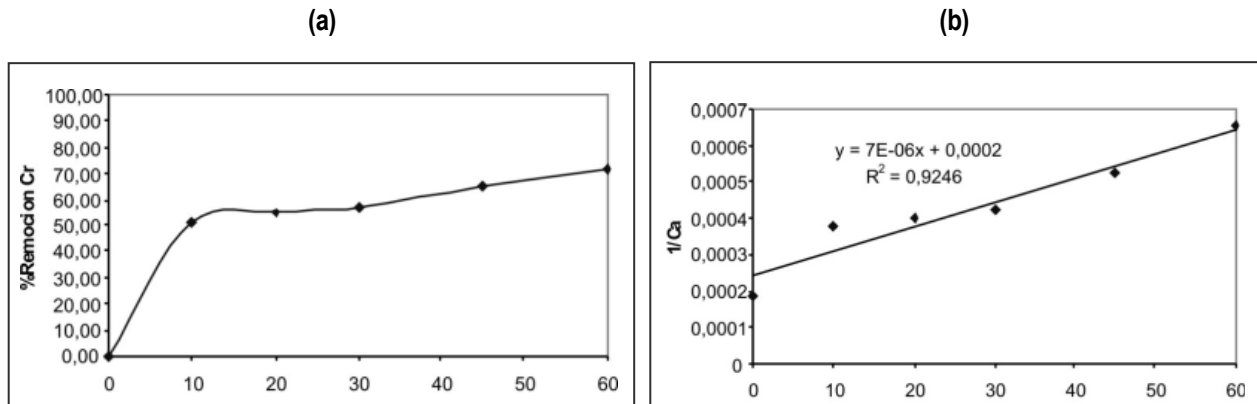
Tiempo(MIN)	DQO	DBO ₅	DBO/DQO
0	10544,3235	831,5	0.079
60	4217,72939	590,4	0.14

5.4.3 Cinética de remoción de Cr⁺³ con la solución natural

Para hacer una evaluación real de la reacción en el tiempo, se realizó la cinética con las condiciones óptimas de operación con el agua residual original, es decir sin diluir; en la figura 13 se presentan los resultados obtenidos.

Como se puede observar en la figura 13a al igual que en la cinética de la muestra diluida el porcentaje de remoción de Cr⁺³ es directamente proporcional al tiempo de reacción, con un porcentaje máximo de remoción aproximadamente del 72% a los 60 minutos. Además, los porcentajes de remoción mas altos se presentan en los primeros 10 minutos debido a que a medida que transcurre el tiempo de reacción se acumulan burbujas de O₂ e H₂ en los electrodos, incrementando la resistencia de la solución y disminuyendo la eficiencia de la reacción debido a la formación de una placa de óxido, que disminuye el transporte de masa entre los electrodos y la solución (Mollah, 2001; Mollah, 2004; Holt, 2005; Zumdahl, 2000).

FIGURA 13
Cinética de la remoción de Cr⁺³



Debido a que en 60 min. y con la muestra original no se puede llegar al valor que impone la legislación colombiana acerca del Cr⁺⁶, se aumento el tiempo de residencia a 2 horas encontrando una concentración de cromo de 983 ppm, lo que equivale a un porcentaje de remoción del 81.99%, en dos horas no se lograría cumplir la legislación colombiana pero si el agua residual se encuentra diluida se lograría disminuir la concentración de Cr⁺³ a la salida y sería muy aplicable en la industria del cuero, debido a que en esta existen varias etapas que manejan diferentes concentraciones de Cr⁺³ como lo es el recurtido que la concentración de Cr⁺³ es aproximadamente 1700 ppm y el curtido de 5456,7 ppm. Según lo anterior para un agua residual de Cr⁺³(mezcla de recurtido y curtición) concentración promedio 3500 ppm la electrocoagulación sería un tratamiento viable. (Datos tomados de la muestras de recurtido y curtición).

Para la concentración de 3280,3 ppm de Cr⁺³ (muestra diluida) se encontró una constante cinética de reacción de 0.0821min⁻¹, comparado con una constante cinética de reacción de 7*10⁻⁶ L/mg*min para la concentración de 5456,7 ppm de Cr⁺³, comprobando que la eficiencia de la remoción se ve afectada por la concentración inicial de Cr⁺³ en la solución. La cinética de remoción de Cr⁺³ para la muestra natural es de segundo orden, como se puede apreciar en la figura 13b.

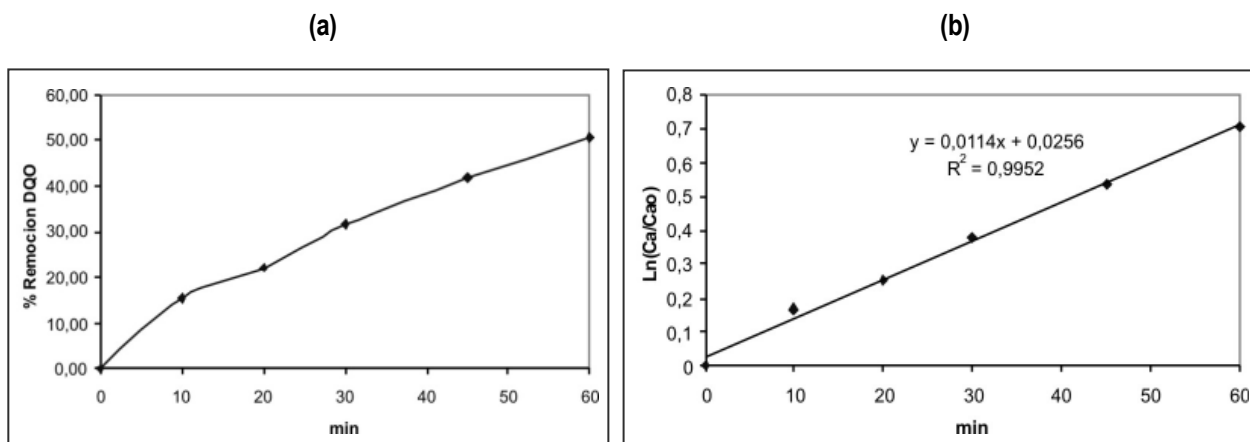
5.4.3.1 Cinética de la demanda química de oxígeno (DQO) para la solución natural

Al llevar a cabo el proceso durante 60 minutos, con las condiciones óptimas de operación y la muestra natural se alcanza un % remoción del DQO del 50.67%. La cinética de degradación de la demanda química de oxígeno para la muestra natural es de primer orden (Levenspiel, 1999), como se observa en la figura 14b.

De la figura 14a se puede observar que la velocidad de degradación es mayor en los primeros 30 min, pero es de tendencia creciente durante los 60 minutos de reacción. La legislación colombiana exige la remoción del 80% de la carga orgánica vertida en este caso el 80% equivale a 19836.344 ppm lo que se lograría en 139 min aproximadamente, es decir que se obtendría una concentración final de 4959.086 ppm.

De la figura 14b se puede encontrar que para la concentración de 10544.32 ppm de DQO (muestra diluida) la constante cinética de reacción es de 0.0149 min⁻¹, comparado con una constante cinética de reacción de 0.0114 min⁻¹ para la concentración de 24795.43 ppm de Cr⁺³, comprobando que la eficiencia de la remoción, tanto para el Cr⁺³ como para la DQO se ve afectada por la concentración inicial de la solución.

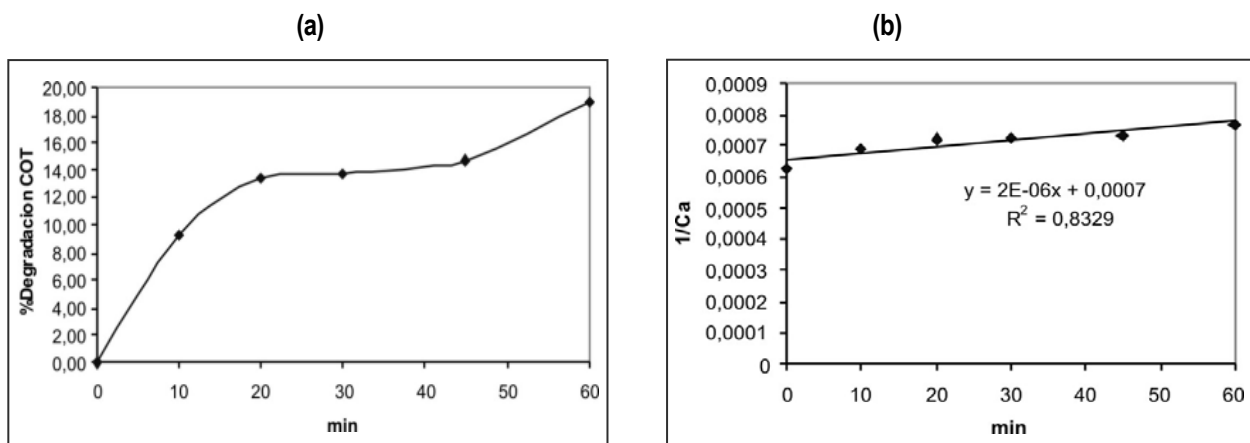
FIGURA 14
Cinética de la remoción de la demanda química de oxígeno



5.4.3.2 Cinética del carbono orgánico total para la solución natural (COT)

A continuación se presentan los valores de % de degradación del COT en el tiempo con el propósito de evaluar el desarrollo de la reacción con las condiciones óptimas definidas por los diseños de experimentos con muestra original.

FIGURA 15
Cinética de la degradación del COT



La figura 15a muestran como aumenta el porcentaje de degradación de COT con el tiempo llegando a un porcentaje máximo de degradación de aproximadamente 19% a los 60 minutos. Los porcentajes de degradación mayores se dan en los primeros 20 minutos de reacción, a partir de este tiempo se presenta una estabilización y luego crece de nuevo, lo que se debe a que medida que avanza la reacción su eficiencia se ve desfavorecida debido a la formación de una placa de óxido, que

disminuye el transporte de masa entre los electrodos y la solución, así como la transferencia de electrones, disminuyendo la velocidad de reacción (Mollah et al, 2001). Al determinar el orden de la reacción que se ajusta a una línea recta, es el de segundo orden, como se muestra en la figura 15b (Levenspiel, 1999). La constante cinética es $2 \cdot 10^{-6} \text{ L/mg} \cdot \text{min}$ y es numéricamente 10 veces mayor a la constante de la muestra diluida lo que explica que la muestra original tome mas tiempo en degradarse.

Para obtener una mineralización del 80%, es decir, una concentración final de 320.12 ppm se necesitarían aproximadamente 20 horas.

5.4.3.3 Análisis de biodegradabilidad

En la tabla 13. se presenta la fracción de biodegradabilidad de la muestra natural antes y después de 60 min de tratamiento, lo que indica que la biodegradabilidad de la muestra aumenta un 72.9%, lo que implica que el agua tratada tiene 1,7 veces mas la capacidad de degradarse naturalmente sin la necesidad de otros tratamientos.

TABLA 13
Datos de biodegradabilidad de la muestra natural

Tiempo (min)	DQO	DBO ₅	DBO ₅ /DQO
0	24795.43	1474.6	0.059
60	12231.4152	1250.6	0.102

5.4.3.4 Análisis del contenido de hierro y aluminio

Debido a que durante el proceso de electrocoagulación se da la producción de especies por la disolución del ánodo, en el caso en que los electrodos son de Al se producen especies como Al^{3+} , $Al(OH)_2^+$, si los electrodos son de Fe se espera la formación de $Fe(OH)_n$ y polihidróxidos como: $Fe(H_2O)_6^{3+}$, $Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Fe(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Fe_2(H_2O)_8(OH)_2^{4+}$, $Fe_2(H_2O)_6(OH)_4^{4+}$ (Mollah et al, 2001), se hace necesario determinar la cantidad de iones metálicos que quedan en solución.

La cuantificación de ambos metales se realizó aplicando los métodos instrumentales presentados en el numeral 3.4.5 y 3.4.6.

TABLA 14
Análisis de hierro y aluminio

Parámetro	Hierro (PPM)	Aluminio (PPM)
Antes del tratamiento	5,7821	15866,67
Después del tratamiento	584615,38	26600

La concentración tanto de hierro como de aluminio en solución aumenta después del tratamiento como se puede observar en la tabla 14, como consecuencia de la disolución del ánodo, sin embargo, a pesar de esto y de que el hierro le de una coloración amarilla a la solución final, no presentan efectos tan dañinos tanto a nivel ambiental como en la salud, como la alta concentración de cromo que se tenía inicialmente, además se podría pensar en una posible recuperación de estos metales. Además no se encuentran dentro de las sustancias de interés sanitario como si es el caso del cromo (MIN AMBIENTE; Decreto 1594,1984).

6. Electrocoagulación para el Tratamiento de Aguas Residuales Procedentes de un Floricultivo

6.1 DESCRIPCIÓN DEL EFLUENTE

La contaminación de aguas industriales debido a procesos de teñido en los diferentes sectores industriales, ha hecho que la decoloración de las mismas se convierta en un aspecto primordial antes de su descarga a los cuerpos acuíferos. Los métodos convencionales que consisten básicamente en una combinación de métodos biológicos y físico-químicos (Koby et al., 2004), no son siempre los más adecuados, en el caso de los tratamientos biológicos, la toxicidad del agua a tratar es perjudicial para los microorganismos utilizados en el proceso; además, no son lo suficientemente efectivos para remover el color del agua residual debido a que compuestos de alto peso molecular como los pigmentos utilizados, no son fácilmente degradados por las bacterias (Cameselle et al., 2004). Aunque métodos como la coagulación química, adsorción con carbón activado y procesos avanzados de oxidación como $H_2O_2/UV, O_3$, son efectivos para la remoción de una gran cantidad de contaminantes, la adición de reactivos y la producción de lodos de difícil disposición, hacen que los costos de este tipo de procedimientos sean elevados (Kim et al., 2002).

Los tipos de colorantes que se utilizan en el proceso de tintura de las flores son en su mayoría la mezcla de colorantes reactivos tipo azo, sustancias orgánicas con grupos cromóforos y auxocromos, empleados en la industria manufacturera, que comprenden principalmente la industria textil, alimenticia, curtiembres y de papel. Dichos colorantes así como todas las sustancias químicas que se ofrecen en grado comercial, son contribuyentes de metales pesados como arsénico, plomo, mercurio, cadmio y cobre en una proporción no superior a 20 ppm; además de estos componentes

metálicos, se genera un impacto ambiental visual por el vertimiento de aguas coloreadas a cuerpos acuíferos. Adicionalmente, al ser vertidos en los cauces naturales pueden causar un desequilibrio, debido a que este tipo de contaminantes aportan materia orgánica e inorgánica susceptible de ser oxidada, lo que ocasiona un déficit en la demanda de oxígeno (si la velocidad de consumo es mayor a la velocidad de aireación) desencadenando así la muerte de la biota presente; a esto, se le debe sumar que el exceso de nutrientes aportados por los diferentes compuestos pueden causar un fenómeno llamado eutroficación, crecimiento acelerado de algas, que afecta el proceso de fotosíntesis debido a la turbiedad del agua (Henry y Heinke, 1999).

Aunque en Colombia no existe ninguna regulación acerca del contenido de metales en colorantes de este tipo y contenido de color, si existe una regulación muy específica sobre los niveles máximos permitidos de ciertas impurezas (incluyendo los metales) en las aguas de vertimiento; por lo tanto, al emplear cualquier colorante en el proceso de tintura de flores, se debe garantizar que las aguas cumplan con la regulación ambiental al momento de ser vertidas. Por ello, se hace necesario realizar un proceso de tratamiento en las aguas residuales con el objetivo de reducir los niveles de impurezas, las cuales se van depositando a través del tiempo aumentando así su concentración, que en determinado momento puede sobrepasar los límites establecidos por la norma.¹

La reglamentación que controla dichos vertimientos se establece en el decreto 1594 de Junio 26 de 1984, "Del vertimiento de los residuos líquidos". El no cumplimiento

¹ Información suministrada por Colorquímica S.A.

de este tipo de legislación afecta a los diferentes sectores industriales ya que sin una buena implementación de un sistema de gestión ambiental, se estarían incurriendo en sobre costos por pago de tasas retributivas, poniendo en riesgo la competitividad de las empresas.

A continuación se evalúa el método de electrocoagulación como una alternativa para el tratamiento de aguas residuales provenientes del proceso de tintura de flores, caracterizada por poseer material vegetal y un intenso color verde. El proceso de tinción se lleva a cabo por medio de la absorción del colorante a través del tallo de la flor en un tiempo de retención determinado. En la tabla 15 y figura 16 se muestran las características del efluente.

TABLA 15
Características iniciales del efluente

Parámetro	Unidades	Valor
Conductividad	($\mu\text{S}/\text{cm}$)	325
DQO	(mg/L)	3007
COT	(mg/L)	523
Hierro total	(mg/L)	<0.1
Hierro soluble	(mg/L)	<0.1
pH	-	3.74
Color	-	Verde Intenso

FIGURA 16
Muestra Inicial



6.2. METODOLOGÍA

La metodología fue similar a la empleada en el numeral 5. Se midieron las concentraciones antes y después de los tratamientos con el objetivo de determinar los porcentajes de remoción de color, DQO, DBO y COT.

La metodología empleada comprende las siguientes etapas:

- Recopilación de la información necesaria para llevar a cabo el proyecto.
- Obtención de la muestra proveniente del floricultivo, la cual fue refrigerada para evitar su degradación.
- Construcción del equipo de electrocoagulación de acuerdo a los modelos encontrados en la literatura citada y a los resultados de los ensayos preliminares.
- Realización de los ensayos preliminares con el objetivo de determinar los valores de las variables relacionadas directamente con el diseño del equipo y los intervalos de las variables evaluadas en el ensayo experimental.
- Realización del ensayo experimental, en donde se evaluó el efecto de la corriente, concentración y conductividad iniciales de la muestra, empleando electrodos de hierro y aluminio.
- Obtención de las condiciones óptimas de operación para el electrodo que presentó un mejor desempeño en cuanto al porcentaje de decoloración. Adicionalmente, se analizaron las cinéticas de degradación de color, DQO, y COT.

6.3 MATERIALES Y EQUIPOS

A continuación se listan los materiales y equipos empleados para el desarrollo de la investigación.

6.3.1 Reactivos

- Ácido sulfúrico al 98% grado analítico marca MERCK.

- Ácido sulfúrico al 20%.
- Solución de dicromato de potasio 0.25 N marca MOL LABS.
- Solución de dicromato de potasio 0.016 M preparada en el laboratorio.
- Solución indicadora de ferroína preparada en el laboratorio.
- Solución titulante FAS 0.1N preparada en el laboratorio.
- Cloruro de sodio.
- Agua desionizada.
- Solución de sulfato de aluminio 665 g/L, marca Novaquímica.
- Solución de cloruro férrico 623 g/L marca Novaquímica.
- Polímero floculante A-410 1 g/L marca Novaquímica.
- Solución de cal 50g/L marca Novaquímica.
- Aguas residuales provenientes del floricultivo.

6.3.2 Equipos

- Micropipeta 1 ml.
- Beakers
- Biales o tubos de digestión.
- Balones volumétricos de 25, 50 y 100 ml.
- pH-metro marca METROHM.
- Bomba de vacío marca BUCHI.
- Conductímetro Handylab LF1 marca Schott.
- Baño ultrasonido 5210 R-DTH marca Branson.
- Bureta de émbolo Titronic Universal marca Schott.
- Termoreactor Spectroquant TR 420 marca Merck.
- Balanza Adventurer™ OHAUS con precisión de 0.01 g.

- Fuente de corriente DC Power supply 3005B (0 – 5 A/ 0 - 30 V) marca Protek.
- Espectrofotómetro marca Spectronics Genesys 2PC.
- Agitador magnético marca Corning.
- Papel filtro 595 marca Schleider & Schuell.
- Filtros de membrana de 0.2 μm marca Schleider & Schuell.
- Celda para electrocoagulación.

6.3.3 Especificaciones Técnicas de la Celda para Electrocoagulación

Los ensayos fueron llevados a cabo en una celda de configuración monopolar, empleando tanto electrodos de hierro como de aluminio (figura 17), debido a que es el primer proyecto del grupo de Investigación GIPAB que evalúa la electrocoagulación como método para el tratamiento de aguas y es el arreglo más adecuado para realizar un estudio inicial de las variables del proceso. Se emplearon un conductímetro y pHmetro para el monitoreo de los cambios producidos en la conductividad y el pH de la muestra durante el tratamiento.

Las especificaciones técnicas del equipo son:

- Recipiente plástico con capacidad de 1 litro
- Electrodo (placas planas) de hierro (cold rolled) de dimensiones $14 \times 10 \times 0.2 \text{ cm}^3$ y con un área efectiva de reacción 62.8 cm^2 .
- Electrodo (placas planas) de aluminio de dimensiones $14 \times 10 \times 0.2 \text{ cm}^3$, con un área efectiva de reacción 62.8 cm^2 .
- Agitador Magnético
- Fuente de Corriente Directa
- Sistema de desagüe

FIGURA 17
Equipo de electrocoagulación



6.4 ENSAYOS PRELIMINARES

El proceso de electrocoagulación está directamente afectado por un gran número de variables tales como: material de los electrodos, densidad de corriente, distancia entre los electrodos, temperatura, velocidad de agitación, tiempo de residencia en el reactor, conductividad y pH de la solución. Por ello se realizaron ensayos preliminares con el objetivo de fijar la velocidad de agitación, tiempo de residencia, material y distancia entre los electrodos, mejorar el diseño de la celda de electrocoagulación y determinar el intervalo de operación de las variables del ensayo experimental, tomando como variable de respuesta principal el porcentaje de remoción de color.

6.5 ENSAYO EXPERIMENTAL

Para la realización de los ensayos experimentales se empleó el diseño de experimentos de superficie de respuesta con el fin de conocer por medio de un modelo matemático, qué valores de los factores presentan la mejor respuesta de acuerdo a los criterios establecidos. Además, estima la superficie de respuesta en la vecindad del máximo (o mínimo) local para poder comprender los efectos de los factores en la respuesta obtenida (Dean y Voss, 1999).

El análisis estadístico se realizó por medio del programa Statgraphics versión 5.1 con el modelo Box-Becken. Las variables seleccionadas para el proceso fueron la corriente, conductividad y la concentración de la solución en tres niveles, de acuerdo a los intervalos obtenidos por los ensayos preliminares (tabla 16). Los ensayos (tabla 17) se realizaron por duplicado con electrodos de hierro y de aluminio, un tiempo de residencia de 10 minutos, velocidad de agitación de 6 en la escala del agitador magnético y distancia entre los electrodos de 5 mm.

TABLA 16
Variables del diseño experimental

Variable	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	1000	1450	1900
Concentración *	1	2	3
Corriente (A)	0.5	1.5	2.5

* Los niveles de la concentración son una denominación que corresponden a: (1) dilución 1:5, (2) dilución 1:2.5, (3) muestra original.

TABLA 17
Diseño de experimentos*

Ensayo	Corriente (A)	Concentración	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)
1	0,5	1	1450
2	1,5	3	1000
3	1,5	1	1900
4	1,5	2	1450
5	0,5	3	1450
6	1,5	3	1900
7	1,5	2	1450
8	1,5	1	1000
9	0,5	2	1900
10	2,5	2	1000
11	1,5	2	1450
12	2,5	2	1900
13	0,5	2	1000
14	2,5	1	1450
15	2,5	3	1450

* Cada uno de los tratamientos se llevó a cabo por duplicado tanto para electrodos de Fe como de Al.

6.5.1 Procedimiento experimental

El procedimiento que se utilizó para llevar a cabo los diferentes tratamientos a escala laboratorio con electrodos de Fe y Al, se describe a continuación:

- Diluir el agua residual proveniente del floricultivo según sea el caso y guardarla bajo refrigeración para evitar su degradación.

- Tomar 700 mL de la solución preparada y ajustar hasta temperatura ambiente (25 ° C).
- Ajustar la conductividad mediante la adición de NaCl agitando constantemente (escala de 6 en agitador magnético).
- Medir el pH y la conductividad iniciales de la muestra.
- Pasar la muestra al recipiente plástico en donde se lleva a cabo la electrocoagulación.
- Poner en marcha el proceso de electrólisis agitando a velocidad constante (escala 6) por 10 minutos. Tomar los valores de voltaje y temperatura iniciales.
- Una vez terminado el tiempo de reacción tomar una muestra (abriendo el sistema de desagüe). Medir los valores del pH, conductividad, temperatura y voltaje.
- Evaluar la eficiencia del proceso determinando los porcentajes de remoción de color y DQO.

Los electrodos se lavaron antes de cada tratamiento con agua y jabón para eliminar los residuos de lodo formados en la superficie de los mismos.

6.5.2 Medición del porcentaje de reducción de color

La eficiencia del proceso fue medida en términos del porcentaje de reducción de color (como disminución de la absorbancia), para lo cual se realizó el siguiente procedimiento:

- Finalizado el tratamiento, tomar una alícuota de la muestra y filtrarla empleando un sistema de vacío.
- Realizar lecturas en la región visible del espectro (300-800 nm) a intervalos de longitud de onda de 1 nm por tratarse de una mezcla de colorantes.
- Para calcular la el porcentaje de disminución de color, se empleó la ecuación 25 (Londoño, 2001):

$$\% \text{ Decoloración} = \frac{\sum Aa - \sum Ab}{\sum Aa} * 100 \quad (25)$$

Donde:

Aa , es la absorbancia de la muestra inicial

Ab , es la absorbancia de la muestra final.

6.5.3 Medición de DQO

El porcentaje de remoción de DQO se determinó de la misma manera que se efectuó en el numeral 3.4.2.

6.5.4 Medición de DBO₅

El análisis del DBO₅ se determinó de la misma manera que se efectuó en el numeral 3.4.3.

6.5.5 Medición de COT

El análisis de COT se determinó de la misma manera que se efectuó en el numeral 3.4.4

6.5.6 Medición del contenido de hierro

La cantidad de Fe aportada por el tratamiento fue medida se determinó de la misma manera que se efectuó en el numeral 3.4.6

6.5.7 Condiciones óptimas de operación

Una vez realizado el diseño experimental, los resultados del porcentaje de decoloración fueron analizados estadísticamente con el objetivo de obtener las condiciones óptimas de operación. El experimento cinético se llevó a cabo con las condiciones óptimas, es decir, el material del electrodo que presentó mejor eficiencia y a las condiciones de concentración, conductividad y corriente proporcionadas por el programa, siguiendo el mismo procedimiento establecido para los ensayos experimentales. Se tomaron muestras cada dos minutos para evaluar el comportamiento de la decoloración, DQO y COT a través del tiempo. Adicionalmente, se analizó la demanda bioquímica de oxígeno y el contenido de hierro total y en solución, antes y después del tratamiento, cantidad de lodos generados, desgaste de los electrodos y consumo energético.

6.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS

La presente sección se divide en dos partes principales en las cuales se realiza el análisis de los tratamientos llevados a cabo en el ensayo experimental. Se analiza el comportamiento de la temperatura, pH y conductividad finales de la muestra, seguido por el análisis estadístico.

6.6.1 Comportamiento de la Temperatura, pH Y Conductividad

Los ensayos del diseño experimental realizados para cada tipo de electrodo, mostraron algunos comportamientos comunes que merecen importancia y para los cuales se realiza la siguiente discusión.

6.6.1.1 Temperatura

En los tratamientos llevados a cabo con cada uno de los electrodos, se pudo observar que la temperatura de la solución aumentó en un intervalo de 1 a 2 °C, evidenciándose así el paso de la corriente por la solución y la reacción en los electrodos.

6.6.1.2 pH

Para todos los tratamientos se observó un incremento significativo en el pH de la solución después del proceso de electrólisis. Sin embargo, los ensayos con electrodos de Fe presentaron pH finales más altos en comparación a los obtenidos con electrodos de Al. Este comportamiento se puede sustentar bajo dos hipótesis: (1) los hidróxidos de Fe (Fe^{2+}) son más solubles que los hidróxidos de Al por lo que queda una mayor cantidad de iones OH^- en solución, dando como resultado un aumento del pH

(Mejía y Osorio, 2002). (2) la formación de $\text{Al}(\text{OH})_3$ libera iones H^+ (Numeral 2.1.2, Ecuación 7), lo que disminuye el pH.

6.6.1.3 Conductividad final de la muestra

La conductividad mostró un aumento considerable para todos los tratamientos realizados. Es posible que para el tiempo de reacción (10 minutos) los iones metálicos aportados por el ánodo no hayan sido adsorbidos en su totalidad, lo que genera un aumento en la conductividad de la solución.

6.6.2 Diseño de Experimentos

Se realizó un análisis estadístico empleando el software Statgraphics 5.1. para cada caso de estudio, electrodos de Fe y Al, el cual incluye la Tabla ANOVA, Diagrama de Pareto. Así mismo, se determinó el valor óptimo de las variables que maximiza el porcentaje de decoloración de la muestra tratada en un tiempo de 10 minutos para el electrodo que presentó mejores resultados.

6.6.2.1 Tratamiento con electrodos de hierro

A continuación se realizan los análisis de los resultados teniendo como variable de respuesta el porcentaje de decoloración.

6.6.2.1.1 Porcentaje de decoloración

En la tabla 18, se muestran los resultados obtenidos del porcentaje de decoloración una vez realizado el análisis espectrofotométrico.

TABLA 18
Porcentajes de decoloración para electrodos de hierro

Ensayo #	Corriente (Amperios)	Concentración	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	% Decoloración	
				Bloque 1	Bloque 2
1	0.5	1	1450	50.56	58.35
2	1.5	3	1000	60.04	65.32
3	1.5	1	1900	99.24	96.6
4	1.5	2	1450	97.13	97.57
5	0.5	3	1450	12.4	16.74
6	1.5	3	1900	76.23	79.78
7	1.5	2	1450	91.83	95.58
8	1.5	1	1000	99.24	96.98
9	0.5	2	1900	36.42	45.03
10	2.5	2	1000	100	98.01
11	1.5	2	1450	96.25	95.58
12	2.5	2	1900	98.67	95.36
13	0.5	2	1000	66.57	51.65
14	2.5	1	1450	95.47	92.07
15	2.5	3	1450	94.98	93.75

6.6.2.1.2 Análisis de varianza

La Tabla ANOVA (tabla 19) permite determinar los factores más significativos en el proceso de decoloración del agua residual. Se establece un nivel de confianza del 95%, aceptándose como significativos aquellos factores que tengan un valor-P error menor a 0.05.

TABLA 19
Tabla ANOVA para la decoloración con electrodos de hierro

Factor	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Media de Cuadrado	Relación- F	Valor- P
A: Corriente	11588.0	1	11588.0	289.72	0.0000
B: Concentración	2238.95	1	2238.95	55.98	0.0000
C: Conductividad	6.8644	1	6.8644	0.17	0.6833
AA	3192.06	1	3192.06	79.81	0.0000
AB	819.315	1	819.315	20.48	0.0002
AC	134.398	1	134.398	3.36	0.0825
BB	825.956	1	825.956	20.65	0.0002
BC	120.358	1	120.358	3.01	0.0990
CC	6.00926	1	6.00926	0.15	0.7026
bloques	0.371853	1	0.371853	0.01	0.9242
Total error	759.939	19	39.9968		
Total	19472.2	29			

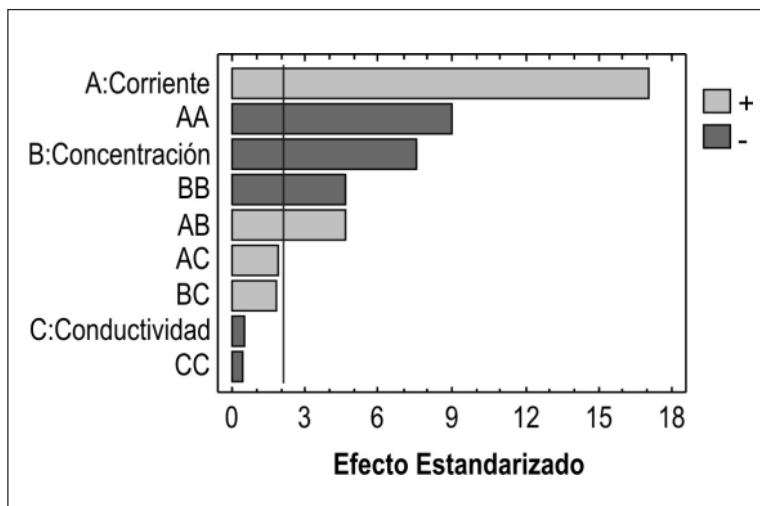
$R^2 = 96.0973\%$. R^2 (ajustado para los grados de libertad) = 94.3411%

Como se puede observar en la tabla 19, los factores significativos en el proceso para la remoción de color son: corriente, concentración y su interacción, ya que presentan valores- P menores a 0.05. El factor más representativo es la corriente en un 59.51%, cuyo promedio cuadrado es 11,588 con relación al total de la suma de cuadrados. Se obtuvo un valor de $R^2 = 96.09\%$, lo cual indica que el modelo explica en un 96.09% la variabilidad en el porcentaje de decoloración, para un tiempo de electrólisis de 10 minutos.

6.6.2.1.3 Diagrama de Pareto

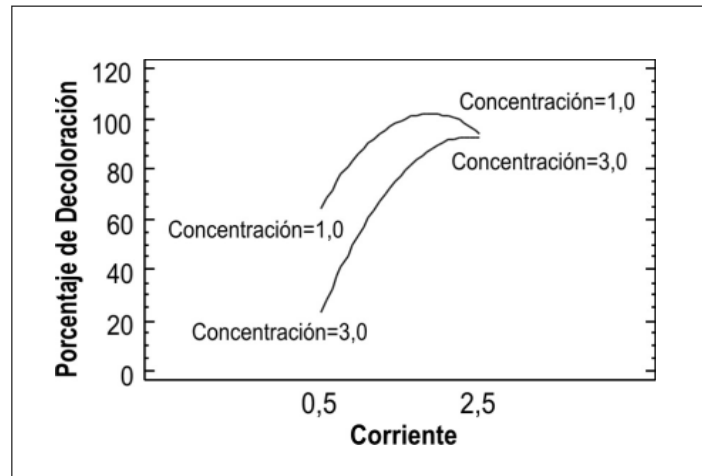
El diagrama de Pareto, figura 18, permite identificar los factores más significativos en el proceso de decoloración. Es decir, las barras que sobrepasan la línea vertical son los factores y/o interacciones que afectan el comportamiento de la decoloración.

FIGURA 18
Diagrama de Pareto para la decoloración con electrodos de hierro



En la figura 18 se puede apreciar que la corriente y la interacción corriente-concentración son directamente proporcionales a la variable de respuesta; es decir, un aumento en éstas produce un aumento significativo en el porcentaje de decoloración, siendo la corriente la variable de mayor peso. Sin embargo, a menor concentración se presenta un mayor porcentaje de decoloración. En la figura 19, se puede apreciar que existe un efecto significativo en la interacción de la corriente y la concentración, debido a que a bajas corrientes se obtienen mayores porcentajes de decoloración para la concentración más baja; mientras que para corrientes altas, los porcentajes de remoción de color en todos los casos son aproximadamente iguales. Lo cual confirma la información suministrada en el Diagrama de Pareto.

FIGURA 19
Efecto de la interacción corriente – concentración para la decoloración con electrodos de Fe



Las condiciones que maximizan el porcentaje de decoloración empleando electrodos de Fe son: una corriente de 2.04 amperios, conductividad de 1434 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y una concentración de 1.6, obtenidas por el software Statgraphics 5.1.

6.6.2.2 Tratamiento con electrodos de aluminio

A continuación se realizan los análisis de los resultados para los diferentes tratamientos empleando electrodos de Al, teniendo como variable de respuesta el porcentaje de decoloración.

6.6.2.2.1. Porcentaje de decoloración

En la tabla 20, se muestran los resultados obtenidos para el porcentaje de decoloración una vez realizado el análisis espectrofotométrico.

TABLA 20. Porcentajes de decoloración para electrodos de aluminio*

Ensayo #	Corriente (Amperios)	Concentración	Conductividad (μS/cm)	% Decoloración	
				Bloque 1	Bloque 2
1	0.5	1	1450	5.28	7.17
2	1.5	3	1000	36.26	45.68
3	1.5	1	1900	12.45	26.04
4	1.5	2	1450	45.98	14.83
5	0.5	3	1450	38.11	21.68
6	1.5	3	1900	30.94	27.93
7	1.5	2	1450	11.92	14.79
8	1.5	1	1000	41.88	39.24
9	0.5	2	1900	33.33	29.23
10	2.5	2	1000	33.11	20.09
11	1.5	2	1450	54.3	45.23
12	2.5	2	1900	55.85	39.51
13	0.5	75	1000	30.87	33.71
14	2.5	1	1450	38.86	29.05
15	2.5	3	1450	44.98	36.57

* En la tabla se puede observar que los ensayos con electrodos de Al presentan baja reproducibilidad, a pesar de que se realizaron algunos ensayos por triplicado.

6.6.2.2 Análisis de varianza

La Tabla ANOVA (tabla 21) muestra los factores significativos para el proceso de decoloración cuando se utilizan electrodos de aluminio en la electrocoagulación. En este caso, no se encuentran factores cuya acción sea significativa estadísticamente ya que ninguno de ellos posee un valor P (error) menor a 0.05.

TABLA 21. Tabla ANOVA para la decoloración con electrodos de aluminio

Factor	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Media de Cuadrado	Relación- F	Valor-P
A: Corriente	608.116	1	608.116	3.59	0.0733
B: Concentración	422.097	1	422.097	2.49	0.1308
C: Conductividad	40.8321	1	40.8321	0.24	0.6289
AA	4.4497	1	4.4497	0.03	0.8729
AB	141.961	1	141.961	0.84	0.3712
AC	243.984	1	243.984	1.44	0.2446
BB	53.2869	1	53.2869	0.31	0.5813
BC	47.8242	1	47.8242	0.28	0.6012
CC	121.95	1	121.95	0.72	0.4065
Bloques	231.685	1	231.685	1.37	0.2565
Error Total	3215.49	19	169.237		
Total	5146.46	29			

R² = 37.5203%. R² (ajustado para los grados de libertad) = 9.40442 %

Se obtuvo un valor de $R^2 = 37.52\%$ lo cual indica que los datos del diseño no se ajustan al modelo empleado, ya que explica en un 37.52% la variabilidad en el porcentaje de decoloración para un tiempo de electrólisis de 10 minutos. El mayor porcentaje de decoloración obtenido con electrodos de Al es aproximadamente 49.7%, el cual es bajo en comparación con los resultados obtenidos con electrodos de Fe. Esto indica que posiblemente los intervalos en los cuales se evaluaron los diferentes factores, no produjeron un efecto significativo en el porcentaje de remoción de color con electrodos de Al.

6.6.2.2.3 Comportamiento de la degradación de DQO para electrodos de Fe

De acuerdo con los resultados obtenidos para la remoción de color, se pudo determinar que con electrodos de Fe

se alcanzan mayores porcentajes de decoloración. Por lo anterior, se realizó el análisis estadístico del porcentaje de degradación de DQO para este tipo de electrodo.

6.6.2.2.4 Porcentaje degradación de DQO

En la tabla 22 se muestran los resultados obtenidos del porcentaje de degradación de la DQO, luego de realizarse la medición por medio método estándar 5020B como se describe en el numeral 3.4.2.

6.6.2.2.5 Análisis de varianza

La Tabla ANOVA (tabla 23) permite determinar los factores más significativos en el proceso de degradación de DQO del agua tratada. Se establece un nivel de confianza del 95%, aceptándose como significativos aquellos factores que tengan un valor-P (error) menor a 0.05.

TABLA 22
Porcentajes de degradación de la DQO para electrodos de hierro

Ensayo #	Corriente (Amperios)	Concentración	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	% Remoción DQO	
				Bloque 1	Bloque 2
1	0.5	1	1450	31.54	28.28
2	1.5	3	1000	41.56	45.59
3	1.5	1	1900	28.28	29.73
4	1.5	2	1450	69.58	69.71
5	0.5	3	1450	54.66	52.64
6	1.5	3	1900	60.96	55.25
7	1.5	2	1450	51.79	49.15
8	1.5	1	1000	38.49	37.95
9	0.5	2	1900	43.25	44.35
10	2.5	2	1000	55.95	58.47
11	1.5	2	1450	67.59	60.71
12	2.5	2	1900	75.53	74.84
13	0.5	2	1000	46.83	47.88
14	2.5	1	1450	50.38	51.53
15	2.5	3	1450	66.33	60.12

Statgraphics 5.1

TABLA 23
Tabla ANOVA para la degradación de DQO con electrodos de hierro

Factor	Suma de Cuadrados	Grado de Libertad	Media de Cuadrados	Relación - F	Valor - P
A: Corriente	1290.96	1	1290.96	47.62	0.0000
B:Concentración	1241.33	1	1241.33	45.79	0.0000
C:Conductividad	97.3676	1	97.3676	3.59	0.0734
AA	5.17704	1	5.17704	0.19	0.6670
AB	65.7804	1	65.7804	2.43	0.1358
AC	231.77	1	231.77	8.55	0.0087
BB	1214.43	1	1214.43	44.80	0.0000
BC	281.913	1	281.913	10.40	0.0045
CC	299.782	1	299.782	11.06	0.0036
bloques	9.09701	1	9.09701	0.34	0.5692
Error Total	515.088	19	27.1099		
Total	5199.57	29			

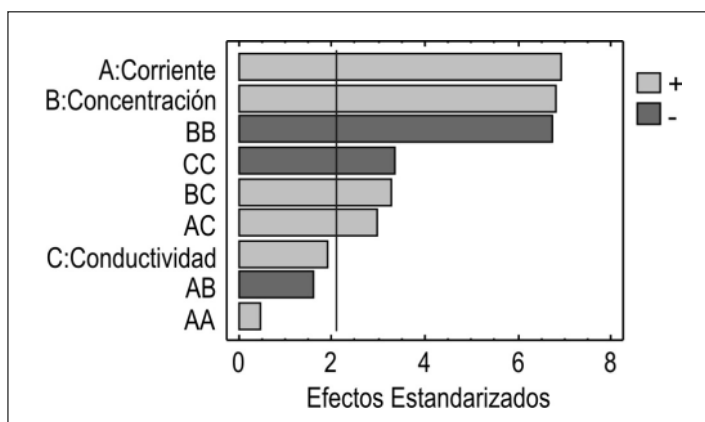
R² = 90.0936%. R² (ajustado para los grados de libertad) = 85.6358%

Como se observa en la tabla 23, los factores significativos en el proceso de degradación de la DQO son: corriente, concentración, las interacciones corriente-conductividad y concentración-conductividad ya que presentan valores- P menores a 0.05. Los factores más influyentes en el proceso son la corriente y la concentración, cada uno en un 24% aproximadamente, con relación al total de la suma de cuadrados. Se obtuvo un valor de R² =90.09%, lo cual indica que el modelo explica en un 90.09% la variabilidad en el porcentaje de degradación de DQO para un tiempo de tratamiento de 10 minutos.

6.6.2.2.6 Diagrama de pareto

El diagrama de Pareto, figura 20, permite identificar los factores más significativos en el proceso de degradación de DQO. Es decir, las barras que sobrepasan la línea vertical son los factores y/o interacciones que afectan el comportamiento de remoción de DQO.

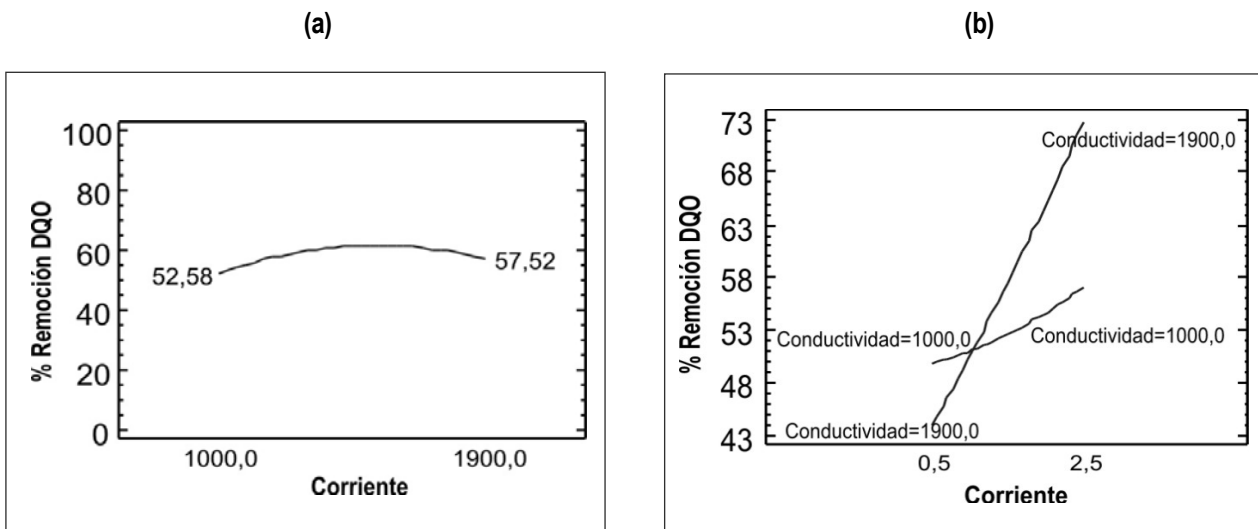
FIGURA 20
Diagrama de pareto para la degradación de DQO con electrodos de Fe



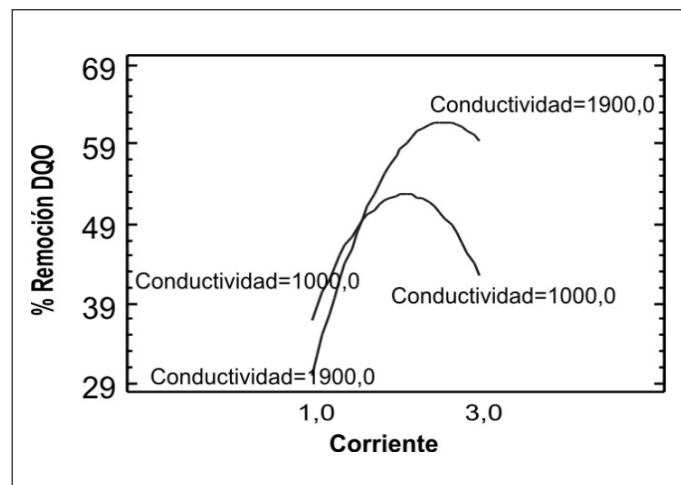
En la figura 21, se puede apreciar que la corriente, concentración y las interacciones corriente-conductividad y concentración-conductividad, son directamente proporcionales a la variable de respuesta; es decir, un aumento en éstas produce un aumento significativo en el porcentaje de degradación de DQO, siendo la corriente y la concentración las variables de mayor influencia. En la figura 21a se puede apreciar que la conductividad por sí sola no causa un efecto significativo en la remoción de DQO; sin embargo, las interacciones con la corriente y la concentración (figuras 21b y 21c) influyen de manera apreciable en el proceso de remoción. En las interacciones corriente-conductividad y concentración-conductividad, se observa que para conductividades de 1000 y 1900 ($\mu\text{S}/\text{cm}$) se requieren condiciones de corriente y concentración altas para alcanzar buenos porcentajes de remoción de DQO.

FIGURA 21

Degradación de DQO con electrodos de Fe. (a) Efecto de la conductividad. (b) Efecto de la interacción corriente-conductividad. (c) Efecto de la interacción concentración-conductividad



(c) Statgraphics 5.1



Las condiciones que maximizan el porcentaje de decoloración empleando electrodos de Al son: una corriente de 2.5 amperios, conductividad de 1813 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y una concentración de 2.4.

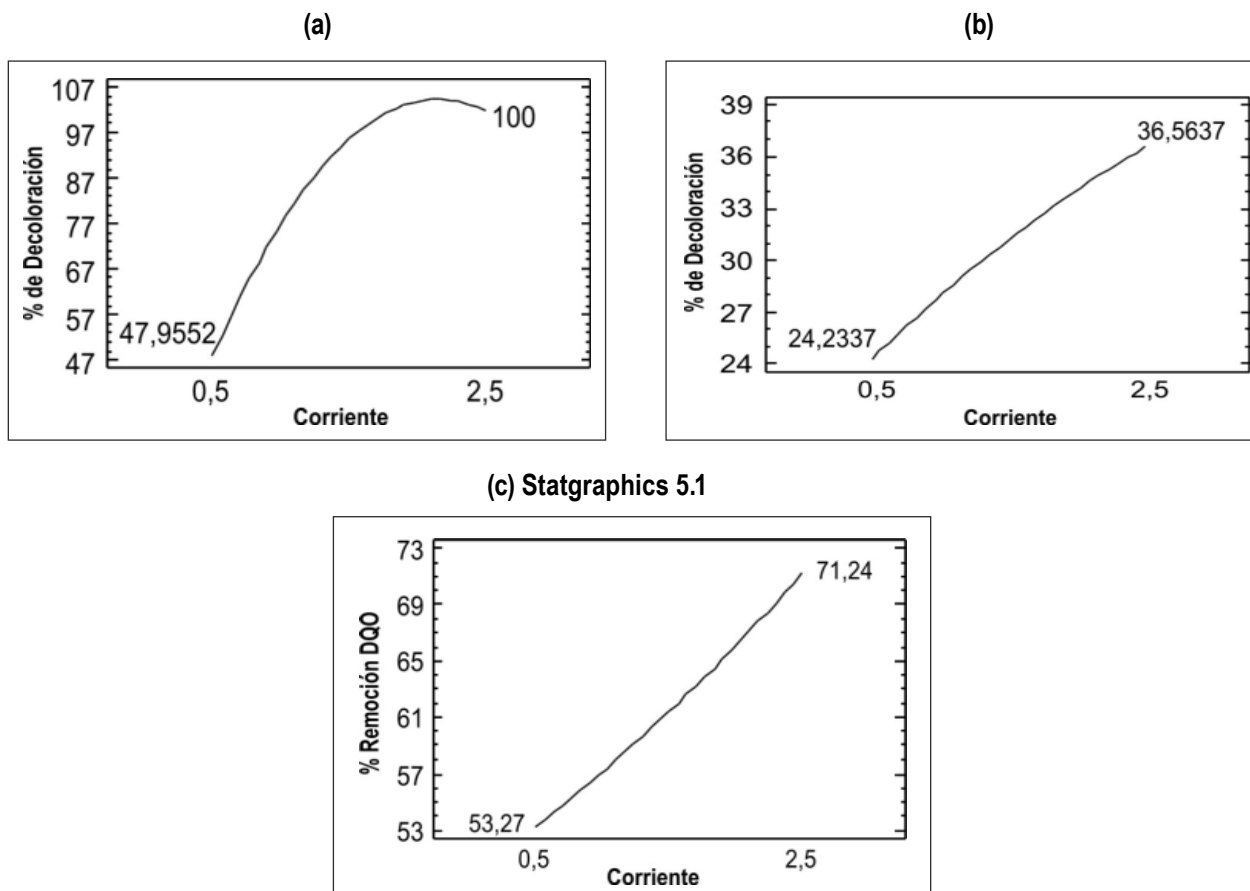
6.6.3 Discusión Resultados del Ensayo Experimental

6.6.3.1 Efecto de la Corriente

Diferentes autores (Kim et al., 2002; Cocke et al., 2004-b; Chen 2004-a; Daneshvar et al., 2004) han reportado el efecto de la corriente en el porcentaje de remoción de color. Todos coinciden en que un aumento de la corriente incrementa de forma significativa el % de decoloración, hecho que concuerda con los resultados obtenidos para el electrodo de Fe. Este comportamiento es explicado

por la ley de Faraday, la cual describe la relación entre la densidad de corriente y la cantidad de iones aportados a la solución. Se puede observar claramente que la cantidad de iones metálicos producidos aumentan conforme aumenta densidad de corriente, lo que conlleva a un aumento en la producción de flóculos y la velocidad de reacción (Daneshvar et al., 2004). Como se muestra en la figura 22a, la remoción de color para los electrodos de hierro aumentó de un 47.95% a un 100% con el aumento en la corriente como es de esperarse en cualquier proceso electroquímico; mientras que para los electrodos de aluminio, este efecto no fue significativo para el intervalo de corriente evaluado figura 22b. En la figura 22c, un aumento en la corriente incrementa el porcentaje de remoción de DQO de un 53.27 % a un 71.24% para los electrodos de hierro.

FIGURA 22
Efecto de la corriente en el porcentaje de decoloración y DQO. (a) electrodos de Fe. (b) electrodos de Al. (c) remoción DQO (Fe)

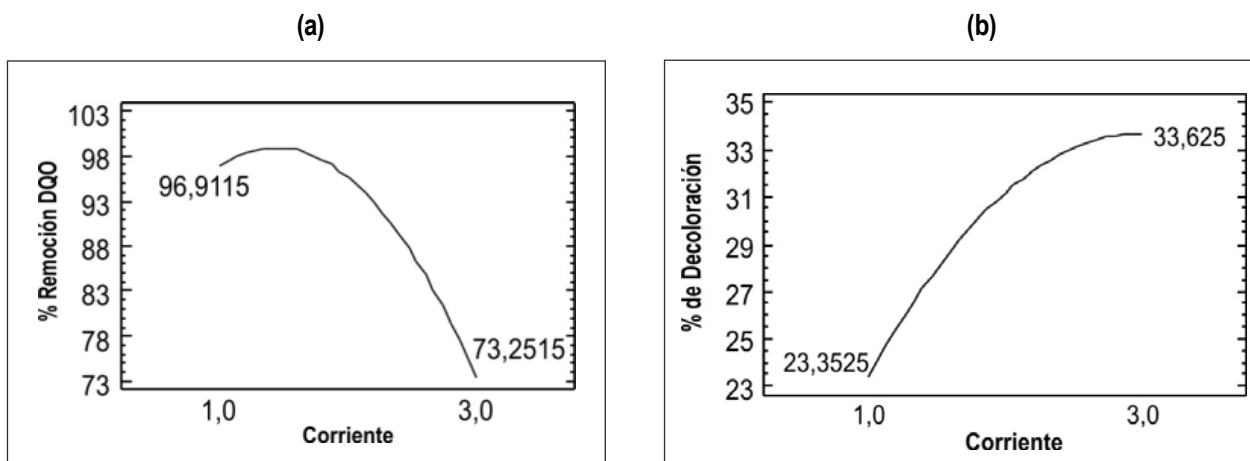


6.6.3.2 Efecto de la concentración

Como se puede observar en la figura 23a, un aumento en la concentración del colorante disminuye considerablemente el porcentaje de remoción de color para los tratamientos con electrodos de hierro, opuesto a lo encontrado para la remoción de DQO (figura 21). Esto se debe a que la cantidad de hidróxidos producidos a las condiciones dadas no son suficientes para adsorber las moléculas de colorante presentes en la solución cuando se manejan concentraciones altas (Daneshvar et al., 2004; Cocke et al, 2004-b). A pesar de que la literatura

reporta que el pH no tiene un efecto significativo en intervalos de 4 a 9, se encontró una incidencia directa de éste sobre el porcentaje de decoloración. Así, para los electrodos de Fe se obtuvieron buenas remociones de color a concentraciones bajas las cuales presentaron un pH inicial entre 5 y 7, lo que concuerda con lo obtenido por Kobya y Daneshvar, quienes reportaron que para intervalos de pH entre 6 y 9 el desempeño del electrodo de Fe mejora considerablemente; a estos valores se favorece la formación de especies como $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ (Pontius, 1990).

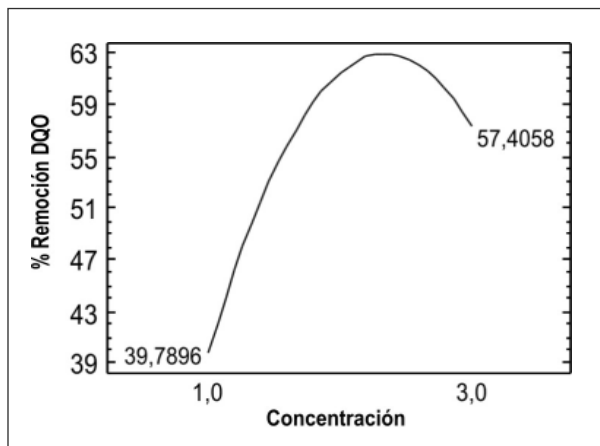
FIGURA 23
Efecto de la concentración en el porcentaje de decoloración.
(a) electrodos de hierro. (b) electrodos de aluminio



Para los electrodos de Al, se puede observar que la concentración no tiene un efecto significativo sobre el porcentaje de decoloración (figura 23b). Sin embargo, bajo otras condiciones de operación, se podría esperar un comportamiento contrario a lo encontrado para los electrodos de Fe. Es decir, que para una concentración alta (pH más bajos), se esperaría un incremento en el porcentaje de decoloración. Dicho comportamiento pondría estar relacionado al potencial zeta de los hidróxidos de Al, el cual se encuentra en un intervalo de pH de 5 y 9.4. Un pH por encima de éste intervalo cargaría negativamente a las sales de Al, causando que las fuerzas de repulsión trataran de estabilizar el coloide; caso contrario ocurriría si se tiene un pH más bajo, ya que esto permitiría la desestabilización del coloide y por lo tanto la remoción del contaminante (J.B.Dixon y S.B. Weed, 1989).

Como se mencionó anteriormente, el porcentaje de degradación de DQO aumenta conforme aumenta la concentración de la solución (figura 24). Esto se debe posiblemente a que la velocidad específica de la reacción global disminuye a media que la materia orgánica de la solución se consume (Doran, 1999).

FIGURA 24
Efecto de la concentración en el porcentaje de degradación de DQO



6.6.3.3 Efecto de la conductividad

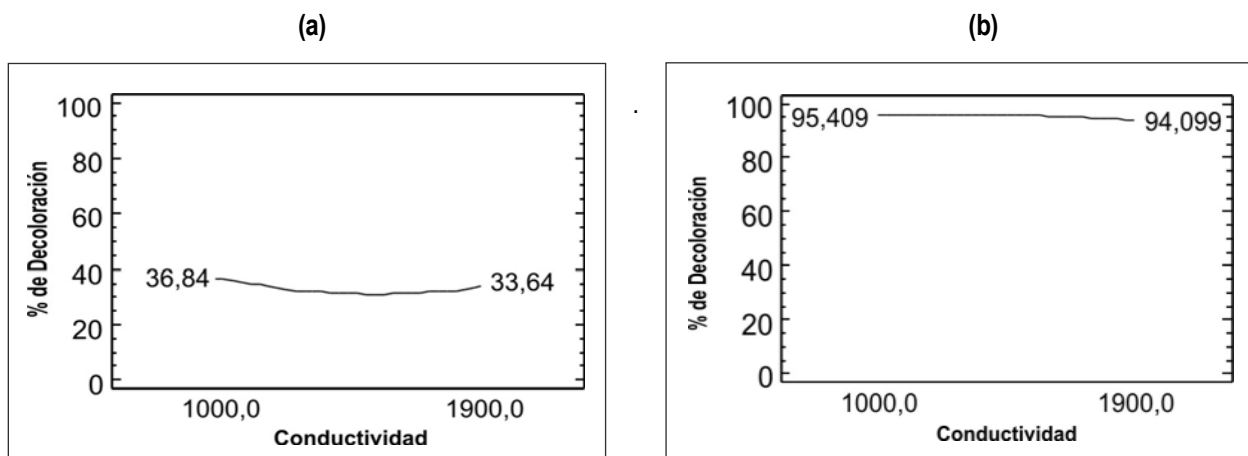
De acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis estadístico, se puede determinar que un aumento en la conductividad no afecta de manera significativa el porcentaje de remoción de color para cada tipo de electrodo y de DQO para los electrodos de hierro (figuras 25 y 22a respectivamente). Estos resultados concuerdan con los trabajos realizados por Kobya, aunque algunos autores reportan lo contrario (Kim et al, 2002; Cocke et al, 2004-b). Sin embargo, cabe notar que un aumento en la conductividad produce una disminución en el voltaje de la celda, lo que conlleva a un ahorro energético, hecho que confirma lo encontrado en la literatura citada. Para este caso, un aumento en la conductividad de 1000 a 1900 ($\mu\text{S/cm}$) disminuye en un 40.7% el voltaje de la celda (tabla 24).

TABLA 24
Efecto de la conductividad en el voltaje de la celda

Ensayo	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Voltaje de la Celda (V)*
1	1000	5.15
2	1900	3.05

- Con el objetivo de garantizar las mismas condiciones de operación, los ensayos fueron realizados a una concentración de 1 y una corriente de 1.5 Amperios.

FIGURA 25
Efecto de la conductividad en el porcentaje de decoloración. (a) electrodos de Al. (b) electrodos de Fe



6.6.4 Condiciones Óptimas de Operación

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede observar que el electrodo de Fe presenta mayores porcentajes de remoción de color. Por ello, se determinan las condiciones óptimas de operación en donde la función objetivo es maximizar la variable de respuesta: porcentaje de decoloración. La tabla 25 muestra los resultados arrojados por el programa.

TABLA 25
Condiciones óptimas de operación

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Corriente (Amperios)	0.5	2.5	2.04
Concentración	1.0	3.0	1.6
Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	1000	1900	1434

Debido a que lo ideal sería no diluir el agua residual para realizar cualquier tipo de tratamiento, se llevó a cabo un ensayo adicional con la concentración de la muestra original (3), bajo las condiciones óptimas de corriente y conductividad dadas por el programa. Los resultados obtenidos, se muestran en el numeral 6.4.6.

6.6.4.1 Cinética de decoloración

Se realizó un ensayo a las condiciones óptimas de operación con el fin de evaluar el comportamiento del

porcentaje de remoción de color. Para ello, se tomaron muestras cada dos minutos y se calculó este porcentaje de acuerdo al procedimiento descrito en el numeral 6.3.2. En las figuras 26 y 27, se observa que a un tiempo de 8 minutos se obtiene el mayor porcentaje de decoloración (97.23%), presentándose una ligera disminución en este porcentaje a un tiempo de 10 minutos, indicando que posiblemente existe un exceso de iones de hierro en la solución, que siguen reaccionando con el agua tornándola a un color amarillo.

FIGURA 26
Variación del porcentaje de Decoloración

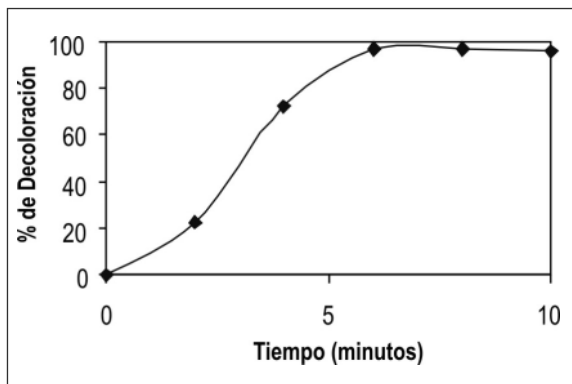
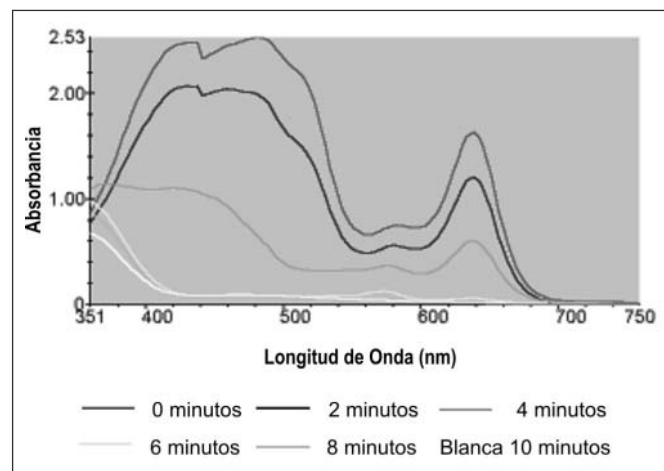


FIGURA 27
Curvas de absorbancia para las condiciones óptimas de operación*



- Se empleó un factor de dilución 1:25 para la medición de la absorbancia debido a la alta concentración del colorante en la muestra original.

En la figura 27 se observa la reducción de la absorbancia en la región del espectro visible (350 – 750 nm) reflejado en una reducción del área bajo la curva para diferentes tiempos de tratamiento. Además, para tiempos iguales o superiores a 6 minutos no se observa un cambio considerable en la absorbancia. Se tomó una base de cálculo de 100 mg/L para la concentración inicial del colorante (figura 28), puesto que se desconoce

exactamente el tipo de colorante y la concentración inicial del mismo. No pudo determinarse el orden de la reacción debido a que los datos obtenidos no se ajustaron a ningún modelo cinético. Esto se debe a que el sistema de estudio presenta mucho ruido, debido a que ocurren reacciones simultáneas y el agua tratada es una mezcla de colorantes tipo azo. En la figura 29 se muestra el comportamiento de la degradación de color, la cual puede obedecer a la complejidad de la estructura química de cada colorante presente o a la progresión de los hidróxidos de Fe formados durante el tiempo de reacción. (Cameselle et al, 2004).

FIGURA 28
Variación de la Pseudo concentración del colorante

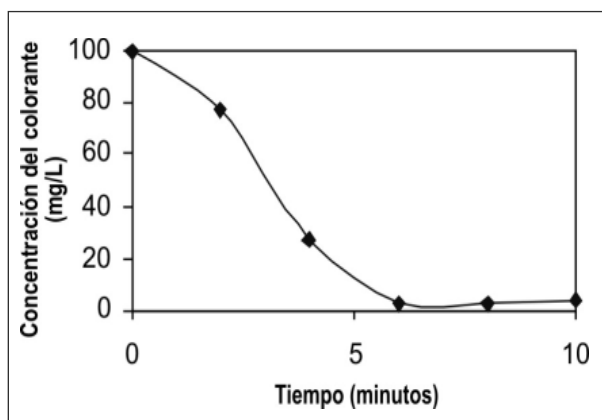
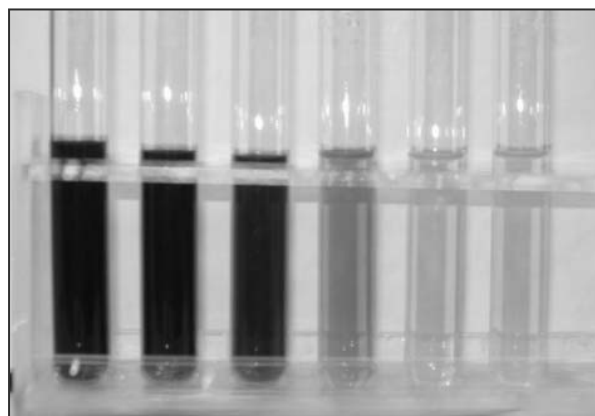


FIGURA 29
Decoloración de la muestra para las condiciones óptimas de operación. De izquierda a derecha, muestras a los 0, 2, 4, 6, 8 y 10 minutos de reacción

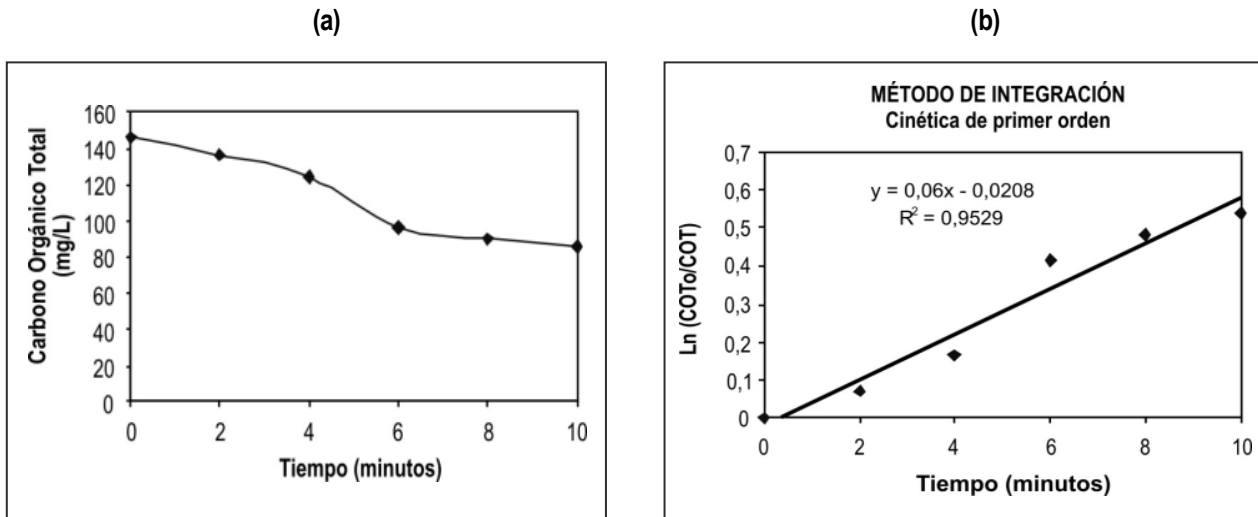


6.6.4.2 Cinética del carbono orgánico total (COT)

El COT (Carbono Orgánico Total) es uno de los parámetros empleados para conocer el grado de contaminación orgánica del agua, midiendo la mineralización de la materia presente (conversión del material orgánico a CO₂ y agua). Con el fin de determinar el comportamiento del COT, en el ensayo se tomaron muestras cada dos minutos a las condiciones óptimas de operación.

En la figura 30a, se muestran los resultados obtenidos. Se puede observar que el porcentaje de remoción de COT es 41.81% lo que implica que no hay mineralización completa. Podría esperarse que para tiempos mayores de 10 minutos el porcentaje de remoción de COT sea mayor. Sin embargo, tiempos de tratamiento prolongados, pueden generar un aumento significativo en los residuales de Fe.

FIGURA 30
Variación del COT

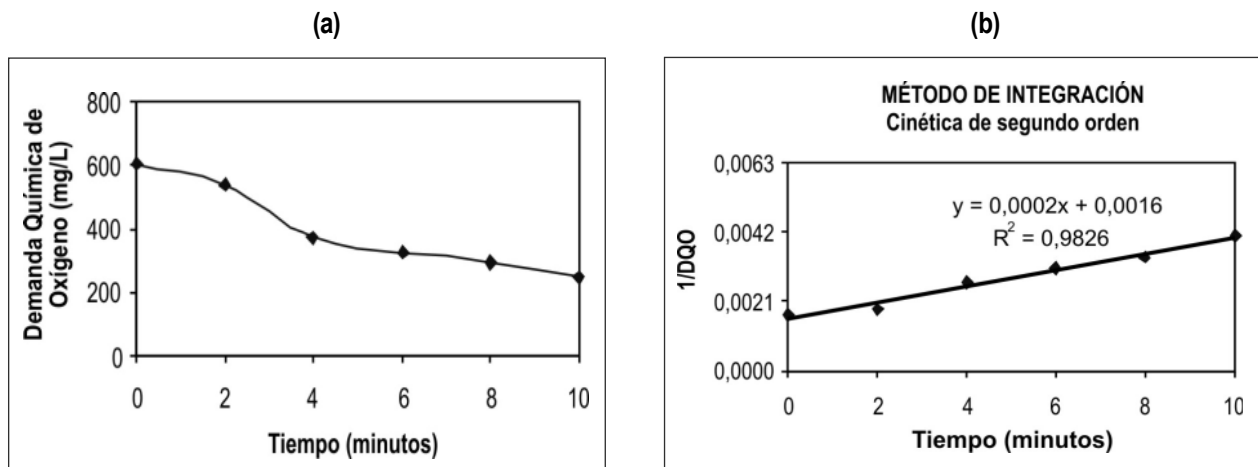


Para determinar el orden de la reacción, se realizó un análisis de los datos de COT en el tiempo. Se evaluaron diferentes órdenes de reacción, siendo la cinética de pseudo primer orden (Levenspiel, 1999) la de mayor correlación (0.9529) para la degradación de COT (figura 30b).

6.6.4.3 Cinética de la demanda química de oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro ampliamente utilizado para medir el grado de contaminación del agua (Sawyer y McCarty, 1978). En la figura 31a, se puede observar que para un tiempo de cuatro minutos se alcanza una reducción apreciable en la DQO (38.2%) comparado con el porcentaje obtenido a los diez minutos del tratamiento, el cual fue de 59.31%.

FIGURA 31
Variación de DQO



Para determinar el orden de la reacción, se realiza un análisis de los datos de DQO en el tiempo, la cinética de segundo orden (Levenspiel, 1999) fue la de mayor correlación (0.9826) para la degradación de DQO (figura 31b).

6.6.4.4 Análisis de biodegradabilidad

La biodegradabilidad se define como la propiedad que tienen algunos materiales de ser degradados por microorganismos, la cual depende de las condiciones biológicas del medio y la estructura química del compuesto. La relación DBO_5/DQO es un indicativo de la biodegradabilidad del agua, un valor menor a 0.4 se interpreta como un vertido no biodegradable. De acuerdo con los resultados obtenidos (tabla 26), se concluye que el tratamiento electroquímico empleando electrodos de Fe hace biodegradable la muestra tratada.

TABLA 26
Análisis de Biodegradabilidad

Parámetro	DQO (mg/L)	DBO_5 (mg/L)	Biodegradabilidad
Antes del tratamiento	603.45	231	0.38
Después del tratamiento	245.50	205	0.835

6.6.4.5 Análisis de contenido de hierro

Debido a que el proceso de electrocoagulación consiste en el aporte de iones metálicos a la solución como consecuencia del proceso de oxidación del ánodo, se hace necesario determinar la cantidad de iones metálicos, en este caso específico de Fe (Fe^{2+} y Fe^{3+}), que se encuentran en la solución una vez realizado el tratamiento. Tabla 27.

TABLA 27
Análisis de hierro

Parámetro	Hierro total (mg/L)	Hierro soluble o filtrable (mg/L)
Antes del tratamiento	<0.1	<0.1
Después del tratamiento	41.5	5.8

En la tabla 28 se puede observar que el contenido de Fe aumentó en la solución una vez realizado el tratamiento. La presencia de estos iones aportan un color amarillo-verdoso tenue que no genera un impacto ambiental considerable, comparado con los colorantes de la muestra antes del tratamiento electroquímico. Adicionalmente, la cantidad de Fe en aguas residuales no se encuentra reglamentada haciendo que el vertimiento de la misma sea totalmente factible.

En la tabla 28, se puede observar que la electrocoagulación como tratamiento de aguas residuales tiene un buen desempeño en términos de remoción de color, DQO, DBO_5 y COT aunque se presenta un ligero incremento en el contenido de hierro.

TABLA 28
Resumen de las condiciones iniciales y finales de la muestra

Parámetro	Antes del tratamiento	Después del tratamiento
Color (absorbancia)	2.925	0.101
COT (mg/L)	146.09	85.01
DQO (mg/L)	603.45	245.5
DBO ₅ (mg/L)	231	205
Hierro filtrable (mg/L)	<0.1	5.8
Hierro total	<0.1	41.5

6.6.4.6 Condiciones óptimas de operación empleando la solución natural

Para evaluar el desempeño de la electrocoagulación bajo las condiciones existentes en el floricultivo, se llevó a cabo un ensayo adicional con la concentración original del agua residual (3) bajo las condiciones óptimas de corriente y conductividad mostradas en la tabla 25, siguiendo el procedimiento descrito en el numeral 6.3.1. A continuación se muestran los resultados obtenidos para el comportamiento de la remoción de color y de DQO.

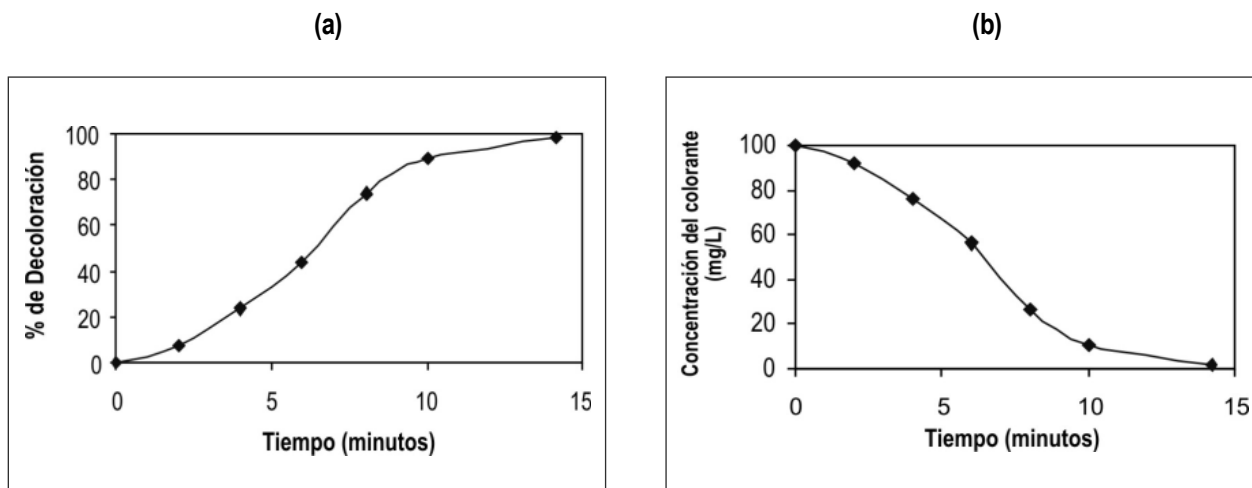
6.6.4.6.1 Cinética de decoloración

Para determinar el comportamiento del porcentaje de remoción de color se tomaron muestras cada dos minutos y se calculó este porcentaje de acuerdo al procedimiento descrito en el numeral 6.3.2. En la figura 32a, se observa que para un tiempo de electrólisis de 10 minutos el porcentaje de remoción de color es del

89.39%; sin embargo, es necesario prolongar el tiempo de electrólisis para poder obtener un porcentaje de remoción de color similar al obtenido bajo las condiciones óptimas de corriente, conductividad y concentración. Esto concuerda con los resultados obtenidos en donde se observa que para el Fe, un aumento en la concentración de la muestra inicial dificulta la remoción de color debido a que los hidróxidos formados no son suficientes para adsorber el colorante.

Como el tratamiento electroquímico fue realizado con agua residual "real" y se desconocía la concentración inicial, se empleó una base de cálculo de 100 mg/L para la concentración inicial del colorante figura 32b. El orden de la reacción no se pudo determinar debido a que los datos obtenidos no se ajustaron a ningún modelo cinético, como se mencionó en el numeral 6.4.4.1. Esto se debe a que el sistema de estudio presenta mucho ruido puesto que ocurren reacciones simultáneas y el agua tratada es una mezcla de colorantes tipo azo.

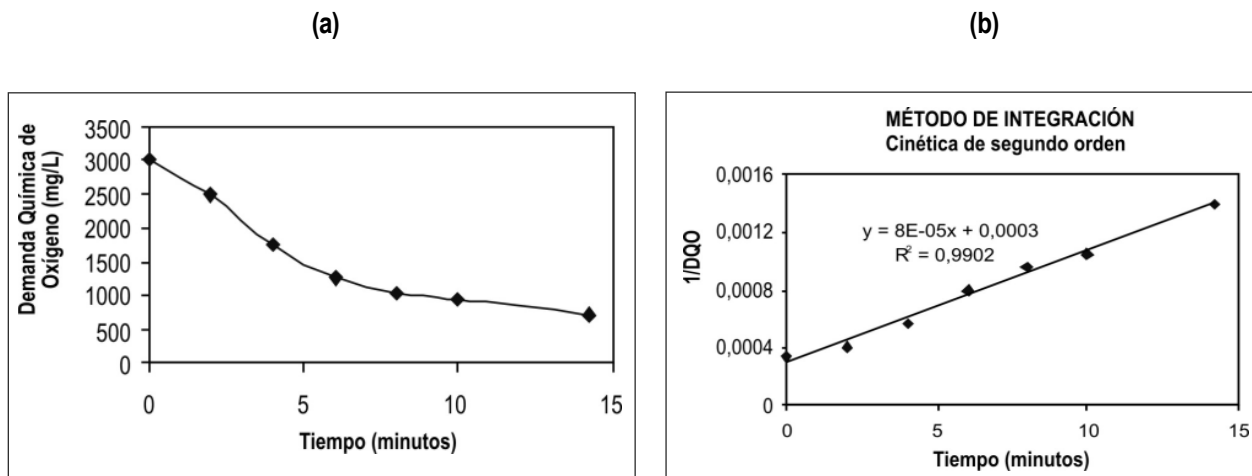
FIGURA 32
Porcentaje de decoloración para la muestra natural (a) y
Variación de la Pseudo concentración del colorante (b)



6.6.6.2 Cinética de Degradación de la DQO

Para determinar el comportamiento del porcentaje de degradación de la DQO, se tomaron muestras cada dos minutos y se calculó el porcentaje de acuerdo al procedimiento descrito en el numeral 6.3.2 En la figura 33a, se puede observar que para un tiempo de seis minutos se alcanza una reducción apreciable de DQO (57.96%), comparado con el porcentaje obtenido a los diez minutos del tratamiento, el cual fue de 68.26%. Adicionalmente, se comprueba que un aumento en la concentración del colorante incrementa la velocidad de reacción dando como resultado un mayor porcentaje de remoción de DQO a los 10 minutos de tratamiento, comparado con lo obtenido en el ensayo a las condiciones óptimas dadas por Statgraphics.

FIGURA 33
Cinética de degradación de la DQO para la muestra natural



El orden de la reacción se ajustó a una cinética de segundo orden, presentando una correlación del 0.9902 para la degradación de DQO (Figura 33b), lo que concuerda con el orden de reacción obtenido a las condiciones óptimas de operación dadas por Statgraphics en el numeral 6.4.4.3.

El hecho de que el porcentaje de remoción de color obtenido para un tiempo de 14 minutos sea 98.38%,

justifica el aumento del tiempo de residencia, el cual sería de cuatro minutos, aspecto que no es muy significativo desde el punto de vista energético comparado con el efecto de diluir la muestra, puesto que este último aumentaría de forma significativa la cantidad de agua a ser tratada. Adicionalmente, para este tiempo hay mayor reducción de DQO, comportamiento que podría esperarse sea igual para el COT y DBO_5 .

7. Conclusiones

AGUAS RESIDUALES PROCEDENTES CURTIEMBRE

La evaluación de la remoción de Cr^{+3} por electrocoagulación fue exitosa, se pudo realizar en una celda electroquímica tipo Batch (a escala laboratorio) de configuración monopolar, utilizando electrodos (placas planas) de Al con una agitación de 382 rpm, distancia entre los electrodos de 5 mm, voltaje 13 V, volumen de muestra 500 ml y área específica de las placas de 90 cm^2 para un tiempo de residencia de 60 minutos, condiciones óptimas obtenidas que permitieron un buen porcentaje de remoción de Cr^{+3} , carga orgánica y carbono orgánico total, para las aguas residuales tratadas.

El tratamiento de Cr^{+3} por medio de electrocoagulación, es un proceso viable desde el punto de vista ambiental, en el cual puede obtenerse una eficiencia del 81.99% para una concentración inicial de Cr^{+3} en solución de 5456,7 ppm, en un tiempo de reacción de 2 hora y para una concentración inicial de Cr^{+3} de 3280 ppm en 1 hora se puede alcanzar un porcentaje de remoción de Cr^{+3} de 99.76%, lo es de gran utilidad en la industria del cuero puesto que se manejan diferentes concentraciones, siendo la del proceso de curtición la mas alta de ellas. Se espera que con un tiempo de reacción de aproximadamente 2 horas, con una concentración de 3280 ppm se logre reducir hasta una concentración de Cr^{+3} de 0.5 ppm, establecida como limite máximo para vertimientos de aguas industriales residuales por el Decreto 1594 de 1984.

El tratamiento de electrocoagulación permite la aumentar la biodegradabilidad del agua residual original y diluida, se degrada la carga orgánica y el carbono orgánico total. En la muestra original el porcentaje de degradación llega hasta un 50.67% de DQO y 18.97% COT y en la muestra

diluida hasta un porcentaje de 60% de DQO y 51.23%, ambos en 60 min.

Los parámetros que tuvieron mayor influencia en el aumento de la eficiencia de la remoción de Cr^{+3} fueron la distancia entre electrodos, luego la agitación, interacción distancia electrodos-agitación, agitación-agitación, concentración inicial, interacción de concentración inicial-concentración inicial, electrodo-electrodo, voltaje y voltaje-voltaje, en donde las interacciones distancia de electrodos-agitación y electrodo-electrodo son directamente proporcionales al porcentaje de remoción de Cr^{+3} , mientras que, las interacciones concentración inicial-concentración inicial y voltaje-voltaje, así como la distancia entre electrodos, agitación, concentración inicial y el voltaje son inversamente proporcionales a la variable de respuesta.

El costo/beneficio que presenta este proyecto esta sustentado principalmente en un beneficio ambiental, puesto que la legislación colombiana no penaliza económicamente todos los tipos de vertimientos, aunque se esta exigiendo planta de tratamiento de aguas residuales. Además para hacer económicamente viable este proyecto se plantea la recuperación de Cr^{+3} y la reutilización del agua tratada en otras etapas del proceso.

AGUAS RESIDUALES PROCEDENTES DE UN FLORICULTIVO

En los tratamientos llevados a cabo con cada uno de los electrodos se observó que la temperatura final de la solución no mostró un cambio significativo (1 a 2 $^{\circ}\text{C}$); los ensayos con electrodos de Fe presentaron pH finales más altos en comparación a los obtenidos con

electrodos de Al y la conductividad mostró un aumento considerable para todos los tratamientos realizados.

La corriente es uno de los factores más significativos en el proceso de electrocoagulación. En el caso de la remoción de color para los electrodos de Fe, este porcentaje aumentó en un 52.04% con el aumento en la corriente, siendo éste el factor más significativo con un efecto del 59.51%, en comparación con la concentración y la conductividad para el proceso de electrocoagulación. El porcentaje de degradación de la DQO se ve igualmente afectado por la corriente, un aumento en ésta, incrementa el porcentaje de degradación de la DQO en un 17.97% para los electrodos de Fe.

Un aumento en la concentración del colorante disminuye el porcentaje de remoción de color para los tratamientos con electrodos de Fe en un 23.66%, opuesto a lo encontrado para la degradación de la DQO, en donde se incrementa en un 17.61%. En el caso de los electrodos de Al, un aumento en la concentración incrementa en un 10% el porcentaje de decoloración, mostrándose un efecto poco significativo.

Los tratamientos con electrodos de Fe presentaron mayores porcentajes (100%) de remoción de color

en comparación con los electrodos de Al (49.7%). Adicionalmente, los tratamientos con Fe mostraron mayor reproducibilidad del proceso y confiabilidad en los resultados obtenidos.

Se encontraron condiciones óptimas de operación para una corriente 2.04 amperios, conductividad de 1434 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y una concentración de 1.6, alcanzando un porcentaje de degradación de la DQO del 59.31% y una decoloración del 97.23% a los 8 minutos, presentándose una ligera disminución en éste porcentaje a un tiempo de 10 minutos indicando un exceso de iones de Fe en la solución. Adicionalmente, el porcentaje de reducción de COT fue de un 41.81%.

A pesar de que la concentración inicial de colorante afecta el porcentaje de remoción de color, no es necesario diluirla, puesto que a las condiciones óptimas de corriente y conductividad se obtiene un porcentaje de decoloración y de la DQO del 89.39% y 68.26% respectivamente, para un tiempo de reacción de 10 minutos. Para un tiempo de residencia de 14 minutos los porcentajes de remoción de color y de la DQO son 98.38% y 76.25% respectivamente, lo que justifica el aumento en el tiempo de electrocoagulación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores le agradecen a la Dirección de Investigación y Docencia de la Universidad EAFIT por el apoyo financiero para la realización de este trabajo y al personal del laboratorio de ingeniería de procesos.

Bibliografía

1. ADHOUM, Nafaâ y MONSER, Lotfi. (2003). Decolourization of Phenolic Compounds from Olive Mill Wastewater by Electrocoagulation. Artículo en Internet, Base de Datos Science Direct. En: Chemical Engineering and Procesing. Consulta: Mayo 18 de 2005.
2. APHA, AWWA, WPCF. (1992). Métodos Normalizados para el Análisis de aguas potables y residuales. Ed. Díaz de Santos S.A, 2ª Edición, pp. 2-78 – 2-87, 3-70 – 3-75, 3-101 – 3-102, 3-112 – 3-115, 5-12 – 5-19, .
3. ÁREA METROPOLITANA. (2004). Evaluación técnica y económica de tecnologías para reuso de aguas de proceso en industrias de los sectores alimentos, textil, curtiembres y galvanoplastia.
4. BAYRAMOGLU M; Kobya M; Eyvaz M; Senturk E. (2006). "Technical and economic análisis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater". Separation and Purification Technology. Vol 51. pp 404-408.
5. BAYRAMOGLU M; Kobya M; Eyvaz M. (2007). "Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation Economical evaluation". Chemical Engineering Journal. Vol 128. pp 155-161.
6. BAYRAMOGLU M; Kobya M; O. Can; M. Sozbir. (2004). "Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater". Separation and Purification Technology. Vol 37. pp 117-125.
7. CAMESELLE, C et al. (2005) Decolourisation of Textile Indigo Dye by DC Electric Current. Artículo en Internet, Base de Datos Science Direct . En: Engineering Geology 77, Consulta: Abril 20 de 2005.
8. CHEN G. (2004) "Electrochemical technologies in wastewater treatment". Separation and Purification Technology. Vol 38. pp 11-41.
9. CHEN, G. (2000). "Electrocoagulation and Electroflotation of Restaurant Wastewater". Journal of environmental engineering.
10. CHEN J.M; Hao O.J. (1999). "Biological removal of aqueous hexavalent chromium". Journal of chemical technology and biotechnology. Vol 69. pp 70-76.
11. COCKE, David L, et al. (2001). Electrocoagulation (EC) Science and Applications. Artículo en Internet, Base de Datos Science Direct En: Journal of Hazardous Materials B84. Consulta: Mayo 8 de 2005.
12. COCKE, David L, et al. (2004-a). Fundamentals, Present and Future Perspectives of Electrocoagulation. Artículo en Internet, Base de Datos Science Direct En: Journal of Hazardous Materials B114. Consulta: Abril 29 de 2005.
13. COCKE, David L, et al. (2004-b) Treatment of Orange II Azo-dye by Electrocoagulation (EC) Technique in a Continuous Flow Cell Using Sacrificial Iron Electrodes. Artículo en Internet, Base de Datos Science Direct En: Journal of Hazardous Materials B109. Consulta: Abril 30 de 2005.
14. DANESHVAR, N. (2004)." Decolourization of Dye Solution Containing Acid Red 14 by Electrocoagulation with a Comparative Investigation

- of Different Electrode Connections". Journal of Hazardous Materials. Vol 112.
15. DEAN, Angela y Voss, Daniel. (1999). Design and Analysis of Experiments. New York: Springer-Verlang.
 16. DIXON, J.B y WEED, S.B. (1989). Mineral in Soil Environments. Segunda ed, Estados Unidos: SSSA.
 17. DORAN, Pauline M. (1999). Bioprocess Engineering Principles. Londres: Academic Press.
 18. GIL-PAVAS Edison, (1997) "Remoción De Cromo De La Industria De Curtiembres Utilizando Mallas Moleculares", tesis maestría, Universidad Nacional, sede Bogotá.
 19. GIL-PAVAS, Edison, Saldarriaga, Carlos. (1998). "Uso de Cenizas Volates en la eliminación de Cr(III) de los Líquidos de Curtiembres". Revista Colombiana de Química. Vol 27 No. 1 pp. 89-97.
 20. GOLDER A.K, Samanta A.N, Ray S. (2006a). "Removal of Cr³⁺ by electrocoagulation with multiple electrodes: Bipolar y monopolar configurations". Journal of Hazardous Materials.
 21. GOLDER A.K, Samanta A.N, Ray S. (2006b). "Removal of Cr³⁺ by electrocoagulation". Separation Purification Technology. Vol 53 pp 33-41,.
 22. GOMES J.A; Daida P; Kesmez M; Weir M; Moreno H; Parge J.R; Irwin G; Hylton M; Grady T; Peterson E; Cocks DL. (2007). "Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products" Journal of Hazardous Materials. Vol 139. pp 220-231.
 23. GOPALAN R; Veeramani H. (1994). "Studies of microbial chromate reduction by *Pseudomonas* sp. In aerobic continuous suspended growth cultures". Biotechnology and bioengineering. Vol 43. pp 471-476.
 24. HENRY, J. Glynn y HEINKE, Gari W. (1999) Ingeniería Ambiental. México: Prentice-Hall.
 25. HOLT P.K; GW Barton; CA Mitchell. (2005). "The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology". Chemosphere. Vol 59. pp 355-367.
 26. HOLT P.K; GW Barton; CA Mitchell; M Wark. (2002) "Quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation". Colloids and Surfaces A. pp 233-248.
 27. HURLEY and Masterton. (1997). Chemistry Principles and Reaction. Ed. Saunders Golden Sunburst Series, 3ª Edición, pp 498-525, .
 28. KHEMIS M; Leclerc J.P; Tanguy G; Valentin G; Lapique F. (2006). "Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: Experimental investigation and overall interpretation model". Chemical Engineering Science. Vol 61. pp 3602-3609.
 29. KIM, Sangyong et al. (2002) Decolorization of Disperse and Reactive Dyes by Continuous Electrocoagulation Process. Artículo en Internet, Base de Datos Science Direct En: Desalination 150. Consulta: Mayo 15 de 2007.
 30. KITCHEN M.C." Evaluación técnica preliminar de la reducción de cromo hexavalente por medio de un proceso electrolítico". Universidad de los Andes. Bogota. 2005.Colombia. Disponible en: http://triton.uniandes.edu.co:5050/dspace/bitstream/1992/736/1/MI_ICYA_2005_026.pdf.
 31. KOBYA, M et al. (2003). Treatment of Textile Wastewaters by electrocoagulation Utilizing Iron and Aluminum Electrodes. Artículo en Internet, Base de Datos Science Direct En: Journal of Hazardous Materials B100. Consulta: Mayo 18 de 2007.

32. KOBYA, M et al. (2004). Operating Costs analysis of electrocoagulation of Textile dye Wastewater. Artículo en Internet, Base de Datos Science Direct En: Separation Purification Technology 37. Consulta: Mayo 18 de 2007.
33. LEVENSPIEL, Octave. (1999). Chemical Reaction Engineering. Tercera Edición. New York : John Wiley & Sons.
34. LONDOÑO, Eliécer et al. (2001).Decoloración de Aguas de Teñido Textil por Métodos Físico-Químicos y Biológicos. Proyecto de Grado (Ingeniería Química). Medellín: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas.
35. MANT C.; Costa S.; Williams J; Tambourgi E. "Studies of removal of chromium by model constructed wetland". Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2005 . Disponible en Internet: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010466322005000300007&script=sci_arttext
36. MARTÍNEZ, Sergio A Y MONTE, Arnulfo. (1992). Remoción de DQO, Sulfuros y Aceites de Efluentes de Refinería de Petróleo por Tratamiento Electroquímico. En: Revista del Instituto Mexicano del Petróleo. Vol XXVI, No 4.
37. MARTINEZ. (2004). "Removal of chromium (VI) from rinsing chromium waters, electrochemical reduction in a laboratory pilot plant. Water science and technology. Vol 49 pp 115-122.
38. MEJIA Claudia Isabel y OSORIO, Victor Manuel. (2002) Reducción de Materia Orgánica y Decoloración de Aguas Residuales con Alto Contenido de Índigo por Métodos Electroquímicos. Trabajo de Grado (Ingeniería Química). Medellín: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería.
39. MOLLAH M. Yousuf; Morkovsky P; Gomes J.A; Kesmez M; Parga J; Cocke D.L. (2004) "Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation". Journal of Hazardous Materials. Vol B114. pp 199-210.
40. MOLLAH M. Yousuf; R. Schennach; J.R. Parga; Cocke D.L.(2001)" Journal of Hazardous Materials. Vol 84. pp 29-41.
41. MONTGOMERY D. (1991). Diseño y Análisis de experimentos. Ed Iberoamerica.
42. MORENO-CASILLAS H.A; Cocke D.L; Gomes; Morkovsky P; Parga J.R; Peterson E. (2007) " Electrocoagulation mechanism for COD removal". Separation purification technology. Vol 56. pp 204-211.
43. MOUEDHEN G; M. Feki; M De Petris Wery; HF Ayedi. (2007). "Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process". Journal of Hazardous Materials,.
44. MURUGANANTHAN M; G.B Raju; (2004). S. Prabhakar."Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation". Separation and Purification Technology. Vol 40. pp 69-75.
45. PING Gao, Xueming Chen, Feng Shen, Guohua Chen. (2005) "Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter". Separation y Purification Technology,.
46. PULGARÍN, César (2003). Electrochemical Treatment of Industrial Wastewater Containing 5-amino-6 methyl-2 benzimidazolone: Toward an Electrochemical – Biological Coupling. En: Water Research.
47. QU, Jihui et al. (2004). New bipolar Electrocoagulation- Electroflotation Process for the Treatment of Laundry Wastewater. Artículo en Internet, Base de Datos Science Direct En:

separation Purification Technology 36. Consulta: Mayo 18 de 2007.

48. RAJESH N.; Yogesh K. (2001). "Surfactant Enhanced Chromium removal using a silica gel column". *Scientiarum*. Vol 6.
Disponible en: <http://www.javeriana.edu.co/ciencias/universitas/VOL6N1/ART5.htm>
49. RAJESHWAR, Krishnan e IBANEZ, Jorge. (1997) *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*. San Diego: Academic Press.
50. RANA P; Mohan N; Rajagopal C. (2004). "Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes". *Water research*. Vol 38. pp 2811-2820.
51. SAWYER, Clair y McCARTY, Perry (1978) *Chemistry for Environmental Engineering*. Tercera Edición. United States of America: Mc Graw Hill.
52. SANROMAN, M.A et al. (2004). Decolourisation of Textile Indigo Dye by DC Electric Current. *Engineering Geology*. No 77.
53. SARAVABHAVAN S. "Natural Leathers from natural materials: processing toward a new arena in leather processing". *Environmental Science Technology*. Vol 38. pp 871-879
54. STATGRAPHICS PLUS FOR WINDOWS 5.1 [CD-ROM]. [United States]: Statistical Graphics Corp. 1999-2004. IDnumber 465004111.
55. VARGAS, Ximena Maria y MONTOYA, Hugo Armando. (1997) *Electrocoagulación de Colorantes*. Trabajo de Grado (Ingeniería Química). Medellín: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería.
56. ZUMDAHL Steven S. y Zumdahl Susan A. (2000). *Chemistry*. Ed. Houghton Mifflin Company, New York, 5a Edición, pp. 837-879,
57. AUQTIC @
Aguas Residuales De Curtiembres: Tratamiento Primario Y Secundario [online]. [Citado 12 de febrero de 2007].
Disponible en Internet:
<http://cueronet.com/auqtic/links.htm>
58. CENTRO NACIONAL DE PRODUCCIÓN MÁS LIMPIAS (CNPML)
Proyecto Gestión Ambiental en la industria de Curtiembre en Colombia [online] Febrero 2004 [Citado 12 de febrero de 2007]
Disponible en Internet:
<http://www.tecnologiaslimpias.org/Curtiembres/EstrategiasDiagnostico.pdf>
59. DRCALDERON @
Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno DBO5 [online] Enero 15 de 2001 [Citado 12 de Abril de 2007]
Disponible en Internet:
<http://www.drcalderonlabs.com>
60. ECOFIELD @
Tratamiento de Agua Residuales por Electrocoagulación [online]. Chile 22 de mayo de 2002. [Citado 13 de febrero de 2007].
Disponible en Internet:
<http://www.ecofield.com.ar/archivo/a-011.htm>
61. LENNTECH @
Efectos Ambientales del Cromo. [online]. 2007. [Citado 20 Septiembre de 2007].
Disponible en Internet:
<http://www.lennotech.com/espanol/conductividad-agua.htm>
62. MIN AMBIENTE @.
Decreto 1594 de 1984 Uso del Agua y Residuos líquidos. [online]. [Citado 25 Julio de 2007].
Disponible en Internet:
www.ministerio_ambiente/norm_agua.htm.

63. CUERONET @

Estudio de gestión ambiental en una empresa de curtiembre. [online]. [Citado 10 de febrero de 2007].

Disponible en Internet:

http://www.cueronet.com/tecnica/normasiso14000_cap4.htm

64. EEPPM @

Tarifas [online]. [Citado 25 de Septiembre de 2007].

Disponible en Internet:

<http://www.eppm.com/epmcom/contenido/tarifas/acueducto.htm>

TÍTULOS PUBLICADOS EN ESTA COLECCIÓN

Copia disponible en: www.eafit.edu.co/investigacion

Cuaderno 1 – Marzo 2002

*SECTOR BANCARIO Y COYUNTURA ECONÓMICA
EL CASO COLOMBIANO 1990 – 2000*

Alberto Jaramillo, Adriana Ángel Jiménez,
Andrea Restrepo Ramírez, Ana Serrano Domínguez y
Juan Sebastián Maya Arango

Cuaderno 2 – Julio 2002

*CUERPOS Y CONTROLES, FORMAS DE
REGULACIÓN CIVIL. DISCURSOS Y PRÁCTICAS
EN MEDELLÍN 1948 – 1952*

Cruz Elena Espinal Pérez

Cuaderno 3 – Agosto 2002

UNA INTRODUCCIÓN AL USO DE LAPACK

Carlos E. Mejía, Tomás Restrepo y Christian Trefftz

Cuaderno 4 – Septiembre 2002

*LAS MARCAS PROPIAS DESDE
LA PERSPECTIVA DEL FABRICANTE*

Belisario Cabrejos Doig

Cuaderno 5 – Septiembre 2002

*INFERENCIA VISUAL PARA LOS SISTEMAS
DEDUCTIVOS LBPCO, LBPC Y LBPO*

Manuel Sierra Aristizábal

Cuaderno 6 – Noviembre 2002

*LO COLECTIVO EN LA CONSTITUCIÓN
DE 1991*

Ana Victoria Vásquez Cárdenas,
Mario Alberto Montoya Brand

Cuaderno 7 – Febrero 2003

*ANÁLISIS DE VARIANZA DE LOS BENEFICIOS
DE LAS EMPRESAS MANUFACTURERAS EN
COLOMBIA,*

1995 – 2000

Alberto Jaramillo (Coordinador),
Juan Sebastián Maya Arango, Hermilson Velásquez
Ceballos, Javier Santiago Ortiz,
Lina Marcela Cardona Sosa

Cuaderno 8 – Marzo 2003

*LOS DILEMAS DEL RECTOR: EL CASO DE LA
UNIVERSIDAD EAFIT*

Álvaro Pineda Botero

Cuaderno 9 – Abril 2003

INFORME DE COYUNTURA: ABRIL DE 2003

Grupo de Análisis de Coyuntura Económica

Cuaderno 10 – Mayo 2003

GRUPOS DE INVESTIGACIÓN

Escuela de Administración

Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 11 – Junio 2003

*GRUPOS DE INVESTIGACIÓN ESCUELA DE
CIENCIAS Y HUMANIDADES, ESCUELA DE
DERECHO, CENTRO DE IDIOMAS Y
DEPARTAMENTO DE DESARROLLO ESTUDIANTIL*

Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 12 – Junio 2003

*GRUPOS DE INVESTIGACIÓN –
ESCUELA DE INGENIERÍA*

Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 13 – Julio 2003

*PROGRAMA JÓVENES INVESTIGADORES –
COLCIENCIAS: EL ÁREA DE LIBRE COMERCIO DE
LAS AMÉRICAS Y*

LAS NEGOCIACIONES DE SERVICIOS

Grupo de Estudios en Economía y Empresa

Cuaderno 14 – Noviembre 2003

BIBLIOGRAFÍA DE LA NOVELA COLOMBIANA

Álvaro Pineda Botero, Sandra Isabel Pérez,
María del Carmen Rosero y María Graciela Calle

Cuaderno 15 – Febrero 2004

PUBLICACIONES Y PONENCIA 2003

Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 16 – Marzo 2004

*LA APLICACIÓN DEL DERECHO EN LOS SISTEMAS
JURÍDICOS CONSTITUCIONALIZADOS*

Gloria Patricia Lopera Mesa

Cuaderno 17 – Mayo 2004

*PRODUCTOS Y SERVICIOS FINANCIEROS A GRAN
ESCALA PARA LA MICROEMPRESA: HACIA UN
MODELO VIABLE*

Nicolás Ossa Betancur

Cuaderno 18 – Mayo 2004

*ARTÍCULOS RESULTADO DE LOS PROYECTOS DE
GRADO REALIZADOS POR LOS ESTUDIANTES
DE INGENIERÍA DE PRODUCCIÓN QUE SE
GRADUARON EN EL 2003*

Departamento de Ingeniería de Producción

Cuaderno 19 – Junio 2004

*ARTÍCULOS DE LOS PROYECTOS DE GRADO
REALIZADOS POR LOS ESTUDIANTES DE
INGENIERÍA MECÁNICA QUE SE GRADUARON EN
EL AÑO 2003*

Departamento de Ingeniería Mecánica

Cuaderno 20 – Junio 2004

*ARTÍCULOS RESULTADO DE LOS PROYECTOS DE
GRADO REALIZADOS POR LOS ESTUDIANTES DE
INGENIERÍA DE PROCESOS QUE SE GRADUARON
EN EL 2003*

Departamento de Ingeniería de Procesos

Cuaderno 21 – Agosto 2004

*ASPECTOS GEOMORFOLÓGICOS DE LA AVENIDA
TORRENCIAL DEL 31 DE ENERO DE 1994 EN LA
CUENCA DEL RÍO FRAILE Y
SUS FENÓMENOS ASOCIADOS*

Juan Luis González, Omar Alberto Chavez,
Michel Hermelín

Cuaderno 22 – Agosto 2004

*DIFERENCIAS Y SIMILITUDES EN LAS TEORÍAS
DEL CRECIMIENTO ECONÓMICO*

Marleny Cardona Acevedo, Francisco Zuluaga Díaz,
Carlos Andrés Cano Gamboa,
Carolina Gómez Alvis

Cuaderno 23 – Agosto 2004

GUIDELINES FOR ORAL ASSESSMENT

Grupo de investigación Centro de Idiomas

Cuaderno 24 – Octubre 2004

*REFLEXIONES SOBRE LA INVESTIGACIÓN
DESDE EAFIT*

Dirección de investigación y Docencia

Cuaderno 25 – Septiembre 2004

*LAS MARCAS PROPIAS DESDE
LA PERSPECTIVA DEL CONSUMIDOR FINAL*

Belisario Cabrejos Doig

Cuaderno 26 – Febrero 2005

PUBLICACIONES Y PONENCIAS -2004-

Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 27 – Marzo 2005

EL MERCADEO EN LA INDUSTRIA DE LA CONFECCIÓN – 15 AÑOS DESPUÉS -

Belisario Cabrejos Doig

Cuaderno 28 – Abril 2005

LA SOCIOLOGÍA FRENTE A LOS ESPEJOS DEL TIEMPO: MODERNIDAD, POSTMODERNIDAD Y GLOBALIZACIÓN

Miguel Ángel Beltrán, Marleny Cardona Acevedo

Cuaderno 29 – Abril 2005

“OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO”

Grupo de Investigación Procesos Ambientales y Biotecnológicos -GIPAB-

Cuaderno 30 – Mayo 2005

EVALUACIÓN A ESCALA DE PLANTA PILOTO DEL PROCESO INDUSTRIAL PARA LA OBTENCIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE CARDAMOMO, BAJO LA FILOSOFÍA “CERO EMISIONES”

Grupo de Investigación Procesos Ambientales y Biotecnológicos -GIPAB-

Cuaderno 31 – Junio 2005

LA DEMANDA POR FORMACIÓN PERMANENTE Y CONSULTORÍA UNIVERSITARIA

Enrique Barriga Manrique

Cuaderno 32 – Junio 2005

ARTÍCULOS DE LOS PROYECTOS DE GRADO REALIZADOS POR LOS ESTUDIANTES DE INGENIERÍA MECÁNICA QUE SE GRADUARON EN EL AÑO 2004

Escuela de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Mecánica

Cuaderno 33 – Julio 2005

PULVERIZACIÓN DE COLORANTES NATURALES POR SECADO POR AUTOMIZACIÓN

Grupo de Investigación Desarrollo y

Diseño de Procesos -DDP-

Departamento de Ingeniería de Procesos

Cuaderno 34 – Julio 2005

“FOTODEGRADACIÓN DE SOLUCIONES DE CLOROFENOL-CROMO Y TOLUENO-BENCENO UTILIZANDO COMO CATALIZADOR MEZCLA DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂), BENTONITA Y CENIZA VOLANTE”

Grupo de Investigación Procesos Ambientales y Biotecnológicos -GIPAB-

Edison Gil Pavas

Cuaderno 35 – Septiembre 2005

HACIA UN MODELO DE FORMACIÓN CONTINUADA DE DOCENTES DE EDUCACIÓN SUPERIOR EN EL USO PEDAGÓGICO DE LAS TECNOLOGÍAS DE INFORMACIÓN Y COMUNICACIÓN

Claudia María Zea R., María del Rosario Atuesta V., Gustavo Adolfo Villegas L., Patricia Toro P., Beatriz Nicholls E., Natalia Foronda V.

Cuaderno 36 – Septiembre 2005

ELABORACIÓN DE UN INSTRUMENTO PARA EL ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE CAMBIO ASOCIADOS CON LA IMPLANTACIÓN DEL TPM EN COLOMBIA

Grupos de Investigación:

Grupo de Estudios de la Gerencia en Colombia

Grupo de Estudios en Mantenimiento Industrial (GEMI)

Cuaderno 37 – Septiembre 2005

PRODUCTOS Y SERVICIOS FINANCIEROS A GRAN ESCALA PARA LA MICROEMPRESA COLOMBIANA

Nicolás Ossa Betancur

Grupo de Investigación en Finanzas y Banca

Área Microfinanzas

Cuaderno 38 – Noviembre 2005

PROCESO “ACOPLADO” FÍSICO-QUÍMICO Y BIOTECNOLÓGICO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES CONTAMINADAS CON CIANURO

Grupo de Investigación Procesos Ambientales y

Biotecnológicos -GIPAB-

Cuaderno 39 – Febrero 2006

LECTURE NOTES ON NUMERICAL ANALYSIS

Manuel Julio García R.

Department of Mechanical Engineering

Cuaderno 40 – Febrero 2006

MÉTODOS DIRECTOS PARA LA SOLUCIÓN DE SISTEMAS DE ECUACIONES LINEALES SIMÉTRICOS, INDEFINIDOS, DISPERSOS Y DE GRAN DIMENSIÓN

Juan David Jaramillo Jaramillo, Antonio M. Vidal Maciá, Francisco José Correa Zabala

Cuaderno 41- Marzo 2006

PUBLICACIONES, PONENCIAS, PATENTES Y REGISTROS 2005

Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 42- Mayo 2006

A PROPÓSITO DE LA DISCUSIÓN SOBRE EL DERECHO PENAL “MODERNO” Y LA SOCIEDAD DEL RIESGO

Diana Patricia Arias Holguín

Grupo de Estudios Penales (GEP)

Cuaderno 43- Junio 2006

ARTÍCULOS DE LOS PROYECTOS DE GRADO REALIZADOS POR LOS ESTUDIANTES DE INGENIERÍA MECÁNICA QUE SE GRADUARON EN EL AÑO 2005

Departamento de Ingeniería Mecánica
Escuela de Ingeniería

Cuaderno 44- Junio 2006

EL “ACTUAR EN LUGAR DE OTRO” EN EL CÓDIGO PENAL COLOMBIANO, ÁMBITO DE APLICACIÓN Y PROBLEMAS MÁS RELEVANTES DE LA FÓRMULA DEL ART. 29 INCISO 3

Susana Escobar Vélez

Grupo de Estudios Penales (GEP)

Cuaderno 45- Septiembre 2006

ARTÍCULOS DE LOS PROYECTOS DE GRADO REALIZADOS POR LOS ESTUDIANTES DE INGENIERÍA DE DISEÑO DE PRODUCTO QUE SE GRADUARON EN EL AÑO 2004 Y EN EL 2005-1

Departamento de Ingeniería de Diseño de Producto
Escuela de Ingeniería

Cuaderno 46- Octubre 2006

COMENTARIOS A VISIÓN COLOMBIA II CENTENARIO: 2019

Andrés Ramírez H., Mauricio Ramírez Gómez y Marleny Cardona Acevedo

Profesores del Departamento de Economía

Antonio Barboza V., Gloria Patricia Lopera M.,

José David Posada B. y José A. Toro V.

Profesores del Departamento de Derecho

Carolina Ariza Z. – *Estudiante de Derecho*

Saúl Echavarría Yepes-*Departamento de Humanidades*

Cuaderno 47- Octubre 2006

LA DELINCUENCIA EN LA EMPRESA: PROBLEMAS DE AUTORÍA Y PARTICIPACIÓN EN DELITOS COMUNES

Grupo de Estudios Penales (GEP)

Maximiliano A. Aramburo C.

Cuaderno 48 – Octubre 2006

GUIDELINES FOR TEACHING AND ASSESSING WRITING

Grupo de Investigación – Centro de Idiomas (GICI)

Ana Muñoz, Sandra Gaviria, Marcela Palacio

Cuaderno 49 – Noviembre 2006

APLICACIÓN DE LOS SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS PARA LA DESTRUCCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS Y OTRAS SUSTANCIAS EN FUENTES HÍDRICAS

Grupo de Investigación Procesos Ambientales y Biotecnológicos -GIPAB-

Edison Gil Pavas, Kevin Molina Tirado

Cuaderno 50 – Noviembre 2006

*PROPUESTAS METODOLÓGICAS EN
LA CONSTRUCCIÓN DE CAMPOS
PROBLEMÁTICOS DESDE EL CICLO DE VIDA DE
LAS FIRMAS Y EL CRECIMIENTO INDUSTRIAL DE
LAS MIPYMES*

Grupo de Estudios Sectoriales y Territoriales
Departamento de Economía
Escuela de Administración
Marleny Cardona Acevedo
Carlos Andrés Cano Gamboa

Cuaderno 51 – Enero 2007

*PRODUCTO DE TELEPRESENCIA PARA
LA EDUCACIÓN SUPERIOR EN
EL ÁMBITO NACIONAL*

Departamento de Ingeniería de Sistemas
Departamento de Ciencias Básicas
Helmuth Treftz Gómez,
Pedro Vicente Esteban Duarte
Andrés Quiroz Hernández
Faber Giraldo Velásquez
Edgar Villegas Iriarte

Cuaderno 52 – Febrero 2007

*PATRONES DE COMPRA Y USO DE VESTUARIO
MASCULINO Y FEMENINO EN
LA CIUDAD DE MEDELLÍN*

Departamento de Mercadeo
Belisario Cabrejos

Cuaderno 53 – Febrero 2007

*EL DEBATE SOBRE LA MODERNIZACIÓN
DEL DERECHO PENAL*

Materiales de investigación

Grupo de Investigación
Grupo de Estudios Penales (GEP)
Juan Oberto Sotomayor Acosta
Diana María Restrepo Rodríguez

Cuaderno 54 – Marzo 2007

*ASPECTOS NORMATIVOS DE LA INVERSIÓN
EXTRANJERA EN COLOMBIA: Una mirada a la luz
de las teorías de las Relaciones Internacionales*

Pilar Victoria Cerón Zapata y
Grupo de Investigación en Inversión Extranjera:
Sabina Argáez, Lina Arbeláez y Luisa Victoria Euse

Cuaderno 55 – Abril 2007

*PUBLICACIONES, PONENCIAS,
PATENTES Y REGISTROS 2006*

Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 56 – Abril 2007

*CAPITAL HUMANO: UNA MIRADA DESDE
LA EDUCACIÓN Y LA EXPERIENCIA LABORAL*

Marleny Cardona Acevedo
Isabel Cristina Montes Gutiérrez
Juan José Vásquez Maya
María Natalia Villegas González
Tatiana Brito Mejía
Semillero de Investigación en Economía de EAFIT
–SIEDE–
Grupo de Estudios Sectoriales y Territoriales
–ESyT–

Cuaderno 57 – Mayo 2007

*ESTADO DEL ARTE EN EL ESTUDIO DE
LA NEGOCIACIÓN INTERNACIONAL*

Maria Alejandra Calle
Departamento de Negocios Internacionales
Escuela de Administración

Cuaderno 58 – Agosto 2007

*ARTÍCULOS DE LOS PROYECTOS DE GRADO
REALIZADOS POR LOS ESTUDIANTES DE
INGENIERÍA MECÁNICA QUE SE GRADUARON EN
EL AÑO 2006*

Escuela de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Mecánica

Cuaderno 59- Octubre 2007

DESARROLLO DE NUEVOS PRODUCTOS (DNP)

Jorge E. Devia Pineda, Ph.D.

Grupo de Investigación Desarrollo y Diseño de

Procesos y Productos -DDP-

Departamento de Ingeniería de Procesos

Cuaderno 60- Marzo 2008

ARTÍCULOS DE PROYECTOS DE GRADO

REALIZADOS POR LOS ESTUDIANTES DE

INGENIERÍA DE DISEÑO DE PRODUCTO QUE SE

GRADUARON DESDE EL 2005-2 HASTA EL 2007-1

Grupo de Investigación en Ingeniería de Diseño

Cuaderno 61- Marzo 2008

MEMORIAS CÁTEDRA ABIERTA TEORÍA

ECONÓMICA

Marleny Cardona Acevedo

Danny Múnera Barrera

Alberto Jaramillo Jaramillo

Germán Darío Valencia Agudelo

Sol Bibiana Mora Rendón

Cuaderno 62- Abril 2008

PUBLICACIONES, PONENCIAS, PATENTES

Y REGISTROS - 2007

Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 63- Junio 2008

PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN 2006

Departamento de Ingeniería de Procesos

Escuela de Ingeniería

Cuaderno 64- Julio 2008

PROYECTOS DE GRADO

INGENIERÍA DE SISTEMAS 2006-2007

Ingeniería de Sistemas

Cuaderno 65- Julio 2008

APLICACIÓN DE LA ELECTROQUÍMICA EN

EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Grupo de Investigación en Procesos Ambientales y

Biotecnológicos. GIPAB

Edison GilPavas

Línea de Investigación: Procesos Avanzados de

Oxidación