Diseño de un electrocoagulador para la remoción de cromo (VI) de aguas residuales de una industria de recubrimientos metálicos

Juan Pablo Panesso Moreno
Ingeniero Químico
Especialista en Ingeniería Ambiental – Área Sanitaria

Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Manizales, 2023

Diseño de un electrocoagulador para la remoción de cromo (VI) de aguas residuales de una industria de recubrimientos metálicos

Trabajo Final de Maestría presentado como requisito para optar al título de Magister en Ingeniería – Ingeniería Ambiental

Juan Pablo Panesso Moreno

Director

Iván Fernando Macías Quiroga, Dr. Ing. Qca

Codirectora

Nancy Rocío Sanabria González, Dr. Ciencias - Qca

Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales

Facultad de Ingeniería y Arquitectura

Manizales, 2023

Design of an electrocoagulator for the removal of chromium (VI) from wastewater from a metal coatings industry

Dissertation presented in partial fulfilment of the requirements for the degree of:

Master of Engineering - Environmental Engineering

Juan Pablo Panesso Moreno

Advisor

Iván Fernando Macías Quiroga

Co - Advisor

Nancy Rocío Sanabria González

Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Manizales, 2023

Dedicatoria

A mis padres, Niyired y Guillermo, son el motor de mi vida.
A mi novia, Nancy.
A mis familiares.
A mis amigos y compañeros.

Agradecimientos:

A la **Universidad Nacional de Colombia**, institución que me formó como ser humano y profesional.

A mi Director, el **Dr. Iván Fernando Macías Quiroga**, por su paciencia, apoyo, tiempo, dedicación, motivación y por haberme compartido sus conocimientos académicos y experiencias. Por asumir este reto y ser ese guía tan importante durante todo este proceso.

A mi Co-Directora, **la Dra. Nancy Rocío Sanabria González**, quien dedicó gran parte de su valioso tiempo y conocimientos para que este trabajo culminara con éxito.

A la profesora, la **Dra. Gloria Inés Giraldo Gómez**, quien confió en mí desde un inicio y que gracias a su dedicación y conocimientos hizo posible la realización de este trabajo.

Resumen

Los metales pesados, y en especial el cromo es considerado un metal altamente tóxico y uno de los contaminantes de mayor impacto ambiental en el planeta [1], por lo que se realizó una revisión bibliográfica sobre la problemática ambiental ocasionada por metales pesados presentes en aguas residuales y superficiales, específicamente cuando hay presencia de cromo hexavalente. Se presentan los efectos de dicho metal en la salud humana y el medio ambiente, así como el marco legislativo que regula la concentración de este elemento en los vertimientos de agua residual sobre fuentes superficiales de agua dulce.

El presente trabajo aborda la problemática ambiental por el crecimiento del sector industrial metalmecánico en la ciudad de Manizales [2], tomando como caso de estudio una empresa de galvanizado que genera vertimientos con contenidos de cromo trivalente y hexavalente.

Entre las diferentes técnicas para el tratamiento de aguas residuales con cromo se encuentran la reducción con agentes químicos, precipitación, adsorción, coagulación – floculación y electrocoagulación [3], seleccionando la electrocoagulación como la alternativa para tratar efluentes con contenido de cromo hexavalente [4] y resaltando la importancia de cada una de las variables involucradas en el proceso de tratamiento. Se realizó una revisión sobre el estado del arte de la electrocoagulación, su evolución en el tiempo, aplicaciones en la remoción de cromo y áreas de interés

Usando el modelo experimental OFAT (por sus siglas en inglés *One Factor At a Time*) se realizan ensayos preliminares para identificar el comportamiento de las variables de mayor importancia en el proceso de electrocoagulación para la remoción de cromo [5]: solución conductora, pH, temperatura, distancia entre placas, densidad de corriente, número de placas y tiempo. También, se planteó un diseño experimental Box Behnken haciendo énfasis en los tres factores más significativos en el proceso de electrocoagulación obtenidos del modelo OFAT: pH, tiempo y densidad de corriente, siendo este último el factor más crítico para el proceso. El análisis de ANOVA arrojó que los valores óptimos fueron pH = 5.17, tiempo = 19.67 minutos y densidad de corriente (j) = 67.57 A/m^2.

El objetivo principal de este trabajo fue el diseño de un electrocoagulador para la remoción de cromo (VI) presente en aguas residuales de una industria de recubrimientos metálicos, el cual se definió mediante los resultados obtenidos de los ensayos preliminares realizados y el diseño experimental. El reactor planteado consistió en un tanque cúbico de flujo continuo con entrada inferior y salida superior por rebose hacía canaleta lateral de recolección.

Palabras claves: Electrocoagulación, cromo hexavalente, remoción, agua residual, densidad de corriente.

Abstract

Heavy metals, especially chromium, are considered a highly toxic metal and one of the pollutants with the greatest environmental impact on the planet [1], Therefore, a bibliographic review was carried out on the environmental problems caused by heavy metals present in wastewater and surface water, specifically when hexavalent chromium is present. The effects of this metal on human health and the environment are presented, as well as the Legislative framework that regulates the concentration of this element in wastewater discharges into surface freshwater sources.

This paper addresses the environmental problems caused by the growth of the metal-mechanic industrial sector in the city of Manizales [2], taking as a case study a galvanizing company that generates discharges containing trivalent and hexavalent chromium.

Among the different techniques for the treatment of wastewater containing chromium are reduction with chemical agents, precipitation, adsorption, coagulation-flocculation and electrocoagulation [3], selecting electrocoagulation as the alternative for treating effluents with hexavalent chromium content [4] and highlighting the importance of each of the variables involved in the treatment process. A review was made on the state of the art of electrocoagulation, its evolution over time, applications in chromium removal and areas of interest.

Using the OFAT (One Factor At a Time Method) experimental model, preliminary tests were carried out to identify the behavior of the most important variables in the electrocoagulation process for chromium removal [5]: conductive solution, pH, temperature, distance between plates, current density, number of plates and time. Also, a Box Behnken experimental design was proposed with emphasis on the three most significant factors in the electrocoagulation process obtained from the OFAT model: pH, time and current density, the latter being the most critical factor for the process. The ANOVA analysis showed that the optimum values were pH = 5.17, time = 19.67 minutes and current density (j) = 67.57 A/m^2

The main objective of this work was the design of an electrocoagulator for the removal of chromium (VI) present in wastewater from a metal coating industry, which was defined by the results obtained from the preliminary tests and the experimental design. The proposed reactor consisted of a continuous flow cubic tank with a lower inlet and an upper overflow outlet to a lateral collection chute.

Keywords: Electrocoagulation, hexavalent chromium, removal, wastewater, current density.

Contenido

CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE 1
1.1. Contaminación del agua por metales pesados 1
1.2. Efectos de los metales pesados en la salud humana 3
1.3. Marco legal 4
1.4. Problemática ambiental en Manizales por metales pesados 5
1.5. Recubrimientos metálicos 6
1.6. Proceso de recubrimientos con cromo 7
1.7. Caso local de estudio 7
1.8. Tratamiento de metales pesados en aguas residuales 8
1.9. Electrocoagulación 10
1.10. Factores que afectan la electrocoagulación 12
1.10.1. Material de los electrodos 13
1.10.2. Distancia entre los electrodos 13
1.10.3. Disposición de los electrodos 14
1.10.3.1. Disposición eléctrica 14
1.10.3.2. Disposición hidráulica 14
1.10.4. pH 16
1.10.5. Densidad de corriente 16
1.10.6. Tiempo de reacción 16
1.10.7. Conductividad 17
1.10.8. Temperatura 17
1.11. Remoción de cromo (VI) por electrocoagulación 17
1.12. Estado del arte 19
1.12.1. Electrocoagulación en el tiempo 19
CAPÍTULO II: METODOLOGÍA 22
2.1. Muestra de agua residual 22
2.2. Montaje experimental 22
2.3. Cuantificación de metales 23
2.4. Pruebas Preliminares 23
2.5. Diseño Experimental 24
CAPÍTULO III: RESULTADOS Y ANÁLISIS 26

3.1. Cuantificación de los metales presentes en la muestra de agua residual 26
3.2. Pruebas preliminares 26
3.2.1. Efecto de la concentración del electrolito..... 26
3.2.2. Efecto de la temperatura 28
3.2.3. Efecto del pH..... 29
3.2.4. Efecto de la distancia entre placas 31
3.2.5. Efecto de la densidad de corriente..... 32
3.2.6. Efecto del número de placas..... 33
3.3. Diseño experimental 34
3.4. Análisis estadístico 36
3.5. Optimización del modelo..... 39
3.6. Validación del modelo..... 40
3.7. Determinación de la concentración de hierro en el agua tratada..... 41
CAPÍTULO IV: DISEÑO DEL REACTOR..... 42
4.1. Especificaciones iniciales de diseño 42
4.1.1. Cálculo del volumen total del reactor de electrocoagulación..... 42
4.1.1.1. Cálculo del volumen efectivo del reactor (V_e)..... 43
4.1.1.2. Cálculo de las dimensiones del reactor 43
4.1.1.3. Cálculo del número y área de las placas..... 43
4.1.1.4. Cálculo del volumen de las placas 45
4.2. Cálculo de la demanda de corriente 47
4.3. Cálculo del múltiple de distribución 48
4.4. Generación de lodos 52
4.5. Generación de espumas y sólidos flotantes 53
4.6. Estimación de costos..... 54
4.6.1. Equipos, materiales, herramientas y accesorios..... 54
4.6.2. Costos energéticos de la potencia requerida por el electrocoagulador..... 57
4.6.3. Moto reductor barre lodos 60
4.7. Resumen de costos 60
5. CONCLUSIONES..... 61
6. RECOMENDACIONES..... 63
7. REFERENCIAS..... 64

Índice de Tablas

Tabla 1. Concentraciones máximas de metales pesados recomendadas por la OMS y efectos en la salud… 4
Tabla 2. Valores de metales permisibles para la industria recubrimientos metálicos en la Resolución 631 de 2015 5
Tabla 3. Empresas pertenecientes al sector metalmecánico en Manizales y clasificadas según la Resolución 631 de 2015 6
Tabla 4. Técnicas para la remoción de metales pesados 9
Tabla 5. Remoción de diferentes metales por electrocoagulación. 10
Tabla 6. Remoción de metales por electrocoagulación con diferentes combinaciones para ánodo – cátodo 13
Tabla 7. Separación de electrodos en la remoción de cromo hexavalente. 14
Tabla 8. Cuadro comparativo entre los diferentes diseños de distribución hidráulica 15
Tabla 9. Variables y parámetros usados en la remoción de cromo hexavalente por electrocoagulación. 19
Tabla 10. Parámetros y valores más usados para la remoción de cromo hexavalente por electrocoagulación. 24
Tabla 11. Variación de parámetro para pruebas preliminares según modelo OFAT. 24
Tabla 12. Rangos empleados para cada variable en el diseño Box Behnken. 25
Tabla 13. Corridas experimentales para el diseño Box Behnken. 25
Tabla 14. Valores de caracterización del agua residual de partida vs valores máximos permisibles Resolución 0631 de 2015, Art. 13, tratamiento y revestimiento de metales 26
Tabla 15. Costos energéticos en función de la densidad de corriente para el proceso de electrocoagulación en la remoción de Cr(VI). 33
Tabla 16. Rangos empleados para cada variable en el diseño Box Behnken. 35
Tabla 17. Resultados de remoción de ensayos experimentales para modelo Box Behnken. 35
Tabla 18. Resultados del análisis de varianza ANOVA. 36
Tabla 19. Resultados de la validación del modelo experimental. 40
Tabla 20. Parámetros iniciales para el diseño del reactor. 42
Tabla 21. Resultados de iteraciones para calcular el volumen del reactor 46
Tabla 22. Parámetros de entrada para el modelo de cálculo de la metodología de Hudson. 49
Tabla 23. Resultados de iteraciones aplicando el modelo Hudson. 51
Tabla 24. Costos de componentes principales, eléctricos, hidráulicos y estructurales. 54
Tabla 25. Valores de corriente y voltaje para el proceso a las condiciones óptimas. 57
Tabla 26. Corriente requerida por la fuente de poder vs Voltaje requerido por el proceso. 58
Tabla 27. Resumen de costos. 60

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema general del proceso de electrocoagulación. 11
Figura 2. Disposición de electrodos en la electrocoagulación..... 14
Figura 3. Disposición hidráulica de electrodos en la electrocoagulación..... 15
Figura 4. Montaje experimental electrocoagulación. 23
Figura 5. Efecto de la sal conductora en la remoción de Cr(VI). Condiciones: T = 25 °C,pH = 5, d = 1 cm, j = 50 A/m^2 y n = 2. 27
Figura 6. a) Lámina anódica al inicio. b) Lámina anódica con efecto pitting. Condiciones: [NaCl]= 10 g/L, T = 25 °C, pH = 5, d = 1 cm, j = 50 A/m^2 y n = 2. 28
Figura 7. Efecto de la temperatura en la remoción de Cr(VI). Condiciones: [NaCl]= 2.5 g/L, pH = 5, d = 1 cm, j = 50 A/m^2 y n = 2. 28
Figura 8. Diagrama de especies de cromo hexavalente para una concentración de 100 mg/L. 29
Figura 9. Diagrama de especies de cromo trivalente para una concentración de 50 mg/L. 30
Figura 10. Efecto del pH en la remoción de Cr(VI). Condiciones: [NaCl] = 2.5 g/L, T = 25 °C, d = 1 cm y j = 50 A/m^2. 30
Figura 11. Efecto de la distancia entre placas en la remoción de Cr(VI). Condiciones: [NaCl] = 2.5 g/L, T = 25 °C, d = 1 cm y j = 50 A/m^2, n = 2. 31
Figura 12. Efecto de la densidad de corriente en la remoción de Cr (VI). Condiciones: [NaCl]= 2.5 g/L, T = 25 °C, pH = 5, d = 1 cm y n = 2. 32
Figura 13. Efecto del número de placas en la remoción de Cr(VI). Condiciones: [NaCl] = 2.5 g/L, T = 25 °C, pH = 5 y d = 1cm. 34
Figura 14. Diagrama de Pareto para %R 37
Figura 15. Superficies de respuesta 3D para la remoción de Cr(VI). Interacciones: a) pH-tiempo, b) densidad de corriente-pH y c) densidad de corriente-tiempo. 38
Figura 16. (a) Valores predichos vs valores experimentales (b) Residuos vs corridas..... 39
Figura 17. Agua contaminada con cromo hexavalente antes y después del ensayo de electrocoagulación a las condiciones óptimas: pH = 5.17, t = 19.62 min y j = 67.57 A/m^2. 40
Figura 18. Distribución de placas anódicas y catódicas al interior del tanque 44
Figura 19. Dimensiones de las placas metálicas (anódicas y catódicas). 45
Figura 20. Esquema del tanque electrocoagulador. 47
Figura 21. Vista superior e inferior del múltiple de distribución. 48
Figura 22. Tubería de distribución ubicada en el fondo del tanque reactor. 48
Figura 23. Ubicación de los orificios en la tubería de distribución 49
Figura 24. Tanque reactor con fondo tipo pirámide. 52
Figura 25. Sistema barredor de espumas y sólidos flotantes 53
Figura 26. Corriente vs Voltaje para el proceso de electrocoagulación 58
Figura 27. Corriente requerida por la fuente de poder vs Voltaje requerido por el proceso. 59

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

El agua es una sustancia vital para la existencia de todas las formas de vida, pero este preciado recurso está siendo amenazado por el crecimiento de la población que genera una mayor demanda de agua, tanto para los fines domésticos, como para las actividades económicas [1]. Del agua presente en la Tierra el 97.2% es salina y solo el 2.5% corresponde a agua dulce; de ese 2.5%, 30% es subterránea, 68% está en los glaciares y otras capas de nieve y solo el 1.2% es superficial y se encuentra en ríos, lagos, quebradas y otros cuerpos de agua [2].

La evolución de la humanidad y el crecimiento industrial en el planeta ha tenido consecuencias directas sobre la contaminación de los recursos naturales (agua, aire, suelo, fauna y flora), lo que ha llevado a los gobiernos a establecer leyes y restricciones que ayuden a la conservación de la vida y el medio ambiente. La contaminación de las aguas superficiales se genera por la presencia o aumento en la concentración de compuestos o elementos que normalmente no estarían [3]. Algunos de estos componentes químicos son los metales pesados, entre los que se encuentran el Fe, Sb, As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Se y Zn [4]. El aporte de estos elementos a las aguas superficiales procede de diversas fuentes, siendo una de ellas de origen geoquímico, puesto que algunos minerales por causa de la erosión y/o lluvia son arrastrados al agua, no obstante, actualmente la mayor concentración es de origen antropogénico [5].

1.1. Contaminación del agua por metales pesados

Un metal pesado es un elemento de la tabla periódica que presenta densidades superiores a 5.0 g/cm^3 y un elevado peso atómico [6]. Los metales pesados presentan múltiples estados de oxidación y hacen parte de los elementos de transición de la tabla periódica, exhibiendo características físicas tales como maleabilidad, ductilidad, resistencia mecánica, conducción de la electricidad y conducción del calor [7].

Aunque la presencia de metales en el agua puede ser motivo de preocupación, un bajo nivel de ingesta de algunos metales (por ejemplo, cromo, cobre, hierro, níquel, selenio y zinc) es un requisito nutricional de los seres vivos, pero algunos de estos metales pueden volverse tóxicos o cancerígenos a altas dosis. Además, los metales presentes en el agua potable en concentraciones elevadas pueden provocar problemas de calidad en el sabor y olor (zinc y hierro), color (hierro), turbidez (aluminio) o manchas en artículos sanitarios (cobre, manganeso y hierro) [8].

La toxicidad de un metal pesado en el agua no solo depende de la concentración que este pueda alcanzar, sino de la especie química en la que este se encuentre, ya que los diferentes estados de oxidación determinan la solubilidad y distribución del metal en el medio. Algunos metales pesados cuyas formas reducidas son más solubles en agua, se absorben por la vía digestiva e interaccionan y afectan algunos de los componentes celulares al ingresar por la membrana plasmática [9].

La existencia de metales en altas concentraciones en los cuerpos de agua y el uso de ésta en el sector agropecuario, es una de las causas que genera reportes de contaminación en alimentos y riesgos en la salud humana a nivel mundial [10]. Por ejemplo en India, el riego continuo de tierras agrícolas con aguas superficiales contaminadas con vertimientos industriales, causó acumulación de metales como Zn, Cu, Pb, Mn, Ni, Cr, Cd en cultivos de verduras [11]. En el sur de China, a 20 km de una industria de tratamiento de residuos, se encontraron trazas de Cr(III) y Cr(VI) en cultivos de lechugas, lo que se consideró como un riesgo cancerígeno por ingestión de Cr(VI) para la población [12]. En el lago Manzala de Egipto se presentaron daños al ecosistema acuático por contaminación industrial, y en los sedimentos del fondo del lago se encontraron concentraciones de metales como Zn, Cd, Cu, Mn y Pb por encima de los límites permitidos [13].

Para el caso de Colombia, en el año 2013 se realizaron muestreos en algunos de los cuerpos de agua más importantes del país, específicamente 169 muestreos para cadmio, 104 muestreos para mercurio y 180 para cromo y plomo; encontrándose las concentraciones más altas de plomo en los ríos Magdalena, Marmato, Nechí, Guachal y Coello; de cadmio en los ríos Negro, Casanare y Bogotá; y de mercurio en los ríos Cauca, Marmato, Bogotá, La Pintada y Pinillos [5]. En diferentes Regiones de Colombia que incluyen los departamentos de Meta, Boyacá, Antioquia, Nariño, Chocó y Caldas son frecuentes los reportes de metales pesados como arsénico, plomo y mercurio en fuentes de agua, quebradas y lagunas, todo esto asociado a los residuos de la industria y la minería [14].

En el caso particular de la ciudad de Manizales, capital del departamento de Caldas, la explotación minera de oro en zonas cercanas a la cuenca del río Chinchiná ha generado riesgos a la población, por la presencia de mercurio en los cuerpos de agua [15]. Además, se han encontrado valores de concentraciones de cromo total en vertimientos puntuales de empresas del sector metalmecánico, superando los valores establecidos por la norma ambiental colombiana [16]. Lo anterior debido a que el sector industrial de metales se consolida como el sector con mayor crecimiento en la región [17].

1.2. Efectos de los metales pesados en la salud humana

Desde tiempos remotos la humanidad ha utilizado fragmentos de metales pesados como herramientas y armas para su subsistencia. La revolución industrial en el siglo XIX contribuyó a la consolidación de los procesos industriales con metales pesados para la fabricación de bienes para la sociedad, pero también trajo consigo grandes daños ambientales, debido a la explotación minera y extracción de metales en un contexto de mínimos controles ambientales [18]. El hierro (Fe) es utilizado en la fabricación de láminas que sirven como base para la elaboración de elementos indispensables en la construcción, transporte y vivienda [19]. La mayor parte del níquel (Ni) es usado en la industria metalúrgica para la producción de acero inoxidable y otras aleaciones con elevada resistencia a la corrosión, así como en la industria química en la fabricación de baterías y catalizadores [20]. El cobre (Cu) es empleado en el sector eléctrico y tecnológico para la conducción de electricidad y transferencia de datos respectivamente, además, se encuentra presente en cualquier equipo de cómputo, maquinaria industrial, turbina, unidad de intercambio de calor; y por su alta resistencia a la corrosión se encuentra en piezas de automóviles, aviones, barcos y trenes de nueva generación [21]. El zinc metálico (Zn) es empleado en los procesos de galvanizado, galvanoplastia, electrodeposición y aleaciones metálicas [22]. El plomo (Pb) cuenta con muchos usos, entre ellos aditivo para la gasolina, fabricación de armamentos, pigmento para pintura, revestimiento de cables y fabricación de tuberías [23]. Por último, el cromo (Cr) ya sea en su forma hexavalente o trivalente tiene una gran aplicación en procesos industriales como curtido de cuero, galvanoplastia, acabado de metales y protección de sustratos metálicos ante la corrosión [24].

Los metales pesados son especies químicas no degradables de forma biológica o química. Una vez vertidos al medio ambiente como residuos de procesos industrializados o simplemente de la actividad humana, ya sea contenidos en residuos sólidos o líquidos, estos pueden distribuirse entre los entornos aire, suelo y agua, a veces cambiando su estado de oxidación, o incorporándose a los seres vivos por el efecto de bioacumulación [25]; afectando el funcionamiento de la cadena trófica y/o generando problemas de salud pública [26].

Los metales pesados son quizás las sustancias más antiguas que haya conocido el ser humano y la toxicidad de algunos de ellos, como el plomo y arsénico, ha sido conocida desde hace muchos años; a diferencia de otros metales como el cadmio y talio, cuya toxicidad ha sido conocida recientemente. A pesar de los numerosos esfuerzos por disminuir la contaminación ambiental generada por estos elementos, la exposición a los mismos permanece y los niveles de emisiones continúan incrementándose en algunos lugares del mundo, en particular en los países en vía de desarrollo [27], tanto así que la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido niveles de riesgo en función de la concentración de metales pesados presentes en aguas de consumo humano [28]. En la Tabla 1 se presentan los valores máximos

recomendados por la OMS, así como los efectos ocasionados en la salud humana cuando se superan las concentraciones recomendadas o hay exposición prolongada a dichos metales.

Tabla 1. Concentraciones máximas de metales pesados recomendadas por la OMS y efectos en la salud [29].

Metal	Concentración máxima recomendada por la OMS (mg/L)	Efectos en la salud
Aluminio	0.2	Desarrollo o aparición temprana de la enfermedad de Alzheimer
Cadmio	0.03	Afecciones en el riñón
Cromo	0.05	Cromo (VI): Cáncer de pulmón, estómago y daños reproductivos, así como irritaciones en las vías nasales Cromo (III): Irritación en los ojos y en el tracto respiratorio [30].
Hierro	3.0	Necrosis hemorrágica y desprendimiento de la mucosa estomacal
Níquel	0.07	Náuseas, vómitos, diarrea, vértigo, dolor de cabeza, dermatitis, cánceres pulmonares y nasales
Plomo	0.01	Irritabilidad, dolores de cabeza, temblor muscular, pérdida de la memoria y calambres abdominales, insomnio, anemia y cáncer en los sistemas digestivo y respiratorio.
Zinc	3.0	Náuseas, vómitos, cólicos, diarrea y dificultad pulmonar
Arsénico	0.01	Cáncer de piel, vejiga y pulmones
Mercurio	0.006	Colitis, gastritis hemorrágica

1.3. Marco legal

En Colombia, el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible es la entidad pública encargada de definir la Política Nacional Ambiental que busca proteger, preservar y recuperar los recursos naturales renovables [31]. Una de las acciones claves que contribuye a esta tarea medioambiental es la de controlar las sustancias contaminantes que llegan a los cuerpos de agua, con el fin de garantizar a toda la población un ambiente sano y un acceso a agua potable de buena calidad.

El Decreto Único Ambiental 1076 del año 2015 que compila al Decreto 3930 de 2010, establece en la Resolución 0631 de 2015 los límites máximos permisibles de los vertimientos domésticos y no domésticos a aguas superficiales y alcantarillado público, en donde se establece una clasificación de 73 actividades productivas generadoras del agua residual. Para el sector de metales, el cual es considerado un contaminante potencial de los recursos naturales [32], la Resolución 0631 define seis actividades productivas involucradas con este sector, tales como el tratamiento y revestimiento de metales, fabricación de equipos de uso

doméstico, fabricación de maquinaria y equipos, fabricación de autopartes, fabricación de vehículos automotores y siderurgia; en donde se reglamenta el control de 14 metales: Al, Sb, As, Ba, Cd, Zn, Cu, Cr, Sn, Fe, Hg, Ni, Ag y Pb [33]. Dentro de la actividad relacionada con el tratamiento y revestimiento de metales se encuentra la industria de los recubrimientos metálicos, sobre la cual se hace un control y seguimiento a los vertimientos, y se fijan los valores máximos permisibles de metales pesados presentados en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores de metales permisibles para la industria recubrimientos metálicos en la Resolución 631 de 2015 [33].

Metal	Símbolo	Concentración [mg/L]
Aluminio	(Al)	3.00
Arsénico	(As)	0.10
Bario	(Ba)	1.00
Cadmio	(Cd)	0.05
Cinc	(Zn)	3.00
Cobre	(Cu)	1.00
Cromo Total	(Cr)	0.50
Estaño	(Sn)	2.00
Hierro	(Fe)	3,00
Mercurio	(Hg)	0.01
Níquel	(Ni)	0.50
Plata	(Ag)	0.20
Plomo	(Pb)	0.20

1.4. Problema ambiental en Manizales por metales pesados

El sector metalmecánico de la ciudad de Manizales se consolida como uno de los campos con mayor potencial para el desarrollo empresarial de la región, contribuyendo al crecimiento económico y social, y convirtiéndose en uno de los principales sectores de la economía de la ciudad [17]. Sin embargo, por la presencia de metales pesados, este sector contribuye a la contaminación de las fuentes hídricas [34].

Según reporte de la Alcaldía de Manizales en alianza con otras instituciones de la región, Manizales cuenta con un total de 160 empresas dedicadas a la fabricación y tratamiento de metales, que corresponden al 40% del total del sector metalmecánico en la ciudad [17]. En la Tabla 3 se presenta la clasificación de las empresas de acuerdo a su actividad productiva.

Tabla 3. Empresas pertenecientes al sector metalmecánico en Manizales y clasificadas según la Resolución 631 de 2015 [17].

Actividad metalmecánica según Res. 631 de 2015	Empresas en Manizales
Tratamiento y revestimiento de metales	16
Fabricación de aparatos de uso doméstico	7
Fabricación de maquinaria y equipos	73
Fabricación de Vehículos, automotores y remolques	8
Fabricación de autopartes	8
Siderurgia	48
TOTAL	160

En Manizales, algunas de las empresas de recubrimientos metálicos que pertenecen a la actividad de tratamiento y revestimiento de metales son:
Incolma S.A.
Madeal S.A.
Relma Recubrimientos S.A.S.
Induma S.A.S.
Servizinc Ltda.

1.5. Recubrimientos metálicos

Los recubrimientos metálicos con fines ornamentales han sido usados desde el año 4000 a.C. El chapado en oro y plata era conocido en el siglo XIII d.C. y el estañado de hierro se llevó a cabo hacia el año 1200 a.c [35]. Los procesos de recubrimientos metálicos consisten en depositar por vía química o electrolítica capas de metal sobre una pieza metálica (sustrato), con el fin de aumentar su durabilidad, resistencia a la corrosión y mejorar su apariencia física [36]. La industria de los recubrimientos metálicos ha contribuido al avance en la fabricación de componentes automotrices y aeronáuticos, con mejoras en las propiedades superficiales de los materiales y resistencia a la corrosión [37].

Dentro del sector de recubrimientos metálicos los procesos más comunes y de mayor demanda se mencionan a continuación [38]:

- Cobreado
- Niquelado
- Zincado
- Anodizado
- Cromado

1.6. Proceso de recubrimientos con cromo

Los procesos de cromado o recubrimientos con cromo son ampliamente usados en la decoración y protección de piezas de uso industrial y herramientas que se encuentran en ambientes altamente corrosivos [39]. Pocos materiales alcanzan la dureza que se obtiene con los recubrimientos con cromo, los cuales están entre los 1000 a 1200 HV (por sus siglas en inglés *Vickers Hardness*), consolidando este metal como irreemplazable en muchas aplicaciones [40].

Actualmente, el cromo es usado para diferentes procedimientos en sus dos valencias, Cr(III) y Cr(VI). Para el caso del cromo hexavalente, los baños son formulados a partir de ácido crómico, el cual se compone de Cr(VI). [41].

El mecanismo de reacción para la deposición del cromo hexavalente se puede resumir en las siguientes ecuaciones [42]:

$$2CrO_3 + 2H_2O \rightarrow 2H_2CrO_4 \qquad (Ec.\,1)$$

$$2H_2CrO_4 \rightarrow Cr_2O_7^{-2} + H_2O + 2H^+ \qquad (Ec.\,2)$$

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 12e^- \rightarrow 2Cr^0 + H_2O \qquad (Ec.\,3)$$

1.7. Caso local de estudio

A continuación, se describen las etapas del proceso de recubrimiento con cromo hexavalente que emplea una de las empresas pertenecientes al sector metalmecánico de la ciudad de Manizales, donde se generan aguas residuales con altos contenido de Cr(VI), matriz que aborda este trabajo.

Etapa 1. Cargue de las piezas

Piezas metálicas de hierro (porta candados, pasadores y bisagras) recubiertas completamente con zinc son colgadas de forma manual en gancheras de caucho.

Etapa 2. Limpieza

En esta operación las piezas son sumergidas a través de las gancheras en solución diluida de ácido sulfúrico para remover óxidos metálicos e impurezas que puedan presentar en su superficie. Esta etapa es fundamental ya que crea condiciones químicas óptimas para realizar el recubrimiento.

Etapa 3. Recubrimiento

En esta etapa las piezas se sumergen en un tanque de 72 litros con solución de ácido crómico durante 120 segundos, tiempo que garantiza la formación de una capa negra de cromo en la superficie de la pieza de zinc.

Etapa 4. Enjuague

Es la parte final del proceso, donde las piezas recubiertas son sumergidas en un baño de agua con el fin de remover impurezas y solución en exceso de cromo (cromo hexavalente) que se queda en la superficie de la pieza.

La generación de aguas residuales durante el proceso de recubrimiento con cromo se debe principalmente al desecho de soluciones de cromo desgastadas y aguas de enjuague contaminadas con el arrastre de cromo hexavalente contenido en la etapa 3. En particular, el proceso de cromado genera vertimientos con contenido de cromo hexavalente en forma de ácido crómico que necesitan de un tratamiento de remoción para su disposición final al alcantarillado público o cuerpos de agua superficiales, y así cumplir con lo dispuesto por la Resolución 0631 de 2015, que establece un valor máximo permisible en el vertimiento de 0.5 mg/L para cromo total (ver Tabla 2).

Es en esta etapa se producen gran parte de las aguas residuales industriales que serán tratadas por el proceso electrocoagulación en este trabajo. La empresa estudiada genera aproximadamente 0.5 L/s (43.2 m^3/día) de aguas residuales con contenidos promedio de 150 mg/L de cromo (VI) y 71 mg/L de cromo (III).

1.8. Tratamiento de metales pesados en aguas residuales

Con el objetivo de reducir las cargas contaminantes producidas por metales pesados en los vertimientos de agua y garantizar un ambiente sano, existen una serie de técnicas de remoción de estos elementos tales como precipitación, adsorción, nanofiltración, ultrafiltración, ósmosis inversa, intercambio iónico, coagulación química y electrocoagulación [43]. En la Tabla 4 se presentan algunas condiciones de operación para cada una de las técnicas mencionadas.

Tabla 4. Técnicas para la remoción de metales pesados [43].

Método	Descripción	pH	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Remoción (%)
Precipitación	Adición de un precipitante químico al metal contenido en el agua	4-12	Ambiente	1	80-99
Adsorción	Proceso de transferencia de masa del metal contenido en el medio acuoso a una superficie sólida	4-7	Ambiente	0.75 – 1	67-99
Nanofiltración	Uso de membranas con poros muy pequeños (< 1 nm)	6 - 7	25	4-36	80-98
Ultrafiltración	Proceso de fraccionamiento selectivo que usa presiones de hasta 145 psi	4.5 – 6.5	25	2,5	75-95
Osmosis inversa	Proceso de permeación a través de membranas para la separación por difusión controlada	5.5 -8.5	12 – 29	4	30 – 40
Intercambio iónico	Intercambio de iones metálicos presentes en el agua mediante una resina	3-6	25-26	4 -24	60-90
Coagulación/ Floculación	Desestabilización y aglomeración de coloides	7-9	Ambiente	0.25-05	60-98
Electrocoagulación	Desestabilización de coloides por medio de procesos electrolíticos	1.7-9.5	Ambiente	0.75	97

Con respecto a las técnicas mostradas en la tabla anterior, algunos de estos métodos han presentado problemas al momento de tratar los lodos resultantes del proceso, lo que genera un aumento en los costos de operación [44]. Por ejemplo, la nanofiltración, ultrafiltración y la ósmosis inversa, son tecnologías con poca viabilidad para pequeñas industrias, debido a los elevados costos de operación por la utilización de equipos de alta presión. En el caso específico del intercambio iónico, el reemplazo de las resinas y su regeneración puede ocasionar limitaciones a la operación [45]. La utilización de coagulantes químicos y agentes precipitadores, requiere de equipos de mezclado y bombas de dosificación, lo que implica un incremento de los costos por electricidad, además de presentarse generación de lodos [46]. La electrocoagulación es un tratamiento eficaz para la remoción de diversos contaminantes en las aguas residuales, mediante la producción del coagulante por medio de ánodos o placas de sacrificio [47]. A continuación, se presentan las ventajas más importantes del proceso de electrocoagulación [46]:

- Equipos sencillos de fácil operación.
- Lodos generados más compactos que los producidos con las técnicas de coagulación química y precipitación.
- Arrastre de contaminantes formados que no precipitan en la superficie por efecto de los gases formados en las reacciones electroquímicas.
- Alta eficiencia de remoción de metales pesados en aguas contaminadas.
- Diversidad en la configuración química, hidráulica y eléctrica, dependiendo del contaminante a remover.

En la Tabla 5 se presentan las condiciones de operación y remociones alcanzadas en diferentes trabajos de investigación que emplearon electrocoagulación.

Tabla 5. Remoción de diferentes metales por electrocoagulación.

Metal	Remoción (%)	Tiempo (min)	Electrodos	Distancia	Densidad de corriente	Referencia
Níquel	90	20	Hierro	1.5 cm	1.04 A/dm^2	[48]
Cromo (III)	98	20	Hierro	1.0 cm	6.4 -7.2 A/dm^2	[49]
Cromo (VI)	99	30	Hierro	-	200 A/m^2	[50]
Zinc	95	15	Aluminio	0.5cm	0.16 – 0.65 A/dm^2	[50]
Arsénico	>99.6	60	-	-	30 mA/cm^2	[44]
Cobre	98	20	-	-	0.8 – 4.8 A/dm^2	[44]

1.9. Electrocoagulación

La electrocoagulación es un método alternativo a los sistemas convencionales de tratamiento de aguas contaminadas, que combina la coagulación química con los principios eléctricos [51]. El tratamiento electroquímico consiste en hacer pasar una corriente eléctrica a través de electrodos metálicos (ánodo y cátodo) sumergidos en el agua a tratar. El ánodo libera iones metálicos que actúan como coagulante y cumplen con la función de remover los contaminantes suspendidos, ya sea por precipitación o flotación en la superficie, mientras que el cátodo libera gas hidrógeno [52]. El esquema general del proceso se muestra en la Figura 1.

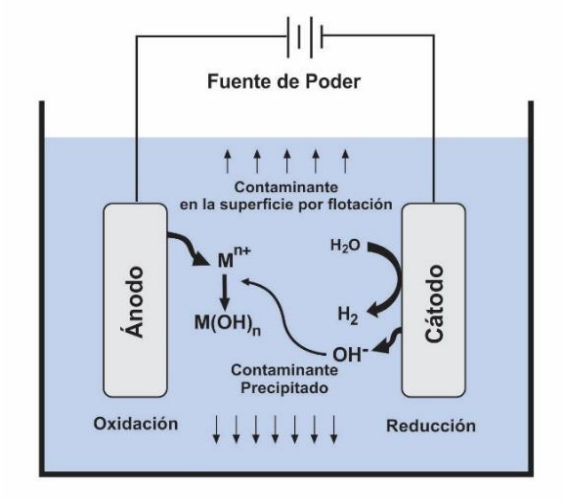


Figura 1. Esquema general del proceso de electrocoagulación. Adaptado de [53].

La electrocoagulación incluye la generación in situ de coagulantes mediante la electrodisolución de ánodos de aluminio y hierro, usualmente. El ánodo de hierro se disuelve y da como resultado la liberación de iones Fe^{2+} o Fe^{3+}. Las reacciones electroquímicas globales que ocurren en el proceso para el metal M (sea Al o Fe) se presentan a continuación en las siguientes ecuaciones [54]:

$$En\ el\ ánodo: \qquad M_{(s)} \rightarrow M^{n+}{}_{(ac)} + ne^- \qquad (Ec.4)$$

$$En\ el\ cátodo: \qquad 2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow 2OH^-{}_{(ac)} + H_{2(g)} \qquad (Ec.5)$$

La etapa final del proceso de electrocoagulación es la formación de compuestos complejos del metal anódico que atrapan el contaminante *C* del agua, posteriormente estos complejos forman agregados (coágulos) más pesados que precipitan, o agregados de menor peso que no precipitan, pero son arrastrados hacía la superficie por los gases generados durante el proceso esquematizado en la Ecuación 6.

$$C + (HO) - O - M \rightarrow (C - OFe) \downarrow\uparrow + H_2O \qquad (Ec.6)$$

Cuando se utiliza un electrodo anódico de hierro, éste se disuelve en el agua mediante oxidación química en los iones Fe^{2+}o Fe^{3+}, tal como se muestra en las Ecuaciones 7 y 8 [55]:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad (Ec.7)$$

$$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e^- \qquad (Ec.8)$$

Mientras tanto, el ion hidróxido y el gas hidrógeno se generan en el cátodo por la reacción de reducción del agua [55]:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_{2(g)} \qquad (Ec.\,9)$$

$$3H_2O + 3e^- \rightarrow 3OH^- + \frac{3}{2}H_{2(g)} \qquad (Ec.\,10)$$

La producción significativa de OH^- a partir de las reacciones descritas en las Ecuaciones (9) y (10) para Fe^{2+}y Fe^{3+}, respectivamente, causa un aumento en el pH durante la electrólisis y conduce a la formación de diferentes hidroxocomplejos de hierro en la solución, los cuales favorecen la precipitación o flotación de los coágulos (Ecuaciones 11 y 12) [56]:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} \qquad (Ec.\,11)$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_{3(s)} \qquad (Ec.\,12)$$

donde la reacción global para el proceso electrolítico con Fe^{2+} y Fe^{3+} se resume en las Ecuaciones 13 y 14 [56].

$$Fe + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} + H_{2(g)} \qquad (Ec.\,13)$$

$$Fe + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_{3(s)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \qquad (Ec.\,14)$$

Cuando la placa anódica está compuesta de otro metal como el aluminio, las reacciones que ocurren son similares a las del hierro y se presentan a continuación en las Ecuaciones (15) a (18) [57]:

$$Oxidación\ en\ el\ ánodo\text{:}\quad Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \qquad (Ec.\,15)$$

$$Reducción\ en\ el\ cátodo\text{:}\quad 3H_2O + 3e^- \rightarrow 3OH^- + \frac{3}{2}H_{2(g)} \qquad (Ec.\,16)$$

$$Formación\ de\ hidróxido\ de\ aluminio\text{:}\quad Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_{3(s)} \qquad (Ec.\,17)$$

$$Reacción\ global\text{:}\quad Al + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_{3(s)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \qquad (Ec.\,18)$$

1.10. Factores que afectan la electrocoagulación

El funcionamiento adecuado de un reactor electroquímico es indispensable para alcanzar la eficiencia máxima en la remoción de contaminantes. En términos generales, la electrocoagulación tiene en cuenta una serie de factores que afectan las condiciones eléctricas, hidráulicas y químicas durante el proceso electrolítico [58]. A continuación, se presentarán los más importantes:

1.10.1. Material de los electrodos

En el caso de la electrocoagulación con electrodos o ánodos de sacrificio, la selección del material del electrodo depende de la naturaleza y afinidad que tenga el contaminante que se pretende remover con el coagulante producido, es decir, si se quiere remover material suspendido, el coagulante debe propiciar una desestabilización de los coloides para que éstos se aglomeren y después sean separados por precipitación [59]. El hierro y aluminio son algunos de los metales utilizados con mayor frecuencia debido a la elevada remoción de metales pesados en aguas contaminadas, tal como se muestra en la Tabla 6 [60].

Tabla 6. Remoción de metales por electrocoagulación con diferentes combinaciones para ánodo – cátodo [56].

Contaminantes metálicos	Ánodo - Cátodo	Remoción (%)
Cr (III), Cr (VI)	Fe - Fe	99.99
As (III)	Fe - Fe	>99
Ni, Cu, Zn, Mn	Fe - Fe	96.9, 96.0, 72.6
Sr	Fe - Fe	87.45
Se (VI)	Fe - Fe	90
Cu	Fe - Fe	97
Cr	Fe – Fe	99
Cd	Al - Al	97
Ni (II), Cu(II), Zn (II), Cr(VI)	Al - Al	>97 >97 >97 >80
Cu (II)	Al – Al	99.5
B	Al – Al	86.32
Cu, Cr, Ni	Al – Fe	99.99
Hg (II)	Al – Fe	99.95
As	Fe – Al	99.9
Cr (VI)	Fe – Al	99
Mn	Mg - Fe	97.2

1.10.2. Distancia entre los electrodos

La distancia entre los electrodos juega un papel muy importante en la electrocoagulación, ya que la atracción electrostática depende de la separación entre el ánodo y el cátodo, y por lo tanto se debe mantener una distancia óptima [61]. Una separación entre placas por debajo del valor óptimo, provoca que los flocs generados se degraden por colisión debido a la alta atracción electrostática generada, y una separación por encima del valor óptimo, hace que los efectos electrostáticos disminuyan y la generación de iones formadores de flocs sea más lenta [62].

En la Tabla 7 se presentan algunas de las distancias entre placas utilizadas en el proceso de electrocoagulación para la remoción de cromo hexavalente.

Tabla 7. Separación de electrodos en la remoción de cromo hexavalente.

	Separación (cm)	Remoción (%)	Fuente
Cr (VI)	1.5	90	[63]
	1.5	97	[54]
	1.0	100	[50]

1.10.3. Disposición de los electrodos

1.10.3.1. Disposición eléctrica

Estudios realizados sobre la disposición de los electrodos demuestran que para mejorar el rendimiento de un sistema de electrocoagulación, es necesario intercambiar la polaridad de los electrodos de manera monopolar o bipolar, tal como se muestra en la Figura 2 [64]. En una configuración monopolar cada electrodo de sacrificio es conectado directamente a la fuente, intercalando la polaridad de los mismos y generando una diferencia de potencial entre placa y placa, siendo esta la mejor disposición porque logra una distribución más eficiente de la corriente en los electrodos [65].

En la configuración bipolar los electrodos de sacrificio no cuentan con ninguna conexión eléctrica, estos son polarizados por la diferencia de potencial generada por los electrodos externos que se encuentran conectados a la fuente [66]. En esta disposición el elevado potencial de las placas de los extremos origina que una parte de la corriente fluya a través de la solución conductora, causando pérdidas de corriente [67].

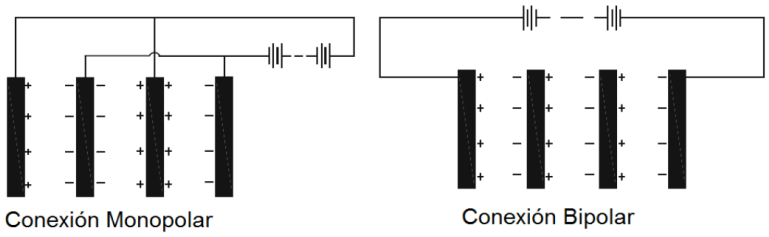


Figura 2. Disposición de electrodos en la electrocoagulación [66].

1.10.3.2. Disposición hidráulica

El agua contaminada a tratar puede tener un movimiento entre los espacios de las placas, ya sea por canales múltiples o canales sencillos como se muestra en la Figura 3. Los canales múltiples son un arreglo sencillo pero debido a la división del caudal de entrada, la velocidad del agua en cada canal es muy baja, lo que puede favorecer la pasivación de los electrodos [64].

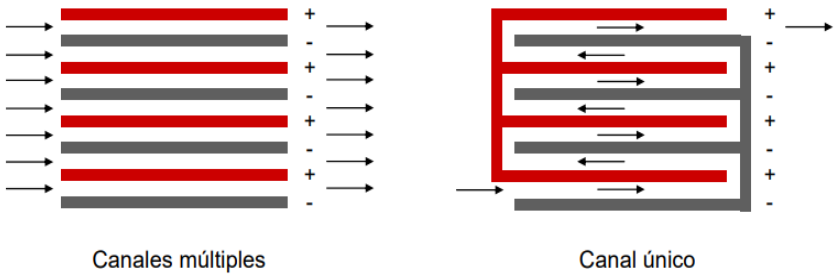


Figura 3. Disposición hidráulica de electrodos en la electrocoagulación [64].

En la Tabla 8 se muestra el cuadro comparativo sobre distribución de flujo en reactores de electrocoagulación, enfatizando en el tipo de diseño, facilidad de construcción y operación, disposición de los electrodos, sedimentación y eficiencia en el mezclado.

Tabla 8. Cuadro comparativo entre los diferentes diseños de distribución hidráulica [68].

Diseño	Distribución de flujo	Facilidad de construcción y operación.	Disposición de los electrodos	Presencia de sedimentación en la unidad	Mezclado
Celda de electrocoagulación con placas en tabiques de flujo horizontal	Cuenta con buena distribución de flujo	Su operación es sencilla, pero su construcción puede resultar compleja	Celda de canal único Monopolar	Poca sedimentación debido al flujo horizontal de la celda	El mezclado se favorece por el flujo en zig-zag del agua
Celda con pantalla difusora a la entrada y vertedero de salida	Distribución de flujo uniforme a la entrada de la celda, pero deficiente en el medio y la salida por problemas de diseño del vertedero	Muy fácil de construir e implica pocos cambios a la unidad actual	Celda de canales múltiples Monopolar	Moderada presencia de sedimentación por la velocidad interna de flujo	Pobre mezclado en la unidad debido a la presencia de zonas muertas
Celda con pantallas difusoras laterales a la entrada y salida	Posible flujo en pistón uniforme, presencia de zonas estancadas	Fácil de construir y operar.	Celda de canales múltiples Monopolar	Posible sedimentación en la unidad por problemas de distribución	Mezclado medio
Celda con pantallas difusoras con alimentación en el fondo del equipo y salida en la parte superior	Flujo ascendente tipo pistón	Fácil de operar y moderada facilidad de construcción Dificultad en la construcción de las pantallas difusoras de flujo ascendente	Celda de canales múltiples Monopolar	Muy alta sedimentación por el tipo de flujo ascendente en la unidad Posible sedimentación de flocs en la unidad	Escasa mezcla en la unidad

1.10.4. pH

Se ha establecido que el pH es un parámetro importante que influye en el rendimiento del proceso electroquímico [69], siendo el principal responsable de la solubilidad de los óxidos e hidróxidos metálicos en el medio, así como de los mecanismos de remoción de los contaminantes [52]. Para aguas contaminadas con metales pesados, se ha encontrado que en condiciones ácidas las concentraciones de OH^- no son suficientes para eliminar los contaminantes por precipitación, debido a la baja formación de hidróxidos metálicos anódicos. Caso contrario ocurre en condiciones alcalinas, donde los hidróxidos metálicos anódicos se pueden formar fácilmente, pero en el caso de algunos metales como hierro y aluminio estos pueden disociarse nuevamente en sus respectivos cationes, ya que sus solubilidades son mayores a valores de pH > 6.5 [70]. Para el caso de aguas contaminadas con cromo hexavalente tratadas electroquímicamente con láminas anódicas de hierro, las eficiencias de precipitación han sido aproximadamente del 97% en el rango de pH entre 5 y 8 [54].

1.10.5. Densidad de corriente

La densidad de corriente es uno de los parámetros más influyentes en el control de la velocidad de reacción en el proceso electrolítico [71]. La corriente aplicada al sistema determina la cantidad de iones metálicos liberados en el ánodo, la velocidad de producción y el tamaño de flocs, y se calcula como la corriente dividida por el área del electrodo correspondiente [72, 73]. A medida que aumenta la densidad de corriente aplicada se incrementa la remoción de contaminantes, debido a que se disuelven más iones metálicos en la solución y la tasa de formación de hidróxidos también aumenta [69], sin embargo un exceso en la corriente aplicada provoca una disminución en la efectividad del proceso, desgaste acelerado de las placas anódicas y aumento en el costo global del proceso [74].

1.10.6. Tiempo de reacción

La eficiencia de remoción de contaminantes es directamente proporcional al tiempo de electrólisis. Un aumento en el tiempo de residencia conduce a la formación de una mayor cantidad de flocs [75], pero cuando se alcanza el tiempo óptimo, dicha eficiencia se mantiene constante [69]. Tiempos de electrólisis muy extensos presentan un impacto negativo en los costos del proceso, debido a un mayor consumo de energía y desgaste de los electrodos [76]. Para el diseño de reactores de electrocoagulación, el tiempo se presenta como una variable importante que influye en el dimensionamiento del tanque reactor [77].

1.10.7. Conductividad

La conductividad de la solución es un parámetro importante que favorece la adecuada conducción de la corriente eléctrica a través del sistema [78]. Cuando la solución a tratar presenta una conductividad baja, la adición de una sal, como por ejemplo cloruro de sodio (NaCl), aumenta la transferencia de electrones, logrando una mayor dilución del ánodo, aumento del coagulante metálico disponible, reducción del consumo energético e incremento en la remoción del contaminante. En el caso contrario, donde la solución conductora contiene un exceso de NaCl, los iones cloruro de más, atacan el metal generando una corrosión por picadura, lo cual disminuye la eficiencia de la remoción por la película de óxido formada [78, 79].

En términos económicos, cuando la conductividad de la solución es baja se requiere más energía para superar la resistencia en la solución, lo que aumenta los costos de operación del proceso [80]. Una concentración adecuada de iones cloruro en la solución es una ventaja para el proceso, ya que estos iones pueden destruir la capa de óxido que se forma en la superficie de las placas metálicas [81], fenómeno conocido como pasivación o formación de una capa protectora [82].

1.10.8. Temperatura

El aumento de la temperatura en reacciones electroquímicas y en la electrocoagulación favorece la conducción de la electricidad a través del medio, incrementando la velocidad de desprendimiento de los iones metálicos anódicos; lo que a su vez favorece la generación de especies OH^- y la eficiencia de remoción [83]. Sin embargo, varios estudios han demostrado que existe un valor máximo de temperatura y que por encima de este valor se presenta un decrecimiento en la eficiencia de remoción de contaminantes, posiblemente por un aumento en la solubilidad de los precipitados [84-86].

1.11. Remoción de cromo (VI) por electrocoagulación

Cómo se ha descrito anteriormente, la contaminación por cromo en las fuentes hídricas ha sido una problemática ambiental ampliamente estudiada [87]. Algunas de las investigaciones sobre remoción de cromo se resumen a continuación. Cromo trivalente procedente de un agua residual de una industria de bronce - en la India - fue tratado en un electrocoagulador a escala laboratorio, con electrodos de hierro y una eficiencia cercana al 100% [88]. Las aguas residuales con cromo de una empresa de textiles en Brasil se trataron electroquímicamente con electrodos de hierro, obteniéndose una remoción del 90.27% a los 100 min de tratamiento [89]. Cromo hexavalente en una solución sintética a un pH de 6 se trató con electrodos de hierro y se obtuvo una remoción cercana al 95% [90]. Finalmente, el 99.92%

del Cr(VI) de una muestra de agua residual industrial de Turquía se removió con electrodos de hierro a pH de 3, en un tiempo de tratamiento 60 min con una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 [91].

Para el caso específico de la remoción de cromo hexavalente por electrocoagulación usando como metal anódico el hierro, los pasos más relevantes del mecanismo de reacción se presentan a continuación [78]:

Paso 1. Oxidación (disolución) del ánodo de hierro en el agua (Ecuación 19) [92]:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \qquad (Ec.\,19)$$

Paso 2. Reducción de las moléculas de agua en el cátodo (Ecuación 20) [92]:

$$2H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-} + H_{2(g)} \qquad (Ec.\,20)$$

Paso 3. Reducción electroquímica directa de cromo (VI) a cromo (III) producto de la electrólisis del agua (Ecuación 21) [78] :

$$Cr_2O_7{}^{2-} + 6e^{-} + 14H^{+} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad (Ec.\,21)$$

Paso 4. Reducción electroquímica de cromo (VI) a cromo (III) producto de la oxidación del ánodo (Ecuación 22) [93]:

$$Cr_2O_7{}^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^{+} \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O \qquad (Ec.\,22)$$

Posteriormente, los iones de hidróxido (OH^{-}) formados en el cátodo aumentan el pH de la solución y causan la precipitación de Cr (III) como $Cr(OH)_3$ (hidróxido de cromo III), logrando su remoción del agua contaminada.

En la Tabla 9 se presentan estudios recientes de remoción de cromo hexavalente, en donde se mencionan las variables y parámetros más importantes usados para este tipo de procesos.

Tabla 9. Variables y parámetros usados en la remoción de cromo hexavalente por electrocoagulación.

Tipo de agua residual	Material de electrodos Ánodo/Cátodo	Sal conductora	Densidad de corriente	pH	Distancia	Tiempo (min)	Remoción %	Ref.
Curtido químico	Hierro/Hierro	-	13 mA/cm^2	7	1.5 cm	20	100	[94]
Solución contaminada	Hierro/Aluminio	-	-	6.8 -7.0	1.5 cm	30	92.9	[87]
Solución contaminada	Hierro/Hierro	NaCl	-	3.0	-	21.47	100	[95]
Electro plateado	Hierro/Hierro	-	73.5 A/m^2	3.5	1.0 cm	90	91.7	[92]
Curtido	Hierro/Aluminio	NaCl	10 A/ m^2	3.9 -5.9	-	45	86	[96]

1.12. Estado del arte

1.12.1. Electrocoagulación en el tiempo

La electrocoagulación es una tecnología existente desde hace aproximadamente 114 años, donde los primeros ensayos con láminas anódicas de hierro para el tratamiento de aguas fueron realizados en 1888 por Webster en la ciudad de Londres [83]. Ocho años después, en Louisville (Estados Unidos de América) se realizó una modificación a los ensayos de Webster, empleando dos tipos de ánodos (hierro y aluminio) para coagular el agua del río Ohio [97]. Dos patentes británicas y francesas fueron presentadas en el año 1887 y mediante la mezcla de aguas residuales y agua de mar se generaba cloro al ingresar a una batería de celdas electrolíticas, el cual fue utilizado para destruir los organismos patógenos [98].

En el año de 1909 se presentó otra patente en Estados Unidos de América sobre descontaminación de agua residual empleando electrodos de aluminio y hierro [99]. En 1937 se patentó en la Unión Soviética la cloración de agua residual para eliminar bacterias patógenas, usando electrodos de grafito y hierro [100]. Para el año 1972 en Estados Unidos de América se aplicó la electrocoagulación en aguas contaminadas provenientes de una industria de alimentos [101]. En la Unión Soviética en 1985 se estudió la purificación electrolítica de las aguas residuales contaminadas con cianuro, así como los consumos específicos de energía eléctrica [102]. Remociones de aceite cercanas al 100% se alcanzaron en 1997 con placas metálicas de hierro y aluminio durante el tratamiento de aguas residuales contaminadas con petróleo en Turquía [103].
Entre los años 2000 y 2020 se han realizado a nivel mundial múltiples investigaciones sobre electrocoagulación para la eliminación y remoción de diversos contaminantes presentes en aguas residuales, entre los que se encuentran:

- Nitratos (Turquía, 2004), fluoruros (China, 2004), colorantes textiles, sulfuros, sulfitos y sulfatos (India, 2004) [104-107], boro (Turquía, 2004) [108].
- Arsénico (México, 2005) [109].
- Cromo, cobre, níquel, zinc, plomo y aluminio (Canadá, 2006) [110, 111].
- Cromo trivalente y hexavalente (India, 2007) [66, 112].
- Materia orgánica en aguas residuales domésticas (Turquía, 2008) [113], hierro bivalente (India, 2008) [114].
- Contaminantes de una curtiembre (Brasil, 2009), compuestos tóxicos de una refinería de aceite vegetal y cromo hexavalente (Turquía, 2009) [115-117].
- Arsénico (E.E.U.U.), pigmentos poliméricos (India), níquel en agua residual (Colombia, 2010), fármacos en aguas residuales (India, 2010), aguas residuales de refinerías de petróleo (México, 2010) e hidroquinona (India, 2010) [118-123].
- Aguas residuales de fábricas de papel (Irán, 2011) [124].
- Mercurio, plomo y níquel (India, 2012) y compuestos de sílice (México, 2012) [125, 126].
- Arsénico (E.E. U.U., 2013) y orto-fosfatos (Polonia, 2013) [127, 128].
- Níquel y cromo hexavalente en aguas residuales galvánicas (Canadá, 2014) y ácido húmico (Irán, 2014) [129, 130].
- Cobre, cromo y zinc (India, 2015) y plomo (Túnez, 2015) [131, 132].
- Contaminantes presentes en aguas de lavado de bloques de construcción (India, 2016), cromo hexavalente en agua para potabilización (E.E.U.U., 2016) y aguas de galvanoplastia contaminadas con cromo (Ucrania, 2016) [133-135].
- Hidrocarburos aromáticos policíclicos de aguas residuales industriales (China, 2017) y cromo (VI) (E.E. U.U., 2017) [136, 137].
- Aguas residuales del ganado vacuno (E.E.U.U., 2018) y cromo hexavalente (China, 2018) [138, 139].
- Superficies metálicas radiactivas (México, 2019), selenio en aguas residuales de refinería de petróleo (Chile, 2019), cadmio y zinc (México, 2019) y cromo hexavalente de aguas industriales (Túnez, 2019) [91, 140-142].
- Talio en agua industrial (China, 2020), plomo, cobalto y manganeso (Nigeria, 2020), cobre, níquel, zinc y cromo (Corea del Sur, 2020) y uranio (China, 2020) [70, 143-145].

En Colombia la electrocoagulación no ha sido un tema ajeno y diferentes trabajos han evaluado esta alternativa para el tratamiento de aguas residuales. En el municipio de Caldas (Antioquía, 2008) se estudió la remoción de DQO en aguas residuales provenientes de la industria láctea, obteniéndose a las mejores condiciones remociones del 94% [146]. En la ciudad de Cali (Valle del Cauca, 2009) se trataron las vinazas provenientes de una destilería de alcohol con electrodos de aluminio en disposición monopolar, y mediante un diseño factorial se optimizaron las variables de proceso (pH, densidad de corriente y conductividad), obteniéndose una remoción máxima del 37% [147].

Se estudió el comportamiento de la densidad de corriente, separación entre electrodos y tiempo de tratamiento en la remoción de níquel y materia orgánica en vertimientos industriales del sector automotriz en Santa Marta y Medellín (2009) [148]. En Bogotá (2011) se optimizó la eliminación de los metales pesados cobre, zinc y cadmio en agua residual artificial, garantizando remociones del 99% de cada uno de los contaminantes en un tiempo de electrolisis de 60 min [149]. En Montería (2015) se estudiaron los efectos de la separación entre electrodos y densidad de corriente para la remoción de DQO de aguas residuales provenientes de una industria cárnica, con una eficiencia de eliminación de DQO del 90% [150]. En el año 2016 se realizó en la ciudad de Armenia (Quindío) un estudio de electrocoagulación como tratamiento de las aguas residuales provenientes del beneficio del café, encontrándose remociones de DQO del 73% [151]. La eliminación de índigo carmín se llevó a cabo con láminas anódicas de magnesio, obteniendo 96% de remoción del colorante en una solución sintética (Cali, 2019) [152]. Nuevamente en la ciudad de Montería (2020) se estudió el efecto del pH, tiempo de reacción y voltaje sobre la remoción de DQO en aguas residuales provenientes de actividad ganadera, alcanzándose una eficiencia del 93% [153].

A nivel local en Manizales (Caldas, 2007), la electrocoagulación también ha sido objeto de estudios. Un trabajo realizado en la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales investigó la remoción de contaminantes provenientes de los lixiviados del relleno sanitario de la ciudad, y establecieron las condiciones de operación (densidad de corriente, tiempo de reacción y tipo de electrodo) para una remoción del 38.5% para la DQO [154]. En otra investigación de la Universidad Nacional sede Manizales - Universidad EAFIT de Medellín (2009), se utilizó la electrocoagulación para tratar aguas residuales oleosas generadas por la industria automotriz, se evaluó la influencia de varios parámetros (tipo y disposición de electrodos, pH y densidad de corriente) y se obtuvo una remoción del 70.6 de la DQO [155]. Nuevamente la Universidad Nacional sede Manizales - Universidad EAFIT (2011) estudiaron la electrocoagulación para el tratamiento de aguas residuales industriales provenientes de una industria de curtiembre, y las condiciones óptimas obtenidas fueron un pH de 4.52, temperatura de 28 °C, distancia entre electrodos de 0.5 cm y densidad de corriente de 57.87 mA/cm^2, con remociones de cromo trivalente, carbono orgánico total y DQO del 99.8, 64.0 y 61.0%, respectivamente [156]. En el año 2013 en la Universidad de Caldas se investigó la remoción de DQO en los productos semilíquidos provenientes del beneficio del café con placas metálicas de aluminio y hierro (pH = 6.3, 50 min y corriente de 3 A), obteniendo una eliminación máxima del 46% [157]. Por último, en la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales (2017) se estudió un proceso integrado de electrocoagulación - electro oxidación para tratar los efluentes solubles del beneficio del café, con electrodos de aluminio y grafito, alcanzando remociones de DQO y carbono orgánico total (COT) del 74.0 y 63.5%, respectivamente [158].

CAPÍTULO II

2. METODOLOGÍA

2.1. Muestra de agua residual

El agua residual de partida fue tomada a la salida del enjuague final del proceso de recubrimiento con cromo negro hexavalente, en una empresa de recubrimientos metálicos de la ciudad de Manizales (Caldas), cuyo nombre se mantiene en confidencialidad. La muestra compuesta de 20 litros se recolectó durante una jornada de muestreo de 8 horas de producción.

2.2. Montaje experimental

Para las pruebas de electrocoagulación se realizó una dilución 1 en 3 del agua residual industrial. Todos los ensayos se realizaron en modo batch en un reactor enchaquetado de vidrio con capacidad de 500 mL, acoplado a un baño termostático para controlar de temperatura (LAUDA E100, 20 -120 °C, ± 0.1 °C). En el interior del reactor se sumergieron los electrodos (ánodo y cátodo) en forma vertical, conectados en disposición monopolar a una fuente de alimentación de corriente continua que opera de 0 - 30 V y 0 - 5 A. La corriente y el voltaje se midieron con un multímetro (Uni-T, modelo UT89X). Los materiales de los electrodos fueron hierro ST 32-2 para el ánodo y acero inoxidable 304 para el cátodo, cada uno con dimensiones de 9 cm de alto x 6 cm de ancho y área de contacto de 42 cm^2. La solución depositada en el reactor de vidrio se agitó a 300 rpm con una plancha agitadora (DLAB modelo MS7-H550-S). El montaje experimental completo se muestra en la Figura 4.

Para ajustar los valores de pH en cada prueba se emplearon soluciones de NaOH al 0.1 M (Merk, Alemania) y H_2SO_4 al 0.1 N (Merck, Alemania) y se realizó el seguimiento con un pH-metro (SI Analytics tipo Lab 845). La conductividad de la solución se ajustó con NaCl (Merk, Alemania) y las mediciones se realizaron con un conductímetro (TDS EC: 0 -9999 µS/cm). El cromo hexavalente se cuantificó empleando el método de la difenilcarbazida (98%; LOBA CHEMIE) y espectrofotometría visible (Espectrofotómetro MAPADA V-1200). Todos los reactivos empleados para la cuantificación del cromo fueron grado analítico.

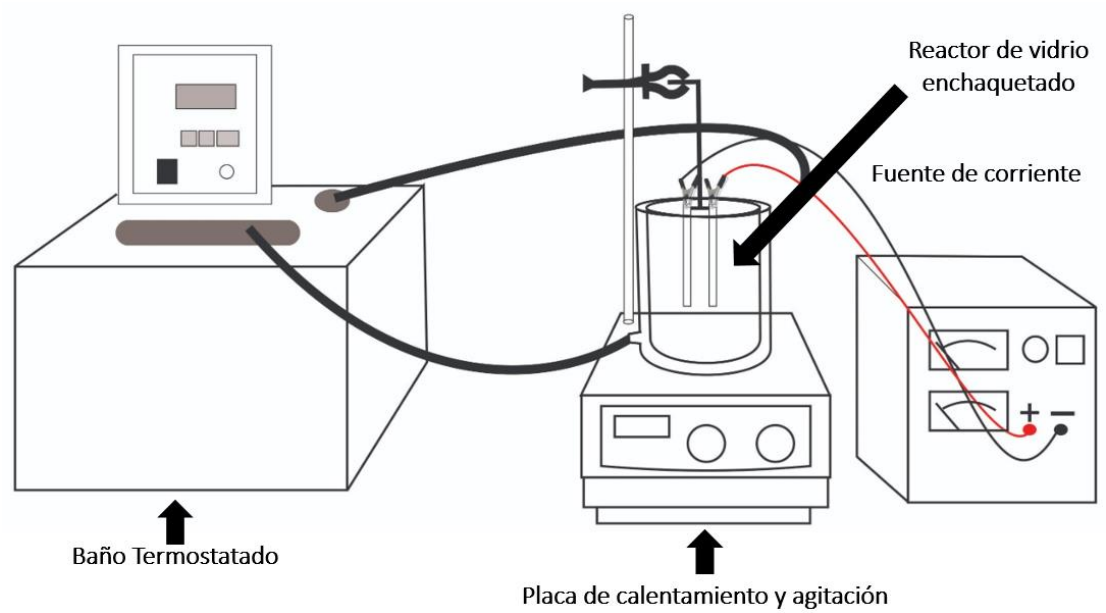


Figura 4. Montaje experimental electrocoagulación.

2.3. Cuantificación de metales

El contenido de cromo hexavalente se determinó siguiendo la metodología establecida en el Estándar Metodo SM 3500-Cr B [159], para lo cual se realizó inicialmente una curva de calibración en el rango de 0 y 1.0 mg/L con las siguientes características: R^2 de 0.996, límite de cuantificación de 0.0865 mg/L y límite de detección de 0.0376 mg/L. El contenido de cromo total, hierro y zinc para la muestra de agua residual, se determinó por espectrofotometría de absorción atómica con la técnica de llama en un equipo Thermo Scientific iCE 3000 series. El cromo trivalente se determinó por la diferencia entre la concentración de cromo total y cromo (VI). La concentración de hierro lixiviado en el agua tratada, se determinó mediante un test colorimétrico marca Merck con tarjeta de color y bloque comparador de referencia 114438.

2.4. Pruebas preliminares

Para evaluar el efecto de cada variable en la remoción de cromo se empleó la metodología OFAT (por sus siglas en inglés *One Factor At a Time*) [160]. A partir de la información bibliográfica de estudios realizados para la remoción de cromo por electrocoagulación, se definieron los parámetros de mayor influencia en el proceso: solución conductora, temperatura, pH, espaciado entre placas, densidad de corriente y número de placas; así como los respectivos rangos de trabajo (Tabla 10). La remoción de cromo hexavalente se utilizó como variable de respuesta y se calculó de la siguiente manera (Ecuación 23):

$$Remoción\ de\ Cr(VI)\ en\ \% = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (Ec.23)$$

donde:

C_0 = Concentración inicial de cromo hexavalente en mg/L.

C_f = Concentración final de cromo hexavalente en mg/L.

Tabla 10. Parámetros y valores más usados para la remoción de cromo hexavalente por electrocoagulación.

Parámetro	Unidades	Valores usados	Referencia
Sal conductora	g/L	10	[54]
Temperatura	°C	25	[54]
pH	Unidades	5 - 8	[50, 54, 161]
Espaciado de placas	cm	0.5 - 1	[50], [49]
Densidad de corriente	A/m^2	12.5 – 25 – 50 – 75 – 200	[54, 161]
Número de placas	Unidades	2 – 4 – 6	[54]

Los ensayos se realizaron por triplicado, lo que permitió calcular las desviaciones estándar en cada medida. En la Tabla 11 se presentan los rangos de estudio seleccionados para cada variable según lo reportado en la literatura (ver Tabla 10).

Tabla 11. Variación de parámetro para pruebas preliminares según modelo OFAT.

Ensayo	NaCl [g/L]	Temperatura [°C]	pH	Espaciado [cm]	Densidad de corriente, A/m^2	Número de placas
1	0.5 – 12	25	5	1	42	2
2	2.5	25 - 45	5	1	42	2
3	2.5	25	3.5 – 6.5	1	42	2
4	2.5	25	5	1 – 5	42	2
5	2.5	25	5	1	10 – 150	2
6	2.5	25	5	1	70	2 – 4 – 6

2.5. Diseño Experimental

El modelo OFAT empleado en los ensayos preliminares permitió seleccionar los parámetros de mayor influencia en la eficiencia de remoción de cromo hexavalente: pH, tiempo y densidad de corriente. Con estas tres variables (o factores) y usando el software Design Expert versión 8.0 (StatEase, Inc., Minneapolis, E.E.U.U.), se planteó un diseño experimental tipo Box Behnken de tres niveles [162], cuyos rangos se muestran en la Tabla 12. El diseño consideró 17 corridas de forma aleatoria que incluyeron 3 puntos centrales (Tabla 13). La

metodología de superficie de respuesta (MSR) se empleó para el análisis de resultados y la optimización de las variables mencionadas.

Tabla 12. Rangos empleados para cada variable en el diseño Box Behnken.

Factor	Código	-1	0	+1
pH	(X_1)	4.5	5.0	5.5
Tiempo (min)	(X_2)	5	15	25
Densidad de corriente (A/m^2)	(X_3)	50	100	150

Tabla 13. Corridas experimentales para el diseño Box Behnken.

Corrida	X_1	X_2	X_3	pH	Tiempo (min)	Densidad de corriente (A/m^2)
1	-1	0	-1	4.5	15	50
2	+1	-1	0	5.5	5	100
3	0	0	0	5	15	100
4	0	-1	+1	5	5	150
5	+1	0	+1	5.5	15	150
6	0	0	0	5	15	100
7	0	+1	+1	5	25	150
8	0	0	0	5	15	100
9	0	0	0	5	15	100
10	-1	+1	0	4.5	25	100
11	0	+1	-1	5	25	50
12	+1	0	-1	5.5	15	50
13	0	0	0	5	15	100
14	0	-1	-1	5	5	50
15	-1	+1	+1	4.5	15	150
16	-1	-1	0	4.5	5	100
17	+1	+1	0	5.5	25	100

Los datos experimentales del modelo se estudiaron a través de un análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de confianza del 95%, lo que permitió establecer un modelo empírico y optimizar el proceso. Después de obtener las condiciones óptimas, se realizó una validación de este punto por triplicado, con el fin de fijar los parámetros de diseño del reactor.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. Cuantificación de los metales presentes en la muestra de agua residual

Los resultados de la caracterización del agua residual industrial se muestran en la Tabla 14, donde el cromo es el metal que se encuentra en mayor proporción y la especie de Cr(VI) predomina con un 67.87%. Al comparar los valores de la concentración de metales con los límites máximos permisibles establecidos en la Resolución 0631 de 2015, se observa que los valores para el cromo son considerablemente superiores, y el hierro cumple satisfactoriamente. Así mismo, se encontró zinc en el medio, sin embargo, este metal no fueron objeto de investigación en el presente trabajo.

Tabla 14. Valores de caracterización del agua residual de partida vs valores máximos permisibles Resolución 0631 de 2015, Art. 13, tratamiento y revestimiento de metales [33].

Parámetro analizado	Concentración [mg/L]	Concentraciones máximas permisibles Res. 0631 de 2015, Art. 13 "Tratamiento y revestimiento de metales", [mg/L]
Cromo total	221	0.5
Cromo hexavalente	150	N.A.
Cromo trivalente	71	N.A.
Zinc	46.5	3
Hierro	< LDI	3

3.2. Pruebas preliminares

El efecto de cada una de las variables evaluadas por medio de la metodología OFAT presentada en el capítulo II, mostró el comportamiento y la influencia de cada factor en el proceso de electrocoagulación. A continuación, se muestra y discute el efecto de cada variable en la remoción del metal.

3.2.1. Efecto de la concentración del electrolito

En la Figura 5 se muestra el efecto de la concentración del electrolito en la remoción de cromo. Concentraciones de NaCl muy bajas (<1 g/L) o su ausencia no favorecen la remoción de Cr(VI), ya que la presencia de la sal conductora en las concentraciones adecuadas disminuye el potencial de resistencia a la transferencia de electrones en el medio acuoso, obteniéndose una mayor disponibilidad del coagulante metálico (Fe), lo cual a su vez favorece la remoción del cromo [62]. Para concentraciones de NaCl ≤ 1 g/L las remociones

fueron < 90% a los 20 min (ver Figura 5). Concentraciones altas de NaCl (≥ 5 g/L) no favorecen la remoción del Cr(VI) y producen un efecto de degaste o picado (efecto "*pitting*") sobre las placas [79]. Lo anterior ocasiona corrosión temprana en los electrodos y acorta la vida útil de las láminas [78], tal como se muestra en la Figura 6.

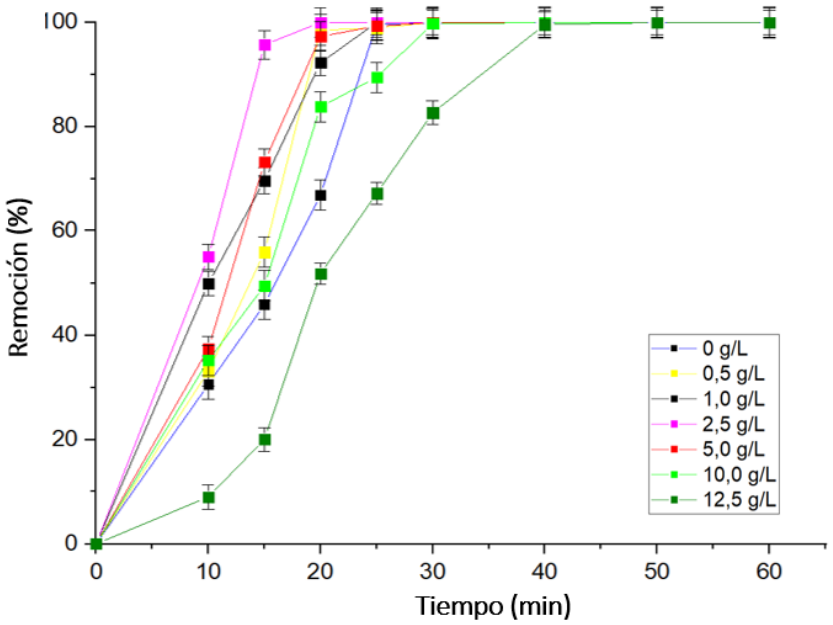


Figura 5. Efecto de la sal conductora en la remoción de Cr(VI). Condiciones: T = 25 °C, pH = 5, d = 1 cm, j = 50 A/m^2 y n = 2.

Para una concentración de 2.5 g/L (con conductividad equivalente de 5004 µS/cm) se alcanzan remociones superiores al 90% en tiempos inferiores a 20 min, siendo esta la concentración de NaCl que más favorece la remoción de cromo; mientras que para concentraciones inferiores o superiores a 2.5 g/L se tienen menores remociones en este mismo tiempo.

(a) (b)

Figura 6. a) Lámina anódica al inicio. b) Lámina anódica con efecto *pitting*. Condiciones: [NaCl]= 10 g/L, T = 25 °C, pH = 5, d = 1 cm, j = 50 A/m^2 y n = 2.

3.2.2. Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura en la remoción de cromo hexavalente se evaluó a 25, 30 y 45°C, tal como se muestra en la Figura 7.

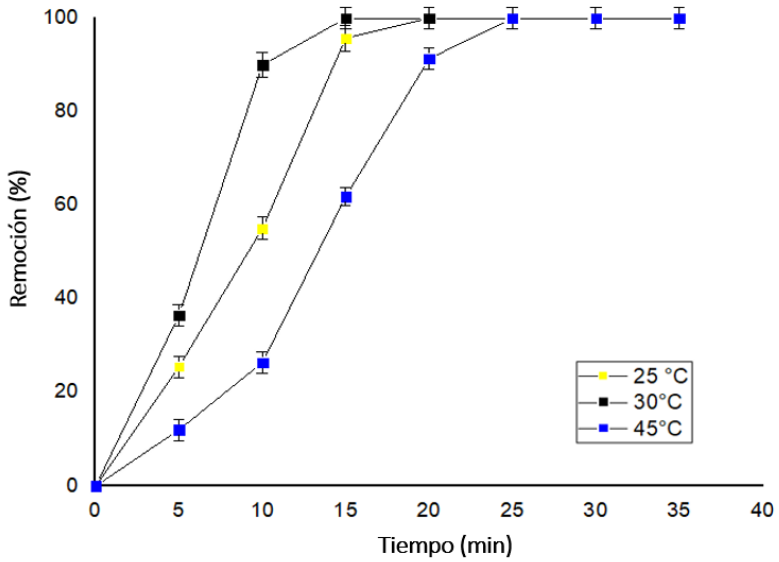


Figura 7. Efecto de la temperatura en la remoción de Cr(VI). Condiciones: [NaCl]= 2.5 g/L, pH = 5, d = 1 cm, j = 50 A/m^2 y n = 2.

Cuando la temperatura aumentó de 25 a 30 °C, el tiempo para alcanzar una remoción total de Cr(VI) se redujo en 5 min (de 20 a 15 min), mientras que al incrementar la temperatura

25 a 45 °C, se tuvo un aumento en el tiempo de reacción de 5 min (de 20 a 25 min). Por tanto, la temperatura que favoreció la remoción de Cr(VI) fue de 30 °C.

Es conocido que el incremento en la temperatura favorece los procesos de electrocoagulación, ya que aumenta la velocidad de la reacción [163], lo que beneficia la disponibilidad de iones Fe^{2+} en la solución y la reducción de cromo hexavalente, acorde con la Ecuación 22 descrita en el capítulo I [83]. Sin embargo, un aumento excesivo en la temperatura produce una disminución en la eficiencia de remoción, debido al aumento en la solubilidad de los precipitados [84, 85]. Otro estudio sobre electrocoagulación en agua residual encontró que cuando la temperatura de la solución sobrepasa los 37 °C, la eficiencia de eliminación disminuye [86].

3.2.3. Efecto del pH

El pH es uno de los factores operativos más importantes en la eficiencia del proceso de electrocoagulación [52], teniendo influencia sobre el grado de reducción del cromo hexavalente presente en la solución y la solubilidad de las especies crómicas formadas [71].

De acuerdo a los diagramas de especies para Cr(VI) y Cr(III) presentados en las Figuras 5 y 6, respectivamente, se verifica que en el rango de pH evaluado (3.5 – 6.5), el cromo hexavalente se encuentra en su forma soluble como bicromato ($HCrO_4^-$), dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) y cromato (CrO_4^{2-}). Por tanto, para los valores de pH evaluados en cada uno de los ensayos, la reducción de estas especies a cromo trivalente tuvo lugar.

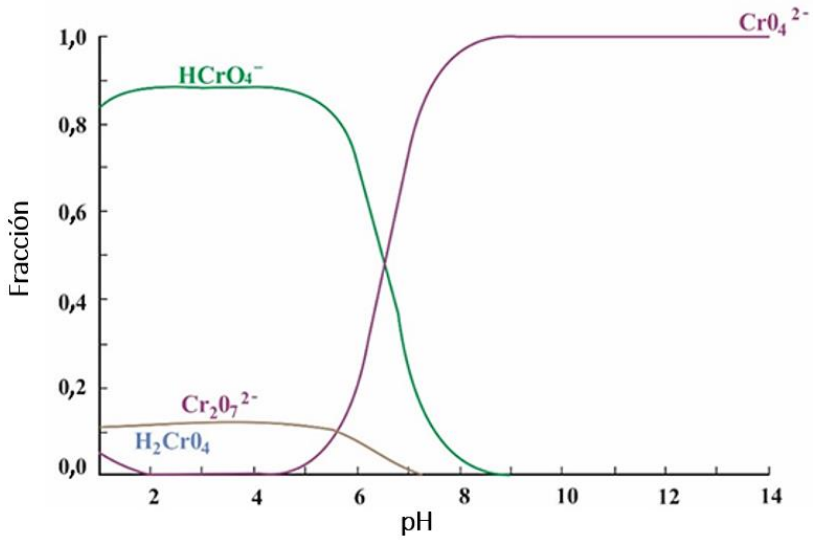


Figura 8. Diagrama de especies de cromo hexavalente para una concentración de 100 mg/L. Tomado de "Estudio de la remoción de cromo sobre una arcilla tipo bentonita" presentado por J.D. Castro (2019) [164].

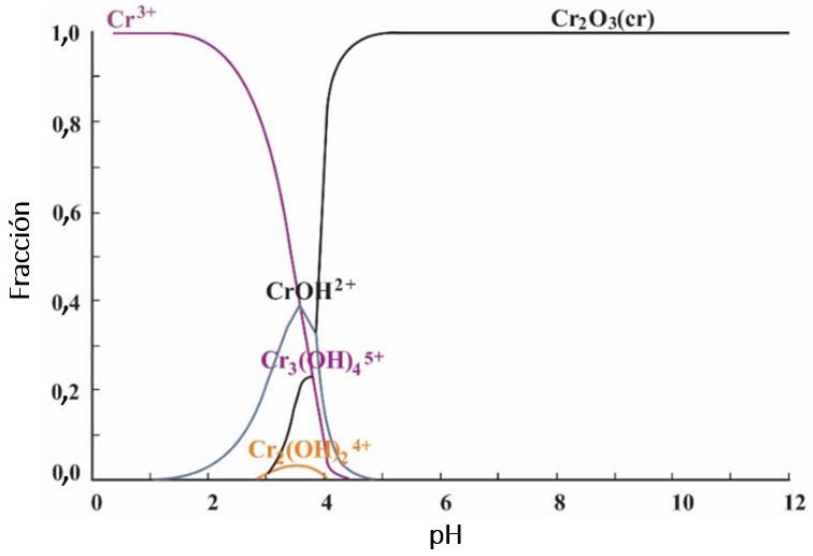


Figura 9. Diagrama de especies de cromo trivalente para una concentración de 50 mg/L. Tomado de J.D. Castro (2019) [164].

El efecto del pH sobre la remoción de Cr(VI) se muestra en la Figura 10, donde no se aprecia una tendencia.

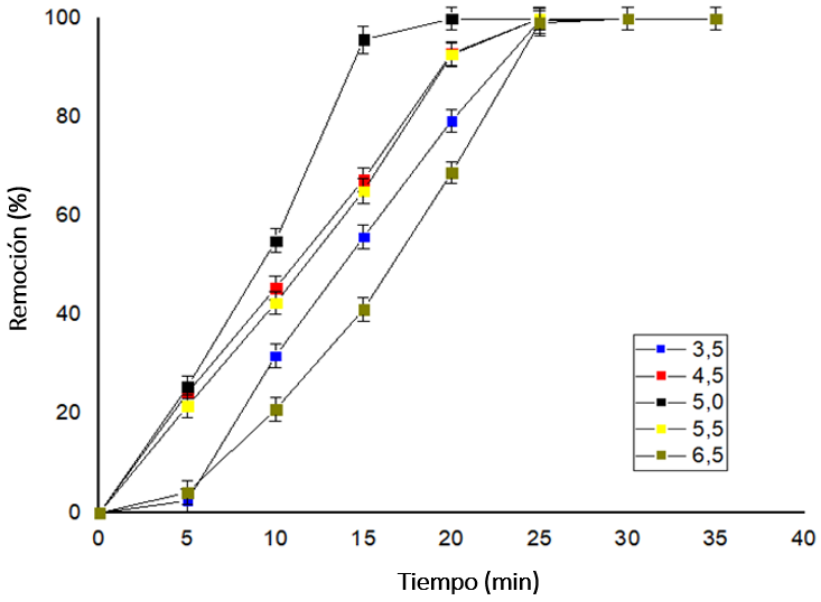


Figura 10. Efecto del pH en la remoción de Cr(VI). Condiciones: [NaCl] = 2.5 g/L, T = 25 °C, d = 1 cm y j = 50 A/m^2.

Para el tratamiento a pH = 5 unidades, el Cr(III) se encuentra como una especie insoluble que precipita como óxido de cromo (III), es decir, que a este valor de pH sucedió la reducción de cromo hexavalente y precipitación del cromo trivalente presente o formado [54]. Además, la

reducción de Cr(VI) se vio favorecida en medio ácido, debido al aumento en la concentración de iones H^+, según lo indicado en la Ecuación 22 (ver capítulo I)[93].

En los ensayos realizados a pH > 5 unidades ocurrió precipitación de las especies de Cr(III), pero la disminución en la concentración de iones H^+ hace que la reducción del Cr(VI) ocurra muy lentamente [93], requiriendo de un mayor tiempo de tratamiento. Para pH<5 unidades (3.5 y 4.5) se presentó reducción de cromo hexavalente, pero no se favoreció la precipitación de Cr(III), puesto que a estos valores de pH predominan las especies solubles Cr^{3+}, $CrOH^{2+}$, $Cr_3(OH)_4^{5+}$ y $Cr_2(OH)_2^{4+}$ [164].

3.2.4. Efecto de la distancia entre placas

El espaciado entre ánodo y cátodo es un parámetro crítico que afecta la eficiencia de remoción de Cr(VI) [165]. El efecto de la distancia entre placas metálicas se evaluó en el rango entre 0.5 y 5.0 cm, tal como lo muestra la Figura 11.

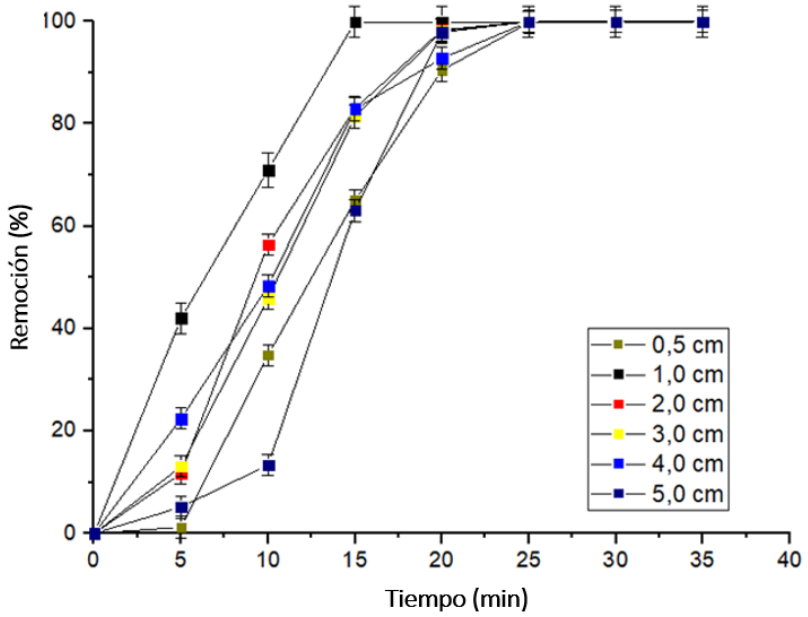


Figura 11. Efecto de la distancia entre placas en la remoción de Cr(VI).
Condiciones: [NaCl] = 2.5 g/L, T = 25 °C, d = 1 cm y j = 50 A/m^2, n = 2.

En los ensayos realizados se encontró que la mayor remoción de Cr(VI) ocurrió con un espaciado entre placas de 1.0 cm, en un tiempo de 20 min. Este resultado es similar al obtenido por otros autores, quienes indican que la distancia adecuada está entre 1.0 y 1.5 cm. Con esta distancia que evita que los flocs generados se degraden por colisión [49, 63]. Distancias muy cercanas entre las placas aumentan la atracción electrostática de los flocs, y separaciones muy grandes entre los electrodos disminuyen los efectos electrostáticos y la generación de iones formadores de flocs es más lenta [61]. Para distancias entre placas

menores a 1.0 cm (específicamente 0.5 cm) y por encima de este valor (2.0, 3.0, 4.0 y 5.0 cm), el tiempo de remoción se incrementó. Por tanto, encontrar experimentalmente la distancia adecuada para la remoción del contaminante implica una reducción en el tiempo y consumo de energía durante el proceso, que impacta finalmente en el coste global del tratamiento [166].

3.2.5. Efecto de la densidad de corriente (j)

La densidad de corriente (j) tiene un impacto en la eficiencia de remoción de Cr(VI) y en los costos del proceso. Para estudiar este efecto se realizaron experimentos en el rango entre 10 y 110 A/m^2 (Figura 12).

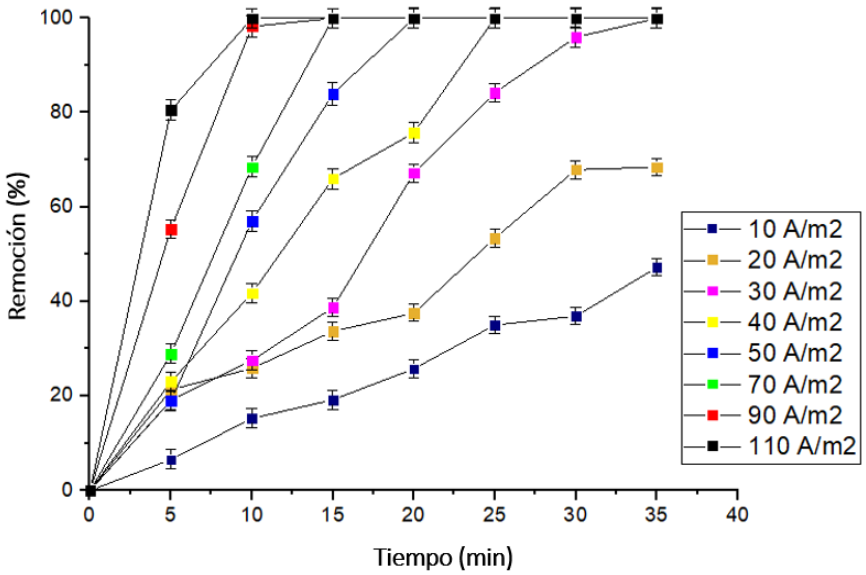


Figura 12. Efecto de la densidad de corriente en la remoción de Cr (VI).
Condiciones: [NaCl]= 2.5 g/L, T = 25 °C, pH = 5, d = 1 cm y n = 2.

De acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 12, la mayor remoción de Cr(VI) se obtuvo con la máxima densidad de corriente evaluada (110 A/m^2). Al aumentar este parámetro se disminuyeron los tiempos para alcanzar la remoción total de Cr(VI) [50], por ejemplo, se pasó de 10 min con j = 110 A/m^2 a 35 min con j = 30 A/m^2. Adicionalmente, la reducción de Cr(VI) depende de la disponibilidad de iones Fe^{2+} en el medio y un mayor flujo de electrones (mayor densidad de corriente) a través de la placa anódica favorece la disolución de la misma [92]. Valores altos de densidad de corriente (90 y 110 A/m^2) permiten remover completamente el Cr(VI) en 15 min, pero el agua después del tratamiento puede presentar exceso de hierro, disminuyendo la vida útil de las placas. Es de resaltar que un aumento en la corriente inducida al sistema, también favorece las reacciones de reducción en el cátodo, lo cual

genera un exceso de H_2 y O_2 [167] y mejora la agitación de la solución [168], fenómenos que se observó durante los ensayos experimentales para valores de 90 y 110 A/m^2.

Para densidades de corriente entre 30 y 70 A/m^2, se lograron remociones mayores al 90% con tiempos entre 15 y 35 min; en tanto que para densidades de corriente bajas (10 y 20 A/m^2) las remociones fueron menores al 70% a los 35 min, tiempo máximo de seguimiento de los ensayos.

Otro aspecto importante a tener en cuenta en la selección de la densidad de corriente son los costos energéticos asociados al proceso. En la Tabla 15 se presentan los costos para cada valor de densidad de corriente evaluado, donde los costos más bajos que garantizan remoción mayor al 99% se obtienen con densidades de corriente de 30 y 40 A/m^2, y tiempos de 30 y 25 min, respectivamente. Para densidades de corriente entre 50 y 110 A/m^2, los costos más bajos se obtienen para 50 A/m^2, con un tiempo de 20 min; y aunque con una densidad de corriente de 110 A/m^2 se reduce el tiempo de remoción a 10 min, se genera un mayor desgaste de las placas, lo cual incrementa los costos de insumos del proceso.

Al comparar los costos de operar con densidades de corriente de 50 y 70 A/m^2 ($2.495 y $2.698, respectivamente) la diferencia es del 8% y de 5 min en el tiempo de reacción. Por lo tanto, para el ensayo posterior se trabajará con densidad de corriente de 70 A/m^2.

Tabla 15. Costos energéticos en función de la densidad de corriente para el proceso de electrocoagulación en la remoción de Cr(VI).

Densidad de corriente j, (A/m^2)	Tiempo (min)	kWh	Costo ($)	Remoción (%)
10	>35	0.00167	0.821	45
20	>35	0.00340	1.668	65
30	30	0.00444	2.178	>99
40	25	0.00501	2.457	>99
50	20	0.00509	2.495	>99
70	15	0.00550	2.698	>99
90	15	0.00718	3.519	>99
110	10	0.00593	2.908	>99

3.2.6. Efecto del número de placas

El efecto del número de placas sobre la remoción de Cr(VI) se presenta en la Figura 13. Es importante resaltar que el número de placas tiene influencia sobre el tiempo de remoción,

dado que un aumento en el número de láminas metálicas anódicas y catódicas incrementa el área superficial de los electrodos, lo cual a su vez disminuye el tiempo de proceso [169].

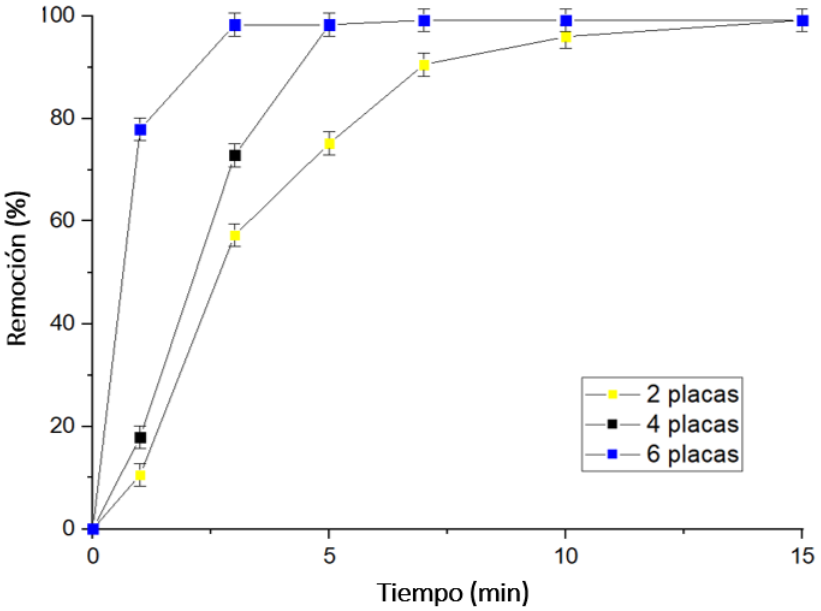


Figura 13. Efecto del número de placas en la remoción de Cr(VI).
Condiciones: [NaCl] = 2.5 g/L, T = 25 °C, pH = 5 y d = 1cm.

La remoción total de Cr(VI) se alcanzó con 2, 4 y 6 placas, sin embargo, sólo se requirió de 3 min para el ensayo con 6 placas, debido a una mayor disponibilidad de hierro metálico en el medio, haciendo que la reducción y precipitación ocurran más rápidamente [92]. Una disminución en el número de placas (4 y 2 unidades), ocasiona un aumento en el tiempo de remoción (5 y 15 minutos, respectivamente).

Finalmente, de los ensayos preliminares se estableció que las variables que más influyen en el proceso de electrocoagulación son el tiempo, pH y densidad de corriente, las cuales tienen incidencia directa en los costos de proceso y afectan la reducción y precipitación simultanea de las especies presentes de Cr(III) y Cr(VI).

3.3. Diseño experimental

Con base en los resultados obtenidos de las pruebas preliminares y aplicando la metodología OFAT a las seis variables analizadas en el proceso de electrocoagulación, se establecieron los parámetros con mayor influencia, así como sus respectivos rangos de trabajo para el planteamiento del diseño experimental [170]. El diseño experimental tipo Box Behnken de tres niveles [162] consideró los tres factores que presentaron mayor incidencia durante los ensayos: pH (4.5, 5.0 y 5.5.), densidad de corriente (50, 100 y 150 A/m^2) y tiempo (15 min, 20 min y 25 min), tal como se muestra en la Tabla 16.

Tabla 16. Rangos empleados para cada variable en el diseño Box Behnken.

Factor	Niveles		
	-1	0	+1
pH (X_1)	4.5	5.0	5.5
Tiempo (min) (X_2)	5	15	25
Densidad de corriente A/m^2 (X_3)	50	100	150

El análisis de los resultados se realizó empleando la metodología de superficie de respuesta (MSR), la cual es una técnica que permite encontrar relaciones entre una respuesta de interés que está influida por varios factores de carácter cuantitativo [171].

Se realizaron en total 17 corridas manteniendo constantes los parámetros con poca influencia en el proceso (determinados anteriormente): dosis de NaCl (2.5 g/L), temperatura (25 °C), distancia entre placas (1 cm) y número de placas (n = 2). Los rangos de los factores se determinaron a partir de los ensayos iniciales y como variable de respuesta se estableció la remoción de cromo hexavalente. Velocidades de agitación mayores a 250 rpm garantizan condiciones de mezcla (resultados no incluidos en este trabajo), por tanto, todos los ensayos del diseño experimental se realizaron con agitación magnética a 270 rpm. Los resultados de remoción de Cr(VI) de las corridas experimentales realizadas se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17. Resultados de remoción de ensayos experimentales para modelo Box Behnken.

	Variables codificadas			Variables reales			Remoción (%)
Corrida	X_1	X_2	X_3	pH	Tiempo (min)	Densidad de corriente (A/m^2)	
1	-1	0	-1	4.5	15	50	87.30
2	+1	-1	0	5.5	5	100	63.64
3	0	0	0	5	15	100	96.56
4	0	-1	+1	5	5	150	82.88
5	+1	0	+1	5.5	15	150	99.96
6	0	0	0	5	15	100	98.96
7	0	+1	+1	5	25	150	99.96
8	0	0	0	5	15	100	98.96
9	0	0	0	5	15	100	99.56
10	-1	+1	0	4.5	25	100	99.96
11	0	+1	-1	5	25	50	99.96
12	+1	0	-1	5.5	15	50	88.08
13	0	0	0	5	15	100	97.56
14	0	-1	-1	5	5	50	44.52
15	-1	+1	+1	4.5	15	150	99.96
16	-1	-1	0	4.5	5	100	66.02
17	+1	+1	0	5.5	25	100	99.96

3.4. Análisis estadístico

Los datos del diseño experimental se ajustaron a una ecuación polinómica de segundo orden y se determinaron los coeficientes del modelo, así como los errores estándar y la significancia.

El modelo de respuesta se muestra en la Ecuación 24 [172]:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} X_i^2 \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{\substack{j=2 \\ i>1}}^{k} \beta_{ij} X_i X_j \qquad (Ec.\ 24)$$

donde Y es la respuesta predicha (remoción de Cr (VI) en %), $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}$ y β_{ij} son los coeficientes de regresión para la intersección y los coeficientes lineales, cuadráticos y de interacción, respectivamente; X_i y X_j son variables independientes, y k = 3 es el número de variables independientes. La calidad del ajuste de los datos experimentales al modelo se evaluó mediante los coeficientes de determinación (R^2 y R^2 ajustado) y la significancia de la prueba de carencia de ajuste.

La significancia del modelo y los factores se determinaron mediante el análisis de varianza (ANOVA) [173], cuyos resultados se muestran en la Tabla 18. El modelo y los coeficientes se consideran significativos sí el valor de $p < 0.05$.

Tabla 18. Resultados del análisis de varianza ANOVA.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor F	p-valor
Modelo	4313.15	9	479.24	105.54	0
X_1-pH	0.32	1	0.32	0.07	0.80
X_2-Tiempo	2548.05	1	2548.05	561.14	0
X_3-Densidad de corriente	494.60	1	494.60	108.92	0
X_1X_2	1.42	1	1.42	0.31	0.59
X_1X_3	0.151	1	0.151	0.033	0.86
X_2X_3	367.94	1	367.94	81.03	0
X_1^2	16.24	1	16.24	3.58	0.10
X_2^2	820.52	1	820.52	180.70	0
X_3^2	26.96	1	26.96	5.94	0.045
Residual	31.79	7	4.54		
Falta de ajuste	25.76	3	8.59	5.70	0.063
Error puro	6.03	4	1.51		

A partir del ANOVA se analizó la influencia de cada variable actuando de forma independiente y las interacciones entre ellas. El diagrama de Pareto (Figura 14) fue usado

para identificar las variables que presentaron mayor efecto sobre la remoción de Cr(VI) y descartar las de menor significancia [174]. El resultado se presenta como una serie de barras dispuestas en orden ascendente de arriba hacía bajo, donde el largo de la barra representa el impacto de cada factor, encontrando que el tiempo (t) y la densidad de corriente (j) son los factores que tienen un mayor efecto en la remoción de Cr(VI). Cabe resaltar que el pH en el rango estudiado fue el factor menos representativo para el proceso, ya que este fue acotado en un intervalo, de acuerdo a los resultados obtenidos de los ensayos preliminares y la revisión bibliográfica.

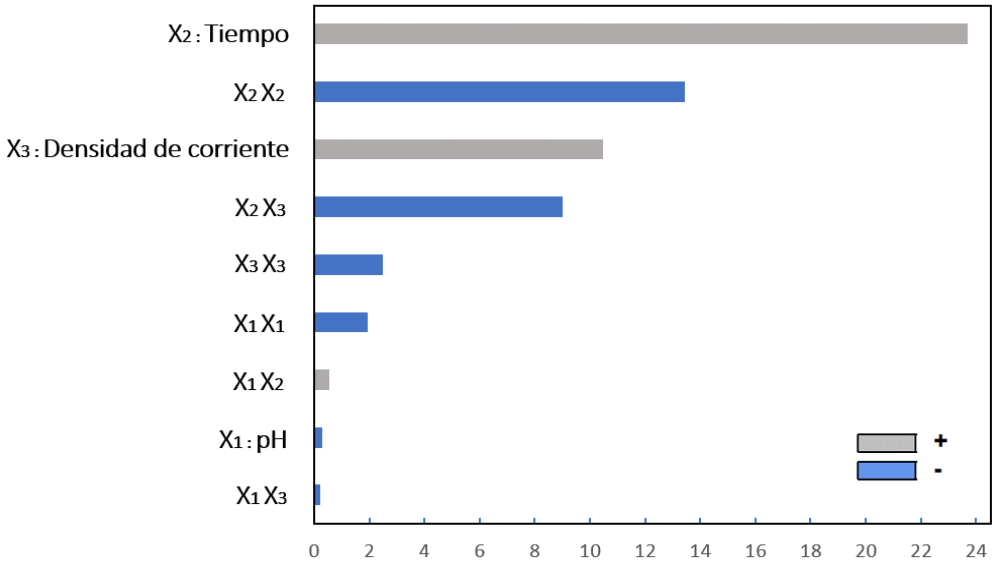


Figura 14. Diagrama de Pareto para %R

En la Figura 15 se presentan las superficies de respuesta 3D para la remoción de Cr(VI) por electrocoagulación y su interacción con los tres factores estudiados. De la interacción pH y tiempo se deduce que la máxima remoción de Cr(VI) ocurrió a los 20-25 min para la solución en un rango de pH entre 4.4 y 5.2 unidades. Para valores de pH por debajo de 4.4 unidades se presentó una disminución importante en la remoción, así como para valores cercanos a 6.0.

Cuando interactuaron los factores densidad de corriente (j) y pH, la máxima remoción se alcanzó con densidades de corriente cercanas a los 150 A/m^2 y valores de pH de aproximadamente 5.0 unidades. Para la interacción densidad de corriente (j) y tiempo, la máxima remoción se presentó con densidades de corriente entre los 50 y 130 A/m^2, y tiempos superiores a los 13 min. Es posible obtener altas remociones de Cr(VI) con una densidad de corriente de 50 A/m^2, pero se requieren tiempo de proceso cercanos a los 25 min.

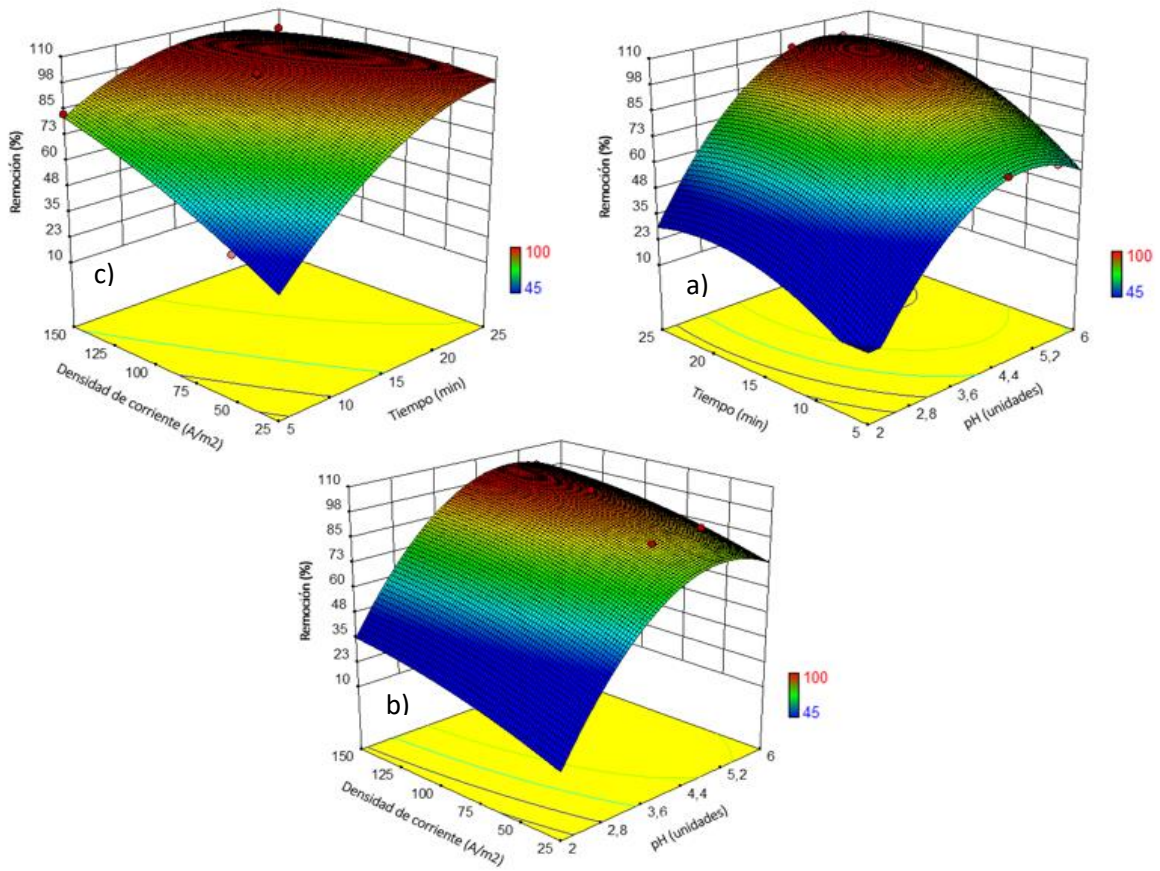


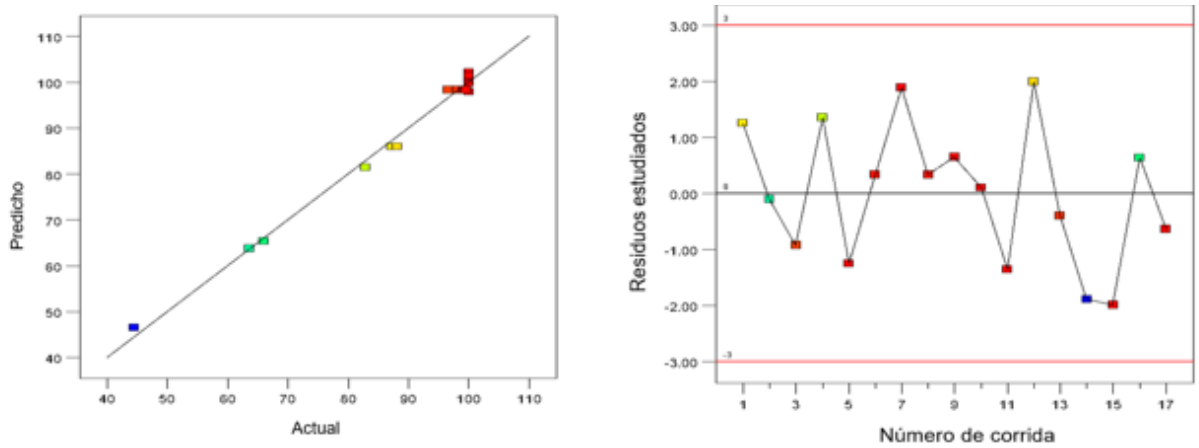
Figura 15. Superficies de respuesta 3D para la remoción de Cr(VI). Interacciones: a) pH-tiempo, b) densidad de corriente-pH y c) densidad de corriente-tiempo.

A partir de los resultados obtenidos en el análisis de varianza ANOVA presentados en la Tabla 18, es posible obtener la ecuación que representa la remoción de Cr(VI) en función de las variables independientes. Dado que el p-valor para la falta de ajuste es 0.063, la prueba no detecta ninguna falta de ajuste, indicando que la selección de variables fue adecuada.

$$Remoción\ de\ Cr(VI)\ (\%) = -203.87 + 77.16\ X_1 + 7.29\ X_2 + 0.686\ X_3 + 0.119\ X_1X_2 - 0.0077\ X_1X_3 - 0.019\ X_2X_3 - 7.857\ X_1^2 - 0{,}1395\ X_2^2 - 0{,}0010\ X_3^2 \qquad (Ec.25)$$

Los valores del coeficiente de determinación R^2 y R^2-ajustado fueron 0.9927 y 0.9833, respectivamente, concluyendo que el ajuste de los datos al modelo cuadrático es satisfactorio por su aproximación a 1.0, y se tiene una buena confiabilidad sobre los datos predichos por el modelo en los rangos establecidos. La Figura 16 muestra la relación gráfica entre los datos predichos y los datos experimentales, en donde el máximo error obtenido

fue del 4.32%, así mismo, la dispersión de los residuos en cada uno de los ensayos realizados corrobora la independencia de los mismos.



(a) (b)

Figura 16. (a) Valores predichos vs valores experimentales (b) Residuos vs corridas

3.5. Optimización del modelo

Los valores de las variables estudiadas que maximizan la remoción de Cr(VI) se obtuvieron resolviendo el sistema de ecuaciones (Ecuaciones 26, 27 y 28) mostrado a continuación, en donde X_1 = pH, X_2 = tiempo y X_3 = densidad de corriente:

$$\frac{d(R,\%)}{d(X_1)} = 77.16 + 0.119X_2 - 0.0077X_3 - 15.71X_1 = 0 \qquad (Ec.26)$$

$$\frac{d(R,\%)}{d(X_2)} = 7.29 + 0.119X_1 - 0.019X_3 - 0.279X_2 = 0 \qquad (Ec.27)$$

$$\frac{d(R,\%)}{d(X_3)} = 0.686 - 0.0077X_1 - 0.019X_2 - 0.0020X_3 = 0 \qquad (Ec.28)$$

La optimización matemática del modelo arrojó que a valores de pH = 5.17, tiempo (t) = 19.62 min y densidad de corriente (j) = 67.57 A/m^2 se alcanza la máxima remoción de Cr(VI) = 101.19%. Este valor supera el 100%, dado que proviene de un modelo matemático que tiene un error del 1.67%. En la Figura 17 se presenta el registro fotográfico del ensayo experimental de electrocoagulación a las condiciones óptimas (antes y el después), en donde se aprecia el cambio de coloración en el agua residual y la formación de lodos y espumas.

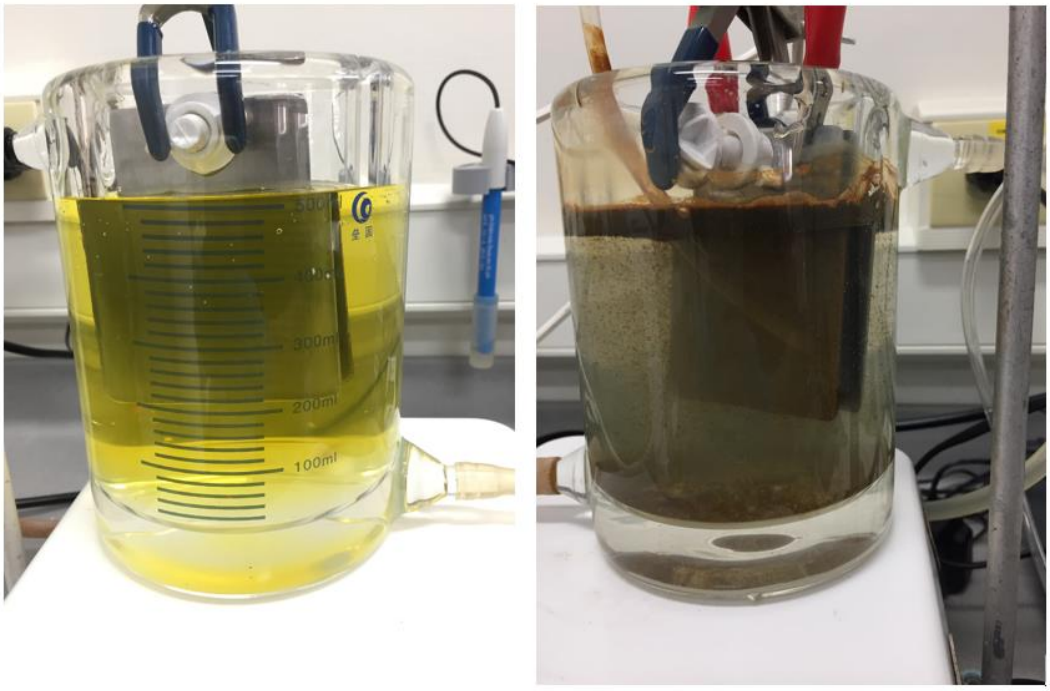


Figura 17. Agua contaminada con cromo hexavalente antes y después del ensayo de electrocoagulación a las condiciones óptimas: pH = 5.17, t = 19.62 min y j = 67.57 A/m^2.

3.6. Validación del modelo

Para la validación del modelo se realizaron ensayos de electrocoagulación a diferentes condiciones de pH, tiempo y densidad de corriente. Los resultados obtenidos se compararon con los valores predichos por el modelo (Tabla 19). Cabe resaltar nuevamente que valores predichos de remoción de Cr(VI) mayores al 100% se asocian al error del modelo matemático.

Tabla 19. Resultados de la validación del modelo experimental.

Validación	pH (Unidades)	Tiempo (min)	Densidad de corriente, (A/m^2)	Remoción (%)		Error (%)
				Experimental	Predicha	
1	4.99	18	84	99.96	100.84	0.87
2	4.80	15	60	89.10	90.24	1.26
5	5.00	10	50	72.20	70.78	2.00

El máximo error encontrado para la remoción de Cr(VI) experimental y predicha por el modelo no excedió el 2.00%, lo que sugiere que el modelo se puede considerar como una herramienta matemática adecuada para predecir el comportamiento de la remoción de cromo hexavalente por electrocoagulación.

3.7. Determinación de la concentración de hierro en el agua tratada

A las condiciones óptimas establecidas para la remoción de Cr(VI) (pH = 5.17, tiempo (t) = 19.62 min y densidad de corriente (j) = 67.57 A/m^2) se realizó un ensayo experimental (validación del punto óptimo, remoción de Cr(VI) > 99.96%) y se midió la concentración de hierro soluble total en el agua tratada, encontrándose un valor de a 0.4 mg/L. Este valor se encuentra por debajo del límite máximo permisible establecido por la norma de vertimientos aplicable para la empresa de estudio (Resolución 0631 de 2015, Art.13, Tratamiento y revestimiento de metales), en donde se fija un valor de concentración para hierro total de 3.0 mg/L. Es importarte recordar que la concentración inicial de hierro en la muestra antes del tratamiento estaba por debajo del límite de detección del método analítico empleado (ver Tabla 14 del presente capítulo). Lo anterior permite concluir que la concentración de hierro soluble a las condiciones óptimas encontradas para la remoción de Cr(VI), cumple con la normativa de vertimiento para hierro total.

CAPÍTULO IV

4. DISEÑO DEL REACTOR

4.1. Especificaciones iniciales de diseño

El proceso de electrocoagulación propuesto fue de tipo continuo, tal como sucede con el flujo real de operación en el proceso productivo generador de las aguas residuales. El agua a tratar ingresa al tanque reactor por la parte inferior y es repartida por una tubería de distribución de caudales. Luego, el agua asciende hasta la zona superior del tanque en dirección perpendicular a las placas metálicas, rebosando hacía una canaleta ubicada en uno de los laterales del tanque. La distribución hidráulica fue escogida por generar un mínimo de zonas muertas dentro del tanque reactor, tal como lo menciona un estudio sobre el comportamiento hidráulico del proceso de electrocoagulación [68]. Adicional, para el tanque reactor de electrocoagulación se planteó una conexión eléctrica de placas monopolar alimentadas por un rectificador de corriente. En la Tabla 20 se muestran los parámetros utilizados para el diseño del reactor.

Tabla 20. Parámetros iniciales para el diseño del reactor.

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidades
Caudal real	Q	0.4	L/s
Tiempo seleccionado	t	19.67	min
pH seleccionado	pH	5.17	
Densidad de corriente seleccionada	j	67.57	A/m^2
Distancia entre placas	d	3.0	cm
Espesor de las placas anódicas (Acero 1020, 3/16)	e	4.76	mm
Espesor de las placas catódicas (Acero inoxidable 3/16)	e	4.76	mm

El algoritmo de cálculo para el diseño del reactor se basó en un proceso iterativo, donde al final de cada iteración se obtiene la altura del tanque (h), y de esa manera se corrige el volumen total. El procedimiento se presenta a continuación:

4.1.1. Cálculo del volumen total del reactor de electrocoagulación

Inicialmente se calculó el volumen total del reactor, el cual corresponde a la suma del volumen efectivo y el volumen ocupado por las placas (Ecuación 29). El factor de seguridad (F_s) se fijó en 1.3, logrando un sobrediseño del 30% en el tanque que garantiza el

cumplimiento del tiempo óptimo de tratamiento para futuros aumentos en el caudal de trabajo.

$$V_T = (V_e + V_p) \times F_s \qquad (Ec. 29)$$

donde:
V_T = volumen total del reactor (m^3)
V_e = volumen efectivo del reactor (m^3)
V_p = volumen de las placas (m^3)
F_s = factor de seguridad

4.1.1.1. Cálculo del volumen efectivo del reactor (V_e)

Con el caudal real de salida del agua residual proveniente del proceso de recubrimiento con cromo hexavalente y el tiempo seleccionado, se calculó el volumen efectivo por medio de la Ecuación 30:

$$V_e = \mathrm{Q} \times \mathrm{t} \qquad (Ec. 30)$$

donde:
Q = caudal real (L/s)
t = tiempo de tratamiento (s)

$$V_e = 0.4 \frac{L}{s} \times 1180.2\ s$$

$$V_e = 472.08\ L = 0.472\ m^3$$

4.1.1.2.Cálculo de las dimensiones del reactor

Para el diseño se propuso un reactor con la geometría de un paralelepípedo y base cuadrada de lado (L) igual a 0.90 m. La altura del reactor (h) se calculó mediante la Ecuación 31:

$$h = \frac{V_e}{L \times a} \qquad (Ec.\ 31)$$

$$h = \frac{0.472\ m^3}{0.90\ m \times 0.90\ m}$$

$$h = 0.58\ m$$

4.1.1.3.Cálculo del número y área de las placas

Con el largo del reactor, el espesor de las placas y la distancia entre placas (determinada en las pruebas preliminares), se calculó el número de placas metálicas con la Ecuación 32:

$$n = \frac{L - 2D}{d + e} \qquad (Ec. 32)$$

donde:

n = número de placas

L = largo del reactor (m)

D = distancia de placas a cara lateral del tanque (m) = 2 cm

d = espaciado entre placas (m)

e = espesor de las placas (m)

$$n = \frac{0.90\ m - 2\ (0.02\text{m})}{0.03\ m + 0.00476\ m}$$

$$n = 25\ placas$$

Tomando una distribución de placas en el interior del tanque, donde las placas extremas corresponden a las láminas catódicas (Figura 18), se tiene que el número de placas anódicas (n_a) y catódicas (n_{ac}) corresponde a 12 y 13 unidades, respectivamente.

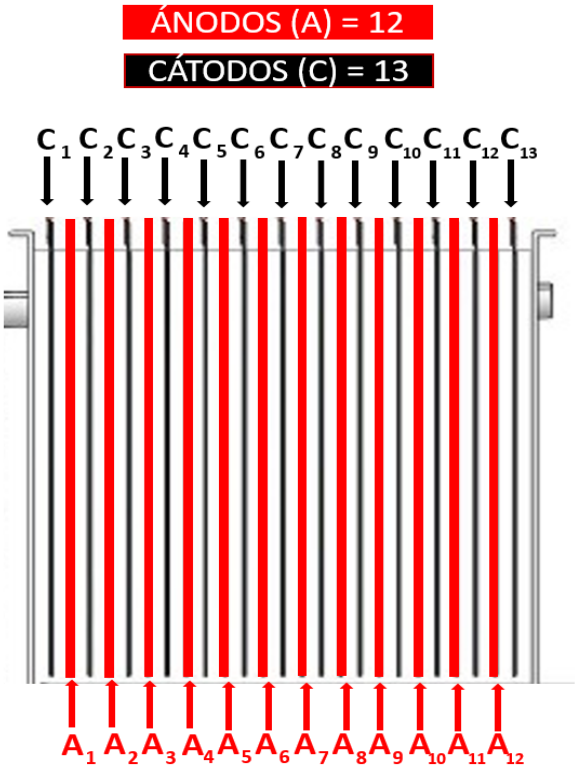


Figura 18. Distribución de placas anódicas y catódicas al interior del tanque

Conociendo las medidas de cada lado del reactor (largo, ancho y alto), se determinó el área de las placas, las cuales tienen geometría rectangular e irán insertadas en el tanque en

ranuras de 5 mm de profundidad; para lo cual fue necesario incrementar en 10 mm el ancho de cada una de las placas (Figura 19).

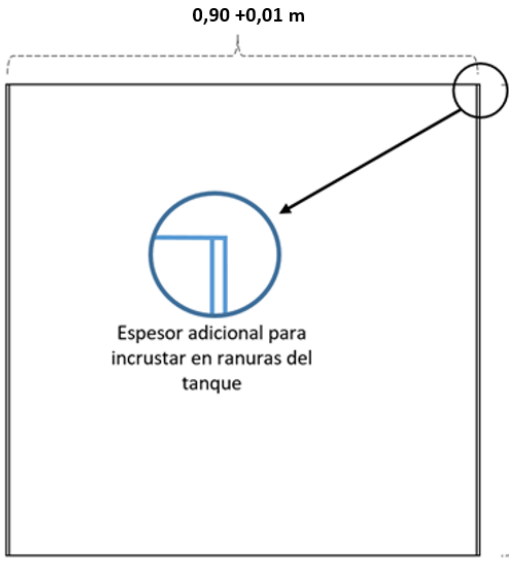


Figura 19. Dimensiones de las placas metálicas (anódicas y catódicas).

El área total de las placas se calculó por medio de la Ecuación 33:

$$A = L \times h \times n \qquad (Ec.33)$$

donde:
A = área de las placas (m^2)
L = largo (m)
h = altura supuesta (m)
n = número de placas

$$A = 0.90\ m\ \times 0.58\ m\ \times 25$$

$$A = 13.05\ m^2$$

4.1.1.4.Cálculo del volumen de las placas

El volumen de las placas fue establecido por medio de la Ecuación 34:

$$V_p = A_p\ \times e \qquad (Ec.34)$$

donde:
V_p = volumen de las placas
A_p = área de una placa
e = espesor de las placas

$$V_p = 13.05\ m^2\ \times 0.00476\ m$$

$$V_p = 0.062\ m^3 = 62\ \mathrm{L}$$

Luego de conocer el volumen ocupado por las placas metálicas, se procedió a calcular el volumen total del reactor (V_T) (ver Ecuación 29), que garantiza que se cumpla con el tiempo óptimo de electrocoagulación:

$$V_T = \left(V_e + V_p\right) \times F_s \qquad (Ec.29)$$

$$V_T = (0.472m^3 + 0.062\ m^3) \times 1.3$$

$$V_T = 0.694\ m^3$$

Nuevamente con el volumen del reactor se procede a recalcular la altura del tanque con la Ecuación 31, reemplazando V_e por V_T y repitiendo el procedimiento hasta que la altura (h) no presente variación. En la Tabla 21 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 21. Resultados de iteraciones para calcular el volumen del reactor

Iteración	Altura, (h)	Área de las placas, (m^2)	Volumen de las placas, (m^3)	Volumen total, (m^3)
1	0.58	13.05	0.062	0.694
2	0.857	19.28	0.092	0.733
3	0.90	20.25	0.096	0.738
4	0.91	20.48	0.097	0.739
5	0.91	20.48	0.097	0.739

Por último, en la Figura 12 se presenta un esquema del reactor con sus correspondientes dimensiones para un volumen total de 0.739 m^3

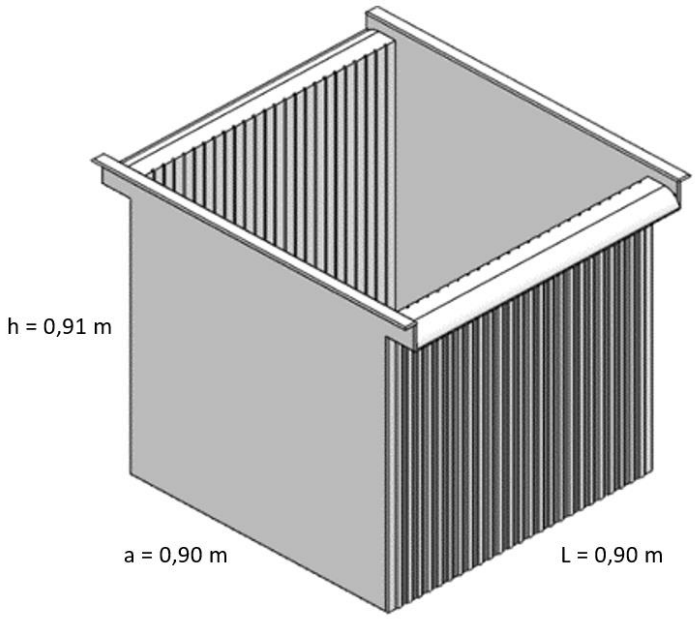


Figura 20. Esquema del tanque electrocoagulador.

4.2. Cálculo de la demanda de corriente

La corriente necesaria para la operación del sistema se calculó según la Ecuación 35:

$$I = j \times A_a \qquad (Ec.\ 35)$$

donde:
I = Corriente (Amperios)
j = Densidad de corriente óptima (A/m^2) = 67.57 A/m^2
A_a = área de las placas anódicas (m^2)

Para las placas anódicas, el área total (A_a) por donde fluye la corriente corresponde a:

$$A_a = L \times \mathrm{h} \times \mathrm{n}_a \ \times \text{número de caras} \quad (Ec.\ 36)$$

donde:
A_a = área de las placas anódicas
n_a = número de placas anódicas

$$A_a = 0.91\ m\ \times 0.91\ m\ \times 12\ \times 2 \text{ caras}$$

$$A_a = 19.87\ \mathrm{m}^2$$

Por tanto, la corriente necesaria sería:

$$I = 67.57 \frac{A}{m^2} \times 19.87\ m^2$$

$$I = 1343\ A$$

4.3. Cálculo del múltiple de distribución

El ingreso del agua residual al reactor se realiza mediante una tubería perforada (Figura 21), ubicada en el fondo del tanque (Figura 22), la cual permite que el agua ascienda de manera regular y controlada hasta la superficie del tanque, generando la mínima cantidad de zonas muertas.

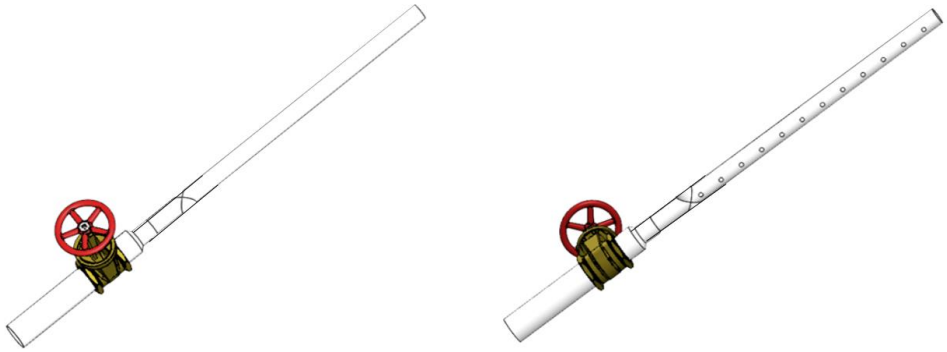


Figura 21. Vista superior e inferior del múltiple de distribución.

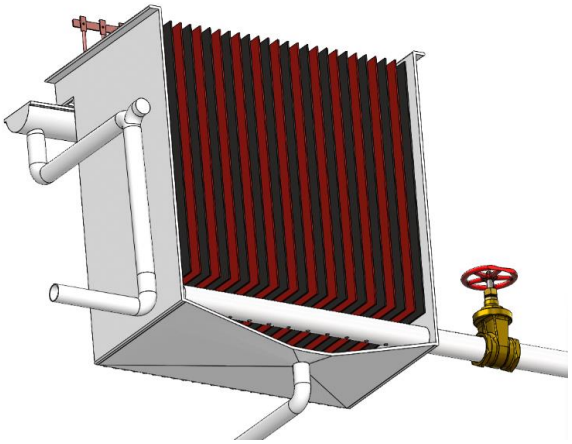


Figura 22. Tubería de distribución ubicada en el fondo del tanque reactor.

Los cálculos de la tubería de distribución se basaron en la metodología Hudson para plantas de tratamiento [175]. La metodología de Hudson consiste en un proceso iterativo en donde al final de cada iteración se encuentra un coeficiente de pérdida de carga total (β), y de esa manera se corrige la velocidad de cada orificio. Este método garantiza una repartición

uniforme del flujo a lo largo de las tuberías de distribución, logrando que el agua llegue hasta el último orificio y se presente la menor cantidad de zonas muertas.

Para el diseño planteado, los orificios se ubican debajo de cada placa anódica, con el fin de lograr una distribución uniforme del agua en el tanque reactor, tal como se muestra en la Figura 23, obteniendo un total de 12 orificios. El fulo ascendente del agua mejorar el contacto con las placas.

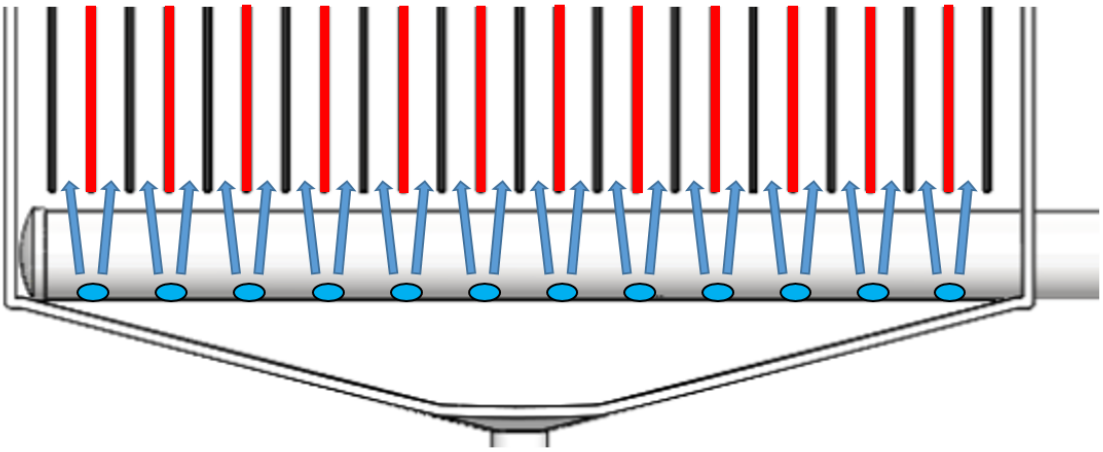


Figura 23. Ubicación de los orificios en la tubería de distribución

Los parámetros de entrada establecidos se resumen en la Tabla 22.

Tabla 22. Parámetros de entrada para el modelo de cálculo de la metodología de Hudson.

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidades
Caudal total a distribuir	Q	0.5	L/s
No. orificios	-	12	-
Caudal por tubería	Q_i	0.5	L/s
Diámetro interno de la tubería de distribución	D_t	3	in
Diámetro del orificio	D_o	1/2	in

A continuación se detalla el procedimiento de cálculo [175]:

El algoritmo de iteración inicia suponiendo que el caudal se distribuye igual por cada uno de los orificios, y en una tabla se fija la primera columna con el número de orificios y en la segunda el caudal de cada orificio (Q_{oi}), el cual se calcula mediante la Ecuación 37:

$$Q_{oi} = \frac{Q_{real}}{número\ de\ orificios} \qquad (Ec.37)$$

De acuerdo con el diseño establecido para el reactor, el número total de orificios corresponde a 12 (un orificio debajo de cada placa anódica). El área del orificio (A_{oi}) con el diámetro (D_{oi}) se obtiene con la Ecuación 38:

$$A_{oi} = \frac{\pi D_{oi}^2}{4} \qquad (Ec. 38)$$

Posteriormente, la velocidad de flujo por cada orificio (V_{Li}) (Ecuación 39), se ubica en la columna 3 de la tabla.

$$V_{Li} = \frac{Q_{Li}}{A_{Li}} \qquad (Ec.\ 39)$$

En la cuarta columna se calcula el caudal de la tubería (Q_{ti}) después de cada orificio. En la primera fila (orificio 1, *i* = 1) se ubica el caudal de diseño total (Q_t) y en las siguientes filas este disminuye dependiendo la cantidad de agua que va saliendo por cada orificio (Ecuación 40):

$$Q_{ti} = Q_{c(i-1)} - Q_{Li} \qquad (Ec.\ 40)$$

Luego, se calcula el área de la tubería de distribución (A_{ti}) utilizando el diámetro (D_{ti}) por medio de la Ecuación 41:

$$A_{ti} = \frac{\pi D_{ti}^2}{4} \qquad (Ec. 41)$$

Con esta área y el caudal (Q_{ti}) es posible calcular la velocidad en la tubería (V_{ti}) (Ecuación 42), la cual se ubica en la columna 5 de la tabla.

$$V_{ti} = \frac{Q_{ti}}{A_{ti}} \qquad (Ec. 42)$$

Después, se obtiene la relación $\left(\frac{V_{ti}}{V_{oi}}\right)^2$ y finalmente se calcula el coeficiente de pérdida de carga (β) mediante la Ecuación 43, y la perdida de carga en cada orificio (β_i) en la columna 7 de la tabla.

$$\beta = 1 + \theta + \left(\frac{V_{ti}}{V_{oi}}\right)^2 \times \varphi \qquad (Ec.\ 43)$$

En la columna 8 de la tabla se calcula la sumatoria de $1/\sqrt{\beta_i}$ y de esta manera se procede a realizar la siguiente iteración en otra tabla, de forma similar a la anterior. En esta nueva tabla no se supone el caudal uniforme en cada orificio, en este paso se empieza en la columna 3, corrigiendo la primera velocidad del orificio (V_{L1}) mediante la Ecuación 44 y el coeficiente β calculado anteriormente:

$$V_{L1} = \frac{Q_t}{A_L \times \sqrt{\beta_i} \times (\sum_{i=1}^{n}(1/\sqrt{\beta i}))} \qquad (Ec.44)$$

Las velocidades para el resto de orificios (V_{L1}) se calcularon mediante la Ecuación 45:

$$V_{Li} = V_{L(i-1)} \times \sqrt{\frac{\beta_{(i-1)}}{\beta i}} \qquad (Ec.45)$$

Con la velocidad anterior y el área del orificio (A_{oi}) se hallan los caudales en cada orificio (Q_{oi} = V_{oi} x A_{oi}), los cuales se ubican en la segunda columna.

$$Q_{Li} = \frac{V_{Li}}{A_{Li}} \qquad (Ec.39)$$

Se siguen los pasos descritos a partir de la Ecuación 40, hasta que los resultados de las iteraciones sean muy parecidos.

Para el cálculo realizado en este trabajo, se requirió de tres iteraciones, y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 22.

Tabla 23. Resultados de iteraciones aplicando el modelo Hudson.

Orificios	Q_{oi} (m³/s)	V_{oi} (m/s)	Q_{ti} (m³/s)	V_{ti} (m/s)	$\left(\frac{V_{ti}}{V_{oi}}\right)^2$	β_i	$1/\sqrt{\beta_i}$
1	0.0000403	0.3179096	0.0005000	0.1096959	0.1190621	1.8988337	0.7256990
2	0.0000406	0.3207336	0.0004597	0.1008651	0.0988992	1.8651616	0.7322203
3	0.0000409	0.3233305	0.0004191	0.0919558	0.0808844	1.8350770	0.7381980
4	0.0000412	0.3256942	0.0003782	0.0829744	0.0649035	1.8083889	0.7436252
5	0.0000415	0.3278196	0.0003370	0.0739273	0.0508558	1.7849292	0.7484960
6	0.0000417	0.3297028	0.0002955	0.0648212	0.0386536	1.7645514	0.7528056
7	0.0000420	0.3313404	0.0002537	0.0556628	0.0282216	1.7471301	0.7565496
8	0.0000421	0.3327299	0.0002118	0.0464589	0.0194964	1.7325590	0.7597242
9	0.0000423	0.3338693	0.0001696	0.0372164	0.0124256	1.7207507	0.7623265
10	0.0000424	0.3347570	0.0001274	0.0279423	0.0069673	1.7116354	0.7643537
11	0.0000425	0.3353920	0.0000850	0.0186435	0.0030899	1.7051602	0.7658036
12	0.0000425	0.3357734	0.0000425	0.0093270	0.0007716	1.7012886	0.7666745
Caudal total	0.00050000						
Diferencia de caudales (%)	5.32%						

El método de Hudson propone que, para garantizar distribución uniforme del flujo al ingreso al sistema, la diferencia de caudales entre el primero y el último orificio no deber ser superior

al 10%. En la Tabla 22 se observa que, la máxima diferencia de caudales corresponde al 5.32%, por tanto, se verifica la distribución de flujo uniforme en el sistema de tratamiento planteado.

4.4. Generación de lodos

Los lodos generados durante el proceso que precipitan en el fondo del reactor, serán extraídos por medio de una purga inferior, y para garantizar que los lodos resbalen hacía la tubería de purga, se propone un fondo tipo tolva piramidal, tal como se muestra en la Figura 24.

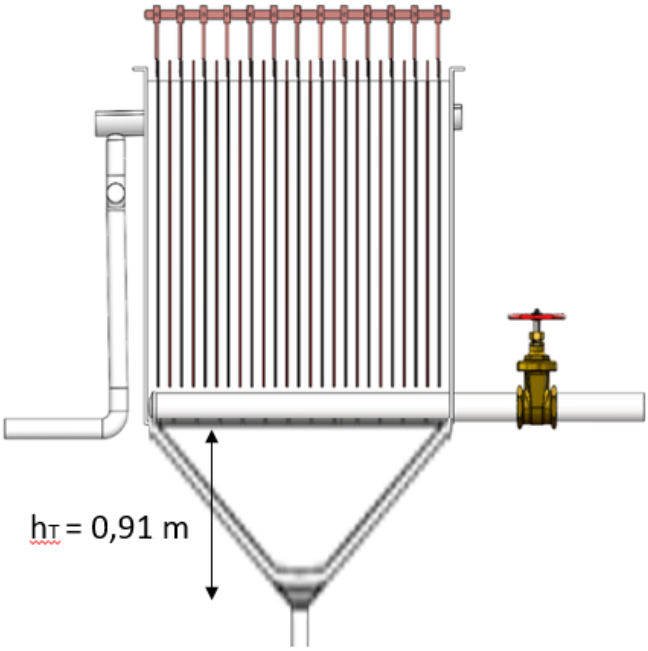


Figura 24. Tanque reactor con fondo tipo pirámide.

El volumen del fondo tipo tolva piramidal se asumió como el 20% del volumen total del tanque y sus dimensiones se calcularon por medio de las Ecuaciones 46 y 47.

$$V_{FT} = V \times 0{,}20 \qquad (Ec.\,46)$$

donde:
V_{FT} = Volumen fondo del tanque tipo tolva piramidal
V = Volumen del tanque reactor

$$V_{FT} = 0.739 m^3 x\ 0.20$$

$$V_{FT} = 0.15\ m^3$$

La altura del fondo tipo pirámide se obtiene con la Ecuación 47:

$$h_T = \frac{3\,V_{FT}}{l^2} \quad (Ec.47)$$

donde:
h_T = altura de la tolva piramidal
V_{FT} = volumen fondo del tanque tipo pirámide
l = lado de tanque

$$h_T = \frac{3\ x\ 0.15\ m^3}{0.90\ m^2}$$

$$h_T = 0.50\ m$$

4.5. Generación de espumas y sólidos flotantes

Para la eliminación de espumas y sólidos flotantes se requiere de un sistema de barrido en la parte superior del tanque reactor [176], el cual se compone de 4 placas barredoras acopladas a una transmisión. La transmisión está compuesta por dos cadenas movidas por piñones con un movimiento mecánico constante, accionado por un moto-reductor de ½ hp, que a su vez está acoplado a un variador de velocidad.

El sistema "barrelodos" con sus componentes se muestra en la Figura 25, y es fabricado y distribuido por la casa comercial SYNERTECH en la ciudad de Barranquilla, Colombia.

Figura 25. Sistema barredor de espumas y sólidos flotantes

4.6. Estimación de costos

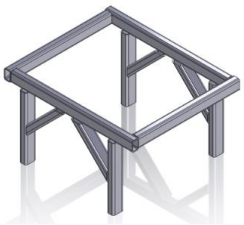
4.6.1. Equipos, materiales, herramientas y accesorios

En la Tabla 24 se resumen los costos unitario y total de los equipos, materiales y accesorios requeridos para el diseño propuesto.

Tabla 24. Costos de componentes principales, eléctricos, hidráulicos y estructurales.

Equipo	Descripción	Imagen	Cantidad	Costo unitario $	Costo Total, $
		Componentes principales			
Fuente de poder	Rectificador de corriente de 2000 Amperios 0-10 V		1 unidad	7’500.000	7’500.000
Tanque fibra de vidrio	Tanque cúbico de 1m^3 fondo cónico con soportes internos para montaje de placas		1 unidad	9’000.000	9’000.000
Barre lodos	Sistema de transmisión y placas barredoras con motor de ½ Hp y variador de velocidad		1 unidad	4’000.000	4’000.000
Placas anódicas	Láminas de acero 3/16 HR 1020 0.91 X 0.91		12 unidades	275.400	3’304.800
Placas catódicas	Láminas de acero inoxidable 3202 0.90 X 0.91		13 unidades	480.000	6’240.000

Equipo	Descripción	Imagen	Cantidad	Costo unitario $	Costo Total, $
		Componentes eléctricos			
Platinas de cobre	Platinas de cobre para conexión de placas anódicas y catódicas. Ref. 120x10 mm, rango: (1200-1600 A) Largo = 1 m		2 unidades	178.990	357.980
Accesorios eléctricos	Cableado en cobre para conexión de rectificador a platinas. Cable 500 AWG/kcmil Capacidad Max: 700 A		8 metros	165.000	1’320.000
	Cableado en cobre para conexión de platinas a placas metálicas. Cable 2 AWG/kcmil Capacidad Max: 190 A		1.2 metros	33.500	40.200
	Borne terminal de cobre para conexión de cableado No.500		12 unidades	15.732	188.784
	Borne terminal de cobre para conexión de cableado No. 2		50 unidades	6.250	312.500
		Componentes hidráulicos			
Tuberías y accesorios	Tubería PVC 2 pulgadas		5 m	18.150	90.750
	Tubería PVC 1 pulgada		4 m	5.150	20.600
	Reducción PVC 2 a 1 pulgada		1 unidad	6.100	6.100

Equipo	Descripción	Imagen	Cantidad	Costo unitario $	Costo Total, $
	Codo PVC 90° 1 pulgada		2 unidades	2.950	5.900
	Tee PVC 1 pulgada		1 unidad	3.250	3.250
	Tapón PVC 1 pulgada		3 unidades	2.500	7.500
	Codo PVC 90° 2 pulgadas		4 unidades	13.900	55.600
	Válvula PVC 2 pulgadas		2 unidades	22.900	45.800
	Tee PVC 2 pulgadas		1 unidad	15.900	15.900
	Canaletas plásticas de 10 pulgadas		2 metros	90.000	180.000
	Pegantes y limpiadores		2 unidades	60.000	60.000
		Componentes estructurales			
Base metálica	Base metálica para tanque reactor		1 unidad	$ 700.000	$ 700.000

4.6.2. Costos energéticos de la potencia requerida por el electrocoagulador

La Ley de Ohm es la ecuación matemática que permite relacionar la intensidad de corriente, voltaje y resistencia de un circuito eléctrico cerrado [177] (Ecuación 46):

$$I = \frac{V}{R} \qquad (Ec.\ 46)$$

donde,
I = corriente (Amperios)
V = voltaje (Voltios)
R = resistencia (Ohmios)

Para las condiciones óptimas de electrocoagulación (pH, tiempo y densidad de corriente) obtenidas en el Capítulo III, se realizó nuevamente el montaje experimental y se registraron los valores de intensidad de corriente para diferentes voltajes mostrados por la fuente de poder (Tabla 25).

Tabla 25. Valores de corriente y voltaje para el proceso a las condiciones óptimas.

Voltaje (V)	Corriente (A)
1	0.03
1.5	0.07
2.0	0.14
2.5	0.22
3.0	0.31
3.5	0.41
4.0	0.52
4.5	0.62
5.0	0.72
5.5	0.82
6.0	0.92
6.5	1.03
7.	1.14

Los datos de la tabla anterior se graficaron en la Figura 26 y se obtuvo mediante regresión lineal la correlación de voltaje vs intensidad de corriente (Ecuación 47) con un coeficiente R^2 = 0.9943.

$$(V) = 5.1973\ (A) + 1.2215 \qquad (Ec.47)$$

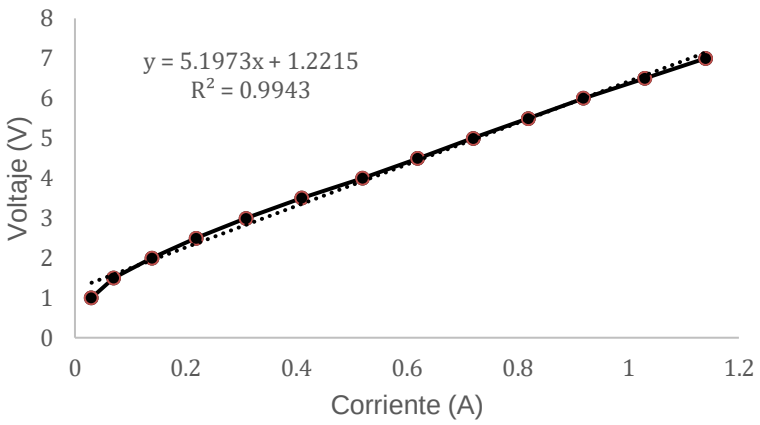


Figura 26. Corriente vs Voltaje para el proceso de electrocoagulación

Al comparar la Ecuación 47 con la ley de Ohm (Ecuación 46), se puede deducir que la resistividad para la solución corresponde a la pendiente (*m*) de la ecuación obtenida.

Ahora, reemplazando la demanda de corriente necesaria para el proceso calculada con la Ecuación 35 (1343 A), se obtiene el voltaje requerido para esa corriente específica:

$$(V) = 5.1973\ (1343\ A) + 1.2215$$

$$V = 6981\ V$$

De igual forma similar al cálculo anterior, se procedió a obtener los valores de la corriente requerida en función del voltaje (Tabla 25) y los datos se graficaron en la Figura 27.

Tabla 26. Corriente requerida por la fuente de poder vs Voltaje requerido por el proceso.

Voltaje (V)	Amperios (A)
0.5	0.020
1.0	0.022
1.5	0.023
2.0	0.026
2.5	0.028
3.0	0.030
3.5	0.031
4.0	0.034
4.5	0.036
5.0	0.039
5.5	0.040
6.0	0.050
6.5	0.057
7.0	0.060

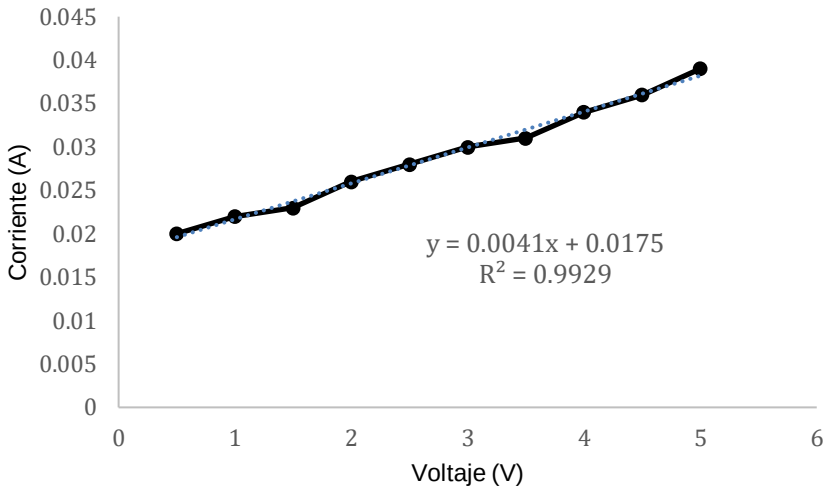


Figura 27. Corriente requerida por la fuente de poder vs Voltaje requerido por el proceso.

A partir de la gráfica anterior y mediante regresión lineal se obtuvo la Ecuación 48 con un coeficiente $R^2 = 0.9929$

$$(A) = 0.0041\ (V) + 0.0175 \quad (Ec.48)$$

Ahora, reemplazando el voltaje requerido por el proceso (6981 V) en la Ecuación 48, se obtiene la corriente requerida por la fuente de poder para generar la alimentación de energía necesaria para el proceso.

$$(A) = 0.0041\ (6981\ V) + 0.0175$$

$$A = 28.64$$

La potencia que requiere la fuente de poder se calcula mediante la Ecuación 49:

$$P = \frac{I\ x\ V}{1000} \quad (Ec.49)$$

donde,

P = potencia requerida por el electrocoagulador (kW)

I = corriente del electrocoagulador (A)

V = tensión del electrocoagulador (V), valor nominal regulado por la empresa de energía = 110 V

$$P = \frac{28.64\ A\ x\ 110\ V}{1000}$$

$$P = 3.15\ kW$$

Teniendo en cuenta que el costo del kW/h para la empresa caso de estudio es de $473, el costo energético asociado a la operación del sistema por cada hora de trabajo tiene un valor de $1490.

4.6.3. Moto-reductor barre lodos

El moto-reductor utilizado para mover el sistema de barrido cuenta con una potencia de 0.50 hp y 0.37 kW. Teniendo en cuenta que el costo del kW/h para la empresa caso de estudio es de $473, el costo de funcionamiento del equipo es de $175 por hora de trabajo.

4.7. Resumen de costos

El resumen de costos del proceso se muestra en la Tabla 26.

Tabla 27. Resumen de costos.

Inversión Inicial		
Costos equipos principales		$ 28’044.800
Costos componentes eléctricos		$ 2’219.464
Costos componentes hidráulicos		$ 491.400
Costos componentes estructurales		$ 700.000
Costos de fabricación (mano de obra calificada)		$ 3.000.000
	TOTAL	**$ 34’455.664**
Costos de Operación		
Costos energéticos rectificador de corriente ($/hora)		$ 1.490
Costos energéticos moto reductor ½ hp ($/hora)		$ 175

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió la remoción de cromo hexavalente presente en las aguas residuales de una industria de recubrimientos metálicos de la ciudad de Manizales, y se seleccionó la electrocoagulación como método para la remoción de este contaminante, ya que permite combinar en una sola operación la oxidación y reducción de las especies de Cr(VI) y Cr(III) contenidas en el agua. Mediante ensayos preliminares y la metodología OFAT, se establecieron los parámetros con mayor efecto en la remoción de Cr(VI), así como sus respectivos rangos de operación.

Las condiciones de operación del proceso de electrocoagulación para la remoción de Cr(VI) dependen de varios factores, siendo posible la remoción total de Cr(VI) en tiempos cercanos a los 5 min, con unos costos energéticos elevados. De los ensayos preliminares se pudo establecer lo siguiente:

- La concentración de electrolito se fijó en 2.5 g/L, debido a que concentraciones inferiores disminuyen la velocidad de reacción y altas concentraciones provocan un deterioro acelerado de las placas metálicas.
- Aunque el incremento en la temperatura del proceso de 25 a 30 °C disminuye el tiempo para una remoción total de Cr(VI), la temperatura para los ensayos se estableció en 25 °C, para no generar sobrecostos energéticos en aplicaciones a mayor escala.
- Para distancias entre placas de 1 y 4 cm, los tiempos para la remoción total estuvieron entre 15 y 20 min.
- El pH es una variable crítica para la electrocoagulación, y el proceso se debe llevar a cabo en un rango que favorezca la reducción y precipitación simultanea de las especies de Cr(VI) y Cr(III), respectivamente.

El comportamiento de las diferentes variables en los ensayos iniciales permitió identificar que el pH, tiempo y densidad de corriente son las variables con mayor efecto sobre la remoción de cromo hexavalente. El diseño experimental tipo Box Behnken de tres niveles fue usado para determinar las condiciones óptimas de operación, encontrando que para un pH = 5.17, tiempo = 19.62 min y j = 67,57 A/m^2, se logró una remoción cercana al 100% del cromo total presente en el agua residual.

A partir de las condiciones óptimas se realizó el diseño a escala industrial de un reactor de electrocoagulación de flujo continuo, con canales múltiples, entrada inferior y salida superior por rebose. El número de placas anódicas y catódicas fue de 12 y 13 unidades respectivamente, con disposición monopolar. El volumen total del reactor fue de 0.8868 m^3, incluyendo un fondo cónico tipo piramidal. Los costos de equipos, materiales, insumos y

operación fueron presentados de forma detallada, resaltando el costo energético de operación del reactor que correspondió a $1490 por hora.

6. RECOMENDACIONES

Se recomienda incluir etapas de sedimentación tipo DAF (por sus siglas en inglés *Dissolved Air Flotation*) y filtros de arena para complementar el tratamiento de electrocoagulación y de esta manera remover los sólidos suspendidos y sedimentables que se generan durante el proceso.

Es necesario realizar una purga constante del tanque reactor para evitar que los lodos generados taponen los orificios del tubo de distribución.

La limpieza de platinas y contactos eléctricos es indispensable para mantener una conducción efectiva de la corriente a través el sistema.

Es necesario la instalación de un dosificador de NaCl al agua residual, previo a la entrada al tanque electrocoagulador, con el fin de garantizar una conductividad apropiada en el medio. De igual manera se debe disponer de un sistema dosificador de hidróxido de sodio (NaOH) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) para el respectivo ajuste de pH del agua de entrada al reactor.

Adicional a los costos presentados, se debe tener en cuenta el desgaste por consumo de las placas anódicas en el tiempo, para lo cual se requiere de una reposición de láminas; de igual manera el costo por disposición final de los lodos generados que deben ser tratados como residuos peligrosos.

7. REFERENCIAS

[1]. Serrano Ceballos, J., Granados Torres, J. M., Avendaño González, L. E. A. Equidad y desarrollo humano sobre la base del acceso al agua. *Revista Médica Electrónica*, 2017. **39**: p. 750-764.

[2]. Gómez-Duarte, O. G. Contaminación del agua en países de bajos y medianos recursos, un problema de salud pública. *Revista de la Facultad de Medicina*, 2018. **66**(1): p. 7-8.

[3]. Moreno, F. H., García, E. M., León, V. Q., Arévalo, F. H. Contaminación por metales pesados en la cuenca del río Moche, 1980–2010, La Libertad–Perú. *Scientia Agropecuaria*, 2012. **3**(3): p. 235-247.

[4]. Rosas Rodríguez, H. *Tesis de Doctorado "Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat"*. Universitat Politècnica de Catalunya. p. 281.

[5]. Reyes, Y., Vergara, I., Torres, O., Lagos, M. D., Jimenez, E. E. G. Contaminación por metales pesados: Implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. *Ingeniería Investigación y Desarrollo*, 2016. **16**(2): p. 66-77.

[6]. Proleon Valladares, J. N., Siccha Mendez, C. A. *Tesis de Química Farmacéutica "Riesgos por contaminación con metales pesados en alimentos en Perú: Metaanálisis"*. Universidad Privada Norbert Wiener: Lima, Perú. p. 63.

[7]. Ramos Miras, J. J. *Tesis de Doctorado "Estudio de la contaminación por metales pesados y otros procesos de degradación química en los suelos en los invernaderos del poniente Almeriense"*. Universidad de Almería: Almeria, España. p. 133.

[8]. Rickert, B., Chorus, I., Schmoll, O. *Protecting Surface Water for Health: Identifying, Assessing and Managing Drinking-Water Quality Risks in Surface-Water Catchments*. 2016, Geneva, Switzerland: World Health Organization. 196.

[9]. Pachés Giner, M. A. V., Martínez Guijarro, M. *Tesis en Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente "Métodos biológicos para eliminar metales pesados en suelos y sedimentos"*. Universitat Politècnica de València: Valencia, España. p. 120.

[10]. Ngure, V., Kinuthia, G. Health risk implications of lead, cadmium, zinc, and nickel for consumers of food items in Migori Gold mines, Kenya. *Journal of Geochemical Exploration*, 2020. **209**: p. 106430.

[11]. Singh, A., Sharma, R. K., Agrawal, M., Marshall, F. M. Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India. *Food and Chemical Toxicology*, 2010. **48**(2): p. 611-619.

[12]. Li, N., Kang, Y., Pan, W., Zeng, L., Zhang, Q., Luo, J. Concentration and transportation of heavy metals in vegetables and risk assessment of human exposure to bioaccessible heavy metals in soil near a waste-incinerator site, South China. *Science of the Total Environment*, 2015. **521**: p. 144-151.

[13]. Arnous, M. O., Hassan, M. A. Heavy metals risk assessment in water and bottom sediments of the eastern part of Lake Manzala, Egypt, based on remote sensing and GIS. *Arabian Journal of Geosciences*, 2015. **8**(10): p. 7899-7918.

[14]. Londoño-Franco, L. F., Londoño-Muñoz, P. T., Muñoz-García, F. G. Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 2016. **14**(2): p. 145-153.

[15]. W Radio. *Manizales: Minería ilegal amenaza el sistema de acueducto de la ciudad*. Acceso el 20 de diciembre de 2022, Disponible en https://www.wradio.com.co/noticias/regionales/manizales-mineria-ilegal-amenaza-el-sistema-de-acueducto-de-la-ciudad/20160826/nota/3228408.aspx

[16]. Barroso, Y. M. M., Mantilla, P. A. P., Perez, J. F. B. Remoción de cromo en aguas residuales industriales mediante el uso de biomasa de *Spirulina sp*, sedimentación primaria y precipitación química. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 2019. **10**(1): p. 141-152.

[17]. Cámara de Comercio de Manizales. *Caracterización sector metalmecánico de Manizales*. 2014. Alcaldía de Manizales - Secretaría de TIC y Competitividad, Manizales. p. 10.

[18]. Junta de Castilla y León. *Los Recursos Mineros de Castilla y León*. 2008. Consejería de Economía y Empleo, Dirección General de Energía y Minas, España. p. 220.

[19]. Sun, W., Xu, X., Lv, Z., Mao, H., Wu, J. Environmental impact assessment of wastewater discharge with multi-pollutants from iron and steel industry. *Journal of Environmental Management*, 2019. **245**: p. 210-215.

[20]. Cempel, M., Nikel, G. Nickel: A review of its sources and environmental toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2006. **15**(3): p. 375–382.

[21]. Zhang, Y. *Tesis de Master en Ingeniería Geológica y de Minas "Análisis ambiental de la producción de cobre"*. Universidad Politécnica de Catalunya: Barcelona, España. p. 73.

[22]. Mishra, V., Balomajumder, C., Agarwal, V. K. Biological removal of heavy metal zinc from industrial effluent by zinc sequestering bacterium VMSDCM. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2014. **16**(3): p. 555-568.

[23]. Infantas, M. M. V. Intoxicación por plomo. *Revista de la Sociedad Peruana de Medicina Interna*, 2005. **18**(1): p. 22-27.

[24]. Tang, W.-Q., Zeng, R.-Y., Feng, Y.-L., Li, X.-M., Zhen, W. Removal of Cr (VI) from aqueous solution by nano-carbonate hydroxylapatite of different Ca/P molar ratios. *Chemical Engineering Journal*, 2013. **223**: p. 340-346.

[25]. Vullo, D. L. Microorganismos y metales pesados: una interacción en beneficio del medio ambiente. *Química Viva*, 2003. **2**(3): p. 93-104.

[26]. Lázaro, J. D. *Tesis Doctoral en Biología"Fitocorrección de suelos contaminados con metales pesados: evaluación de plantas tolerantes y optimización del proceso mediante prácticas agronómicas"*. Universidade de Santiago de Compostela: Santiago de Compostela, España. p. 344.

[27]. Nava-Ruíz, C., Méndez-Armenta, M. Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Archivos de Neurociencias*, 2011. **16**(3): p. 140-147.

[28]. Madero, A., Marrugo, J. Detección de metales pesados en bovinos, en los valles de los ríos Sinú y San Jorge, departamento de Córdoba, Colombia. *Revista MVZ Córdoba*, 2011. **16**(1): p. 2391-2401.

[29]. Organización Panamericana de la Salud. *Guías para la Calidad del Agua Potable*. 1988. Washington D.C.

[30]. Montoya, N. M., Casas, P. A., Wandurraga, C. C. Plomo, cromo III y cromo VI y sus efectos sobre la salud humana. *Ciencia y Tecnología para la Salud Visual y Ocular*, 2010. **8**(1): p. 77-88.

[31]. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. *Sobre el Ministerio*. Acceso el 5 de diciembre de 2022, Disponible en https://www.minambiente.gov.co/sobre-el-ministerio/

[32]. Rathoure, A. K. *Waste Management: Concepts, Methodologies, Tools, and Applications*. 2020, IGI Global: Pennsylvania, USA. p. 1013-1036.

[33]. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. *Resolución 0631 de 2015. Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones*. 2015. Bogotá. p. 73.

[34]. Martínez, I. D. M. Evaluación ambiental de un recurso hídrico. Estudio elaborado en la quebrada Manizales (Colombia). *Residuos: Revista Técnica*, 2010. **20**(115): p. 22-25.

[35]. European Commission *Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics*. 2006: European IPPC Bureau. 582.

[36]. Lira-Olivares, J., González Rodulfo, S., De Abreu De Abreu, J. Recubrimientos metálicos y cerámicos solucionan el problema económico y ambiental de países desarrollados y en desarrollo. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 2011. **31**(2): p. 106-121.

[37]. Zapata Gordon, A., Tristancho Reyes, J. L., Almeraya Calderón, F. Diseño de una celda electrolítica para aplicación de recubrimientos metálicos. *Revista Ion*, 2020. **33**(2): p. 35-47.

[38]. Ministerio del Medio Ambiente y Fundes Colombia. *Guía de buenas prácticas para el sector galvanotécnia*. 2001. Bogotá. p. 87.

[39]. Torres Luque, M. M., Olaya Flórez, J. J., del Luján Ascolani, H. Resistencia a la corrosión de recubrimientos electroquímicos de cromo y zinc mediante EIE. *Ingeniería y Desarrollo*, 2011. **29**(2): p. 170-185.

[40]. Fernandez Conde, D. *Tesis de Doctorado en Electroquímica "Recubrimientos de cromo a partir de baños de cromo trivalente con posibles aplicaciones industriales"*. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica: Santiago de Querétaro, México. p. 199.

[41]. Salvadó, E. J. Perspectiva general del cromado industrial: Características físicas del recubrimiento y tipos de cromado. *Química e Industria*, 2001. **3**: p. 19-27.

[42]. Suárez García, Ó. J. Obtención de un recubrimiento de cromo decorativo a partir de soluciones de cromo trivalente. *Ingeniería e Investigación*, 2006. **26**(2): p. 75-83.

[43]. Rubio, D. I. C., Calderón, R. A. M., Gualtero, A. P., Acosta, D. R., Sandoval, J. Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales. Una revisión. *Ingeniería y Región*, 2015. **13**: p. 73-90.

[44]. Niño, G. E. A., Barrera, C. A. C., García, A. B., Lumbaque, E. C. La electrocoagulación como un tratamiento eficiente para la remoción de metales pesados presentes en aguas residuales. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 2013. **9**(2): p. 306-317.

[45]. Jiménez Andrango, T. C., Medina De la Torre, J. T. *Tesis En Ingeniería Civil y Ambiental "Influencia de la dilución del sulfato de aluminio en la eficiencia de la coagulación en la potabilización del agua"*. Escuela Politécnica Nacional: Quito, Ecuador. p. 157.

[46]. Restrepo Mejía, A. P., Arango Ruiz, Á. d. J., Garcés Giraldo, L. F. La electrocoagulación: Retos y oportunidades en el tratamiento de aguas. *Producción + Limpia*, 2006. **1**(2): p. 58-76.

[47]. Nidheesh, P., Oladipo, A. A., Yasri, N. G., Laiju, A., Cheela, V. S., Thiam, A., Asfaha, Y. G., Kanmani, S., Roberts, E. T. P. Emerging applications, reactor design and recent advances of electrocoagulation process. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022. **166**: p. 600-616.

[48]. Mercado Martínez, I. D., González Silva, G., valencIa HurtaDo, S. H. Remoción de níquel y DQO presentes en las aguas residuales de la industria automotriz mediante electrocoagulación. *Revista EIA*, 2013. **10**(19): p. 13-21.

[49]. Arias Cepeda, W. G. *Tesis de Maestría en Ingeniería "Remoción de cromo (III) y DQO a través de electrocoagulación en aguas residuales de la industria curtiembre haciendo uso racional de la energía"*. Universidad Libre: Bogotá, Colombia. p. 100.

[50]. Heidmann, I., Calmano, W. Removal of Zn (II), Cu (II), Ni (II), Ag (I) and Cr (VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. **152**(3): p. 934-941.

[51]. Reyes Ávila, D., Mercado Martínez, I. D. Estudio de tratabilidad por electrocoagulación de los lixiviados del relleno sanitario La Esmeralda. *Ingeniería Química*, 2003.

[52]. Mamelkina, M. A., Tuunila, R., Sillänpää, M., Häkkinen, A. Systematic study on sulfate removal from mining waters by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 2019. **216**: p. 43-50.
[53]. Mollah, M. Y., Morkovsky, P., Gomes, J. A., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 2004. **114**(1-3): p. 199-210.
[54]. Aber, S., Amani-Ghadim, A., Mirzajani, V. Removal of Cr (VI) from polluted solutions by electrocoagulation: Modeling of experimental results using artificial neural network. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. **171**(1-3): p. 484-490.
[55]. Zhang, F., Yang, C., Zhu, H., Li, Y., Gui, W. An integrated prediction model of heavy metal ion concentration for iron electrocoagulation process. *Chemical Engineering Journal*, 2020. **391**: p. 123628.
[56]. Khandegar, V., Saroha, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent–a review. *Journal of Environmental Management*, 2013. **128**: p. 949-963.
[57]. Nidheesh, P., Kumar, A., Babu, D. S., Scaria, J., Kumar, M. S. Treatment of mixed industrial wastewater by electrocoagulation and indirect electrochemical oxidation. *Chemosphere*, 2020. **251**: p. 126437.
[58]. Arango Ruiz, Á. Efectos del pH y la conductividad en la electrocoagulación de aguas residuales de la industria láctea. *Producción + Limpia*, 2012. **7**(1): p. 59-67.
[59]. Piña-Soberanis, M., Martín-Domínguez, A., González-Ramírez, C., Prieto-García, F., Guevara-Lara, A., García-Espinoza, J. Revisión de variables de diseño y condiciones de operación en la electrocoagulación. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 2011. **10**(2): p. 257-271.
[60]. Morante, G. Electrocoagulación de aguas residuales. *Revista Colombiana de Física*, 2002. **34**(2): p. 484-487.
[61]. Daneshvar, N., Sorkhabi, H. A., Kasiri, M. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. *Journal of Hazardous Materials*, 2004. **112**(1-2): p. 55-62.
[62]. Bazrafshan, E., Mohammadi, L., Ansari-Moghaddam, A., Mahvi, A. H. Heavy metals removal from aqueous environments by electrocoagulation process - A systematic review. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2015. **13**(1): p. 1-16.
[63]. Bhatti, M. S., Reddy, A. S., Kalia, R. K., Thukral, A. K. Modeling and optimization of voltage and treatment time for electrocoagulation removal of hexavalent chromium. *Desalination*, 2011. **269**(1-3): p. 157-162.
[64]. Martínez Navarro, F. *Tesis de Doctorado en Ingeniería Química "Tratamiento de aguas residuales industriales mediante electrocoagulación y coagulación convencional"*. Universidad de Castilla - La Mancha: Ciudad Real, España. p. 279.
[65]. Castaneda, L. F., Rodriguez, J. F., Nava, J. L. Electrocoagulation as an affordable technology for decontamination of drinking water containing fluoride: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 2021. **413**: p. 127529.
[66]. Golder, A. K., Samanta, A. N., Ray, S. Removal of Cr3+ by electrocoagulation with multiple electrodes: Bipolar and monopolar configurations. *Journal of hazardous materials*, 2007. **141**(3): p. 653-661.
[67]. Aguilar, E. Evaluación de la eficiencia de una celda de electrocoagulación a escala laboratorio para el tratamiento de agua. *Revista del Instituto de Investigación (RIIGEO)*, 2015. **18**(35): p. 68-73.
[68]. Macías Quiroga, I. F. *Tesis de Maestría en Medio Ambiente "Optimización de un reactor electroquímico para el desarrollo de procesos de electrocoagulación en una planta piloto"*. Universidad de Castilla - La Mancha: Ciudad Real, España. p. 140.

[69]. Gatsios, E., Hahladakis, J. N., Gidarakos, E. Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals. *Journal of Environmental Management*, 2015. **154**: p. 117-127.

[70]. Kim, T., Kim, T.-K., Zoh, K.-D. Removal mechanism of heavy metal (Cu, Ni, Zn, and Cr) in the presence of cyanide during electrocoagulation using Fe and Al electrodes. *Journal of Water Process Engineering*, 2020. **33**: p. 101109.

[71]. Pilay Guevara, L. D. *Tesis en Ingeniería Civil y Ambiental "Diseño, construcción y caracterización de un reactor de electrocoagulación tipo batch"*. Escuela Politécnica Nacional: Quito, Ecuador. p. 163.

[72]. Canizares, P., Martínez, F., Lobato, J., Rodrigo, M. Electrochemically assisted coagulation of wastes polluted with Eriochrome Black T. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006. **45**(10): p. 3474-3480.

[73]. Tapara Sedano, V. M. *Tesis en Ingeniería en Industrias Alimentarias "Electrocoagulación en la depuración de aguas residuales de una planta de productos lácteos"*. Universidad Nacional del Centro del Perú: Huancayo, Perú. p. 76.

[74]. Aguilar Coronación, F. d. M., Palian Azabamba, J. M. *Tesis en Ingeniería Química "Influencia de la densidad de corriente y del tiempo de residencia en la remoción de fosfatos de una solución sintética por electrocoagulación, utilizando electrodos de aluminio a nivel laboratorio"*. Universidad Nacional del Centro del Perú: Huancayo, Perú. p. 77.

[75]. Achtar Rojas, A. H. A., Lozano Urquizo, P. E. *Tesis en Ingeniería Química "Influencia del tiempo y densidad eléctrica en la electrocoagulación de las aguas residuales del camal El Porvenir-Trujillo para remover aceites y grasas"*. Universidad Nacional de Trujillo: Trujillo, Perú. p. 69.

[76]. Pezo, N., Caleb, J. I. *Tiempo de tratamiento de un sitema de electrocoagulación para la reducción de la demanda bioquimica de oxígeno (DBO) y demanda química de oxígeno (DQO) de los efluentes generados en la PTARI de Agropecuaria Rossel SRL*. Universidad Nacional del Centro del Perú: Huancayo, Perú. p. 76.

[77]. Ayuque Rojas, J. C. *Tesis de Maestría en Ciencias de Ingeniería "Tratamiento de aguas residuales procedentes de lavadoras por el método de electrocoagulación en la ciudad de Huancavelica"*. Universidad Nacional de Huancavelica: Huancavelica, Perú. p. 122.

[78]. Arroyo, M., Pérez-Herranz, V., Montanes, M., García-Antón, J., Guinon, J. Effect of pH and chloride concentration on the removal of hexavalent chromium in a batch electrocoagulation reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. **169**(1-3): p. 1127-1133.

[79]. Luo, Y., Zhang, R., Zhan, Q., Liao, X., Hu, Z., Zhao, P., Xu, H. Pitting corrosion of chloride ions in electrocoagulation for Cr (VI) removal: Optimization by response surface methodology. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020. **601**(1): p. 012031.

[80]. Cubillos Oñate, A. C. *Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental "Evaluación de un sistema de electrocoagulación escala semipiloto para el tratamiento del agua residual sintética de la industria petrolera"*. Universidad Nacional de Colombia: Bogotá, Colombia. p. 140.

[81]. Madhavan, M. A., Antony, S. P. Effect of polarity shift on the performance of electrocoagulation process for the treatment of produced water. *Chemosphere*, 2021. **263**: p. 128052.

[82]. Ingelsson, M., Yasri, N., Roberts, E. P. Electrode passivation, faradaic efficiency, and performance enhancement strategies in electrocoagulation—a review. *Water Research*, 2020. **187**: p. 116433.

[83]. Arboleda Camacho, J. M., Herrera López, P. J. *Trabajo de Grado en Ingeniería Ambiental "Evaluación de un proceso de electrocoagulación en un reactor tipo batch para la remoción*

de cromo hexavalente (Cr^{6+}) con electrodos de aluminio–aluminio y de hierro–aluminio en condiciones de laboratorio". Universidad Santo Tomás: Bogota, Colombia. p. 107.

[84]. Chen, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 2004. **38**(1): p. 11-41.

[85]. Modirshahla, N., Behnajady, M., Kooshaiian, S. Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of Tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation. *Dyes and Pigments*, 2007. **74**(2): p. 249-257.

[86]. Arroyo Núñez, M. G. *Tesis Doctoral en Ingeniería Química "Tratamiento de disoluciones que contienen cromo hexavalente mediante electrocoagulación con ánodos de hierro"*. Universitat Politècnica de València: Valencia, España. p. 340.

[87]. Villabona-Ortíz, Á., Tejada-Tovar, C., Contreras-Amaya, R. Electrocoagulation as an Alternative for the Removal of Chromium (VI) in Solution. *Tecnura*, 2021. **25**(68): p. 28-42.

[88]. Golder, A. K., Samanta, A. N., Ray, S. Removal of Chromium and Organic Pollutants from Industrial Chrome Tanning Effluents by Electrocoagulation. *Chemical Engineering and Technology*, 2011. **34**(5): p. 775-783.

[89]. Mella, B., Glanert, A. C., Gutterres, M. Removal of chromium from tanning wastewater and its reuse. *Process Safety and Environmental Protection*, 2015. **95**: p. 195-201.

[90]. Lu, J., Wang, Z. R., Liu, Y. L., Tang, Q. Removal of Cr ions from aqueous solution using batch electrocoagulation: Cr removal mechanism and utilization rate of in situ generated metal ions. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016. **104**: p. 436-443.

[91]. Onpeker, S., Tezcan, U. Chromium(VI) removal from industrial wastewater using hydrogen peroxide assisted electrocoagulation. *Desalination and Water Treatment*, 2019. **153**: p. 402-407.

[92]. Sharma, D., Chaudhari, P. K., Prajapati, A. K. Removal of chromium (VI) and lead from electroplating effluent using electrocoagulation. *Separation Science and Technology*, 2020. **55**(2): p. 321-331.

[93]. Selvabharathi, G., Adishkumar, S., Banu, J. R. Removal of chromium (III) from tannery wastewater by electrochemical peroxidation process in a bench scale reactor. *Desalination and Water Treatment*, 2019. **156**: p. 340-8.

[94]. Genawi, N. M., Ibrahim, M. H., El-Naas, M. H., Alshaik, A. E. Chromium removal from tannery wastewater by electrocoagulation: optimization and sludge characterization. *Water*, 2020. **12**(5): p. 1374.

[95]. Khan, S. U., Islam, D. T., Farooqi, I. H., Ayub, S., Basheer, F. Hexavalent chromium removal in an electrocoagulation column reactor: Process optimization using CCD, adsorption kinetics and pH modulated sludge formation. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019. **122**: p. 118-130.

[96]. Aguilar Ruelas, B., Soto Miranda, A. E. *Tesis en Ingeniería Ambiental "Eficiencia y rentabilidad de la aplicación del tratamiento por electrocoagulación para la reducción del cromo hexavalente en las aguas residuales de Curtiembre, Arequipa, 2021"*. Universidad César Vallejo: Lima, Perú. p. 129.

[97]. Franco Cogollo, J. E., Cárcamo Meza, J. D. *Trabajo de Grado en Ingeniería Ambiental "Evaluación de la eficiencia de un reactor de electrocoagulación a escala piloto para la remoción de algunos parámetros fisicoquímicos y microbiológicos presentes en las aguas residuales"*. Universidad Francisco de Paula Santander: Ocaña, Colombia. p. 112.

[98]. Manchen, K. L. *Thesis Master of Sciencie "Unit operations in salt water sewage treatment"*. Rice University: Houston, USA. p. 99.

[99]. Vik, E. A., Carlson, D. A., Eikum, A. S., Gjessing, E. T. Electrocoagulation of potable water. *Water Rmaresearch*, 1984. **18**(11): p. 1355-1360.

[100]. Miller, H. C., Knipe, W. *Electrochemical Treatment of Municipal Waste Water*. 1965, Ohio, U.S.: U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Public Health Service. 72.

[101]. Matteson, M. J., Dobson, R. L., Glenn Jr, R. W., Kukunoor, N. S., Waits III, W. H., Clayfield, E. J. Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995. **104**(1): p. 101-109.

[102]. Cenkin, V. E., Belevtsev, A. N. Electrochemical treatment of industrial wastewater. *Effluent & Water Treatment Journal*, 1985. **25**(7): p. 243-247.

[103]. Öğütveren, Ü. B., Koparal, S. Electrocoagulation for oil-water emulsion treatment. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 1997. **32**(9-10): p. 2507-2520.

[104]. K., A. S., Ö., U. B. Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 2002. **89**(1): p. 83-94.

[105]. Hu, C. Y., Lo, S. L., Kuan, W. H. Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes. *Water Research*, 2003. **37**(18): p. 4513-4523.

[106]. Muthukumar, K., Arunagirt, A., Anantharaman, N., Sundaram, S. P., Basha, C. A. Treatment of textile dye effluent by electrocoagulation technique. *Journal of Industrial Pollution Control*, 2003. **19**(2): p. 281-288.

[107]. Murugananthan, M., Bhaskar Raju, G., Prabhakar, S. Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electro coagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 2004. **109**(1-3): p. 37-44.

[108]. Bektaş, N., Öncel, S., Akbulut, H. Y., Dimoglo, A. Removal of boron by electrocoagulation. *Environmental Chemistry Letters*, 2004. **2**(2): p. 51-54.

[109]. Parga, J. R., Cocke, D. L., Valenzuela, J. L., Gomes, J. A., Kesmez, M., Irwin, G., Moreno, H., Weir, M. Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in la Comarca Lagunera México. *Journal of Hazardous Materials*, 2005. **124**(1-3): p. 247-254.

[110]. Meunier, N., Drogui, P., Montané, C., Hausler, R., Blais, J. F., Mercier, G. Heavy metals removal from acidic and saline soil leachate using either electrochemical coagulation or chemical precipitation. *Journal of Environmental Engineering*, 2006. **132**(5): p. 545-554.

[111]. Escobar, C., Soto, C., Inés, M. Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater. *Journal of Environmental Management*, 2006. **81**(4): p. 384-391.

[112]. Mahesh, G., Narayanan, N. V., Arivazhagan, M., Sivashanmugam, P. Removal of chromium (VI) from industrial waste water by electrocoagulation. *Indian Journal of Environmental Protection*, 2007. **27**(4): p. 303-312.

[113]. Kurt, U., Gonullu, M. T., Ilhan, F., Varinca, K. Treatment of domestic wastewater by electrocoagulation in a cell with Fe-Fe electrodes. *Environmental Engineering Science*, 2008. **25**(2): p. 153-161.

[114]. Ghosh, D., Solanki, H., Purkait, M. K. Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. **155**(1-2): p. 135-143.

[115]. Espinoza, F. R., Fornari, M. M. T., Módenes, A. N., Palácio, S. M., Trigueros, D. E. G., Borba, F. H., Kroumov, A. D. *Electrocoagulation efficiency of the tannery effluent treatment using aluminium electrodes*. 2009. p. 2173-2185.

[116]. Tezcan Un, U., Koparal, A. S., Bakir, U. Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminum electrodes. *Journal of Environmental Management*, 2009. **90**(1): p. 428-433.

[117]. Ölmez, T. The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. **162**(2-3): p. 1371-1378.

[118]. Prasad, R. K. Degradation of biopolymeric pigments in distillery spentwash by electrocoagulation using copper anodes: statistical and canonical analysis. *Environmental Chemistry Letters*, 2010. **8**(2): p. 149-155.

[119]. Martínez, I. D. M., De Ruiz, Á. J. A., Arango, J. A. R. Electrocoagulation reactor versus physico-chemical reactor. Comparative study to remove nickel of the wastewaters. *Tecnología del Agua*, 2010. **30**(322): p. 50-52.

[120]. Lakshmanan, D., Clifford, D. A., Samanta, G. Comparative study of arsenic removal by iron using electrocoagulation and chemical coagulation. *Water Research*, 2010. **44**(19): p. 5641-5652.

[121]. Deshpande, A. M., Satyanarayan, S., Ramakant, S. Treatment of high-strength pharmaceutical wastewater by electrocoagulation combined with anaerobic process. *Water Science and Technology*, 2010. **61**(2): p. 463-472.

[122]. Martínez, S. A., Morales, M. A., Barceló, I. D. Electrocoagulation treatment to remove pollutants from petroleum refinery wastewater. *Sustainable Environment Research*, 2010. **20**(4): p. 227-231.

[123]. Prabhakaran, D., Basha, C. A., Kannadasan, T., Aravinthan, P. Removal of hydroquinone from water by electrocoagulation using flow cell and optimization by response surface methodology. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2010. **45**(4): p. 400-412.

[124]. Katal, R., Pahlavanzadeh, H. Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater. *Desalination*, 2011. **265**(1-3): p. 199-205.

[125]. Vasudevan, S., Lakshmi, J., Sozhan, G. Optimization of electrocoagulation process for the simultaneous removal of mercury, lead, and nickel from contaminated water. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012. **19**(7): p. 2734-2744.

[126]. Gelover, S. L., Pérez, S., Martín, A., Villegas, I. E. Electrogeneration of aluminium to remove silica in water. *Water Science and Technology*, 2012. **65**(3): p. 434-439.

[127]. Amrose, S., Gadgil, A., Srinivasan, V., Kowolik, K., Muller, M., Huang, J., Kostecki, R. Arsenic removal from groundwater using iron electrocoagulation: Effect of charge dosage rate. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2013. **48**(9): p. 1019-1030.

[128]. Wysocka, I., Ładuch, W. Orthophosphates removal from synthetic sewage with low ph using the electrocoagulation and the metal digestion method. *Rocznik Ochrona Srodowiska*, 2012. **2012**(14): p. 790-799.

[129]. Lekhlif, B., Oudrhiri, L., Zidane, F., Drogui, P., Blais, J. F. Study of the electrocoagulation of electroplating industry wastewaters charged by nickel (II) and chromium (VI). *Journal of Materials and Environmental Science*, 2014. **5**(1): p. 111-120.

[130]. Seid, A. M., Asgari, G., Sammadi, M. T., Ahmadian, M., Poormohammadi, A. Removal of Humic acid from synthetic water using chitosan as coagulant aid in electrocoagulation process for al and fe electrodes. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 2014. **18**(5): p. 19-25.

[131]. Vijayakumar, V., Keerthi, Balasubramanian, N. Heavy Metal Removal by Electrocoagulation Integrated Membrane Bioreactor. *Clean - Soil, Air, Water*, 2015. **43**(4): p. 532-537.

[132]. Bouguerra, W., Barhoumi, A., Ibrahim, N., Brahmi, K., Aloui, L., Hamrouni, B. Optimization of the electrocoagulation process for the removal of lead from water using aluminium as electrode material. *Desalination and Water Treatment*, 2015. **56**(10): p. 2672-2681.

[133]. Sharma, P., Joshi, H. Utilization of electrocoagulation-treated spent wash sludge in making building blocks. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016. **13**(1): p. 349-358.

[134]. Pan, C., Troyer, L. D., Catalano, J. G., Giammar, D. E. Dynamics of chromium(VI)removal from drinking water by iron electrocoagulation. *Environmental Science and Technology*, 2016. **50**(24): p. 13502-13510.

[135]. Melnik, E. S. Alternative design for electrocoagulation treatment of cromium-containing electroplating wastewater. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2016. **38**(1): p. 45-50.

[136]. Gong, C., Shen, G., Huang, H., He, P., Zhang, Z., Ma, B. Removal and transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons during electrocoagulation treatment of an industrial wastewater. *Chemosphere*, 2017. **168**: p. 58-64.

[137]. Pan, C., Troyer, L. D., Liao, P., Catalano, J. G., Li, W., Giammar, D. E. Effect of humic acid on the removal of chromium(VI) and the production of solids in iron electrocoagulation. *Environmental Science and Technology*, 2017. **51**(11): p. 6308-6318.

[138]. Butler, E., Deotte, R. E., Clewett, C. F. M., Mulamba, O., Spaar, N., Hung, Y. T. Treatment of beef cattle feedlot wastewater by electrocoagulation technology. *Desalination and Water Treatment*, 2018. **101**: p. 77-85.

[139]. Li, M., Yang, C., Zhao, K., Sun, J., Li, J., Luo, L., Hu, C. Removal of Cr(Ⅵ) from wastewater by electrocoagulation membrane reactor based on reduction, flocculation and ultrafiltration. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018. **12**(1): p. 79-85.

[140]. Pujol, A. A., Bustos, E., Monroy, F. Decontamination of radioactive metal surfaces by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 2019. **361**: p. 357-366.

[141]. Hansen, H. K., Peña, S. F., Gutiérrez, C., Lazo, A., Lazo, P., Ottosen, L. M. Selenium removal from petroleum refinery wastewater using an electrocoagulation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 2019. **364**: p. 78-81.

[142]. Burboa, V. A., Moreno, E. J., Contreras, J. A. V., García, C. Simultaneous removal of Cd^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solution using an upflow Al-electrocoagulation reactor: Optimization by response surface methodology. *Water Science and Technology*, 2019. **79**(7): p. 1297-1308.

[143]. Fu, X., Li, L., Yang, G., Xu, X., He, L., Zhao, Z. Removal of trace thallium from industrial wastewater by Fe^0-electrocoagulation. *Water*, 2020. **12**(1): p. 163-181.

[144]. Uzoh, C. F., Nwabanne, J. T., Ozofor, I. H. Electrocoagulation of Pb2+, Co2+, and Mn2+ from simulated wastewater: An algorithmic optimization using hybrid RSM–GA–PSO. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 2020. **39**(1).

[145]. Li, P., Chen, P., Wang, G., Wang, L., Wang, X., Li, Y., Zhang, W., Jiang, H., Chen, H. Uranium elimination and recovery from wastewater with ligand chelation-enhanced electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*, 2020. **393**.

[146]. Ruíz, A. A., Giraldo, L. F. G. Wastewater treatment in the dairy industry by electrocoagulation. *Ingeniería Química*, 2008. **40**(458): p. 180-186.

[147]. Rincón, J. D., Cabrales, N. M., Martinez, F. M. Total solid removal of vinasse by electrocoagulation - Electroflotation. *DYNA (Colombia)*, 2009. **76**(158): p. 41-47.

[148]. Mercado, I. D., Arango, Á. J., Toro, M. V. Elimination of nickel and organic materials from industrial wastes by means of electrocoagulation. A preliminary study. *Ingeniería Química*, 2009. **41**(472): p. 102-107.

[149]. Suarez, A., Agudelo, N., Lozano, R., Contreras, P. Optimizing the removal of heavy metals of an artificial wastewater by electrocoagulation using response surface methodology. *Nano Science and Technology Institute*, 2011. **3**: p. 597-599.

[150]. Pinedo, J., Núñez, Y., Sánchez, I., Marrugo, J. Treatment of meat industry wastewater using electrochemical treatment method. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2015. **33**(4): p. 223-230.

[151]. Gallego, H. L., Mejía, M. The electrocoagulation as alternative to treat honey water coming from beneficiation wet process of coffee. *Vitae*, 2016. **23**: p. S684-S688.

[152]. Donneys, D., Bermúdez, D., Torralba, B., Marriaga, N., Machuca, F. Removal of indigo carmine dye by electrocoagulation using magnesium anodes with polarity change. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019. **26**(7): p. 7164-7176.

[153]. Pinedo, J., Marrugo, J., Díez, S. Removal of Cypermethrin and Chemical Oxygen Demand from Livestock Wastewater by Electrocoagulation. *Chemical Engineering and Technology*, 2020. **43**(2): p. 211-217.

[154]. Mercado, I. D., Reyes, D., Morante, G. Electrocoagulation of the leaching procedure in a sanitary landfill. *Ingeniería Química*, 2007. **39**(445): p. 128-133.

[155]. GilPavas, E., Molina, K., Gómez, M. Á. Treatment of automotive industry oily wastewater by electrocoagulation: Statistical optimization of the operational parameters. *Water Science and Technology*, 2009. **60**(10): p. 2581-2588.

[156]. GilPavas, E., Dobrosz, I., Gómez, M. Á. The removal of the trivalent chromium from the leather tannery wastewater: The optimisation of the electro-coagulation process parameters. *Water Science and Technology*, 2011. **63**(3): p. 385-394.

[157]. Castro-Ríos, K., Orozco-García, L. F., Taborda-Ocampo, G. Removal of chemical oxygen demand in coffee mucilage by electrocoagulation. *ECS Transactions*, 2013. **47**(1): p. 275-282.

[158]. Ibarra, H. N., GilPavas, E., Blatchley, E. R., Gómez, M. Á., Dobrosz, I. Integrated electrocoagulation-electrooxidation process for the treatment of soluble coffee effluent: Optimization of COD degradation and operation time analysis. *Journal of Environmental Management*, 2017. **200**: p. 530-538.

[159]. American Public Health Association - APHA *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington, DC, USA. 2005, Washington D.C., USA.

[160]. Nasrullah, M., Zularisam, A., Krishnan, S., Sakinah, M., Singh, L., Fen, Y. W. High performance electrocoagulation process in treating palm oil mill effluent using high current intensity application. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019. **27**(1): p. 208-217.

[161]. Golder, A. K., Chanda, A. K., Samanta, A. N., Ray, S. Removal of Cr (VI) from aqueous solution: electrocoagulation vs chemical coagulation. *Separation Science and Technology*, 2007. **42**(10): p. 2177-2193.

[162]. Preethi, V., Ramesh, S. T., Gandhimathi, R., Nidheesh, P. V. Optimization of batch electrocoagulation process using Box-Behnken experimental design for the treatment of crude vegetable oil refinery wastewater. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2019.

[163]. Yilmaz, A. E., Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M. M. An empirical model for parameters affecting energy consumption in boron removal from boron-containing wastewaters by electrocoagulation. *Journal of hazardous Materials*, 2007. **144**(1-2): p. 101-107.

[164]. Castro Castro, J. D. *Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental "Estudio de la remoción de cromo sobre una arcilla tipo bentonita"*. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales: Manizales, Colombia. p. 121.

[165]. Paredes Flores, R. M., Tejada Pacheco, J. G. *Tesis en Ingeniería Ambiental "Aplicación de la electrocoagulación en el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil, una revisión sistemática de los últimos 10 años"*. Universidad César Vallejo: Lima, Perú. p. 101.

[166]. Cangalaya Gonzales, Y. L., Simeon Nuñez, Y. M. *Tesis en Ingeniería Química "Evaluación de la tensión de corriente, tiempo de contacto y distancia de electrodos en la reducción de materia orgánica de aguas para regadío por electrocoagulación"*. Universidad Nacional de Centro del Perú: Huayanco, Perú. p. 83.

[167]. Peng, H., Leng, Y., Guo, J. Electrochemical removal of chromium (VI) from wastewater. *Applied Sciences*, 2019. **9**(6): p. 1156.

[168]. Ramírez, E. D. P., Vázquez, R. R. *Electrocoagulación: Una alternativa para el tratamiento de aguas residuales*. Access December 20, 2022, Available in http://aguanet.com.mx/foro1/52.pdf

[169]. Cuicas, J. R. P., Cuadra, R. L. A. Evaluación de la electrocoagulación en el tratamiento de agua potable. *Química Viva*, 2017. **16**(1): p. 56-69.

[170]. Keramati, M., Ayati, B. Petroleum wastewater treatment using a combination of electrocoagulation and photocatalytic process with immobilized ZnO nanoparticles on concrete surface. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019. **126**: p. 356-365.

[171]. Ramírez, C. D. D. C., Ávila, M. A. F., Valencia, R. N. A., Polo, S. I. G. Evaluación de la reducción de la concentración de cefalexina en solución acuosa por electrocoagulación con electrodos de grafito a diferentes valores de pH inicial e intensidad de corriente aplicada. *Inventum*, 2021. **16**(30): p. 54-60.

[172]. Montgomery, D. C., Runger, G. C. *Probabilidad y Estadística Aplicadas a la Ingeniería. 2da Ed.* 2002, México D.F.: Limusa Wiley. 817.

[173]. Ekawati, D., Nadira, R. Application of response surface methodology (RSM) for wastewater of hospital by using electrocoagulation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018. **345**(1): p. 012011.

[174]. Dobrosz-Gómez, I., Gómez-García, M. Á., Ibarra-Táquez, H. N. Tratamiento de aguas residuales de la industria del café soluble vía electrocoagulación-oxidación anódica. Selección de los electrodos. *Revista EIA*, 2020. **17**(34): p. 126-142.

[175]. Hudson, H. E. *Water Clarification Processes: Practical Design and Evaluation. First Edition*. 1981, New York, USA: Van Nostrand Reinhold Co.

[176]. Riera, M. A., Chavez, N. A. G. Diseño de una unidad de flotación con aire disuelto para la remoción de contaminantes de las aguas residuales generadas en una empresa manufacturera. *Revista Digital de Investigación y Postgrado*, 2015. **5**(2): p. 2.

[177]. Oña Pazmiño, B. G., Falconí Cedillo, D. R. *Tesis de Grado en Ingeniería Industrial "Tratamiento avanzado de aguas residuales del proceso de lavado y tinturado de jeans en la empresa Mundocolor mediante electrocoagulación"*. Escuela Superior Politécnica Chimborazo: Riobamba, Ecuador. p. 146.