

SISTEMA A ESCALA DE LABORATORIO DE UN CLORINADOR - FLOCULADOR PARA ADECUACIÓN DE AGUAS RECREATIVAS

LABORATORY SCALE CHLORINATOR – AGGLUTINATOR SYSTEM FOR SUITABILITY OF RECREATIONAL WATERS

Francisco Rafael Marín Álvarez, Elkis Endrina Weinhold Gómez*

Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química, ,
Facultad de Ciencias.

Universidad de Los Andes Mérida 5101, Venezuela.

elkisweinhold@gmail.com

Recibido: 15-02-18

Aceptado: 10-03-18

Resumen

Se evaluaron sistemas de ánodo-cátodo de grafito, aluminio/grafito y aluminio-grafito/grafito, en soluciones de cloruro de sodio procedente de sal común, sal marina y reactivo grado analítico, tanto en un sistema sin flujo, como en flujo continuo. Variando un parámetro a la vez, se obtuvo el potencial de 4,5V, concentración de sal 3,5%, velocidad de flujo de 250 mL/min, distancia entre electrodos 12,5cm. Bajo esas condiciones se logró una producción de hipoclorito de 20 ppm y la suficiente producción de coagulante para remover el 99% de la turbidez en una muestra sintética de agua turbia.

Palabras clave: Tratamiento electroquímico de aguas, Electrocoagulación, Electrocloración.

Abstract

Graphite anode-cathode, aluminum / graphite and aluminum-graphite / graphite systems were evaluated in solutions of sodium chloride from common salt, sea salt and analytical grade reagent, both in a non-flowing system and in a continuous flow. By varying one parameter at a time, the potential of 4.5V was obtained, salt concentration 3.5%, flow velocity of 250 mL / min, electrode distance 12.5cm. Under these conditions, a hypochlorite production of 20 ppm and enough coagulant production were obtained to remove 99% of the turbidity in a synthetic sample of turbid water.

Key words: Electrochemical water treatment, Electrocoagulation, Electrochlorination.

Elkis Weinhold: Dra. En Química Aplicada, mención Electroquímica (ULA), Licenciada en Química (ULA), miembro del personal docente y de investigación de la Facultad de Ciencias – ULA. Email: elkisweinhold@gmail.com. / **Francisco Rafael Marín Álvarez:** Licenciado en Química (ULA). Libre ejercicio de la profesión. Marín.Email: fven@gmail.com

Introducción

Los recursos naturales se han vuelto escasos con la creciente población mundial y su disposición en varias regiones habitadas, es la preocupación de muchas organizaciones gubernamentales. En los momentos actuales donde las consecuencias de las alteraciones ecológicas son cada vez más sensibles, se hace de vital importancia la investigación orientada en la búsqueda de posibles vías hacia la optimización y recuperación de nuestros recursos naturales; siendo la “crisis de agua” uno de los problemas más alarmantes que afecta nuestro planeta. Durante la parte final de los siglos diecinueve y veinte, las inquietudes sobre la calidad del agua se enfocaron principalmente en los microbios que causaban enfermedades (patógenos) en fuentes de agua públicas. Los científicos descubrieron que la turbidez no era un problema estético solamente, partículas en la fuente de agua tales como materia fecal, pueden encubrir patógenos. Robeck y colaboradores [1] (1962) encontraron que incrementar la dosis de sulfato de aluminio y dejar sedimentar podía obtener remociones de virus de hasta 99%.

Parámetros en el análisis de agua potable [2,3]

Sabor:

Esta cualidad es usada para determinar la aceptabilidad del agua potable, se realiza mediante evaluación sensorial (a través del gusto).

Olor:

Se asume que el olor en el agua es ocasionado por compuestos químicos (generalmente orgánicos), por procesos naturales de descomposición vegetal, o actividad de microorganismos.

Color:

La presencia de color en el agua es de forma obvia una condición inaceptable en el tratamiento de aguas. Usualmente la coloración es causada por la presencia de hierro y manganeso, humus, plancton y semillas, La medida de color se llama “color verdadero” (turbidez removida).

Turbidez:

La turbidez es una propiedad óptica que tiene una sustancia líquida de diseminar en todas direcciones la luz que pasa por ella. Puede deberse a partículas de arcilla provenientes de la erosión del suelo, algas, o a crecimientos bacterianos. La turbidez en análisis de agua es la medida de estos componentes y oficialmente se reporta en unidades estándar, equivalente o miligramos por litro de sílica o tierra diatomeas que pueden causar el mismo efecto óptico. La turbidez es removida por coagulación, sedimentación y filtración.

pH:

El rol del pH en la química del agua está asociado con corrosión, alcalinidad, dureza, acidez, cloración, coagulación y estabilidad del CO₂ (particularmente relacionado con el desarrollo de las algas). El rango mínimo y máximo de pH para agua potable de acuerdo a la normativa venezolana es entre 6,5 y 8,5; excepto para el agua envasada en botellas que puede llegar a un máximo de 9,5.

Dureza:

Representa la concentración total de iones calcio y magnesio, reportada como carbonato de calcio. Hay dos tipos de dureza del agua: dureza temporal y dureza permanente. El agua con dureza temporal contiene el ion bicarbonato HCO₃⁻. El agua con dureza permanente está representada por cualquier sal de calcio y magnesio (como sulfatos y cloruros) excepto carbonatos y bicarbonatos.

Sólidos:

El propósito de este parámetro es evaluar y medir la materia en suspensión y disuelta en el agua.

Total de Sólidos Disueltos TDS (Total Dissolved Solids):

Se limita a los sólidos en solución.

Sólidos sedimentables:

Son sólidos en suspensión que pueden ser sedimentados por gravedad en un tanque de sedimentación durante un tiempo definido.

Sólidos Suspendidos SS ó TSS (Total Suspended Solids):

Son sólidos no disueltos, también llamados materia suspendida.

Sólidos totales:

Son todos los sólidos contenidos en una muestra de agua, determinados por evaporación y secado.

Demanda Química de Oxígeno:

Mide la cantidad de materia orgánica susceptible de ser oxidada por medios químicos. Se utiliza para medir el grado de contaminación y se expresa en mg O₂/L.

Demanda Bioquímica de oxígeno:

Es la cantidad de oxígeno en mg/L necesaria para descomponer la materia orgánica presente, mediante acción de los microorganismos aerobios existentes en el agua. Los valores en agua potable debe estar entre 0,75 y 1,5 ppm.

Clasificación de las aguas en Venezuela [4]:

En la gaceta oficial publicada bajo el nombre de Normas Oficiales para la Calidad del Agua en Venezuela, Normas para la clasificación

y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos, decreto ejecutado por el Ministro del Ambiente y Recursos Naturales Renovables el 11 de Octubre de 1995, la aguas se clasifican en:

TIPO 1: Aguas potables.

TIPO 2: Usos agropecuarios.

TIPO3: Cría y explotación de moluscos.

TIPO 4: Aguas con fines recreacionales.

SUBTIPO 4A: Contacto humano total.

SUBTIPO 4B: Contacto humano parcial.

TIPO 5: Usos industriales. (no potable).

TIPO 6: Navegación y generación de energía.

TIPO 7: Destinadas al transporte.

En la tabla I, se muestran las condiciones que deben cumplir las aguas subtipo 4 A. De esas condiciones la más relevante es que debe existir casi ausencia de organismos coliformes totales y fecales y el valor de pH debe estar entre 6,5 y 8,5.

Tabla I. Condiciones que deben cumplir las aguas subtipo 4 A.

Parámetro	Límite o rango máximo
Organismos coliformes totales	a) menor a 1000 NMP por cada 100 mL en el 90% de una serie de muestras consecutivas. b) menor a 5000 NMP en el 10% restante.
Organismos coliformes fecales	a) menor a 200 NMP por cada 100 mL en el 90% de una serie de muestras consecutivas. b) menor a 400-NMP en el 10% restante.
Moluscos infectados con S. Mansoni	Ausentes
Oxígeno disuelto (OD)	Mayor de 5,0 mg/L
pH	Mínimo 6,5 y máximo 8,5.
Aceites minerales	0,3 mg/L.
Detergentes	Menor de 1 mg/L.
Sólidos disueltos	Desviación menor de 33%
Residuos de petróleo	Ausentes
Metales y otras sustancias tóxicas	No detectable (**)
Parámetro	Límite o rango máximo
Fenoles y sus derivados	0,002 mg/L
Organofosforados y Carbamatos	0,1 mg/L
Organoclorados	0,2 mg/L
Actividad α	Máximo 0,1 Becquerelio por litro (Bq/L).
Actividad β	Máximo 1,0 Becquerelio por litro (Bq/L).

El tratamiento de agua

Se puede subdividir en dos etapas:

I.- Clarificación:

Consiste en la eliminación de partículas finas. Se subdivide en:

Coagulación y Floculación

La Coagulación y Floculación [5, 6] son dos procesos dentro de la etapa de clarificación del agua. Ambos procesos se pueden resumir como una etapa en la cual las partículas se aglutinan en pequeñas masas llamadas flocúlos tal que su peso específico supere a la del agua y puedan precipitar. La coagulación se refiere al proceso de desestabilización de las partículas suspendidas de modo que se reduzcan las fuerzas de separación entre ellas. La floculación tiene relación con los fenómenos de transporte dentro del líquido para que las partículas hagan contacto. Entre los coagulantes, el más usado es el sulfato de aluminio (o alumbre). Esta sustancia presenta la siguiente reacción:



En aguas poco turbias, la coagulación es principalmente por hidróxidos metálicos, su efecto es el del barrido. En aguas muy turbias en cambio se tiene gran participación también de los otros mecanismos y las relaciones de dosis de coagulante y coloides son prácticamente estequiométricas. Otros coagulantes comerciales son el sulfato de aluminio, aluminato de sodio, sales de hierro, cloruro férrico y el sulfato ferroso.

Sedimentación y/o filtración

La sedimentación [7-9] consiste en dejar el agua de un contenedor en reposo, para que los sólidos que posee se separen y se dirijan al fondo. La filtración es el proceso de separar un sólido del líquido en el que está suspendido al hacerlos pasar a través de un medio poroso (filtro) que retiene al sólido y por el cual el líquido puede pasar fácilmente.

II.- Desinfección

Consiste en la eliminación de los elementos patógenos presentes. Se puede dividir como purificación:

Física:

Los métodos físicos de desinfección más ampliamente usados son por la acción de los rayos Ultravioleta (UV) y por tratamiento Térmico.

- **Tratamientos UV[10, 11]:** Se hace pasando una lámina de agua delgada bajo una fuente de rayos ultravioleta. La penetración de los rayos, así como la eficiencia de la desinfección, depende de la turbiedad del líquido. Se usa principalmente en piscinas. No es aconsejable para acueductos.

- **Tratamiento térmico [12]:** Se aplica principalmente como sistema de desinfección doméstico. El agua se hierve, lo cual es suficiente para destruir los patógenos presentes.

Química: Los procedimientos químicos consisten en agregar un desinfectante al agua a tratar:

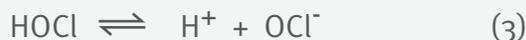
- **Tratamiento con ozono [6, 7,12]:** Es el desinfectante más potente que se conoce. El ozono es una forma alotrópica del oxígeno elemental que en lugar de dos moléculas tiene tres. No comunica ni sabor ni olor al agua. El ozono se desintegra rápidamente en el agua, de forma que los residuales permanecen por corto tiempo.

- Tratamiento con cloro [6,7,12]:

La cloración es el proceso que hasta el presente reúne las mayores ventajas: es eficiente, fácil de aplicar y deja efecto residual. La química de la cloración es compleja pero se puede resumir considerando dos tipos de reacciones:

Hidrólisis:

El cloro gaseoso reacciona con agua para formar ácido hipocloroso e ión hipoclorito, a éstos se les llama cloro libre (reacciones 2 y 3).



Oxidación-reducción:

El cloro se combina con el nitrógeno amoniacal presente en el agua para producir

cloroaminas, a éstos compuestos se les conoce como cloro combinado utilizable (reacción 4). También puede reaccionar con los aminoácidos, materiales proteínicos y orgánicos que producen diversos compuestos a los que se les denomina cloro combinado no utilizable.



Electroquímica [13]:

El uso de la electricidad en el tratamiento de aguas fue propuesto por primera vez en Inglaterra en 1889, y se patentó un proceso de electrólisis en 1904 para el tratamiento de las aguas de consumo. A gran escala se empleó en Estados Unidos en 1943. Hoy en día los nuevos desarrollos hacen a los métodos electroquímicos mucho más eficientes y compactos por lo que su uso se ha incrementado notablemente. Dentro de los procesos usados en la actualidad podemos mencionar:

Electrocoagulación:

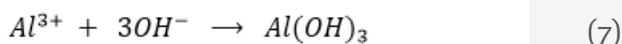
Involucra la generación in situ de coagulantes por la disolución eléctrica de electrodos de aluminio ó hierro [14]. La generación del ión metálico tiene lugar en el ánodo, mientras que el cátodo se genera hidrógeno gaseoso. Cuando se emplea un electrodo de aluminio como ánodo la reacción que tiene lugar es:



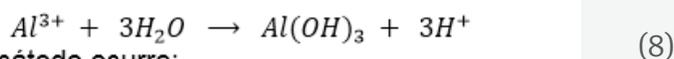
Adicionalmente ocurre la reacción de evolución de oxígeno:



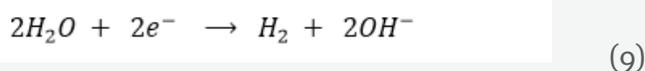
Que en solución alcalina puede producir hidróxido según:



O en solución ácida:



Mientras en el cátodo ocurre:



En el año 2006, Kobya y colaboradores [15] realizó el tratamiento del agua residual de una fábrica de papas fritas, mediante electrocoagulación. Evaluaron electrodos de aluminio y de hierro, encontrando que la mayor eficiencia en la remoción fue obtenida para el electrodo de aluminio. La técnica de electrocoagulación también se ha usado para la remoción de *Escherichia coli*, Ghernaout y colaboradores [16] en el año 2008, reportaron la mayor eficiencia de electrodos de aluminio frente acero inoxidable y acero ordinario. Requirieron de 30 minutos del proceso de electrocoagulación para la eliminación total de *E. coli*, adicionalmente de gran eliminación de algas y coliformes. La mayor eficiencia en remoción se obtuvo para un tiempo de electrocoagulación de 35 minutos, con valores de intensidad de

corriente superiores a 0,5 A.

Electroflotación:

Es un simple proceso que hace a las partículas contaminantes flotar en la superficie del agua tratada por efecto de pequeñas burbujas de hidrógeno y oxígeno que se obtienen de la electrólisis del agua [13]. El poder de remoción es altamente dependiente del tamaño de las burbujas formadas, de los materiales de los electrodos, del diseño de la celda, la conductividad del agua a tratar y de la naturaleza de las partículas a remover. Alusar un buffer de pH 4 Llerena y colaboradores [17] lograron una recuperación óptima de las partículas. El diseño de la celda también es crítico en la mejora del proceso, usualmente se coloca el ánodo en el fondo de la celda

y el cátodo sobre éste a una distancia entre 10-50 mm [18]. Recientemente Chen [19] y colaboradores, propusieron un diseño de electrodos en el mismo plano, lo cual mejora la eficiencia de flotación debido al aprovechamiento eficiente del oxígeno y del hidrógeno producido. De manera general, los electrodos usados en los procesos de electroflotación son cátodos de acero inoxidable y ánodos de aluminio, óxido de plomo, hierro, grafito y más recientemente TiO_2 - RuO_2 conocidos como ánodos dimensionalmente estables. La electroflotación es eficiente para la remoción de grasas y aceites [20].

Electrooxidación:

El estudio de la electrooxidación como proceso de purificación de agua comenzó a finales del siglo 19 con la investigación de la descomposición de cianuro [21] El mayor auge de estos procesos se llevó a cabo a partir de 1970 lográndose establecer dos tipos de procesos [22]:

- Proceso de electrooxidación indirecta:

Se logra por la electrogeneración de peróxido de hidrógeno en el medio a través del uso de electrodos de Pb/PbO_2 ó $Ti/Pt/PbO_2$. También se puede cambiar el estado de oxidación de compuestos añadidos de manera que éstos prosigan una reacción en solución con contaminantes de tipo orgánico.

- Proceso de electrooxidación directa:

La electrooxidación del contaminante ocurre en forma directa sobre el ánodo por generación de oxígeno fisisorbido o quimisorbido, ó por oxidación ó reducción de las especies contaminantes a especies no nocivas directamente sobre la superficie del electrodo. Los electrodos comúnmente usados son grafito, óxido de plomo, óxido de estaño, ánodos dimensionalmente estables (DSA), y más recientemente boro dopado con diamante [23].

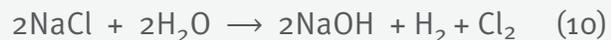
Electrocloración:

Es una técnica electroquímica de tratamiento de aguas, donde se genera hipoclorito de sodio in situ, mediante electrólisis de cloruro de sodio [24]. En el proceso se generan varios agentes desinfectantes muy poderosos: Hipoclorito, a partir de la electrólisis;

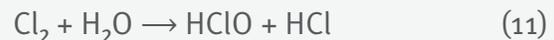
Oxígeno, es un producto de la hidrólisis del agua que colabora en la destrucción de organismos secundarios; ozono y oxidrilo radical, que se producen en las reacciones que ocurren en el ánodo y cátodo, ambos son poderosos desinfectantes.

El proceso químico de la electrólisis y los productos generados en el proceso, se describen mediante la siguiente serie de reacciones:

En el ánodo se produce cloro (Cl_2) mediante la siguiente reacción:



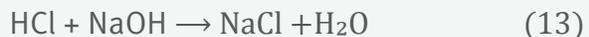
Este cloro generado in situ, se disuelve en el agua formando ácido hipocloroso:



El ácido hipocloroso oxida la materia orgánica, esterilizando así el agua:



Una vez desinfectada el agua, el ácido clorhídrico (HCl) reacciona con el hidróxido de sodio (NaOH) mediante una reacción de neutralización, para generar sal y agua:



Se trata de un proceso cerrado, donde no hay pérdida de ninguno de los productos, éstos se descomponen, actúan y se regeneran. Uno de los beneficios de ésta técnica tiene que ver con la seguridad industrial, ya que se evita el manejo y almacenamiento del cloro químico, que es una sustancia altamente corrosiva y presenta riesgo de explosión. Esta técnica en la actualidad está siendo usada a gran escala en el proceso de desinfección de piscinas, ya que este sistema no produce irritaciones en la piel ni ardor en los ojos. A nivel mundial la máxima utilidad del proceso de electrocloración se da en el mantenimiento del agua de piscinas [25].

R. Rojas y S. Guevara [26,27] encontraron que el mejor arreglo de electrodos para lograr un eficiente proceso de electrocloración

es de dos ánodos cilíndricos y dos cátodos cilíndricos ubicados en serie, aplicando una intensidad de corriente de 24 A y un potencial de 9V. Con ello lograron una producción de 2,22 g de Cl_2 /A-h. El material electródico fue de cátodos de titanio y ánodos dimensionalmente estables, usando solución al 3% en cloruro de sodio. En el 2004, Khelifa y colaboradores [28], evaluaron el rendimiento de diversos materiales y parámetros en las celdas para electrocloración. Estudiaron variables como: relación de áreas superficiales de ánodo y cátodo, separación de los electrodos, materiales electródicos (ánodos dimensionalmente estables (DSA), grafito y platino), temperatura y tiempo de electrólisis. Encontraron una producción de 65,67 g/L de cloro activo, empleando un ánodo de Ru/Ti de 24 cm² de área superficial, cátodo de titanio, una separación entre los electrodos de 0,5 cm, temperatura de 20°C, densidad de corriente de 35 A/dm², concentración de NaCl 3M y un tiempo de electrólisis de 2 h. No recomiendan el uso de grafito ya que en

su arreglo experimental se generaron bajas densidades de corriente y consecuente menor producción de hipoclorito en solución. Los procesos electroquímicos en sus diversas manifestaciones han mostrado por separado ser eficientes en los tratamientos de cloración y floculación. En Venezuela, contamos con fuentes considerables de aluminio por lo que nos proponemos su aprovechamiento como electrodos tanto en la producción in situ de hipoclorito como de floculante, en un único sistema y proceso electroquímico, empleando para ello cloruro de sodio como medio electrolítico. Por ello nos propusimos diseñar un dispositivo electroquímico que produzca en un solo compartimiento, hipoclorito y floculante en base a aluminio, para el tratamiento de aguas con fines recreativos (Subtipo 4A).

Parte experimental

Reactivos, materiales y equipos utilizados.

En la tabla II, se resumen las características de los reactivos y equipos empleados durante el desarrollo del trabajo experimental.

Tabla 2.- Reactivos, material y equipos utilizados.

Reactivo	Características	Concentración
Tiosulfato de Sodio	Merck 99,99%	0,011 N
Yoduro de Potasio	IQE Aldrich 99,99%	2 N
Yodato de Potasio	Merck pro analysi 99,99%	1,0 N
Almidón para análisis.	Merck pro analysis	1% p/v
Carbonato de Sodio	Aldrich 99,99%	---
Ácido Sulfúrico	Riedel de Haën 97%	0,5 N
Cloruro de Sodio	Merck 99,99%	3,5% p/v
Sal Marina	Adquirida en el mercado de Mérida	3,5% p/v
Sal Común	San Benito, Prodeab	3,5% p/v
Material de electrodo	Uso	Área geométrica
Disco de Grafito	Cátodo	91,64 cm ²
Disco de Grafito	Ánodo	91,64 cm ²
Alambre de Aluminio 99%	Ánodo	67,82 cm ²
Equipo	Características	
Balanza	Balanza analítica Mettler Toledo. Modelo AB304-S.	
Fuente de Poder	6113 ^a DC Power Supplied, Hewlett Packard, 0 -10 V, 0 -2 A	
Bomba de agua	LifeTech Aquarium, Liquid Filter, AP1000, AC 110 V, 60 Hz	
Multímetro	JJH, DT-9208/A	
pH metro	pH 500 Serie OAKTON	
Baño de ultrasonido	Thorton T14	
Bureta de vidrio clase A	Apreciación 0,05 mL	
Espectrofotómetro	Espectrofotómetro UVmini 1240. Shimatzu 50/60 Hz.	

Celdas y electrodos

De una barra de grafito, se cortaron discos de un centímetro de espesor, un disco se empleó como ánodo y el otro como cátodo. El electrodo de aluminio consistió de un alambre enrollado en forma de espiral. Se empleó una celda de un compartimiento y dos electrodos para las experiencias iniciales. La celda consistió de un recipiente de vidrio de cinco litros de capacidad (figura 1), en la cual estaban sumergidos el ánodo y el cátodo. La agitación del sistema se mantuvo con el uso de una bomba de agua sumergible. Para el sistema de flujo continuo (250 mL/min), se diseñó una celda de un compartimiento de tres litros y tres electrodos (figura 2). Un ánodo de grafito, un cátodo de grafito y un ánodo de aluminio. El cuerpo de la celda fue desmontable y formado por un anillo y dos tapas de plástico, con entrada de solución electrolítica por el sistema ánodo-cátodo de grafito y salida por el electrodo de aluminio.

Procedimiento experimental

Luego del montaje de la celda (figuras 1), y de la preparación de las soluciones indicadas en la tabla II, la celda se llenó con la solución de cloruro de sodio (3,5% p/v) y se fijó el valor de potencial en la fuente de poder, se realizaron las electrólisis a los potenciales de 3,00V; 4,50V; 6,00V; 7,50V; y 9,00V. La selección de estos valores de potencial se realizó debido a que con pilas comerciales se puede aplicar esos valores de potencial a un sistema eléctrico.

El valor de potencial aplicado se corrobora midiendo con el multímetro la diferencia de



Figura 1.- Celda para electrólisis con agitación

potencial entre los electrodos. Se tomaron alícuotas de 25 mL de la solución de cloruro de sodio cada 20 minutos durante el proceso de electrólisis. Se midió el pH y conductividad de esa solución, de la alícuota de 25 mL se midieron cuatro porciones de 5 mL c/u (una de las cuales era el blanco de titulación), procediendo a titular. Para titular las muestras, se le agrega 1 mL de yoduro de potasio 2N y 3 mL de ácido sulfúrico 0,5N. Se valoraron las muestras con solución estandarizada de tiosulfato de sodio, hasta que la solución se tornó amarillo claro, en ese momento se le agregan 10 gotas de indicador de almidón y se continúa la titulación hasta el cambio de morado a incoloro. Cuando el volumen de tiosulfato gastado en la titulación de las alícuotas se hace constante se detiene la electrólisis. El tiempo total de las electrólisis fue de 165 min para el proceso estático, en el estudio con un sistema de flujo continuo, el tiempo total de electrólisis fue de 12 minutos con una velocidad de flujo de 250 mL/min.

Resultados y discusión

Optimización de parámetros electroquímicos Celda en estático.

a.- Electrodo grafito-grafito. Se realizó la variación de un parámetro a la vez para determinar la influencia de los mismos en la producción de hipoclorito. Las experiencias se realizaron al potencial de 4,50 V en todos los casos. La figura 3 muestra gráficamente los resultados obtenidos.

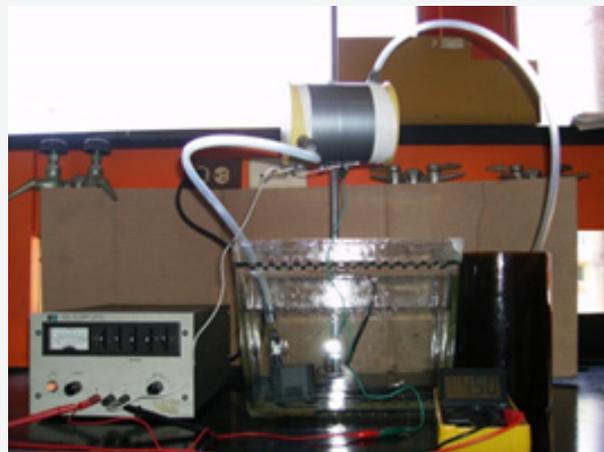


Figura 2.- Sistema electroquímico para electrólisis en flujo continuo

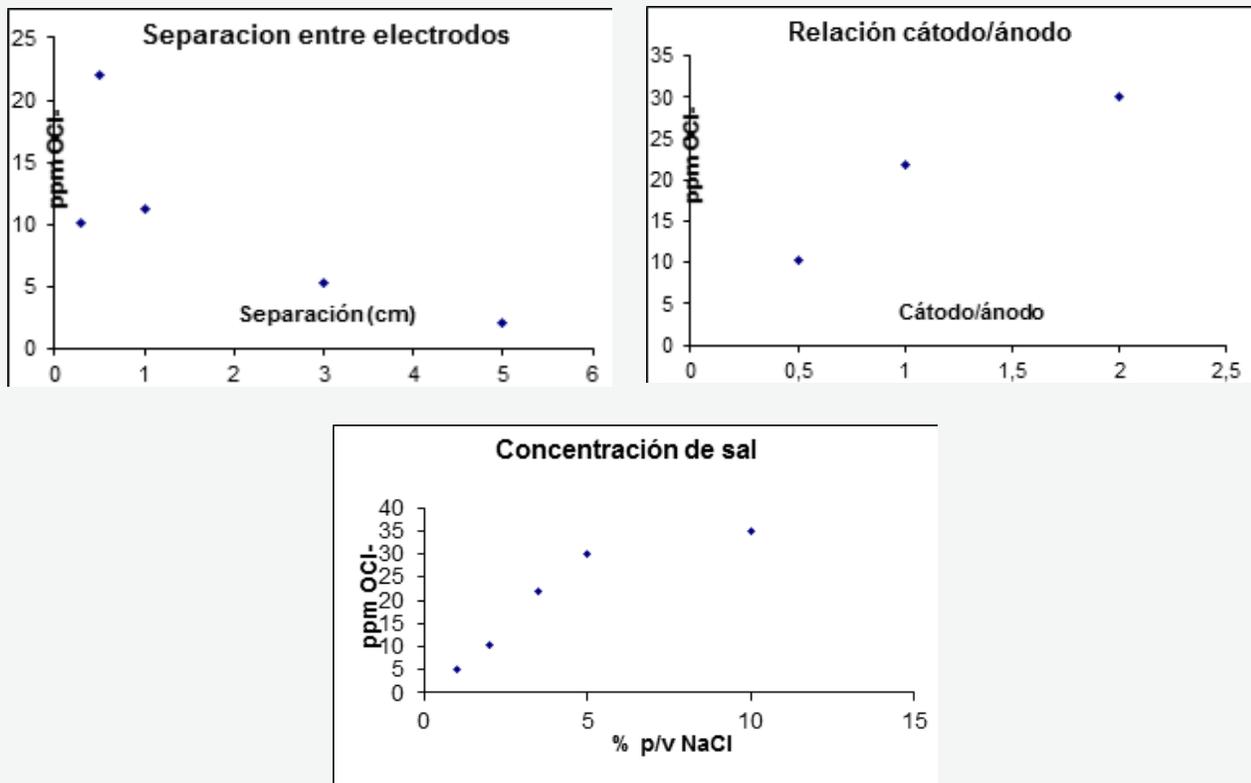


Figura 3.- Optimización de parámetros electroquímicos de celda

a.- Distancia de separación entre ánodo-cátodo. b.- Relación entre áreas geométricas ánodo-cátodo. c.- Concentración de NaCl en la solución electrolítica.

Dados los resultados anteriores, y tomando como criterio la mayor producción de hipoclorito, se seleccionó como parámetros de trabajo:

Distancia de separación ánodo-cátodo: 0,5 cm.

Relación entre áreas cátodo-ánodo: 1:1

Concentración de sal: 3,5% p/v.

b.- Electrodo grafito-aluminio. Las electrólisis realizadas no mostraron valores detectables de OCl⁻, por lo que sólo se pudo estimar la velocidad de disolución del electrodo de aluminio en función de la separación de los electrodos y potencial aplicado. Se seleccionó la distancia de 12,5 cm debido a que la velocidad de disolución

del electrodo es la menor de las estudiadas (figura 4) y al tener una menor oxidación del aluminio se esperaba obtener mayor cantidad de hipoclorito, debido a que la carga que circule por el sistema electroquímico se compartiría en producción de hipoclorito y aluminio. La bibliografía reporta [14-16] que en los procesos de electrofloculación se busca la mayor producción de Al³⁺, sin embargo nosotros queremos generación controlada tanto de Al³⁺ como de OCl⁻. Fijados los parámetros anteriores se procedió a determinar la concentración de hipoclorito que se generaban en los sistemas en función del tiempo de electrólisis:

c.- Electrodo grafito-grafito:

En el gráfico de la figura 5a, se muestra la evolución en la producción de hipoclorito obtenido de las soluciones electrolizadas en función del tiempo de electrólisis, para electrodos con ánodo de grafito y cátodo de grafito, en la celda bajo agitación continua. Observamos el aumento en la producción



Figura 4.- Velocidad de disolución del electrodo de aluminio expresada en gramos/hora en función de la distancia de separación entre los electrodos expresada en centímetros

de hipoclorito a medida que el potencial de electrólisis se incrementa. Al potencial de 3,00V se obtiene la menor producción, valores semejantes de concentración de hipoclorito se obtienen para las electrólisis realizadas a 4,50V y 6,00V, mientras que la mayor producción se generó a los potenciales de 7,50V y 9,00V.

El comportamiento gráfico nos muestra el aumento gradual en la producción de hipoclorito, hasta que se alcanza un valor constante de producción, momento en el cual se detuvo la electrólisis.

Los reportes de generación de OCl⁻ con electrodos de grafito [29] muestran valores muy bajos en su producción, probablemente debido a que son electrólisis realizadas a corriente constante y no a potencial constante como es nuestro caso, el control

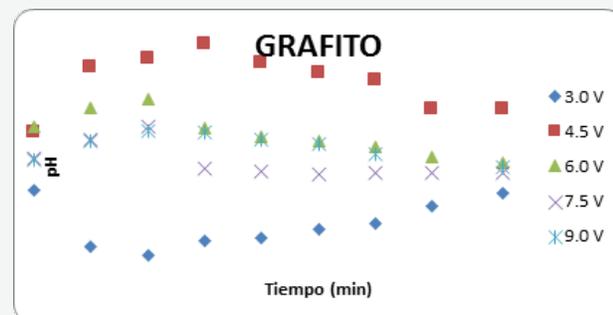
del potencial nos permite favorecer los procesos cinéticos y termodinámicos que ocurren sobre la superficie de los electrodos.

Se midió el pH de la solución, en todos los casos evaluados el valor comenzó siendo ácido debido al pH inicial del agua de conductividad utilizada para la preparación de las soluciones de cloruro de sodio (el agua de conductividad proviene de un aparato con resinas de intercambio iónico para su purificación, lo que le confiere un valor inicial de pH ácido), con el avance de la electrólisis y la generación de los productos en el ánodo y el cátodo, el pH fue aumentando hasta los 90 min de electrólisis, el pH disminuye nuevamente a partir de los 90min. (Figura 5b).

El comportamiento del pH en este sistema se debe a que inicialmente, la reacción catódica de liberación de hidroxilos es



(a) Producción de Hipoclorito en función del tiempo de electrólisis



(b) Comportamiento del pH en función del tiempo de electrólisis.

Figura 5.- Variación de concentración de hipoclorito y pH en celda grafito-grafito

predominante, en conjunto con la producción del gas cloro en el ánodo, luego de un tiempo de electrólisis, las reacciones en solución se hacen importantes y se obtienen suficientes protones que comienzan a disminuir el pH, adicionalmente, las reacciones colaterales que ocurren en el ánodo como la producción de oxígeno gaseoso también libera protones al medio, lo que contribuye al descenso del pH desde 8,4 hasta 7,5 unidades de pH.

d.- Celda con electrodos grafito-grafto-aluminio: Dado los resultados negativos en la producción de hipoclorito empleando ánodo de aluminio y cátodo de grafito, se decidió emplear un sistema de tres electrodos, 2 ánodos (grafito y aluminio) y un cátodo (grafito). Los parámetros empleados fueron los determinados en las experiencias anteriores. La figura 6 muestra la concentración de hipoclorito en función del potencial de electrólisis. En este sistema

se logró una concentración apreciable de hipoclorito sólo para el potencial de 4,50V.

Para potenciales superiores, el proceso de disolución del electrodo de aluminio se hace más importante y la cantidad de hipoclorito producido disminuye. En este sistema la concentración de hipoclorito y el pH se hacen constantes a partir de los 60 min. La figura 6 muestra los valores de pH medidos. El pH se hace constante luego de cierto tiempo de electrólisis, esto se debe a que adicionalmente a las reacciones electródicas, el aluminio liberado al medio comienza a reaccionar con los hidroxilos ($Al^{3+} + OH^- \rightarrow Al(OH)_3$) alcanzando un equilibrio entre la producción de los iones OH^- y Al^{3+} , haciendo que el valor de pH se mantenga constante durante el tiempo de electrólisis evaluado.

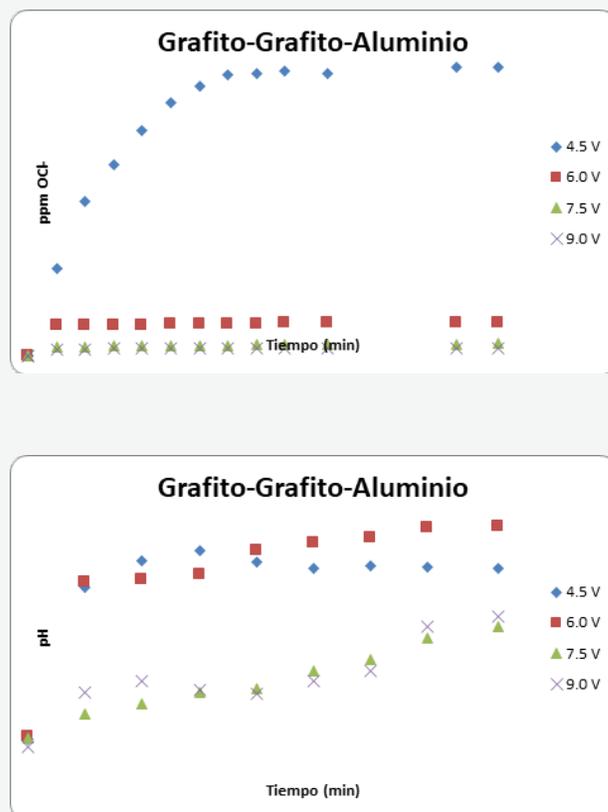


Figura 6.- Producción de hipoclorito y comportamiento del pH en función del tiempo de electrólisis en la celda de flujo continuo y tres electrodos

Celda en flujo continuo

Dado que el potencial de electrólisis óptimo para el sistema de tres electrodos es de 4,50V (mayor producción de hipoclorito y adecuada generación de Al^{3+}), se tomó ese valor de potencial y se aplicó al sistema en flujo continuo, el cual se operó a una velocidad de flujo de la solución de cloruro de sodio de 250 mL/min. El gráfico de la figura 7, muestra los valores de concentración de hipoclorito Vs el tiempo de electrólisis obtenidos en este sistema. Se emplearon soluciones de cloruro de sodio, sal marina y sal común al 3,5% p/v. Los resultados experimentales obtenidos se resumen en la tabla 3.

En la celda en flujo continuo, pudimos obtener concentraciones de hipoclorito relativamente constantes a partir de un tiempo de electrólisis de 8 min. La concentración de hipoclorito obtenida a partir de solución de cloruro de sodio fue significativamente superior a la obtenida a partir de soluciones de sal común y sal marina. Esto es de esperarse ya que el contenido de cloruro en la solución de cloruro de sodio debe ser superior a la cantidad de cloruro que se obtiene a partir de la misma concentración peso/volumen de sal común y sal marina.

Tabla 3.- Resultados del proceso en flujo continuo, E= 4,5V, 3,5% p/v sal

Solución	Potencia (W)	Consumo KW H/m ³	V disolución Al (g/H)
NaCl	6,75	11,25	0,1335
Sal Marina	6,53	10,88	0,1515
Sal Común	6,30	10,50	0,1660

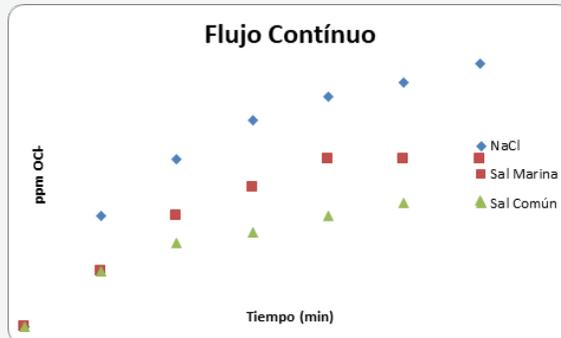


Figura 7.- Producción de hipoclorito en función del tiempo de electrólisis para las diferentes fuentes de cloruro evaluadas

Se planteó la siguiente hipótesis de nulidad: *El tipo de sal empleada en las electrólisis no influye en la cantidad de hipoclorito que se obtiene bajo las mismas condiciones experimentales.*

Se consideraron los resultados a un tiempo de electrólisis de 12 min. Para ello se calculó el valor de $S_{X_1-X_2}$, comparando los resultados para la sal común y cloruro de sodio grado analítico, así como sal marina y cloruro de sodio grado analítico. En ambos

casos y para 16 grados de libertad el valor de la razón t fue superior al valor de t tabulado para una significancia del 95%, y la hipótesis es falsa. Sin embargo, cuando se comparan la sal marina y la sal común el valor de t es menor; lo que indica que la hipótesis es cierta y la fuente de cloruro no influye en el resultado. Este resultado contradice trabajos que recomiendan no usar sal común [26-28] debido al contenido de Yodo y antiapelmazantes. Pensamos que en nuestro caso, el resultado se debe

a que contrario a lo que indica la etiqueta del producto, la sal común empleada no contiene antiapelmazantes ni yodo.

Tratamiento de agua turbia con la celda en flujo continuo

Al haber establecido todos los parámetros apropiados para el trabajo en celda de flujo continuo, se decidió probar el sistema empleando agua turbia contaminada

Preparación de agua turbia [30]:

Fue preparada mediante adición de 2g de caolinita a 1L de agua de chorro, ésta suspensión fue agitada por una hora, para lograr una dispersión uniforme de las partículas. Se dejó en reposo por un periodo de 24 horas para asegurar la completa hidratación. Posteriormente, se le adicionó 1mL de cultivo preparado de Escherichia Coli, proporcionadas por BIOMI-ULA. A ese preparado se le adicionó agua de chorro hasta completar 4L de la solución, en la cual la concentración final de caolinita fue 0,5% p/v.

Condiciones experimentales:

Se utilizó la celda en flujo continuo y tres electrodos, bajo las condiciones experimentales empleadas en las evaluaciones realizadas en el presente trabajo, utilizando sal común como fuente de cloruro a la concentración de 3,5% p/v, y aplicando un potencial de 4,50V.

Procedimiento:

Se montó el sistema electroquímico mostrado en la figura 8 y se colocó en el recipiente para el agua a tratar 4 litros de la solución de agua turbia preparada. Se procedió a realizar la electrólisis durante el tiempo suficiente para tratar el 90% del agua en el recipiente de partida. El agua tratada fue recogida en un recipiente de vidrio ámbar previamente esterilizado con agua hirviendo. Al agua tratada se le determinó por titulación, la cantidad de hipoclorito producida durante la electrólisis. Así mismo, se tomaron alícuotas del agua tratada luego de tres horas y veinticuatro horas en reposo midiéndose el porcentaje de transmitancia (%T) de esas muestras, y de blancos de solución de agua turbia sin realizar el tratamiento electroquímico.

Determinación de la turbidez:

se realizó una curva de calibración midiendo el %T en función del %caolinita en el agua turbia preparada. Se realizó un barrido por las longitudes de onda desde 230nm hasta 600 nm y se seleccionó para las medidas el %T obtenido para la longitud de onda de 450 nm. La ecuación de la curva de calibración mostró un coeficiente de correlación de 0,9976 y la ecuación $Y = -0,4608X + 92,83$. Luego de tratada el agua se pudo constatar que la concentración de hipoclorito era de 20 ppm y posterior a un reposo de tres horas del agua tratada, el valor de %T fue de 89,14, lo que indicó una disminución de la turbidez del agua en un 78%. También se realizaron medidas luego de dejar el agua tratada en reposo por 24 horas, alcanzando una remoción del 99%. Para asegurarnos que la precipitación de la caolinita hidratada en suspensión ocurría por efecto del coagulante electrogenerado y no por acción de la gravedad y el tiempo de reposo, se realizaron mediciones del %T de la muestra de agua turbia sin realizar el proceso de electrólisis.

Pudimos comprobar que posterior a tres horas en reposo, la muestra sin tratar ha disminuido el porcentaje de caolinita en un 57% respecto al contenido inicial, y luego de veinticuatro horas en reposo el porcentaje de caolinita disminuyó en un 60%. Se obtuvo mayor porcentaje de remoción con el proceso electrolítico. Debido a que la producción de hipoclorito se mantuvo muy semejante a la obtenida en los experimentos en la celda en flujo continuo, pudimos concluir que la presencia de caolinita y bacterias no afecta la producción de hipoclorito ni del coagulante.

Todos los resultados obtenidos nos llevan a proponer un único sistema en flujo continuo de producción de hipoclorito a partir de sal común y electrogeneración de aluminio que actúa como floculante. Se selecciona sal común ya que su costo es mucho menor que utilizar cloruro de sodio grado analítico y dado que las pruebas t de Student mostraron que no hay diferencia significativa entre la utilización de sal común y sal marina en la electrogeneración de hipoclorito, se tomó el criterio del costo de ambas fuentes de cloruro. El sistema se probó en agua turbia y

los resultados indican la posible destrucción de las bacterias presentes, dado que el valor de OCl⁻ reportado como mínimo para la destrucción total de bacterias y demás microorganismos es de 5ppm [31] y se obtuvo en este sistema un promedio de 20ppm y una disminución significativa de la turbidez. A pesar de que no fue posible determinar la cantidad de oxígeno disuelto, esperamos que la cantidad sea superior a la mínima necesaria exigida por la normativa venezolana, ya que las reacciones colaterales asociadas en los procesos electroquímicos que ocurren, generan oxígeno como subproducto. Con respecto al pH que debe poseer el agua, en todos los casos estudiados vimos como éste oscila entre 6,5 y 8 unidades de pH y específicamente en la celda de flujo continuo con tres electrodos, luego de un tiempo de 5 min., se alcanzó un valor constante de pH alrededor de 8.

En los análisis que se realizaron a una muestra de agua turbia, los valores pH estuvieron en la normativa (7,9 unidades de

pH), así como una significativa disminución de los sólidos en suspensión (99%); por lo que el agua tratada podría catalogarse como agua subtipo 4 A y ser adecuada para usarse en piscinas, ya que la producción de hipoclorito es suficientemente alta como para destruir los organismos patógenos presentes. Nuestro sistema requiere una adición inicial de sal al agua de la piscina, que luego se regenerará como lo muestran las reacciones descritas, posteriormente el costo asociado es el relativo al electrodo de aluminio y la energía consumida en el proceso. Es por ello que consideramos que el empleo del sistema electroquímico aquí propuesto, es viable para sustituir en nuestro país los tratamientos para aguas de piscina que existen. Desde luego que, para la puesta en marcha de este sistema a nivel comercial, hace falta la realización de pruebas adicionales, que determinen por métodos bioquímicos la adecuada eliminación de los patógenos y un estudio detallado de la factibilidad económica del proceso.

Conclusiones

Las cantidades de hipoclorito producidas empleando sal común y sal marina como fuente de cloruro es semejante, por lo que se sugiere el empleo de sal común en los procesos electrolíticos ya que es menos costosa que la sal marina.

La presencia de caolinita como partículas en suspensión no afecta la capacidad del sistema electroquímico de producir hipoclorito y floculante bajo las condiciones experimentales evaluadas. Las pruebas realizadas con agua turbia, indican la posibilidad de empleo del sistema en el tratamiento de aguas para piscina ya que los valores obtenidos de remoción de partículas y valor de pH, cumple con la normativa exigida por la Gaceta Oficial de Venezuela. Es posible generar un floculante de aluminio y desinfectante en base a cloro en un único sistema electroquímico, bajo las siguientes condiciones experimentales:

Potencial: 4,50 V

Concentración de sal común. 3,5 %p/v

Sistema de tres electrodos: en serie aluminio-grafito/grafito.

Distancias: aluminio-grafito: 12,5 cm; grafito-grafito: 0,5 cm.

Velocidad del flujo: 250 mL/min.

Obteniéndose bajo esas condiciones una producción de 20 ppm de hipoclorito.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Holding b.v. Rotterdamseweg, Holanda (1998-2008)
<http://www.lenntech.com/espanol/home-esp.htm> Lenntech Agua & Tratamiento del Aire. Actualizada diariamente. <http://www.excelwater.com/spa/b2c/about.php>.
- Arboleda J. (2000) Teoría y Purificación del Agua. Tercera Edición, McGraw-Hill Interamericana, S.A. Tomo 1, pp 1-96. Tomo 2, Págs 364-368; 633-694.
- De zuane J. (1990) Handbook of Drinking Water Quality. Standards and Controls. Van Nostrand Reinhold New York.. Págs 25-31; 137-141; 446-450.
- Normas Oficiales para la Calidad del Agua en Venezuela (1995). Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. Decreto ejecutado por el Ministro del Ambiente y Recursos Naturales Renovables,
- American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation (1992). Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales. 17^o Edición, Ediciones Díaz de Santos, S.A. Págs 1-63/1-67; 2-5/2-9; 4-51/4-65.
- American Water Works Association (2002). Calidad y Tratamiento del Agua. Manual de Suministros de Agua Comunitaria. Primera Edición en español, McGraw-Hill Interamericana de España, S.A.U. Págs 47-118; 297-357.
- Soto A. (2002). Coagulación y Floculación de Contaminantes del Agua. Ciencia Abierta 15: 1-24, <http://cabierta.uchile.cl/revista/>
- Mo J.; Hwang J.; Jegal J.; Kim J (2007). Pretreatment of a dyeing wastewater using chemical coagulants. Dyes and Pigments, 72: 240 – 245
- Crites R.; Tchobanoglous G. (2000). Sistemas de manejo de aguas Residuales para núcleos pequeños y descentralizados. Primera Edición en español, McGraw-Hill Interamericana, S.A. Tomo 1. Págs 21-97
- Jonson D.; Hokanson D. ; Zhang Q. ; Czupinski K.; Tang J. (2008). Feasibility of water purification technology in rural areas of developing countries. Journal of Environmental Management. 88: 416 – 42.
- Huicochea A.; Siqueiros J.; Romero R. (2004). Portable water purification system integrated to a heat transformer. Desalination, 165: 385 – 391.
- Kostoff R.; Solka J.; Rushenberg R.; Wyatt J (2008). Literature – related discovery (LRD): water purification. Technological Forecasting & Social Change, 75: 256 – 275.
- Cheng G. (2004) Electrochemical Technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technologies, 38, 1: 11 – 41.
- Duff W. ; Hodgson D. (2006). A simple high solar water purification system. Solar Energy, 79: 25 – 32.
- Kobya M. ; Hiz H. ; Senturk E. ; Aydiner C. ; Demirbas E (2006). Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. Desalination, 190: 201 – 211.
- Gheraout D.; badis A.; Kellil A.; Gheraout B. (2008) Application of electrocoagulation in

- Escherichia coli culture and two surface waters. *Desalination*, 219: 118 – 125.
- Llerena C.; Ho J.C.K.; Piron D. (1996). Effect of pH on electroflotation of sphalerite. *Chem. Eng. Commun*, 155: 217 – 228.
- Vik E.; Carlson D.; Gjessing E. (1984). Electrocoagulation of potable water. *Water Research*, 18, 11:1355 – 1360.
- Cheng X.; Cheng G.; Yue P.L. (2002). A novel electrode system for electroflotation of wastewaters. *Environ. Sci. Technol*, 34, 4: 778 – 783.
- Carmona M.; Khemis M.; Leclerc J-P.; Lopicque F. (2006). A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using electrocoagulation technique. *Chemical Engineering Science*. 61, 4: 1237 – 1246.
- Kuhn A. (1971). Electrolytic decomposition of cyanides, phenols and thiocyanates in effluents streams – a literature review. *J. Appl. Chem. Biotechnol*, 21: 29 – 34.
- Framern J.; Wang F.; Hawley-Fedder R.; Lewis P.; Summers L.; Foiles L. (1992). Electrochemical treatment of mixed and hazardous wastes: oxidation of ethylene glycol and benzene by silver (II). *J. Electrochem. Soc.*, 139: 654-662.
- Holt P.; Barton G.; Mitchell C. (2005). The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology. *Chemosphere*, 59, 3: 355 – 367.
- Hinkebein T.; Price M. (2005). Progress with the desalination and water purification technologies US roadmap. *Desalination*, 182: 19 – 28.
- Chaudhuri S.; Guba D. (1991). Exploratory studies on some electrochemical cell systems. *Journal of Power Sources*, 34, 1: 71 – 75.
- Rojas R.; Guevara S. (2000). Celdas Electrolíticas de Producción in situ de Hipoclorito de Sodio. Centro Panamericano de ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. <http://www.cepis.org.pe/eswww/proyecto/rapidisc/publica/hdt/hdt78/hdt78.html>
- Rojas R.; Guevara S. (2000). Estabilidad de la solución de Hipoclorito de Sodio generado insitu. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. *Revista digital*
- Khelifa A.; Mulay S.; Hannane F.; Benslimene S.; Hecini M. (2004). Application of an experimental design method to study the performance of electrochlorination cells. *Desalination*, 160: 91 – 98.
- Chazalviel J-N.; Ozanaman F.; Solomon I.; Andel – Samad H.; Amin M.; Andel –Rehim S. (2006). Si-based photocathodes for the photoelectrochemical purification of water. *C.R. Chimie*, 9: 282 – 288.
- González G.; Chávez M.; Mejias D. (2006). Use of exudated gum produced by Samanea saman in the potabilization of the water. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, 29, 1:14-22.
- Romero J. (1999). *Calidad del Agua*. Segunda Edición. Alfaomega Grupo Editor, S.A. de C.V. Págs 123-164; 168-189; 193-219.