

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y NUCLEAR



**TRATAMIENTO DE DISOLUCIONES
QUE CONTIENEN CROMO HEXAVALENTE
MEDIANTE ELECTROCOAGULACIÓN
CON ÁNODOS DE HIERRO**

MEMORIA

**que para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química y Nuclear
presenta**

María Guadalupe Arroyo Núñez

Directores:

Dr. D. Valentín Pérez Herranz

Dra. D^a. Teresa Montañés Sanjuan

Valencia, Julio 2011

Son muchas las personas que de una u otra manera han contribuido a la realización de esta tesis, y a todas ellas quiero expresarles mi agradecimiento.

En el plano académico, quiero agradecer al Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, por haberme brindado la oportunidad de completar mi formación, realizando la tesis doctoral en este grupo de investigación.

A mis directores de tesis, Valentín y Tere por su ayuda, ideas, consejos, comentarios, paciencia y por depositar su confianza en mí, pero sobre todo por su excepcional calidad humana.

A mis compañeros del departamento de Ingeniería Química y Nuclear, por su apoyo y ayuda durante esta investigación, que con el tiempo se han convertido en amigos, gracias a todos, en especial a Virginia, Isaac y Carlos que se han convertido en parte de mi familia y han compartido conmigo los buenos y malos momentos en estos años.

A mis amigos de siempre, y a los que he ido encontrando en el camino, Dulce, Edith, Itzma, Xitlali, Faby y todos los que me han hecho olvidar por un momento todas mis preocupaciones para disfrutar de su compañía y su cariño, a todos ellos, muchísimas gracias.

Agradezco muy especialmente a mi familia, a mis padres Humberto y Loli, por confiar en mí, por todo el amor que me dan y por darme alas para volar, sin ustedes esto no hubiera sido posible, a mi hermana Ani por apoyarme en todo momento y estar allí para mí siempre, a mis hermanos Beto y Alex por su apoyo y consejos, a mis abuelitas Dalia y Mary por ser mujeres excepcionales y un gran ejemplo para mí, a todos gracias por estar conmigo en todo momento y por enseñarme que merece la pena esforzarse para conseguir lo que se desea.


A mi esposo Germán que me ha acompañado a lo largo de este proceso, gracias por escucharme, por no permitir que desespere, por tu apoyo, tu amor incondicional y simplemente por ser parte de mi vida.

“Lo que sabemos es una gota de agua; lo que ignoramos es el océano”





Isaac Newton


PUBLICACIONES RELACIONADAS CON ESTA TESIS.

Artículos.

-  M. G. Arroyo, V. Pérez-Herranz, M. T. Montañés, J. García-Antón and J. L. Guiñón, Effect of pH and chloride concentration on the removal of hexavalent chromium in a batch electrocoagulation reactor. *Journal of Hazardous Materials* **169**, 1127-1133 (2009).

Presentaciones a Congresos.

-  Arroyo, M.G.; Pérez-Herranz, V.; Montañés, M.T.; García-Antón, J.; Guiñón, J.L., *Effect of ph and chloride concentration on the electrocoagulation of Cr(VI) solutions* (Póster), 58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Banf (Canada), 2007.
-  Arroyo, M.G.; Pérez-Herranz, V.; Montañés, M.T.; García-Antón, J.; Guiñón, J.L., *Effect of current density on the electrocoagulation of Cr(VI) solutions* (Póster), 59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Sevilla (España), 2008.
-  García-Antón, J.; Arroyo, M.G.; Pérez-Herranz, V.; Montañés, M.T.; Guiñón, J.L., *Effect of ph and chloride concentration on the figures of merit of an electrocoagulation process for the removal of hexavalent chromium* (Póster), R'09 Twin World Congress, Nagoya (Japón), 2009.
-  Arroyo, M.G.; Montañés, M.T.; Pérez-Herranz, V., *Effect of initial chromium concentration on its removal by electrocoagulation technique* (Comunicación oral), 7th Anque International Congress “Integral Water Cycle: Present and Future”, Oviedo (España), 2010.

 Arroyo, M.G., Pérez-Herranz, V., Montañés, M.T., *Effect of current density on the removal of hexavalent chromium in a batch electrocoagulation reactor* (Artículo), 19th International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague (Czech Republic), 2010.

AGRADECIMIENTO.

La presente tesis doctoral ha sido financiada por el **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACYT)**, mediante la concesión de una Beca Doctoral con referencia 206331.

ÍNDICE

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	3
1.1	Contaminación por cromo.	3
1.1.1	El cromo y sus compuestos.	3
1.1.2	Comportamiento del cromo en los seres vivos y el medio ambiente.	5
1.1.3	Fuentes de contaminación por cromo.	7
1.2	Legislación sobre vertidos.	9
1.2.1	Legislación española.	10
1.2.2	Legislación mexicana.	14
1.3	Métodos de tratamiento de efluentes que contienen cromo.	17
1.4	El proceso de electrocoagulación.	25
1.4.1	Fundamento teórico.	25
1.4.2	Ventajas e inconvenientes de la electrocoagulación.	26
1.4.3	Factores que influyen en la electrocoagulación.	28
1.4.4	Mecanismo del proceso de electrocoagulación.	31
1.5	Aplicación de la EC a la eliminación del cromo con ánodos de Fe.	35
1.5.1	Reacciones en el cátodo.	35
1.5.2	Reacciones en el ánodo.	35
1.5.3	Reacciones en las proximidades de los electrodos y en la disolución.	36
2	OBJETIVO.	61
3	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	65
3.1	Montaje experimental.	65
3.2	Experiencias realizadas.	68
3.3	Procedimiento experimental.	71
3.4	Técnicas analíticas.	72
3.4.1	Técnica de valoración de oxido-reducción.	72
3.4.2	Espectrofotometría de absorción atómica.	75
3.5	Determinación de la eficacia del proceso de EC.	77
3.5.1	Cálculo de la eficacia de corriente referida a la disolución de los ánodos de hierro.	78
3.5.2	Cálculo de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y de la fracción de cromo que precipita.	78
3.5.3	Cálculo de la energía específica consumida.	79
3.5.4	Cálculo de la productividad específica.	80

4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	83
4.1	Efecto de las concentraciones de NaCl y H₂SO₄.	83
4.1.1	Efecto de las concentraciones de NaCl y H ₂ SO ₄ sobre el pH.	83
4.1.2	Efecto de las concentraciones de NaCl y H ₂ SO ₄ sobre la oxidación del ánodo.	88
4.1.3	Efecto de las concentraciones de NaCl y H ₂ SO ₄ sobre la electrocoagulación del Cr(VI).	99
4.1.4	Efecto de las concentraciones de NaCl y H ₂ SO ₄ sobre el voltaje de operación.	106
4.1.5	Efecto de las concentraciones de NaCl y H ₂ SO ₄ sobre la energía específica.	108
4.1.6	Efecto de las concentraciones de NaCl y H ₂ SO ₄ sobre la productividad específica.	114
4.1.7	Conclusiones sobre el efecto de las concentraciones de NaCl y H ₂ SO ₄ .	118
4.2	Efecto de la densidad de corriente aplicada.	120
4.2.1	Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre el pH.	121
4.2.2	Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la oxidación del ánodo.	125
4.2.3	Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la electrocoagulación del Cr(VI).	132
4.2.4	Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre el voltaje de operación.	141
4.2.5	Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la energía específica.	145
4.2.6	Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la productividad específica.	149
4.2.7	Conclusiones sobre el efecto de la densidad de corriente aplicada en el proceso de EC.	153
4.3	Efecto de la concentración inicial de Cr(VI).	154
4.3.1	Efecto de la concentración de Cr(VI) sobre el pH.	154
4.3.2	Efecto de la concentración de Cr(VI) sobre la oxidación del ánodo.	159
4.3.3	Efecto de la concentración de Cr(VI) sobre la electrocoagulación del Cr(VI).	165
4.3.4	Efecto de la concentración de Cr(VI) sobre el voltaje de operación.	173
4.3.5	Efecto de la concentración de Cr(VI) sobre la energía específica.	176
4.3.6	Efecto de la concentración de Cr(VI) sobre la productividad específica.	180
4.3.7	Conclusiones sobre el efecto de la concentración de Cr(VI).	182
4.4	Efecto de la configuración de los electrodos.	183
4.4.1	Efecto de la configuración de los electrodos sobre el pH.	184
4.4.2	Efecto de la configuración de los electrodos sobre la oxidación del ánodo.	187
4.4.3	Efecto de la configuración de los electrodos sobre la electrocoagulación del Cr(VI).	193
4.4.4	Efecto de la configuración de los electrodos sobre el voltaje de operación.	200

4.4.5	Efecto de la configuración de los electrodos sobre la energía específica.	205
4.4.6	Efecto de la configuración de los electrodos sobre la productividad específica.	208
4.4.7	Conclusiones sobre el efecto de la configuración de los electrodos.	211
4.5	Efecto del número de electrodos utilizados.	212
4.5.1	Efecto del número de electrodos utilizados sobre el pH.	212
4.5.2	Efecto del número de electrodos utilizados sobre la oxidación del ánodo.	216
4.5.3	Efecto del número de electrodos utilizados sobre la electrocoagulación del Cr(VI).	221
4.5.4	Efecto del número de electrodos utilizados sobre el voltaje de operación.	227
4.5.5	Efecto del número de electrodos utilizados sobre la energía específica.	230
4.5.6	Efecto del número de electrodos utilizados sobre la productividad específica.	235
4.5.7	Conclusiones sobre el efecto del número de electrodos utilizados.	239
4.6	Efecto de la agitación.	240
4.6.1	Efecto de la agitación sobre el pH.	240
4.6.2	Efecto de la agitación sobre la oxidación del ánodo.	243
4.6.3	Efecto de la agitación sobre la electrocoagulación del Cr(VI).	248
4.6.4	Efecto de la agitación sobre el voltaje de operación.	254
4.6.5	Efecto de la agitación sobre la energía específica.	256
4.6.6	Efecto de la agitación sobre la productividad específica.	259
4.6.7	Conclusiones sobre el efecto de la agitación en el reactor.	262
4.7	Aplicación a un reactor a escala piloto.	263
4.7.1	Evolución del pH con el tiempo.	264
4.7.2	Oxidación del ánodo.	265
4.7.3	Electrocoagulación del Cr(VI).	266
4.7.4	Voltaje de operación.	268
4.7.5	Energía específica.	268
4.7.6	Productividad específica.	269
4.7.7	Comparación de los reactores.	270
4.7.8	Conclusiones de la aplicación a un reactor a escala piloto.	274
5	CONCLUSIONES.	277
6	BIBLIOGRAFÍA.	283
	LISTA DE TABLAS.	305
	LISTA DE FIGURAS.	306
	RESUMEN	319

I. INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN.

Las industrias producen una amplia variedad de productos químicos y de subproductos, donde se requiere la separación, la concentración y la purificación de materiales en las distintas etapas. Estos materiales incluyen las materias primas, los productos intermedios que resultan, los productos finales, los subproductos y las corrientes inútiles. En muchas ocasiones estas etapas generan una gran variedad de residuos que se descargan en forma de lodo líquido o sólido [1-3]. Las descargas de estos efluentes han dado como resultado la contaminación de acuíferos de aguas subterráneas, lagos, ríos y suelos [4, 5].

De los distintos efluentes industriales, el impacto ambiental de los que contienen metales pesados es cada vez mayor [6]. Los metales pesados más importantes encontrados a menudo en efluentes y suelos contaminados incluyen al plomo, cromo, cobre, zinc, arsénico, níquel y cadmio. Estos agentes contaminantes que se descargan en la naturaleza no son biodegradables, siendo algunos de ellos altamente tóxicos incluso en concentraciones bajas. En el caso de los residuos líquidos que contienen metales pesados, es necesario utilizar procesos cuyos costes de tratamiento sean bajos y efectivos [1, 7-9].

1.1 Contaminación por cromo.

1.1.1 El cromo y sus compuestos.

El cromo fue descubierto en 1797 por el químico francés Louis Vauquelin. Fue denominado cromo (del griego croma, “el color”) por los muchos colores diferentes encontrados en sus compuestos. Este metal es de color blanco plateado, duro y quebradizo; sin embargo, es relativamente suave y dúctil cuando no está tensionado o cuando está muy puro. El cromo en su estado elemental no se encuentra en la naturaleza. Su mineral más importante por abundancia es la cromita. Además de la forma metálica, el cromo puede

presentar estados de oxidación de +2, +3 y +6. El estado metálico (valencia 0) es biológicamente inerte; el Cr(II) es inestable y se conoce muy poco acerca de su hidrólisis; la forma trivalente (Cr(III)) representa al cromo como un elemento esencial y más estable, mientras que el estado hexavalente (Cr(VI)) es altamente tóxico. La diversa toxicidad de estos dos últimos estados de oxidación del cromo es bien conocida [10-14].

El cromo trivalente es el más frecuente en el agua natural, es un elemento esencial y es la forma más estable. Las especies relativamente inertes de Cr(III) se consideran fundamentales para el mantenimiento del metabolismo de la glucosa, de los lípidos y de las proteínas. Además, es el responsable de reducir los niveles de glucosa en la sangre, y es utilizado para controlar ciertos casos de diabetes. Se ha encontrado que también reduce niveles de colesterol en la sangre disminuyendo la concentración de lipoproteínas “LDLs”. El Cr(III) es cerca de 1000 veces menos tóxico que el Cr(VI). Por otra parte, la solubilidad del Cr(III) está limitada por la formación de diversos tipos de óxidos e hidróxidos y prácticamente no migra bajo condiciones ambientales. La hidrólisis del Cr(III) es complicada, ya que produce especies mononucleares (CrOH^{2+} , Cr(OH)_4^- y Cr(OH)_2^+), especies neutras (Cr(OH)_3) y especies polinucleares ($\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ y $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$). Debido a esto, el Cr(III) no migra de manera significativa en el rango de pH encontrado en las aguas naturales, sino que precipita rápidamente y se adsorbe sobre partículas en suspensión y sedimentos del fondo. Si el pH es elevado, el Cr(III) se oxida fácilmente a Cr(VI) [10, 15-21].

El cromo hexavalente es mucho más contaminante que el Cr(III) y usualmente es de origen antropogénico, tiene un efecto altamente oxidante y facilidad para penetrar en membranas biológicas. La agencia internacional para la investigación sobre el cáncer (IARC) ha determinado que el Cr(VI) es cancerígeno en los seres humanos y los animales [22-24]. Está clasificado por la U.S. EPA como un agente cancerígeno del grupo A, basándose en sus efectos crónicos y sub-crónicos [25, 26]. Los compuestos de Cr(VI) producen sólo especies neutras y aniónicas, predominantemente CrO_4^{2-} , HCrO_4^- y

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. A pH bajo y altas concentraciones de cromo predomina el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, mientras que a pH superiores a 6.5, el Cr(VI) existe en forma de CrO_4^{2-} [10, 16, 27-29].

1.1.2 Comportamiento del cromo en los seres vivos y el medio ambiente.

a) *Seres humanos y mamíferos:* Debido a su insolubilidad, el cromo metálico no es tóxico en el agua. Los diversos compuestos de cromo hexavalente representan la mayor amenaza, especialmente debido a sus efectos genéticos. El efecto carcinógeno de los compuestos del Cr(VI) no sólo ha sido demostrado experimentalmente con animales, sino también ha sido confirmado por los resultados de estudios epidemiológicos realizados con grupos humanos expuestos a esta sustancia en su lugar de trabajo. Se considera que el período de latencia correspondiente oscila entre 10 y 27 años. Las intoxicaciones agudas con compuestos del Cr(VI) se manifiestan, por ejemplo, como lesiones renales. Las intoxicaciones crónicas pueden producir mutaciones en el tracto gastrointestinal, así como acumulaciones en el hígado, en el riñón, en la glándula tiroidea y en la médula ósea. El índice de eliminación es lento.

Contrariamente a lo que ocurre con los compuestos del Cr(VI), no ha sido posible demostrar de forma concluyente el efecto carcinógeno de los compuestos del Cr(III). Por otro lado, el Cr(III) es un elemento importante para el metabolismo insulínico, tanto en el ser humano como en los animales.

b) *Plantas:* En las plantas se conocen, entre otras, lesiones en el sistema radicular, originadas principalmente por el Cr(VI). No sólo las distintas especies, sino también las distintas partes internas de las plantas, difieren considerablemente en el modo de asimilar el cromo y en el tipo

de lesiones que experimentan. Los efectos tóxicos que el cromo ejerce sobre las plantas han sido descritos, fundamentalmente, en base a ensayos vasculares. En la avena se ha comprobado que las raíces no se desarrollan y que las hojas se mantienen angostas, tomando una coloración pardo-rojiza con aparición de pequeñas manchas necróticas.

- c) *Agua:* En los sistemas acuáticos, la toxicidad de los compuestos solubles del cromo varía según la temperatura, el pH y la dureza del agua, y según las especies de organismos que los pueblan. Los compuestos del Cr(VI) se disuelven con facilidad pero, en condiciones naturales y en presencia de materia orgánica oxidable, se reducen rápidamente a compuestos de Cr(III) más estables y menos hidrosolubles.

- d) *Suelo:* La movilidad del cromo en la pedosfera solamente puede evaluarse si se considera la capacidad de adsorción y retención de los suelos y de los sedimentos. Los hidróxidos de Cr(III), una vez sedimentados y fijados en el sedimento acuático, difícilmente vuelven a movilizarse, dado que la oxidación de los compuestos de Cr(III) para formar compuestos de Cr(VI) prácticamente no ocurre de forma natural. El Cr(VI), aún en concentraciones relativamente bajas, ya resulta tóxico, siendo el pH del suelo un factor fundamental. El uso de abonos fosfatados incrementa la incorporación del cromo al suelo.

- e) *Cadena alimentaria:* Los compuestos de Cr(III) asimilados junto con los alimentos resultan relativamente inocuos; los compuestos del Cr(VI), en cambio, tienen efectos altamente tóxicos. Tanto los animales como los seres humanos sólo incorporan a su organismo cantidades relativamente pequeñas de cromo por inhalación; la mayoría de las sustancias que contienen cromo se ingieren a través de los alimentos y del agua que se bebe. La absorción en el intestino depende en gran medida de la forma química en que se presenta el cromo: se asimilan

aproximadamente entre un 20-25 % de los complejos de cromo orgánico y aproximadamente un 0.5 % del cromo inorgánico [30].

La química medioambiental de los compuestos de cromo incluye procesos de oxidación-reducción, reacciones de precipitación-solubilización y fenómenos de adsorción-desorción. Agentes reductores naturales como el Fe(II), el S(II) y la materia orgánica pueden transformar los compuestos de Cr(VI) en compuestos de Cr(III) en el medio natural, siendo la tasa de reducción dependiente del potencial redox y del pH. Las aguas naturales, así como los extractos de muestras de suelo y sedimentos contienen sustancias húmicas que pueden interferir en las determinaciones de Cr(VI). Por lo tanto, la determinación de la concentración de cromo total en una muestra no es suficiente para estimar las consecuencias ambientales o biomédicas de su presencia [31-35].

1.1.3 Fuentes de contaminación por cromo.

Son muchas las industrias que emplean el cromo en sus procesos, tales como la siderurgia, las de tratamiento de superficies, las operaciones industriales que implican el procesado de metales férricos y no férricos, las industrias químicas como las del tinte, las del caucho y las del plástico, la producción de cemento, la minería, las industrias de curtido de cuero y la producción de papel. Estas industrias producen efluentes que contienen gran cantidad de cromo en diversas formas de Cr(III) y Cr(VI) [36-40].

En el caso particular del Cr(VI), los residuos de éste y sus compuestos orgánicos se originan a menudo en industrias tales como la fabricación de coches, el refinado del petróleo, el tratamiento de superficies, la preparación de cromatos, las industrias de fertilizantes y las industrias que emplean componentes de Cr(VI) como inhibidores de la corrosión [10, 29, 41-44]. Los compuestos derivados del Cr(VI) son fundamentalmente los cromatos y dicromatos, los cuales se utilizan en operaciones de cromado. Los dicromatos sódico y potásico se usan con frecuencia en la industria como fuente de otros

compuestos de cromo, particularmente de óxido de Cr(VI), y estos compuestos suponen la mayor fuente de contaminación por Cr(VI).

La forma química en la que se encuentre el cromo en los efluentes dependerá de la presencia simultánea de materia orgánica, lo cual es una ventaja puesto que su presencia en grandes cantidades propicia la reducción del Cr(VI) a Cr(III), el cual es menos tóxico. En aguas aeróbicas, el Cr(VI) permanece estable en su forma disuelta. En medio ácido los compuestos de Cr(VI) se comportan como fuertes agentes oxidantes, de manera que es rápidamente reducido a Cr(III) [15, 45-49]. Pero además de la materia orgánica, hay agentes contaminantes orgánicos como el fenol, la naftalina, y el tricloroetileno (TCE) que se suelen encontrar en altas concentraciones en aguas que contienen Cr(VI), lo cual aumenta la toxicidad de estos efluentes, siendo esto una desventaja [25].

Uno de los sectores industriales que genera más contaminación por cromo hexavalente es el de tratamiento de superficies. La galvanoplastia del cromo decorativo consiste en añadir las características físicas y químicas del cromo a la superficie de materiales menos costosos. Lo más deseable del cromo como depósito son sus características protectoras y decorativas. El cromo decorativo se aplica casi exclusivamente sobre un electrodepósito de níquel, el cual se puede depositar fácilmente sobre sustratos tales como plásticos, acero, aluminio, aleaciones de cobre y bastidores de cinc. El acero inoxidable es el único sustrato que es frecuentemente recubierto directamente con el cromo. El depósito tradicional de cromo se lleva a cabo a partir de un electrolito que contiene los iones de cromo hexavalente y tiene un aspecto decorativo agradable blanco azulado [50]. La galvanoplastia de cromo funcional o dura se lleva a cabo con disoluciones ácidas crómicas, las cuales contienen uno o más aniones catalíticos. El metal de cromo electrodepositado es extremadamente duro y resistente a la corrosión, tiene un coeficiente de fricción bajo y proporciona características excepcionales frente al desgaste de las piezas en las cuales se deposita. Para recubrimientos funcionales, es

necesario optimizar la velocidad de deposición y las características del depósito tales como dureza, corrosión y desgaste [51].

La problemática de la contaminación producida como consecuencia de los procesos de cromado se presenta a dos niveles:

- Baños agotados de cromado: presentan una concentración elevada en metales, muy superior a la de los baños de enjuague, y generan un vertido discontinuo. La composición típica de los baños agotados de cromado es: trióxido de cromo (CrO_3), en concentraciones entre 375 y 450 g/L, y ácido sulfúrico (H_2SO_4), entre 335 y 360 g/L.
- Baños de enjuague: presentan una menor concentración de metales, pero generan un vertido continuo. Pueden contener contaminantes metálicos, así como otros constituyentes presentes en los baños de cromado.

1.2 Legislación sobre vertidos.

La creciente preocupación por el medio ambiente ha hecho que en los últimos años se haya desarrollado una legislación mucho más exigente respecto a la contaminación provocada por los vertidos de aguas residuales. Este hecho ha conllevado la construcción de instalaciones de depuración para aguas residuales industriales y aguas residuales urbanas.

A continuación se presenta un resumen de la legislación española y la mexicana aplicable al vertido de efluentes líquidos.

1.2.1 Legislación española.

En España, la legislación aplicable a los vertidos líquidos de una determinada actividad industrial depende del lugar donde ésta realiza el vertido, de forma que se distinguirá entre:

- Vertido al dominio público marítimo-terrestre.
- Vertido al dominio público hidráulico.
- Vertido a la red de alcantarillado.

Los vertidos al mar (dominio público marítimo-terrestre) quedan regulados por la Ley 22/1988 de costas. Estos vertidos están sujetos a una autorización, en la que se indican los parámetros a cumplir.

En cuanto al vertido al dominio público hidráulico, la disposición legal que lo contempla es la Ley de Aguas (Ley 29/1985). El desarrollo de algunos títulos de esta ley se realiza en el Real Decreto 849/1986, de 11 de Abril (este decreto se ha modificado 2 veces: Real Decreto 606/2003 y Real Decreto 1769/2007).

El dominio público hidráulico está constituido por:

- Las aguas continentales, tanto superficiales como subterráneas.
- Los cauces de corrientes naturales, continuas y discontinuas.
- Los lechos de lagos y lagunas y de los embalses superficiales en cauces públicos.
- Los acuíferos subterráneos.

En la Tabla 1 se presentan los valores límite para efectuar el vertido al dominio público hidráulico, que así mismo se subdividen en 3 valores

dependiendo del lugar de vertido y cuya elección la rige el Organismo de la Cuenca Hidrográfica correspondiente. Los límites cuantitativos y cualitativos de los parámetros del vertido no podrán superar los valores indicados en la primera columna de la Tabla 1, salvo en aquellos casos en que la escasa importancia del efluente permita, justificadamente, un menor rigor [52].

Por último, si el vertido se hace a la red de alcantarillado quedará regulado por la ordenanza municipal correspondiente. Hay que tener en cuenta que finalmente estos vertidos, junto con los domésticos, llegarán a una estación depuradora de aguas residuales urbanas. Desgraciadamente, no todos los ayuntamientos cuentan con ordenanza de vertidos al alcantarillado.

En la Comunidad Valenciana, la Entidad de Saneamiento, organismo de la Generalitat creado por la Ley 2/1992, ha elaborado junto con la Federación Valenciana de Municipios y Provincias un modelo de ordenanza, la cual puede ser adoptada por aquellos municipios que carezcan de ordenanza de vertido. Los límites de los parámetros de caracterización considerados se establecen en estas ordenanzas de forma que los vertidos industriales no puedan perjudicar en ningún momento los procesos que se llevan a cabo en la depuradora destino de dichos vertidos.

En la última columna de la Tabla 1 se muestran los requerimientos de la ordenanza municipal de vertidos de la ciudad de Valencia, la cual considera infracción muy grave realizar vertidos prohibidos o incontrolados a la red de acequias o a la red de saneamiento [53].

Tabla 1. Límites máximos permitidos en el vertido al dominio público hidráulico y en el vertido a la red municipal de alcantarillado de Valencia (legislación española).

Parámetro		DOMINIO HIDRÁULICO (R D 849/1986)			ORDENANZA MUNICIPAL
		Valor 1 (mg/L)	Valor 2 (mg/L)	Valor 3 (mg/L)	VALENCIA (mg/L)
pH	A	Comprendido entre 5.5 y 9.5			5.5 y 9.5
Sólidos en suspensión		300	150	80	500
Material sedimentable (MI/L)	B	2	1	0.5	15
Sólidos gruesos	C	Ausentes	Ausentes	Ausentes	Ausentes
DBO ₅	D	300	60	40	500
DQO	E	500	200	160	1000
Temperatura (°C)	F	3°	3°	3°	40°
Color (Inapreciable en dilución)	G	1/40	1/30	1/20	1/40
Aluminio	H	2	1	1	10
(*) Arsénico	H	1	0.5	0.5	1
Bario	H	20	20	20	20
Boro	H	10	5	2	3
(*) Cadmio	H	0.5	0.2	0.2	0.5
Cromo (III)		4	3	2	3
(*) Cromo (VI)	H	0.5	0.2	0.2	0.5
Hierro	H	10	3	2	5
Manganeso	H	10	3	2	5
(*) Níquel	H	10	3	2	5
(*) Mercurio	H	0.1	0.05	0.05	0.1
(*) Plomo	H	0.5	0.2	0.2	1
(*) Selenio	H	0.1	0.03	0.03	0.5
Estaño	H	10	10	10	10
(*) Cobre	H	10	0.5	0.2	1.0
(*) Cinc	H	20	10	3	5

Tabla 1. Continuación.

Parámetro	DOMINIO HIDRÁULICO (R D 849/1986)			ORDENANZA MUNICIPAL	
	Valor 1	Valor 2	Valor 3	VALENCIA	
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	
Cianuros	1	0.5	0.5	0.5	
Cloruros	2000	2000	2000	2000	
Sulfuros	2	1	1	2	
Sulfitos	2	1	1		
Sulfatos	2000	2000	2000	1000	
Fluoruros	12	8	6	12	
Fósforo total	K	20	20	10	15
Amoníaco	L	50	50	15	25
Nitrógeno nítrico	L	20	12	10	20
Aceites y grasas		40	25	20	100
Fenoles	M	1	0.5	0.5	2
Aldehídos		2	2	1	2
Detergentes	N	6	3	2	6
Pesticidas	P	0.05	0.05	0.05	0.05

NOTAS

General.- Cuando el caudal vertido sea superior a la décima parte del caudal mínimo circulante por el cauce receptor, las cifras de la Tabla 1 podrán reducirse en lo necesario, en cada caso concreto, para adecuar la calidad de las aguas a los usos reales o previsibles de la corriente en la zona afectada por el vertido.

Si un determinado parámetro tuviese definidos sus objetivos de calidad en el medio receptor, se admitirá que en el condicionado de las autorizaciones de vertido pueda superarse el límite fijado en la Tabla 1 para tal parámetro, siempre que la dilución normal del efluente permita el cumplimiento de dichos objetivos de calidad.

- A. La dispersión del efluente a 50 metros del punto de vertido debe conducir a un pH comprendido entre 6.5 y 8.5.
- B. No atraviesan una membrana filtrante de 0.45 micras.
- C. Medidas en cono Imhoff en dos horas.
- D. Para afluentes industriales, con oxidabilidad muy diferente a un efluente doméstico tipo, la concentración límite se referirá al 70 por 100 de la DBO total.
- E. Determinación al dicromato potásico.
- F. En ríos, el incremento de temperatura media de una sección fluvial tras la zona de dispersión no superará los 3 °C. En lagos o embalses, la temperatura del vertido no superará los 30 °C.
- G. La apreciación del color se estima sobre 10 centímetros de muestra diluida.
- H. El límite se refiere al elemento disuelto, como ión o en forma compleja.

- K. Si el vertido se produce a lagos o embalses, el límite se reduce a 0.5, en previsión de brotes eutróficos.
 - L. En lagos o embalses el nitrógeno total no debe superar 10 mg/L, expresado en nitrógeno.
 - M. Expresado en $C_2O_{14}H_6$.
 - N. Expresado en lauril-sulfato.
 - P. Si se tratase exclusivamente de pesticidas fosforados puede admitirse un máximo de 0.1 mg/L.
- (*) La suma de (concentración real / concentración límite) ha de ser menor que 3.

Como se observa en la Tabla 1, en general se tiene mayor rigor con los vertidos al dominio público hidráulico que a la red de alcantarillado municipal. Esto se debe a que cuando se vierte a la red de alcantarillado municipal, los efluentes aún se someterán a un tratamiento antes de desembocar en ríos, embalses, etc., mientras que cuando se vierte directamente a lagos, ríos, etc. no hay otro tratamiento previo al vertido final y si el contenido de alguno de estos componentes es alto, la contaminación y el daño al medio ambiente también lo son.

En la Tabla 1 se han destacado los límites para el contenido en cromo en los vertidos. Como puede verse, se diferencia entre Cr(III) y Cr(VI), siendo la legislación más estricta para este último por su mayor toxicidad. Concretamente, el valor máximo permitido para el Cr(III) es de 4 mg/L y para el Cr(VI) es de 0.5 mg/L.

1.2.2 Legislación mexicana.

En México, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP) elaboró la Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996, la cual establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal con el fin de prevenir y controlar la contaminación de las aguas y bienes nacionales, así como proteger la infraestructura de dichos sistemas. Esta norma no se aplica a la descarga de las aguas residuales domésticas, pluviales, ni a las generadas por la industria que sean distintas a las aguas residuales de proceso y conducidas por colector separado.

Los límites máximos permisibles para contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal no deben ser superiores a los indicados en la Tabla 2. Para las grasas y aceites el valor indicado corresponde al promedio de cada una de las muestras simples [54].

Tabla 2. Límites máximos permisibles para contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal (legislación mexicana).

Parámetro	Promedio	Promedio	Instantáneo
	Mensual (mg/L)	Diario (mg/L)	(mg/L)
Grasas y Aceites	50	75	100
Sólidos sedimentables (ml/L)	5	7.5	10
Arsénico total	0.5	0.75	1
Cadmio total	0.5	0.75	1
Cianuro total	1	1.5	2
Cobre total	10	15	20
Cromo (VI)	0.5	0.75	1
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Níquel total	4	6	8
Plomo total	1	1.5	2
Zinc total	6	9	12

Como puede verse en la Tabla 2, la norma NOM-002-ECOL-1996 limita únicamente el contenido en Cr(VI). El valor máximo permitido es 1 mg/L como valor instantáneo, siendo la norma más rigurosa con los promedios diarios y mensuales.

Por otro lado, la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996 establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a aguas y bienes nacionales, con el objeto de proteger su calidad y posibilitar sus usos. Esta norma no se aplica a las descargas de aguas provenientes de colectores separados de aguas pluviales. La

concentración de metales pesados y cianuros en las descargas de aguas residuales a aguas y bienes nacionales no debe exceder el valor indicado en la Tabla 3. El rango permisible de pH es de 5 a 10 y los datos presentados en la Tabla 3 hacen referencia al promedio mensual [55].

Como puede verse en la Tabla 3, la norma NOM-001-ECOL-1996 limita el contenido en cromo sin hacer distinción entre Cr(III) y Cr(VI), siendo el valor máximo permitido de 0.5 ó 1 mg/L, dependiendo del cauce receptor.

Tabla 3. Límites máximos permitidos para metales pesados y cianuros en la descarga de aguas residuales a aguas y bienes nacionales (legislación mexicana).

Parámetros (*) (mg/L)	Ríos			Embalses naturales y artificiales		Aguas costeras		
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)
Arsénico	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1
Cadmio	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1
Cianuro	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	2.0	1.0
Cobre	4.0	4.0	4.0	4.0	4	4	4.0	4.0
Cromo	1	0.5	0.5	1	0.5	0.5	1	0.5
Mercurio	0.01	0.005	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.01
Níquel	2	2	2	2	2	2	2	2
Plomo	0.5	0.2	0.2	0.5	0.2	0.2	0.5	0.2
Zinc	10	10	10	10	10	10	10	10

(*) Medidos de manera total.

(A), (B), (C), (D), (E), (F), (G) y (H): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos.

(A) Uso en riego agrícola.

(B) Uso público urbano.

(C) Protección de vida acuática.

(D) Uso en riego agrícola.

(E) Uso público urbano.

(F) Explotación pesquera, navegación y otros usos.

(G) Recreación.

(H) Estuarios.

La Tabla 4 muestra una comparación entre la legislación española y la mexicana en materia de vertidos con cromo. En ella se observa que en cuanto al vertido al sistema de alcantarillado ambas legislaciones coinciden en cuanto al Cr(VI); sin embargo, en la legislación española también aparece un límite para el Cr(III), siendo, por tanto, más estricta. En cambio, para los vertidos a bienes nacionales la legislación mexicana es más estricta ya que el límite para el cromo total es menor que la suma de los límites para el Cr(III) y el Cr(VI), aún para los valores más exigentes de la legislación española.

Tabla 4. Comparación de la legislación española y mexicana en relación a los vertidos de cromo.

Parámetro (mg/L)	Legislación española				Legislación mexicana	
	DOMINIO HIDRÁULICO (R.D. 849/1986)			ORDEN. MUNICIPAL	NOM-002- ECOL-1996	NOM-001- ECOL-1996
	Valor 1	Valor 2	Valor 3	VALENCIA	Sistemas alcantarillado	Aguas y bienes nación
Cr total	-	-	-	-	-	0.5
Cromo III	4	3	2	3	-	-
Cromo VI	0.5	0.2	0.2	0.5	0.5	-

1.3 Métodos de tratamiento de efluentes que contienen cromo.

Son varios los métodos que se pueden utilizar para eliminar el cromo de las aguas residuales. Éstos incluyen la precipitación química, la degradación biológica, la adsorción, el intercambio iónico, la biosorción, la separación por membranas y los métodos electroquímicos [6, 56-63].

- **Precipitación química.**

La precipitación química es un método para el tratamiento de aguas residuales en el cual, mediante la adición de productos químicos, se consigue eliminar determinados componentes del agua residual. Por lo general, la

precipitación química se aplica para mejorar el grado de eliminación de los sólidos en suspensión y de la DBO.

La precipitación química también se emplea para la eliminación de metales pesados de disoluciones acuosas, utilizando hidróxidos, carbonatos o sulfuros para la precipitación. Generalmente los iones de Cr(VI) se deben reducir al estado trivalente antes del proceso de precipitación para disminuir la solubilidad y movilidad del cromo. El método más comúnmente usado es la reducción ácida (pH 2-3) con dióxido de azufre, sulfito de sodio, o bisulfato de sodio. Después de la reducción del cromo, el pH se debe elevar a valores de 9-10 para precipitar con eficacia todos los metales. Finalmente, el lodo tiene que ser desecado y dispuesto correctamente. Sin embargo, este método es solamente eficaz para altas concentraciones de cromo y también tiene varias desventajas tales como una producción significativa de lodo, un coste cada vez mayor y lo más importante, las posibles consecuencias ambientales a largo plazo [1, 16, 22, 36, 58, 64, 65].

El Cr(VI) también se puede eliminar mediante precipitación con Cu(II). En este caso el grado de eliminación depende de varios factores, tales como el pH de la disolución, el método de dosificación y tipo de álcali, la concentración inicial y el tiempo de reacción, pudiéndose eliminar el 60 % del Cr(VI). La eliminación máxima de Cr(VI) tiene lugar en el rango de pH 6.2-6.8 [66, 67]. Por otro lado, el Cr(VI) puede reaccionar con sulfuro de hierro, silicatos y otros óxidos inorgánicos acuosos tales como óxidos de Fe, Mn y Al, para posteriormente precipitar [68].

- ***Degradación biológica.***

La degradación biológica es un proceso mediante el cual se elimina un producto o sustancia mediante su descomposición por acción de organismos vivos (bacterias, hongos, protozoos y otros organismos). Se trata de un proceso natural, y tiene la ventaja no sólo de permitir la eliminación de compuestos, sino que además es indispensable para el reciclaje de los

elementos en la biosfera, permitiendo la restitución de elementos esenciales para la formación y crecimiento de los seres vivos (carbohidratos, lípidos, proteínas). Además, los métodos de biodegradación son baratos y seguros.

La degradación biológica puede aplicarse a la eliminación de Cr(VI). Existen múltiples microorganismos capaces de eliminarlo; por ejemplo, el *Sphaerotilus natans* es un prometedor microorganismo para eliminar el Cr(VI) en disoluciones de dicromato. En comparación con otros microorganismos, no son necesarios medios ricos en nutrientes para alcanzar un buen funcionamiento. El grado de eliminación del Cr(VI) por *Sphaerotilus natans* depende tanto de la concentración inicial de Cr(VI) (5-80 mg/L) como de la concentración de biomasa [69, 70].

La *Streptomyces griseus* es capaz de tolerar hasta 50-60 mg/L de cromo cuando crece en medio semi-sintético. El grado de eliminación de cromo mediante este microorganismo depende de la concentración inicial de cromo, del pH y de la temperatura [71, 72].

El *Fusarium solani* también se usa para la eliminación de Cr(VI); el grado de eliminación de Cr(VI) puede aumentarse manipulando el tiempo de residencia de *F. solani* en operación continua [73, 74].

La *Trichoderma viride* es capaz de conseguir la eliminación casi completa de altas concentraciones de Cr(VI) en un biorreactor con inyección de aire. Esto sugiere que este tipo de reactor podría ser una prometedora alternativa para el tratamiento biológico de efluentes que contienen Cr(VI) [75, 76].

La *Providencia sp* ha demostrado una alta eficacia en desintoxicación eliminando dicromato. El aislamiento de este cultivo bacterial puede ser útil en la biodegradación puesto que puede eliminar 400 mg/L de Cr(VI) en un 99.31 % a pH 7 y a una temperatura de 37 °C [57, 77].

- **Adsorción.**

La adsorción consiste en la transferencia selectiva de uno o más solutos (adsorbato) de una fase fluida a una de partículas sólidas (adsorbente). La selectividad de un adsorbente entre el soluto y el fluido portador o entre varios solutos, hace posible la separación de ciertos componentes presentes en el fluido.

Los adsorbentes son materiales naturales o sintéticos de estructura amorfa y microcristalina. Los utilizados a gran escala incluyen: el carbón activo, la alúmina activa, el gel de sílice, la tierra de Fuller y otras arcillas, etc.

El carbón activo es un adsorbente eficaz para la eliminación de Cr(VI). Se ha aplicado a las aguas residuales de industrias de curtido para eliminar el cromo contenido en sus efluentes, con los siguientes parámetros optimizados: pH de 3.62, concentración inicial de cromo de 77.35 mg/L, R (relación en peso entre sólido y líquido) de 10.44 y temperatura de 45 °C; el rango de adsorción encontrado fue de 65.70 % [78, 79].

Otro posible adsorbente es el compuesto de la gelatina CTAB-silica, el cual se puede utilizar para eliminar el Cr(VI) de disoluciones acuosas a pH neutro (7.5). En cuanto al uso biotecnológico de este material, cabe destacar que el proceso de la adsorción con CTAB-silica conduce a una eliminación razonable del contaminante tóxico. En concreto, 0.120 g del compuesto puede eliminar casi 50 μ mol de cromo de 50 ml de agua [36].

El Chitosan es otro adsorbente usado para la eliminación de Cr(VI). El método es simple, llevándose a cabo todos los procedimientos en medio acuoso sin la adición de disolventes orgánicos o precursores tóxicos, lo que es esencial desde un punto de vista medioambiental y económico. La adsorción depende del pH: para el Cr(III) se requiere un pH de 7 y para el Cr(VI) se precisa un pH de 4 [80].

- **Resinas de intercambio iónico.**

El intercambio iónico es un proceso en el que los iones móviles hidratados de un sólido son intercambiados equivalentemente por iones de igual carga en disolución. El sólido empleado tiene una estructura de red de pesca abierta y los iones móviles neutralizan eléctricamente a los grupos cargados, o potencialmente cargados, que están adheridos a la matriz sólida, conocida como intercambiador iónico. El intercambio de cationes ocurre cuando el catión móvil, cargado positivamente y unido al grupo cargado negativamente, que está fijo en el intercambiador iónico, se cambia por otro catión en disolución, y el intercambio de aniones ocurre cuando el anión móvil, cargado negativamente y unido al grupo cargado positivamente, que está fijo en el intercambiador iónico, se cambia por otro anión en disolución.

El proceso de intercambio iónico es una técnica alternativa para el tratamiento de aguas residuales que contienen metales pesados. Los bajos costes de las resinas y del equipo requerido para su uso práctico y la simplicidad relativa en la operación, hacen que esta técnica presente unas ventajas adicionales [81, 82]. Se ha probado el funcionamiento de resinas comerciales de intercambio iónico para eliminar el cromo trivalente de efluentes industriales, concretamente una resina de intercambio catiónico (Diaion CR11) y una resina catiónica débil (Amberlite IRC86). Ambas resinas son eficaces en la eliminación de cromo trivalente de disoluciones acuosas, aunque la resina Diaion CR11 exhibe una capacidad de adsorción más alta [83, 84].

Las resinas que contienen Aliquat 336 se utilizan de forma eficaz para la eliminación de Cr(VI) de disoluciones acuosas. La eliminación de Cr(VI) es prácticamente constante a un pH comprendido entre 3.2 y 8.1. Se ha encontrado que más del 50 % de la eliminación del Cr(VI) tiene lugar durante los primeros 10 minutos de operación [85].

- **Biosorción.**

La biosorción es una tecnología atractiva que implica la adsorción de sustancias disueltas por un biomaterial (materiales que interactúan con los sistemas biológicos). La biosorción consiste en varios mecanismos, principalmente intercambio iónico, lixiviación, adsorción y difusión a través de las paredes de una célula, los cuales se diferencian dependiendo de la especie usada, el origen y el proceso de la biomasa [86, 87].

Se han utilizado diversos biosorbentes para el tratamiento del cromo hexavalente. Las cáscaras de nuez, de avellana y de almendra son eficaces para la eliminación del Cr(VI) presente en disoluciones acuosas. La adsorción de Cr(VI) depende de la concentración y del pH inicial de la disolución del metal. Los resultados indican que el valor óptimo de pH para la eliminación del Cr(VI) mediante cáscaras de nuez y avellana se encuentra alrededor de 3.5 [32].

También se ha utilizado la biosorción con un biofilm de *Bacillus coagulans* soportado sobre carbón activo para la eliminación de Cr(VI) de las aguas residuales. Los resultados obtenidos han demostrado valores de adsorción de 1.50, 1.98 y 5.34 mg/g de biosorbente, para concentraciones iniciales de 10, 50 y 100 mg/L de Cr(VI), respectivamente [86].

- **Separación por membranas.**

La tecnología de separación por membranas es un término genérico para una serie de procesos de separación diferentes y muy característicos. Estos procesos son del mismo tipo porque en todos ellos se utiliza una membrana, aplicándose una diferencia de presión como fuerza impulsora. Las membranas se utilizan cada vez más a menudo para la obtención de agua tratada procedente de aguas subterráneas, superficiales o residuales. El principio es bastante simple: la membrana actúa como un filtro muy específico

que dejará pasar el agua, mientras que retiene los sólidos en suspensión y otras sustancias.

La tecnología de separación por membranas se utiliza actualmente en varios procesos y aplicaciones industriales. Las membranas empleadas en la separación de cromo son, sobretodo, polímeros orgánicos (acetato de celulosa, PAN, etc.). En concreto, se ha demostrado que es posible separar el 93 % de cromo de una disolución de 200 mg/L usando una membrana 100 % de acetato de celulosa a 345 kPa, con un valor óptimo de pH de 6 [88]. Existen pocos estudios sobre el uso de membranas de cerámica para este propósito (membralox ®), aunque membranas fabricadas a base de caolín y alúmina también han dado buenos resultados [89]. Otros materiales comúnmente utilizados para las membranas inorgánicas son las zeolitas, TiO₂ y cristal microporoso [90, 91].

Aunque todos los métodos comentados hasta este punto han sido ampliamente aplicados, algunos de ellos presentan algunas desventajas. Por ejemplo, los adsorbentes son usualmente difíciles de regenerar; la precipitación química causa contaminación al medio ambiente debido a las reacciones indeseadas que pueden tener lugar en el agua tratada y, además, produce grandes cantidades de lodo, el cual supone un residuo a gestionar; y los métodos biológicos no sirven para la mayoría de las aguas residuales debido a los efectos dañinos de algunos compuestos que acompañan al cromo en dichas aguas (ej.: tintes) sobre los organismos usados en el proceso. Además, estos métodos convencionales, en general, son bastante caros y de poca eficacia por la variabilidad de la composición de las aguas residuales [1, 6, 92-95].

- ***Técnicas electroquímicas.***

Las técnicas electroquímicas son una alternativa para la eliminación de metales pesados presentes en efluentes líquidos. Las técnicas electroquímicas como, por ejemplo, la electroflotación, la electrodecantación, la electrodiálisis,

la electrólisis y la electrocoagulación, ofrecen una posible remediación electrocinética, y requieren una mínima cantidad y número de productos químicos. Las ventajas de usar técnicas electroquímicas incluyen: la compatibilidad ambiental, la flexibilidad, el rendimiento energético, la seguridad, la selectividad y la rentabilidad. Además de estas ventajas, se pueden agregar las siguientes: el sistema electroquímico permite reacciones controladas y rápidas, puede ser viable un sistema más pequeño y, en vez de usar productos químicos y microorganismos, los sistemas electroquímicos emplean solamente electrones para facilitar el tratamiento de aguas [17, 96-98].

La electrodiálisis es una técnica electroquímica prometedora para el tratamiento de efluentes y para recuperar sustancias que pueden ser reutilizadas. La electrodiálisis es una operación que utiliza membranas de intercambio iónico, aniónicas y catiónicas, las cuales se colocan alternativamente entre un ánodo y un cátodo, constituyendo un apilamiento o stack [99-104].

De entre las técnicas electroquímicas, la electrocoagulación ha sido utilizada a nivel industrial y ha demostrado un funcionamiento superior a las otras técnicas mencionadas anteriormente, eliminando sólidos, aceites y grasas, e incluso agentes contaminantes orgánicos o inorgánicos en suspensión que se pueden flocular de los efluentes. La electroflotación se utiliza extensamente en las industrias de explotación minera y está encontrando un aumento en su uso para el tratamiento de aguas residuales. El tamaño uniforme y minúsculo de las burbujas generadas eléctricamente proporciona un funcionamiento mucho mejor que cualquier otro método, debido a que ayuda a la flotación de los flóculos formados haciendo más fácil su eliminación.

1.4 El proceso de electrocoagulación.

1.4.1 Fundamento teórico.

Para poder describir la electrocoagulación (EC), se debe definir previamente la coagulación química, pues este método es el origen de la electrocoagulación. La coagulación química se define como la adición de compuestos químicos al agua para alterar el estado físico de los sólidos disueltos, coloidales o en suspensión, a fin de facilitar su eliminación por precipitación o filtración.

La principal diferencia entre la EC y la coagulación química es la forma de obtener los iones de coagulante. En la EC, éstos son generados por electro-oxidación del ánodo de sacrificio. Comparada con la coagulación tradicional, la EC tiene, en teoría, la ventaja de eliminar partículas coloidales más pequeñas, ya que tienen una probabilidad mayor de ser coaguladas por el campo eléctrico que las pone en movimiento. La coagulación química tiene la desventaja de generar otras reacciones creando una contaminación secundaria a raíz de la adición de reactivos químicos [105].

La electrocoagulación es un método electroquímico eficaz y simple para tratar agua contaminada de varios orígenes por sus diversos beneficios, incluyendo la compatibilidad ambiental, la versatilidad, el rendimiento, la seguridad y los bajos costes. La EC es un proceso donde los agentes coagulantes son generados por electro-oxidación del ánodo de sacrificio, generalmente de hierro o aluminio, el cual se disuelve debido a la aplicación de una diferencia de potencial, produciendo precursores activos de coagulante (usualmente los iones de hierro o aluminio). En este proceso, el tratamiento se lleva a cabo sin la adición de ningún coagulante o floculante químico. La generación de iones metálicos tiene lugar en el ánodo, mientras que en el cátodo se produce hidrógeno. El lodo obtenido en este proceso se puede reciclar para otras industrias, reduciendo los gastos de explotación netos del proceso de la EC [92, 106-110].

La EC se utiliza extensamente para la eliminación de los metales pesados de los efluentes municipales y de los industriales [111]. El mecanismo de la EC depende altamente de la química del medio acuoso, especialmente de la conductividad. Además, otras características como el pH, el tamaño de las partículas y las concentraciones de las especies también influirán en el proceso de EC [105, 110].

1.4.2 Ventajas e inconvenientes de la electrocoagulación.

- ***Ventajas de la EC.***

1. La EC requiere equipos simples y fáciles de manejar.
2. Las aguas residuales tratadas mediante EC dan como resultado un agua clara, incolora e inodora.
3. El fango formado mediante EC tiende a ser fácilmente estable y de fácil eliminación, porque está compuesto por hidróxidos metálicos.
4. Los flóculos formados mediante EC son similares a los flóculos químicos, excepto que las masas floculosas producidas durante la EC tienden a ser de mayor tamaño, contienen menos agua, son resistentes a los ácidos y más estables y, por consiguiente, pueden ser separadas mediante filtración.
5. La EC produce un efluente con menos contenido total de sólidos disueltos en comparación con los tratamientos químicos. Si se reutiliza, se contribuye a un coste inferior del tratamiento mediante EC.
6. El proceso de EC tiene la ventaja de eliminar partículas coloidales de menor tamaño, porque el campo eléctrico aplicado las incrusta más rápidamente, facilitando la coagulación.

7. El proceso de EC evita el uso de productos químicos, por lo que no hay ninguna posibilidad de contaminación secundaria del medio ambiente causada por sustancias químicas añadidas.
8. Las burbujas de gas producidas durante la electrólisis pueden llevar al contaminante a la parte superior de la disolución mediante flotación, donde puede ser más fácilmente concentrado y eliminado.
9. Los procesos electrolíticos en la celda de EC se controlan eléctricamente sin partes en movimiento; de este modo, la EC requiere menos mantenimiento.

- **Desventajas de la EC.**

1. Los electrodos de sacrificio se disuelven en la corriente residual como resultado de la oxidación, y necesitan ser repuestos regularmente.
2. El uso de electricidad puede aumentar el coste en muchos lugares.
3. En los electrodos puede formarse una película impermeable de óxido, conduciendo a una pérdida de eficiencia de la unidad de EC.
4. Se necesita una alta conductividad en las aguas residuales.
5. El hidróxido gelatinoso puede tender a solubilizarse en algunos casos.

La EC presenta más ventajas que desventajas y comparándola con otras técnicas de tratamiento de aguas residuales, es la mejor opción en cuanto a coste e impacto ambiental [112, 113].

1.4.3 Factores que influyen en la electrocoagulación.

- **Densidad de corriente.**

En un proceso de EC, la densidad de corriente del sistema determina la cantidad de iones Al^{3+} o Fe^{2+} generados por los electrodos respectivos. Para el aluminio, la masa electroquímica equivalente es de 335.6 mg/(Ah); para el hierro, el valor es de 1041 mg/(Ah). Una gran densidad de corriente significa un reactor de EC pequeño. Sin embargo, cuando se utiliza una densidad de corriente demasiado grande hay una alta probabilidad de perder energía eléctrica en el calentamiento del agua. Más importante aún, una densidad de corriente demasiado grande daría lugar a una disminución significativa de la eficacia de corriente. Para el funcionamiento de un sistema de EC durante un tiempo prolongado sin mantenimiento, se sugiere una densidad de corriente de 20-25 A/m², a menos que se disponga de medidas para una limpieza periódica de la superficie de los electrodos [114, 115].

La selección de la densidad de corriente se debe hacer en función de otros parámetros de funcionamiento tales como el pH y la temperatura, así como también del caudal, para asegurar una alta eficacia de corriente. La eficacia de corriente para un electrodo de aluminio puede ser 120-140 %, mientras que para el hierro se encuentra alrededor del 100 %. La eficacia de corriente superior al 100 % para el aluminio se atribuye al efecto de la corrosión por picaduras, especialmente cuando hay iones cloruro presentes. La eficacia de corriente depende también del tipo de aniones. Por otro lado, se obtiene un aumento significativo de la eficacia de corriente, hasta un 160 %, cuando se aplica una baja frecuencia de sonido a los electrodos de hierro [114, 115].

La calidad del agua tratada depende de la cantidad de iones producidos (mg) o de la carga aplicada (Ah), es decir, el producto de la corriente y el tiempo durante el cual se aplica. El valor de la densidad de corriente requerido en un proceso de electrocoagulación puede ser determinado experimentalmente si no se tiene disponible el dato en bibliografía. Existe un

valor de densidad de corriente crítico. Cuando la densidad de corriente alcanza su valor crítico, la calidad del efluente no muestra una mejora significativa para un aumento adicional de la corriente [1, 116, 117].

- **Presencia de NaCl.**

El NaCl se emplea generalmente para aumentar la conductividad de las aguas que se tratan. Además de su contribución iónica a la hora de transportar la carga eléctrica, se ha encontrado que los iones cloruro podrían disminuir significativamente el efecto nocivo de otros aniones tales como bicarbonatos y sulfatos. La presencia de iones HCO_3^- o de iones SO_4^{2-} conduciría a la precipitación de los iones Ca^{2+} o Mg^{2+} , los cuales forman una capa aislante sobre la superficie de los electrodos. Esta capa aislante aumenta el voltaje entre los electrodos y da lugar a una disminución significativa de la eficacia de corriente. Por lo tanto, se recomienda que entre los aniones presentes en el agua a tratar deba haber un 20 % de iones Cl^- para asegurar una operación normal de la electrocoagulación en el tratamiento de la misma. La adición de NaCl también conducirá a una disminución en el consumo de energía debido al aumento de la conductividad de la disolución. Por último, la presencia de NaCl también genera corrosión por picaduras del ánodo de sacrificio, lo cual hace aumentar la eficacia de corriente [115].

- **pH.**

Los efectos del pH de las aguas que se tratan mediante electrocoagulación se ven reflejados en la eficacia de corriente, así como en la solubilidad de los hidróxidos del metal. Cuando hay iones cloruro presentes, el desprendimiento de gas cloro también se ve afectado. Generalmente se encuentra que la eficacia de corriente usando electrodos de aluminio es más alta en cualquier medio ácido o alcalino que en medio neutro. El consumo de energía es, además, más alto para pH neutro debido a la disminución de la conductividad. Ahora bien, cuando la conductividad es alta, el efecto del pH no es significativo [118].

El pH del efluente después del tratamiento de electrocoagulación aumentará para efluentes ácidos, pero disminuirá para efluentes alcalinos. Esta es una de las ventajas de este proceso. El aumento del pH en efluentes ácidos se debe a la evolución del hidrógeno en los cátodos [118].

- **Temperatura.**

La velocidad de las reacciones electroquímicas aumenta cuando la temperatura de la disolución aumenta. La razón podría ser que al aumentar la temperatura aumenta la movilidad y las colisiones de los iones. Además, aumentando la temperatura se facilita la generación del radical oxhidrilo debido al aumento de la transferencia de masa de las diversas especies con la temperatura, y esto conduce a un incremento de la reacción de los radicales con el agente contaminante [119, 120].

La eficacia de la EC cuando se usan ánodos de aluminio aumenta inicialmente con la temperatura hasta los 60 °C, valor para el cual se alcanza la máxima velocidad de EC. Usando electrodos de hierro para el tratamiento de aguas residuales, se ha comprobado que conforme aumenta la temperatura de 20 °C a 30 °C, aumenta la conductividad, reduciéndose así el consumo de energía. Sin embargo, cuando la temperatura sobrepasa los 37 °C, la eficacia de eliminación disminuye, debido a la formación de flóculos inadecuados o a un aumento en la solubilidad de los precipitados que hace que la eficacia de eliminación disminuya [115, 119-122].

- **Material del electrodo.**

Los electrodos empleados en la electrocoagulación están hechos generalmente de aluminio o de hierro. Es necesario lavar regularmente la superficie de las placas del electrodo puesto que si se forman capas de óxido, los electrodos se pueden pasivar disminuyendo la eficacia del tratamiento. Se requiere una cantidad definida de iones del metal para eliminar una cantidad dada de agentes contaminantes. Generalmente se utiliza el hierro para el

tratamiento de aguas residuales y el aluminio para el acondicionamiento de agua porque el hierro es relativamente más barato. Los electrodos de aluminio también están encontrando aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales, bien solos o en combinación con electrodos de hierro, debido a la alta eficacia de coagulación del Al^{3+} . Cuando hay una significativa cantidad de iones Ca^{2+} o Mg^{2+} en el agua, se recomienda que el cátodo sea de acero inoxidable [115].

1.4.4 Mecanismo del proceso de electrocoagulación.

Un proceso de EC tiene lugar en 3 etapas sucesivas:

- 1) Formación “in situ” de coagulantes por la oxidación electrolítica del electrodo de sacrificio.
- 2) Desestabilización de los contaminantes, suspensión de partículas y fragmentación de las emulsiones.

El mecanismo de esta etapa se describe de forma resumida como sigue:

- Compresión de la doble capa difusa alrededor de la especie cargada por las interacciones de los iones generados por la oxidación del ánodo de sacrificio.
- Neutralización de la carga de la especie iónica presente en las aguas residuales por los iones contrarios producidos por la disolución electroquímica del ánodo de sacrificio. Estos iones contrarios reducen la repulsión electrostática de la interpartícula hasta el punto en que predomine la atracción de Van der Waals, causando así la coagulación. El proceso da lugar a una carga neta igual a cero.

- 3) Agregación de las fases desestabilizadas para formar los flóculos.

El flóculo formado como resultado de la coagulación crea una manta de lodo que atrapa y tiende un puente sobre las partículas coloidales restantes en el medio acuoso. Además, los óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos formados proporcionan una gran superficie activa para la adsorción de las especies contaminantes.

En el caso de que se utilicen ánodos de hierro en el proceso de EC, cuando se aplica un voltaje se producen dos reacciones separadas:

- El hierro se disuelve del ánodo generando los iones correspondientes del metal, Fe^{2+} , que pueden oxidarse fácilmente a iones Fe^{3+} , los cuales se hidrolizan casi inmediatamente dando lugar a hidróxidos monoméricos y poliméricos del hierro en las proximidades del ánodo. Estos hidróxidos son agentes de coagulación excelentes. La coagulación ocurre cuando estos cationes del metal se combinan con las partículas negativas llevadas hacia el ánodo por el movimiento electroforético. Una vez tiene lugar la coagulación-floculación, los contaminantes son eliminados de la corriente de agua residual por electroflotación, por sedimentación o por filtración. Así, no se agregan productos químicos para la coagulación, puesto que los agentes de coagulación se generan “in situ”.
- El agua también se electroliza en una reacción paralela, produciendo burbujas pequeñas de oxígeno en el ánodo y de hidrógeno en el cátodo. Estas burbujas se combinan con las partículas floculadas facilitando que los contaminantes floculados floten hacia la superficie.

Además, también pueden ocurrir las siguientes reacciones en el reactor de EC:

- La reducción catódica de impurezas presentes en aguas residuales.
- La descarga y coagulación de partículas coloidales.
- La migración electroforética de los iones en la disolución.

- La reducción de iones metálicos en el cátodo.
- Otros procesos electroquímicos y químicos [96-98, 123].

En la Figura 1 se presenta de forma esquemática lo que ocurre en un reactor electroquímico de electrocoagulación, mostrando cómo suceden los pasos anteriormente descritos.

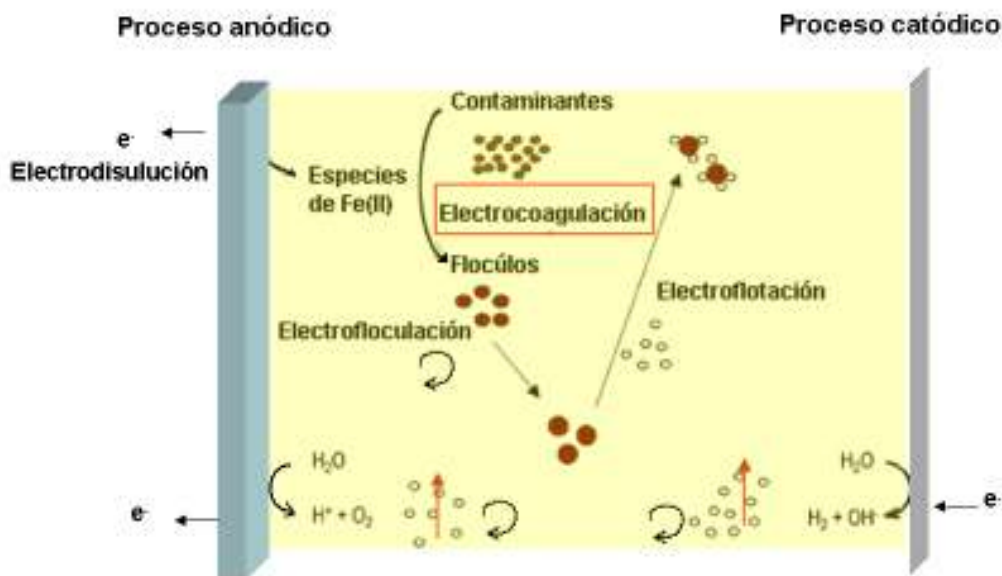


Figura 1. Etapas principales implicadas en el proceso de electrocoagulación.

El mecanismo de actuación de las formas hidrolizadas que contribuyen al proceso de EC no está bien entendido, pero dependiendo de la concentración de coagulante se pueden producir las siguientes situaciones:

- Neutralización de la carga.** Este es un mecanismo simple para la desestabilización de partículas cargadas negativamente, mediante la adsorción específica de una especie catiónica de la disolución. El hierro y el aluminio proporcionan los productos catiónicos de la hidrólisis, por lo que la neutralización de carga es una posible razón de la acción de estos compuestos como coagulantes. Este proceso de adsorción de cationes en superficies negativas puede ocurrir por razones electrostáticas simples o por alguna forma compleja superficial [124].

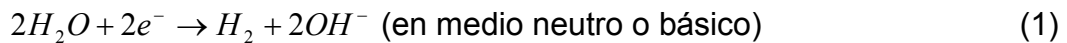
- b) **Floculación por barrido (sweep flocculation)**. Este es un método que, en general, proporciona una eliminación de las partículas considerablemente mejor que cuando son desestabilizadas por la neutralización de carga. Esto se atribuye a un mayor índice de agregación, debido a la creciente concentración de los sólidos. Los precipitados del hidróxido tienden a tener una estructura abierta, de modo que incluso una masa pequeña puede proporcionar un elevado volumen de concentración y, por lo tanto, una alta probabilidad de capturar otras partículas [125-127].
- c) **Eliminación por materia orgánica disuelta**. Las sustancias húmicas de las aguas con materia orgánica disuelta tienen una estructura molecular compleja y no completamente caracterizada. Hay dos mecanismos probables para la eliminación de sustancias húmicas hidrolizando coagulantes del metal: 1) Enlazando las especies del metal a los sitios aniónicos, para así neutralizar su carga y proporcionar una solubilidad reducida, y 2) Por la adsorción de sustancias húmicas en el hidróxido amorfo del metal precipitado. Para valores de pH alrededor de 5-6, las sustancias húmicas se cargan negativamente y los hidróxidos de aluminio y de hierro se cargan positivamente, lo cual da lugar a una fuerte adsorción y a alguna neutralización de carga [128].
- d) **Productos prehidrolizados**, como los coagulantes tradicionales, basados en las sales de aluminio y hierro. Actualmente hay muchos productos comerciales que contienen las formas prehidrolizadas de los metales. En el caso del aluminio, la mayoría de estos productos se obtienen mediante la neutralización controlada de disoluciones de cloruro de aluminio y se conocen generalmente como cloruro de polialuminio (PACl). Los materiales prehidrolizados son, a menudo, considerablemente más eficaces que los coagulantes tradicionales [129].

1.5 Aplicación de la EC a la eliminación de cromo con ánodos de Fe.

A continuación se detallan las reacciones químicas y electroquímicas que tienen lugar en un reactor de electrocoagulación para el caso específico de la eliminación de Cr(VI) usando electrodos de hierro.

1.5.1 Reacciones en el cátodo.

En la superficie catódica del electrodo, que generalmente está hecho de acero inoxidable, se puede producir la generación de hidrógeno y la reducción del cromo hexavalente:



ó



ó



dependiendo del pH y de la concentración de cromo.

1.5.2 Reacciones en el ánodo.

En la superficie anódica del electrodo se produce la oxidación de éste y la oxidación del agua:



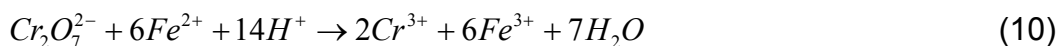
Finalmente, en presencia de iones Cl^{-} , que normalmente se añade para aumentar la conductividad de la disolución, se pueden producir las siguientes reacciones:



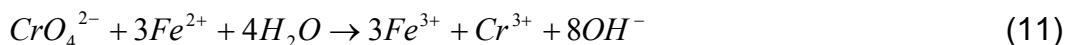
1.5.3 Reacciones en las proximidades de los electrodos y en la disolución.

- Reducción del Cr(VI) por los iones de hierro.

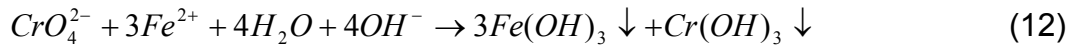
Los iones Fe^{2+} generados por la electrooxidación del ánodo de hierro pueden reducir el $Cr_2O_7^{2-}$ bajo condiciones ácidas de acuerdo con la siguiente reacción:



Los iones Fe^{2+} también pueden reducir el cromo hexavalente a cromo trivalente bajo condiciones alcalinas, formándose a la vez Fe^{3+} , según las siguientes reacciones [112, 130, 131]:

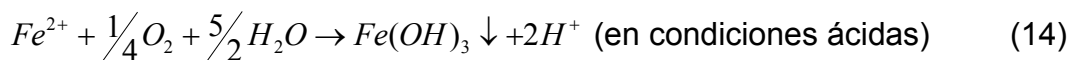


ó



- Precipitación de los iones de hierro y cromo.

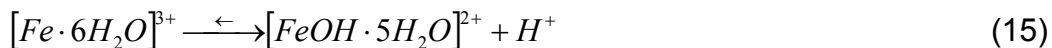
Los iones Fe^{2+} generados por la electrooxidación del ánodo de hierro pueden precipitar de acuerdo con las siguientes reacciones:



Los iones Fe^{3+} formados como consecuencia de la reducción del Cr(VI) generan varios hidróxidos amorfos monoméricos y complejos hidroxilados poliméricos como los siguientes: FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_5^{4+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{FeOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^{2+}$, $[\text{FeOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2+}$, $[\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]^{4+}$, etc., en función del pH del medio acuoso.

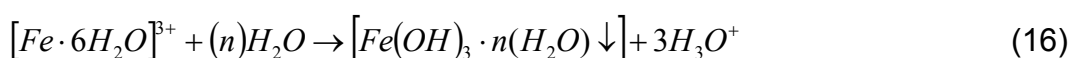
El cromo puede precipitar como $\text{Cr}(\text{OH})_3$, además de producirse su coprecipitación con el Fe^{3+} , en forma de $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$, compuesto que tiene la solubilidad más baja que el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [123, 132-137].

Los diversos complejos hidroxilados formados permanecen en la corriente acuosa como suspensión gelatinosa, y los agentes contaminantes de las aguas residuales se pueden eliminar gracias a estos complejos o a la atracción electrostática que tiene lugar, seguida por la coagulación. Conforme progresa la EC, como consecuencia de la reducción del medio y debido a los hidróxidos metálicos solubles que se forman se produce un aumento del pH. Para valores de pH comprendidos entre 2 y 3 se forman disoluciones amarillentas del siguiente complejo:



En el rango de pH 4-5 los complejos se reorientan a una especie compleja del hierro que tiene una alta carga superficial.

En las disoluciones acuosas que tienen pH mayor que 4, los hexa-aquaciones octaédricos, $[Fe \cdot 6H_2O]^{3+}$, dan un precipitado gelatinoso de color rojo-pardusco del óxido acuoso [132, 138-140]:



Por lo tanto, el aumento del pH debido a la evolución del hidrógeno puede ser compensado más o menos por las diversas reacciones de formación de protones [92, 111].

Dada la importancia del papel que desempeñan los iones de hierro en el proceso de EC, a continuación se describen con más detalle las condiciones en las que predominan las distintas especies que pueden formarse en función del pH.

- **Especies del hierro en medio acuoso.**

La configuración electrónica del hierro es $[Fe]3d^64s^2$. La energía relativamente baja de los orbitales s y d permite que el hierro pueda presentar números de oxidación entre -2 y +6. En disoluciones acuosas los números de oxidación más comunes para el hierro son el +2 y el +3. Las disoluciones fuertemente alcalinas pueden contener Fe(IV) y Fe(VI). Los números de oxidación -2, -1, 0 y +1 generalmente no son estables en disoluciones acuosas. Las disoluciones ácidas de Fe(II) contienen el ion Fe^{2+} , el cual se hidroliza a $FeOH^+$ y $Fe(OH)_2(aq)$ en disoluciones neutras y puede precipitar como $Fe(OH)_2(s)$; en disoluciones alcalinas se forman los complejos aniónicos $Fe(OH)_3^-$ y $Fe(OH)_4^{2-}$. El Fe(III) forma un complejo acuoso en disoluciones muy ácidas, y con el aumento de pH se hidroliza fácilmente a $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$,

$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$ y otros compuestos polinucleares. El $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipita en disoluciones neutras, pero su solubilidad se incrementa de nuevo en disoluciones muy alcalinas dando paso a la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ [141]. La Tabla 5 muestra 32 de las posibles especies que puede formar el hierro en medio acuoso [142].

Tabla 5. Posibles especies del hierro en un sistema agua - hierro.

Condición	Número de oxidación	Especies
Cristalino	0	Fe
Cristalino	II	$\text{Fe}(\text{OH})_2$
Cristalino	II	Fe_{1-x}O
Cristalino	II	FeO
Cristalino	II/III	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$
Cristalino	II/III	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Cristalino	II/III	$\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$
Cristalino	III	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
Cristalino	III	$\beta\text{-FeOOH}$
Cristalino	III	$\alpha\text{-FeOOH}$
Cristalino	III	$\gamma\text{-FeOOH}$
Cristalino	III	$\delta\text{-FeOOH}$
Cristalino	III	$\delta'\text{-FeOOH}$
Cristalino	III	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Cristalino	III	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Cristalino	III	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Disuelto	II	Fe^{2+}
Disuelto	II	FeOH^+
Disuelto	II	$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{aq})$
Disuelto	II	$\text{Fe}(\text{OH})_3^-$
Disuelto	II	$\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$
Disuelto	III	Fe^{3+}
Disuelto	III	FeOH^{2+}
Disuelto	III	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$
Disuelto	III	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$
Disuelto	III	$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$
Disuelto	III	$\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$
Disuelto	III	$\text{Fe}_3(\text{OH})_5^{4+}$
Disuelto	IV	FeO^{2+}
Disuelto	IV	FeO_3^{2-}
Disuelto	V	FeO_2^+
Disuelto	VI	$\text{Fe}(\text{OH})_4^{2+}$

Todos los cationes del hierro se hidratan un cierto grado en agua. Es razonable pensar en términos de un armazón primario de hidratación, donde

están las moléculas de agua en contacto directo con el ion central del metal, y un armazón secundario de hidratación, donde el agua se encuentra adherida más libremente. En el caso del Fe(III), se sabe que el armazón primario de hidratación consiste en seis moléculas de agua en una coordinación octaédrica. Debido a la alta carga del metal, las moléculas de agua del armazón primario de hidratación se polarizan y esto puede conducir a la pérdida de uno o más protones, dependiendo del pH de la disolución, dando lugar a los consiguientes complejos como los que se presenta en la Tabla 5 [143, 144].

Algunos hidróxidos insolubles se redisuelven al aumentar el pH como consecuencia de la formación de hidroxocomplejos estables de fórmula general $M(OH)_m^{+n-m}$. En este caso se tiene un ligando, el OH^- , que actúa simultáneamente como precipitante y como formador de complejos.

La concentración que alcance cada especie en disolución dependerá de factores como el pH, el potencial o la presencia de otros iones, y se puede estimar a partir de las constantes de equilibrio correspondientes a las reacciones que se puedan producir. Desde el punto de vista de la electrocoagulación interesa conocer la concentración de los compuestos hidroxilados del Fe(III) y del Fe(II) responsables de la coagulación y el pH al que se puede producir la precipitación de los hidróxidos correspondientes, que serían los responsables de la eliminación del Cr(VI).

Una forma de estudiar las condiciones en las que se producen estos compuestos y las concentraciones que alcanzan es representando gráficamente la concentración de cada especie en función del pH mediante los diagramas logarítmicos de concentración, o mediante los diagramas de zonas de predominio, en los que se representa la especie predominante en función de variables como el potencial y/o el pH.

En la Tabla 6 se recogen las reacciones que se han considerado para construir estos diagramas junto con los valores de las constantes de equilibrio correspondientes a cada reacción: las constantes globales de formación (β), los

productos de solubilidad (K_s) y los potenciales normales de reducción (E^0), tanto para el Fe^{3+} como para el Fe^{2+} .

Tabla 6. Constantes globales de formación (β), productos de solubilidad (K_s) y potenciales normales de reducción (E^0) para Fe^{3+} y Fe^{2+} a 25°C [141, 145, 146].

Especie	Reacción	Constante	Valor
Fe^{3+}	$Fe^{3+} + OH^- \rightarrow Fe(OH)^{2+}$	$\beta_{1Fe^{3+}} = \frac{[Fe(OH)^{2+}]}{[Fe^{3+}] \cdot [OH^-]}$	$\beta_{1Fe^{3+}} = 10^{11.81}$ (17)
	$Fe^{3+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2^+$	$\beta_{2Fe^{3+}} = \frac{[Fe(OH)_2^+]}{[Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^2}$	$\beta_{2Fe^{3+}} = 10^{22.32}$ (18)
	$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$	$\beta_{3Fe^{3+}} = \frac{[Fe(OH)_3]}{[Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3}$	$\beta_{3Fe^{3+}} = 10^{30}$ (19)
	$Fe^{3+} + 4OH^- \rightarrow Fe(OH)_4^-$	$\beta_{4Fe^{3+}} = \frac{[Fe(OH)_4^-]}{[Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^4}$	$\beta_{4Fe^{3+}} = 10^{34.4}$ (20)
	$Fe(OH)_3 \downarrow \rightarrow Fe^{3+} + 3OH^-$	$K_{sFe^{3+}} = [Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3$	$K_{sFe^{3+}} = 10^{-38}$ (21)
		$Fe^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	$E = E^0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$
Fe^{2+}	$Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe(OH)^+$	$\beta_{1Fe^{2+}} = \frac{[Fe(OH)^+]}{[Fe^{2+}] \cdot [OH^-]}$	$\beta_{1Fe^{2+}} = 10^{4.5}$ (23)
	$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$	$\beta_{2Fe^{2+}} = \frac{[Fe(OH)_2]}{[Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^2}$	$\beta_{2Fe^{2+}} = 10^{7.4}$ (24)
	$Fe^{2+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3^-$	$\beta_{3Fe^{2+}} = \frac{[Fe(OH)_3^-]}{[Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^3}$	$\beta_{3Fe^{2+}} = 10^{10}$ (25)
	$Fe^{2+} + 4OH^- \rightarrow Fe(OH)_4^{2-}$	$\beta_{4Fe^{2+}} = \frac{[Fe(OH)_4^{2-}]}{[Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^4}$	$\beta_{4Fe^{2+}} = 10^{9.6}$ (26)
	$Fe(OH)_2 \downarrow \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^-$	$K_{sFe^{2+}} = [Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^2$	$K_{sFe^{2+}} = 10^{-15.1}$ (27)
		$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe^0$	$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log [Fe^{2+}]$

Para este estudio se han considerado las reacciones de formación de complejos hidroxilados mononucleares del Fe(III) y del Fe(II), las reacciones de

precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y las reacciones de oxidación-reducción del sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$.

No se han considerado especies como la goetita, que es la forma cristalina más estable de los hidróxidos de hierro, debido a que se forma muy lentamente, ni los compuestos polinucleares, puesto que no afectan significativamente a la composición de la disolución [143, 147]. Además, la presencia de otros iones como cloruros y sulfatos, que pueden formar complejos con el hierro, no afecta de forma significativa a la solubilidad del hierro, ya que el aumento de la solubilidad debido a la formación de complejos es muy pequeño comparado con el efecto del pH [148]. Por ello, en las aplicaciones prácticas de coagulantes es mucho más relevante considerar los complejos monoméricos simples y los precipitados amorfos que se generan inicialmente.

- ***Diagramas logarítmicos de concentraciones y diagramas de distribución.***

La forma rigurosa de estudiar la solubilidad de un hidróxido en medio acuoso es construir el diagrama logarítmico de la concentración de las diferentes especies en función del pH, a partir del cual se puede deducir la solubilidad a cualquier valor de pH.

En los diagramas logarítmicos de concentraciones se representa el logaritmo de la concentración de todas las especies en disolución en función de una variable principal, que en este caso es el pH.

De forma general, para un hidróxido precipitado $\text{M}(\text{OH})_n$ que está en equilibrio con las diferentes especies $\text{M}(\text{OH})_m^{+n-m}$ se puede calcular la concentración de cada una de estas especies en función del pH, si se conocen los valores correspondientes del producto de solubilidad dado por la ecuación (29) y de las constantes de formación de los diferentes complejos, que vienen

dadas de forma general por la ecuación (30), y cuyos valores se recogen en la Tabla 6.

$$K_s = [M^{n+}] \cdot [OH^-]^n \quad (29)$$

$$\beta_m = \frac{[M(OH)_m^{n-m}]}{[M^{n+}] \cdot [OH^-]^m} \quad (30)$$

Despejando $[M^{n+}]$ de la ecuación del producto de solubilidad (29) se tiene:

$$\log[M^{n+}] = \log K_s - n \log K_w - npH \quad (31)$$

donde K_w representa el producto iónico del agua (10^{-14}). Por lo que a partir de las ecuaciones (30) y (31) se deduce que:

$$\log[M(OH)_m^{n-m}] = \log \beta_m + \log K_s + (m - n) \log K_w + (m - n)pH \quad (32)$$

Por otra parte, la solubilidad del metal viene dada por la suma de las concentraciones de todas las especies en disolución:

$$S = [M^{n+}] + [M(OH)^{n-1}] + [M(OH)_2^{n-2}] + \dots + [M(OH)_m^{n-m}] \quad (33)$$

o lo que es lo mismo,

$$S = [M^{n+}] \cdot \left(1 + \sum_{j=1}^m \beta_j \left(\frac{K_w}{[H^+]} \right)^j \right) \quad (34)$$

Por tanto, dando valores al pH se puede calcular la concentración de cada especie a partir de la ecuación (32) y la solubilidad a partir de la ecuación

(34). Además, se puede calcular la fracción molar de cada una de las especies que formen el Fe(III) y el Fe(II) dividiendo su concentración por la solubilidad. En la Figura 2 se representa los diagramas logarítmicos de concentraciones para el Fe(III) (Figura 2(a)) y para el Fe(II) (Figura 2(b)). Esta figura muestra la concentración de cada especie de hierro en forma soluble, en equilibrio con el hidróxido amorfo correspondiente en función del pH. La concentración de los iones de hierro en la disolución se puede estimar a partir de los diagramas logarítmicos de concentraciones del hierro mostrados en la Figura 2 [149].

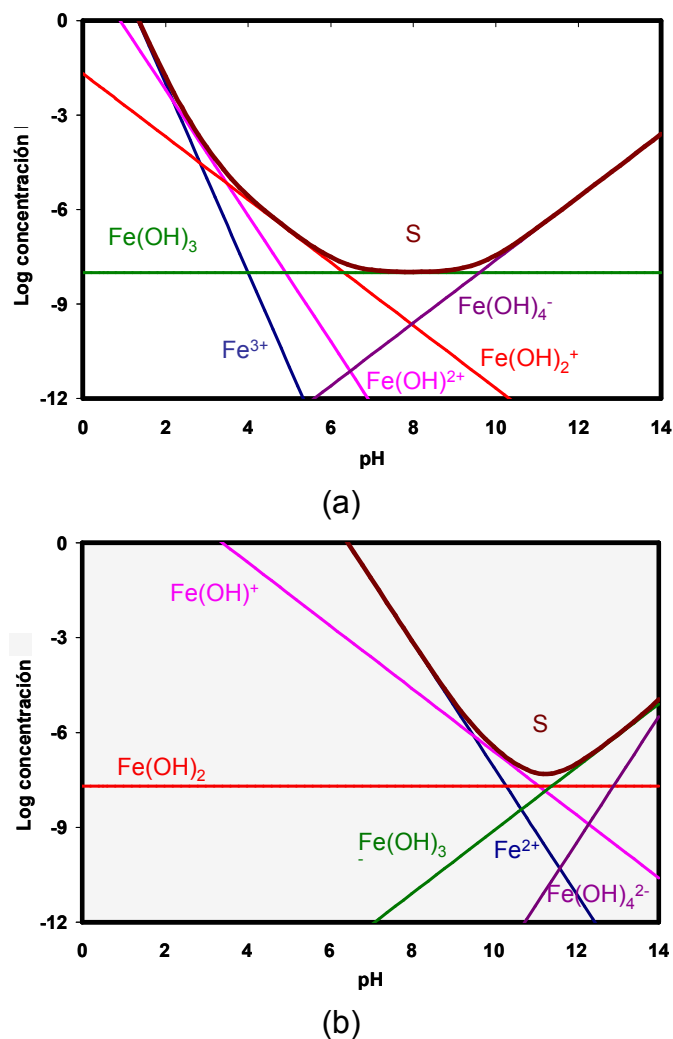
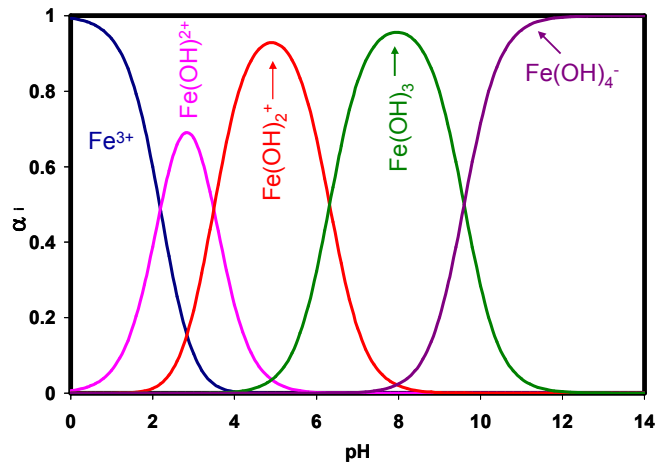


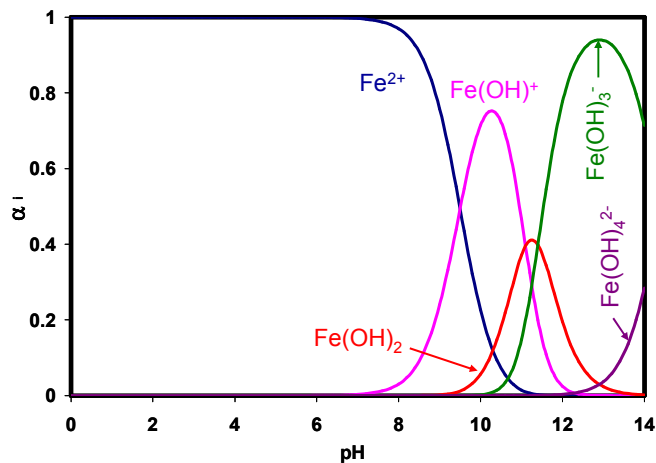
Figura 2. Diagramas logarítmicos de concentraciones para el Fe(III) (a) y para el Fe(II) (b).

En la Figura 3 se representan los diagramas de distribución para el Fe(III) (Figura 3(a)), y para el Fe(II) (Figura 3(b)). En estos diagramas se

representa la fracción molar de cada especie de hierro en forma soluble, en equilibrio con el hidróxido amorfo correspondiente. Para el Fe(III), Figura 3(a), la especie dominante en la disolución cambia de Fe^{3+} a especies intermedias, tales como $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$, en un rango de 8 unidades de pH y, como puede observarse, existe un intervalo de pH en el que predomina claramente una de las formas solubles. A pH superiores a 9.6 predomina el $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. En el caso del Fe(II), Figura 3(b), el Fe^{2+} predomina hasta pH 9, en el intervalo desde pH 9 a pH 11 predomina el $\text{Fe}(\text{OH})^+$ y a pH superiores predomina el $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$.



(a)



(b)

Figura 3. Diagramas de distribución para el Fe(III) (a) y para el Fe(II) (b).

De los diagramas anteriores puede concluirse que el Fe(III) precipita a pH más bajos que el Fe(II) y las especies hidroxiladas del Fe(III) responsables del proceso de coagulación predominan a partir de pH 2, por lo que en principio sería factible la eliminación del Cr(VI) a pH relativamente bajos.

- ***Diagramas de zonas de predominio.***

Los *diagramas de zonas de predominio*, también conocidos como *diagramas de área de predominio*, son representaciones gráficas en las que a cada especie le corresponde un área cuyos puntos tienen por coordenadas los valores de las dos variables principales que dan lugar a la formación de la especie en cuestión con carácter predominante. No aparecen pues, en el diagrama, las especies no predominantes, pero proporcionan una información cualitativa general sobre la evolución de los sistemas al modificarse las variables principales, poniendo de manifiesto la competencia entre las mismas. Sin embargo, si se desea conocer con detalle las concentraciones de todas las especies existentes en disolución, es preciso recurrir a la ayuda de los diagramas logarítmicos de concentraciones que se han representado anteriormente.

Los diagramas de zonas de predominio de las especies predominantes se suelen presentar en coordenadas pX-pZ para interacciones de dos sistemas químicos con una especie común, o en coordenadas E-pX para interacciones entre un sistema que intercambia partículas X y un sistema redox. Desde el punto de vista de un proceso de electrocoagulación en el que se utilizan ánodos de hierro interesa representar las especies dominantes en un diagrama E-pH. A estos diagramas se les denomina diagramas de Pourbaix debido a que fue el primero en sugerirlos en 1945. Estos diagramas se utilizan habitualmente para estudiar los aspectos termodinámicos de la corrosión, y son una representación gráfica que muestra las regiones de estabilidad termodinámica de las especies en los sistemas metal-electrolito acuoso [150]. Tales diagramas se pueden construir a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst, y en

los productos de solubilidad de diversos compuestos metálicos y también en las constantes de formación de los complejos hidroxilados [145, 151-153].

A partir de los diagramas de Pourbaix se pueden establecer las condiciones en las que se forman productos solubles, las condiciones para las cuales es posible esperar corrosión o disolución del metal, así como aquellas otras en las que la formación de productos insolubles puede entorpecerla, llegando incluso a proteger el metal por pasivación.

Desde el punto de vista de la disolución de un metal, lo más interesante es establecer, en función de las condiciones de pH y potencial, si la forma estable es: el metal en su forma elemental, lo cual indicará condiciones de inmunidad; el catión, sea cual fuese su estado de oxidación, lo que corresponderá a condiciones de corrosión; aniones complejos solubles del ión metálico en medio alcalino, en el caso de metales anfóteros (como por ejemplo, el Fe, Al, Zn y algunos otros), lo cual se define como condiciones de corrosión alcalina; cationes complejos solubles del ión metálico en medio ácido; o bien productos sólidos estables como óxidos, óxidos básicos, hidróxidos, etc., lo que definirá zonas de pasividad en el diagrama [153].

La presencia de agentes complejantes (como por ejemplo, cloruros, bromuros, cianuros, amoníaco, etc.) puede modificar apreciablemente los diagramas de Pourbaix debido a la formación de complejos altamente estables en disolución. Como consecuencia, en los diagramas aparecen nuevos dominios para las especies iónicas en disolución que ocupan espacios más amplios que los correspondientes a los sistemas metal-agua [154-159]. En el caso del hierro, éste puede formar complejos con los iones Cl^- y SO_4^{2-} presentes en las disoluciones objeto de estudio en esta tesis doctoral, pero estos iones no es necesario considerarlos porque su efecto en la solubilidad del hierro es mucho menor que el efecto del pH [148], tal como se ha comentado anteriormente. Además, la presencia de iones Cl^- favorece la corrosión del ánodo de hierro por picaduras [17].

En resumen, aunque los diagramas de Pourbaix sólo ofrecen una descripción termodinámica del sistema metal/disolución, sin permitir la predicción de las velocidades de reacción, son muy útiles para:

- Conocer la dirección espontánea de las reacciones,
- Estimar los estados de equilibrio a los que se tiende, es decir, la naturaleza de los productos de corrosión, y
- Predecir los cambios ambientales que pueden evitar o reducir la corrosión [160].

En los diagramas de Pourbaix se distinguen tres tipos fundamentales de líneas, con significados diferentes: horizontales, verticales y oblicuas. Estas líneas representan tránsitos entre distintas especies correspondientes a reacciones químicas o electroquímicas, cuyos equilibrios están influidos por el pH y/o por el potencial al que se lleven a cabo.

Una vez descrito lo que representa un diagrama de Pourbaix, a continuación se va a proceder a la construcción del diagrama de Pourbaix para el sistema hierro-agua con dos concentraciones diferentes 1 M y 10^{-6} M de hierro; este último valor de concentración fue estipulado por Pourbaix como el límite para la corrosión práctica en medio acuoso [142]. Para concentraciones de las especies metálicas disueltas superiores a 10^{-6} M se considera que el metal se corroe, mientras que para concentraciones inferiores a 10^{-6} M se considera que el metal no se corroe.

Desde el punto de vista de la EC interesará encontrar las condiciones en las que se forman los complejos hidroxilados del Fe(III) que son los que actúan como agentes coagulantes. A continuación se muestran los cálculos necesarios para la elaboración del diagrama de Pourbaix.

En primer lugar se determinarán las zonas de predominio de las diferentes especies que pueden formar el Fe(III) y el Fe(II) en función del pH. Para ello se trabajará con las reacciones de formación de los distintos

complejos y con sus constantes de equilibrio, cuyos valores se recogen en la Tabla 6.

Para estimar el intervalo de pH en el que predomina cada especie se puede partir de la reacción de formación de cada complejo, en general:



$$K_i = \frac{[Fe(OH)_{n+1}^{m-n-1}]}{[Fe(OH)_n^{m-n}] \cdot [OH^-]} \quad (36)$$

donde K_i es la constante de equilibrio individual de formación del complejo correspondiente; n varía de 0 a 4 para el Fe(III) y de 0 a 3 para el Fe(II). Además, los valores de las constantes de equilibrio, K_i , se pueden obtener a partir de los valores de las constantes globales de formación, β_i , cuyos datos se presentan en la Tabla 6, de la siguiente forma:

$$K_1 = \beta_1 \quad (37)$$

$$K_i = \frac{\beta_i}{\beta_{i-1}} \quad (38)$$

Por tanto, los intervalos de pH en los que predomina cada especie se pueden obtener como sigue: cuando la concentración de la especie $[Fe(OH)_{n+1}^{m-n-1}]$ es igual a la de la especie $Fe(OH)_n^{m-n}$ se obtiene:

$$[OH^-] = \frac{1}{K_i} = \frac{\beta_{i-1}}{\beta_i} \quad (39)$$

por lo que el pH para el cual la concentración de las dos especies vale lo mismo será:

$$pH_{eq} = 14 + \log \beta_{i-1} - \log \beta_i \quad (40)$$

ó

$$pH_{eq} = 14 - \log \beta_1 \quad (41)$$

para las reacciones (17) y (23) de la Tabla 6.

Por tanto, cuando el pH de la disolución sea menor que el pH_{eq} predominará la especie $Fe(OH)_n^{m-n}$ y cuando el pH de la disolución sea mayor que el pH_{eq} predominará la especie $Fe(OH)_{n+1}^{m-n-1}$. Teniendo en cuenta esto, se pueden obtener los diagramas de zonas de predominio de los complejos hidroxilados del Fe(III) y del Fe(II) que se muestran en las Figuras 4 y 5, respectivamente.

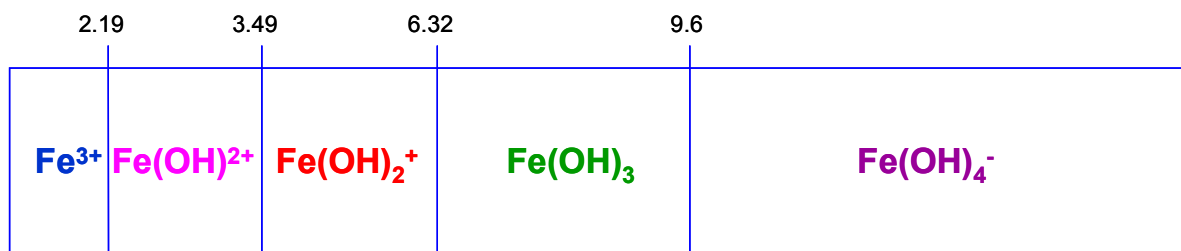


Figura 4. Cuadro de predominio de las especies de Fe(III).

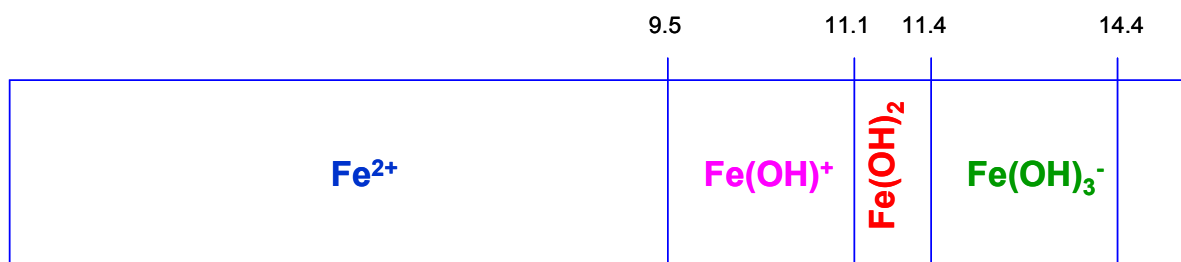


Figura 5. Cuadro de predominio de las especies de Fe(II).

Sin embargo, en estos diagramas no se ha considerado la precipitación de los hidróxidos de Fe(III) y de Fe(II), que depende de la concentración total. El intervalo de pH para el cual el Fe(III) y el Fe(II) precipitan se puede estimar a

partir de los diagramas logarítmicos de concentraciones de la Figura 2 o a partir de la solución de la ecuación (34). Así, para una concentración inicial de hierro de 1 M, el Fe(III) precipita a partir de pH 1.34 y el Fe(II) a partir de pH 6.45. Para una concentración inicial de hierro de 10^{-6} M, el intervalo de pH de precipitación es de 4.37 a 11.6 para el Fe(III) y de 9.45 a 13.1 para el Fe(II). Teniendo en cuenta estos valores y los diagramas de zonas de predominio representados en las Figuras 4 y 5 se pueden obtener los diagramas de la Figura 6, donde se representan las especies predominantes de los tres estados de oxidación del hierro para concentraciones de 10^{-6} M en la Figura 6(a) y de 1 M en la Figura 6(b). En estos diagramas se han tenido en cuenta los intervalos de pH de precipitación de cada especie, haciéndose la representación desde pH 0 a pH 14.

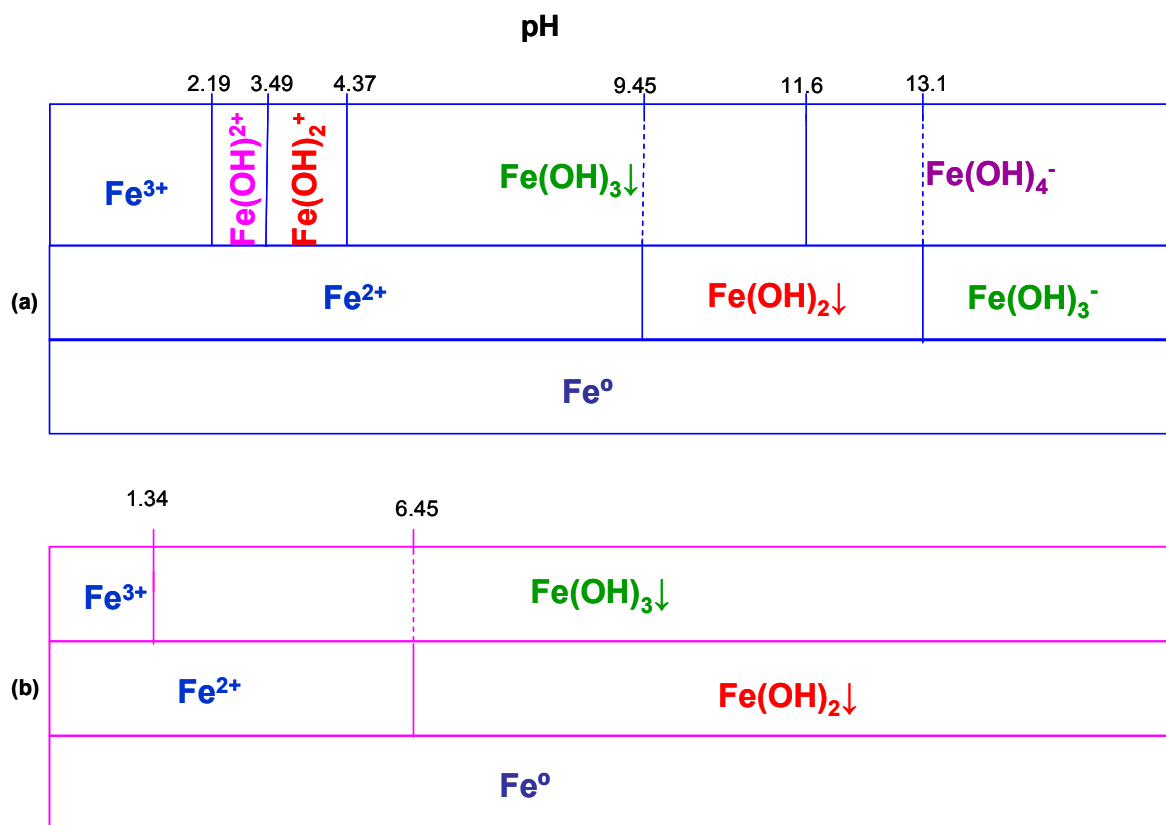


Figura 6. Diagrama de zonas de predominio de las especies del hierro (a) $[\text{Fe}] = 10^{-6}$ M y (b) $[\text{Fe}] = 1$ M.

A partir de los diagramas de zonas de predominio anteriores y los datos de la Tabla 6 se va a proceder a construir el diagrama de Pourbaix para las dos concentraciones de hierro de 10^{-6} M y 1 M.

Para empezar se dibujarán las líneas horizontales del diagrama de Pourbaix para una concentración de 10^{-6} M. En primer lugar se relacionará el Fe^0 con el Fe^{2+} . Utilizando la ecuación de Nernst (reacción (28) de la Tabla 6), se calcula el potencial del sistema Fe^{2+}/Fe^0 para la concentración de trabajo, obteniéndose que $E_{Fe^{2+}/Fe^0} = -0.617V$. Esta línea horizontal termina cuando el pH alcanza el valor de 9.45, que es cuando precipita el Fe^{2+} en forma de $Fe(OH)_2\downarrow$.

A partir del pH de 9.45 y hasta el pH de 13.1, que es cuando se redissuelve el $Fe(OH)_2\downarrow$ para dar $Fe(OH)_3^-$, la línea que relaciona el Fe^0 con el $Fe(OH)_2\downarrow$ se puede obtener a partir de la suma de las reacciones (27) y (28) de la Tabla 6, obteniéndose que el potencial normal de reducción del sistema $Fe(OH)_2\downarrow/Fe^0$, $E_{Fe(OH)_2\downarrow/Fe^0}^0$ vale:

$$E_{Fe(OH)_2\downarrow/Fe^0}^0 = \frac{0.059}{2} \log Ks + E_{Fe^{2+}/Fe^0}^0 = -0.886V \quad (42)$$

y, por tanto, el potencial del sistema $Fe(OH)_2\downarrow/Fe^0$:

$$E_{Fe(OH)_2\downarrow/Fe^0} = E_{Fe(OH)_2\downarrow/Fe^0}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[OH^-]^2} = -0.059 - 0.059 pH \quad (43)$$

Esta línea termina cuando el pH alcanza el valor de 13.1. A partir de este pH, se trazará la línea que relaciona el Fe^0 con el $Fe(OH)_3^-$ que se obtiene restando las reacciones (28) y (25) de la Tabla 6. A partir de esta suma se obtiene también el potencial normal de reducción del sistema $Fe(OH)_3^-/Fe^0$,

$E_{Fe(OH)_3^-/Fe^0}^0$ vale:

$$E_{Fe(OH)_3^- / Fe^0}^0 = -\frac{0.059}{2} \log \beta_{3Fe^{2+}} + E_{Fe^{2+} / Fe^0}^0 = -0.735V \quad (44)$$

y, por tanto, el potencial del sistema $Fe(OH)_3^- / Fe^0$:

$$E_{Fe(OH)_3^- / Fe^0} = E_{Fe(OH)_3^- / Fe^0}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[Fe(OH)_3^-]}{[OH^-]^3} = 0.327 - 0.089 pH \quad (45)$$

Para relacionar el Fe^{2+} con el Fe^{3+} se utilizará la ecuación de Nernst (reacción (22) de la Tabla 6), obteniéndose que $E_{Fe^{2+} / Fe^{3+}} = 0.77V$. Esta línea horizontal termina cuando el pH alcanza el valor de 2.19, que es cuando el Fe^{3+} deja de predominar y comienza a predominar el $Fe(OH)^{2+}$.

En el rango desde pH 2.19 hasta pH 3.49 predomina el $Fe(OH)^{2+}$; en este intervalo se traza la línea que relaciona el Fe^{2+} con el $Fe(OH)^{2+}$, la cual se obtiene a partir de la resta de las reacciones (22) y (17) de la Tabla 6, obteniéndose que el potencial normal de reducción del sistema $Fe(OH)^{2+} / Fe^{2+}$, $E_{Fe(OH)^{2+} / Fe^{2+}}^0$ vale:

$$E_{Fe(OH)^{2+} / Fe^{2+}}^0 = -0.059 \log \beta_{1Fe^{3+}} + E_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}^0 = 0.074V \quad (46)$$

y, por tanto, el potencial del sistema $Fe(OH)^{2+} / Fe^{2+}$:

$$E_{Fe(OH)^{2+} / Fe^{2+}} = E_{Fe(OH)^{2+} / Fe^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{[Fe(OH)^{2+}]}{[Fe^{2+}] \cdot [OH^-]} = 0.900 - 0.059 pH \quad (47)$$

Cuando el pH alcanza un valor de 3.49 comienza a predominar el $Fe(OH)_2^+$. El $Fe(OH)_2^+$ predomina en un intervalo de pH que va de 3.49 hasta 4.37; en este intervalo se traza una línea que relaciona el Fe^{2+} con el $Fe(OH)_2^+$ restando las reacciones (22) y (18) de la Tabla 6, obteniéndose que el potencial normal de reducción del sistema $Fe(OH)_2^+ / Fe^{2+}$, $E_{Fe(OH)_2^+ / Fe^{2+}}^0$ vale:

$$E_{Fe(OH)_2^+ / Fe^{2+}}^0 = -0.059 \log \beta_{2Fe^{3+}} + E_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}^0 = -0.546V \quad (48)$$

y, por tanto, el potencial del sistema $\text{Fe(OH)}_2^+ / \text{Fe}^{2+}$:

$$E_{\text{Fe(OH)}_2^+ / \text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe(OH)}_2^+ / \text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe(OH)}_2^+]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2} = 1.106 - 0.118 \text{pH} \quad (49)$$

A partir de un pH de 4.37 y hasta un pH de 11.6 predomina el $\text{Fe(OH)}_3\downarrow$; en este intervalo se trazan dos líneas: la primera, que relaciona el Fe^{2+} con el $\text{Fe(OH)}_3\downarrow$, y que se encuentra en un intervalo de pH de 4.37 a 9.45 y la segunda, que relaciona el $\text{Fe(OH)}_2\downarrow$ con el $\text{Fe(OH)}_3\downarrow$, y se traza en un rango de pH de 9.45 a 11.6.

Para trazar la línea que relaciona el Fe^{2+} con el $\text{Fe(OH)}_3\downarrow$, se suman las reacciones (21) y (22) de la Tabla 6, obteniéndose que el potencial normal de reducción del sistema $\text{Fe(OH)}_3\downarrow / \text{Fe}^{2+}$, $E_{\text{Fe(OH)}_3\downarrow / \text{Fe}^{2+}}^0$ vale:

$$E_{\text{Fe(OH)}_3\downarrow / \text{Fe}^{2+}}^0 = 0.059 \log K_{s\text{Fe}^{3+}} + E_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}}^0 = -1.471 \text{V} \quad (50)$$

y, por tanto, el potencial del sistema $\text{Fe(OH)}_3\downarrow / \text{Fe}^{2+}$:

$$E_{\text{Fe(OH)}_3\downarrow / \text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe(OH)}_3\downarrow / \text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^3} = 1.361 - 0.177 \text{pH} \quad (51)$$

Como el intervalo de pH en el que predomina el $\text{Fe(OH)}_3\downarrow$ termina cuando el pH alcanza un valor de 11.6, sólo resta dibujar la línea que relaciona el $\text{Fe(OH)}_2\downarrow$ con el $\text{Fe(OH)}_3\downarrow$ y que va desde un pH de 9.45 hasta un pH de 11.6; para ello, se combinan las reacciones (21), (22) y (27) de la Tabla 6, obteniéndose que el potencial normal de reducción del sistema $\text{Fe(OH)}_3\downarrow / \text{Fe(OH)}_2\downarrow$, $E_{\text{Fe(OH)}_3\downarrow / \text{Fe(OH)}_2\downarrow}^0$ vale:

$$E_{\text{Fe(OH)}_3\downarrow / \text{Fe(OH)}_2\downarrow}^0 = -0.059 \log K_{s\text{Fe}^{2+}} + 0.059 \log K_{s\text{Fe}^{3+}} + E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 = -0.581 \text{V} \quad (52)$$

y, por tanto, el potencial del sistema $\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow / \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow$:

$$E_{\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow / \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow} = E_{\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow / \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow}^0 + 0.059 \log \left[\frac{1}{[\text{OH}^-]} \right] = 0.245 - 0.059 \text{pH} \quad (53)$$

Esta línea termina cuando el pH alcanza el valor de 11.6; en este pH se dibuja una línea vertical que relaciona el $\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$ con el $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, ya que el $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ predomina a partir de un pH de 11.6. Por otro lado, el $\text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow$ se redisuelve en un pH de 13.1, por lo que hay que relacionar el $\text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow$ con el $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ en el intervalo de pH de 11.6 a 13.1, para lo cual se combinan las reacciones (20), (22) y (27) de la Tabla 6, obteniéndose que el potencial normal de reducción del sistema $\text{Fe}(\text{OH})_4^- / \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow$, $E_{\text{Fe}(\text{OH})_4^- / \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow}^0$ vale:

$$E_{\text{Fe}(\text{OH})_4^- / \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow}^0 = E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 - 0.059 \log \beta_{4\text{Fe}^{3+}} - 0.059 \log K_{s\text{Fe}^{2+}} = -0.369V \quad (54)$$

y, por tanto, el potencial del sistema $\text{Fe}(\text{OH})_4^- / \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow$:

$$E_{\text{Fe}(\text{OH})_4^- / \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow} = E_{\text{Fe}(\text{OH})_4^- / \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow}^0 + 0.059 \log \left[\frac{[\text{Fe}(\text{OH})_4^-]}{[\text{OH}^-]^2} \right] = 0.930 - 0.118 \text{pH} \quad (55)$$

Esta línea termina cuando el pH alcanza el valor de 13.1; en este pH se dibuja una línea vertical que relaciona el $\text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow$ con el $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$. A partir de este pH de 13.1, se dibuja una línea que relaciona el $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ con el $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$; para esto, se combinan las reacciones (20), (22) y (25) de la Tabla 6, obteniéndose que el potencial normal de reducción del sistema $\text{Fe}(\text{OH})_4^- / \text{Fe}(\text{OH})_3^-$, $E_{\text{Fe}(\text{OH})_4^- / \text{Fe}(\text{OH})_3^-}^0$ vale:

$$E_{\text{Fe}(\text{OH})_4^- / \text{Fe}(\text{OH})_3^-}^0 = E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 - 0.059 \log \beta_{4\text{Fe}^{3+}} + 0.059 \log \beta_{3\text{Fe}^{2+}} = -0.669V \quad (56)$$

y, por tanto el potencial del sistema $\text{Fe}(\text{OH})_4^- / \text{Fe}(\text{OH})_3^-$:

$$E_{\text{Fe}(\text{OH})_4^- / \text{Fe}(\text{OH})_3^-} = E_{\text{Fe}(\text{OH})_4^- / \text{Fe}(\text{OH})_3^-}^0 + 0.059 \log \left[\frac{1}{[\text{OH}^-]} \right] = 0.157 - 0.059 \text{pH} \quad (57)$$

Esta es la última línea del diagrama de Pourbaix del hierro para una concentración de 10^{-6} M; de la misma forma, y siguiendo los pasos anteriores, se dibuja para una concentración de 1 M, teniendo en cuenta que en este caso el número de especies a considerar es menor, tal como se muestra en el diagrama de la Figura 6(b). Ambos diagramas de Pourbaix se muestran en la Figura 7.

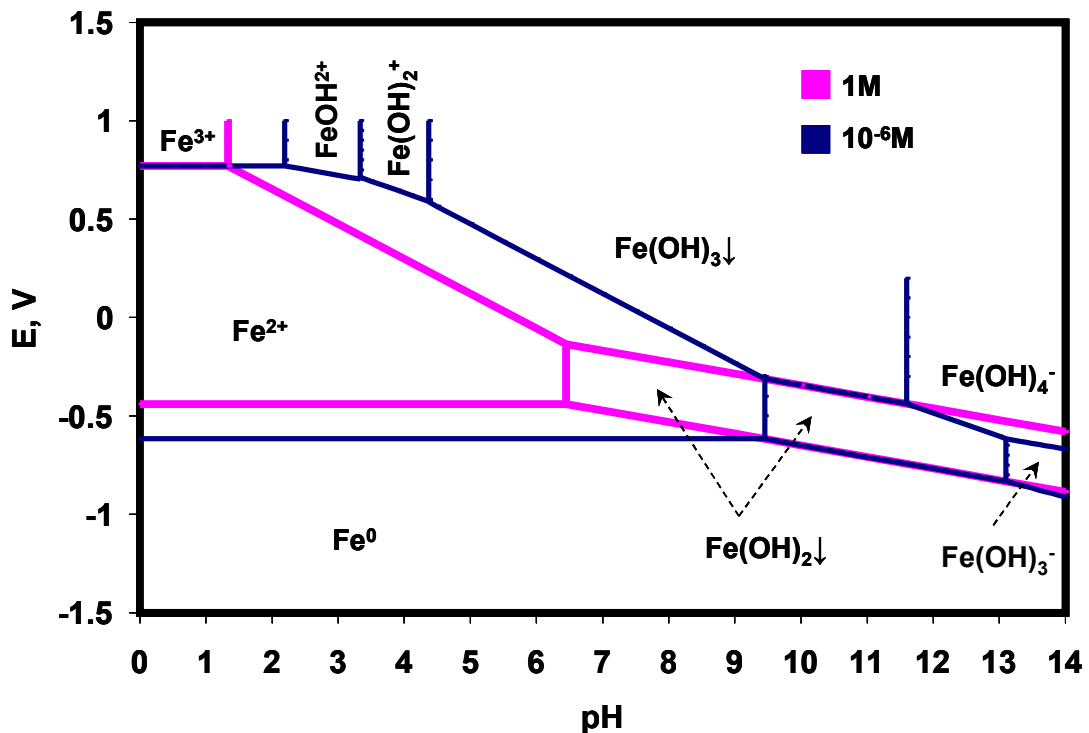


Figura 7. Diagrama de Pourbaix para el hierro.

En la Figura 7 se observa que, para una concentración de hierro de 1 M (línea rosa), cuando el pH alcanza un valor de 6.5, el Fe^{2+} precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_2$; sin embargo, cuando la concentración es de 10^{-6} M (línea azul), esta precipitación se alcanza a un pH de 9.6. Para el caso del Fe^{3+} , cuando la concentración es 1 M, la precipitación en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tiene lugar a un pH de 1.34; en cambio, para la concentración de 10^{-6} M, dicha precipitación se produce a un pH de 4.32.

Toda esta información es importante para conocer los compuestos que se forman, debido a que en un reactor de electrocoagulación el pH varía y esto puede dar una idea de qué compuestos se producen aparte del Fe^{3+} y Fe^{2+} que son los que reducen al cromo.

II. OBJETIVO

2 OBJETIVO.

El objetivo fundamental de la presente tesis doctoral es estudiar, de forma detallada, los parámetros que influyen en el proceso de eliminación de cromo hexavalente (Cr(VI)) mediante la técnica de electrocoagulación (EC) con ánodos de hierro.

En concreto se estudia el efecto del pH, la concentración de NaCl, la densidad de corriente aplicada, la concentración inicial de Cr(VI), la configuración de los electrodos, el número de electrodos utilizados y la agitación del reactor para la eliminación del cromo hexavalente procedente de aguas de lavado de industrias de tratamiento de superficies. Debido principalmente a la peligrosidad del cromo, es necesario tratar las aguas de lavado de las industrias de tratamiento de superficies antes de su vertido al medio ambiente. De forma simultánea al proceso de eliminación, se estudia la reducción del Cr(VI) a Cr(III) en el mismo reactor de EC.

Con este estudio se busca optimizar los parámetros citados para que la técnica de EC elimine la mayor cantidad posible de cromo hexavalente y que el consumo de energía sea mínimo.

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.1 Montaje experimental.

En este trabajo se utilizaron dos reactores de distinto tamaño. En las Figuras 8 y 9, se muestran sendos esquemas de los montajes experimentales utilizados para cada reactor. En ambos casos, el sistema consta de las siguientes partes:

- (1) **Fuente de alimentación.** Se trata de una fuente de alimentación de corriente continua de la marca GRELCO GVD 305, cuya potencia es de 340 W, con un rango de voltaje de 0-30 Vcc y un rango de corriente de 0-5 A.

- (2) **Multímetro.** El multímetro es de la marca HUNG CHANG, modelo 4510 y soporta un máximo de 10 A y 500 V. Este dispositivo se conecta en serie con la fuente de alimentación de corriente continua con el fin de conseguir una mayor precisión en la medida de la intensidad.

- (3) **Reactor.** Se utilizan dos tipos de reactores. El reactor de EC del montaje que se muestra en la Figura 8 (R1) es de polipropileno transparente, tiene 1 L de capacidad, es de forma cilíndrica y en su borde se sostienen los electrodos quedando éstos a 2.5 cm del fondo del reactor. El reactor del montaje de la Figura 9 (R2) es de PVC, tiene forma rectangular, y sus dimensiones son 31 cm de largo x 19 cm de alto x 14 cm de ancho; su capacidad es de 7 L y se pueden colocar hasta 14 electrodos con una distancia entre si de 1.8 cm quedando éstos a 3.5 cm del fondo del reactor. Los electrodos del reactor R2 se sostienen en el borde interior del mismo.

- (4) **Ánodos.** Los ánodos empleados en ambos reactores son de hierro industrial. Para el reactor R1 las dimensiones del ánodo son: 8 cm de ancho x 14 cm de largo x 3 mm de espesor. Este ánodo presenta una superficie de contacto de 80 cm². Para el reactor R2 las dimensiones del ánodo son: 10 cm de ancho x 17.5 cm de largo x 3 mm de espesor. En este caso, el ánodo presenta una superficie de contacto de 150 cm². El ánodo se conecta al polo positivo de la fuente de alimentación de corriente continua.
- (5) **Cátodos.** Los cátodos usados en ambos reactores son de acero inoxidable AISI 316. Para el reactor R1 las dimensiones del cátodo son: 8 cm de ancho x 14 cm de largo x 1 mm de espesor; por tanto, presenta una superficie de contacto de 80 cm², igual a la del ánodo correspondiente. Para el reactor R2 las dimensiones del cátodo son: 10 cm de ancho x 17.5 cm de largo x 1 mm de espesor; de este modo, presenta una superficie de contacto de 150 cm², también igual a la del ánodo correspondiente. El cátodo se conecta al polo negativo de la fuente de alimentación de corriente continua.

Además, se utilizó un pH-metro CRISON micropH 2000 con el fin de medir el pH de la disolución y un agitador de la marca FALC Mod. F. 20 con una potencia de 20 W, el cual se usó en los ensayos en los que se requería agitación.

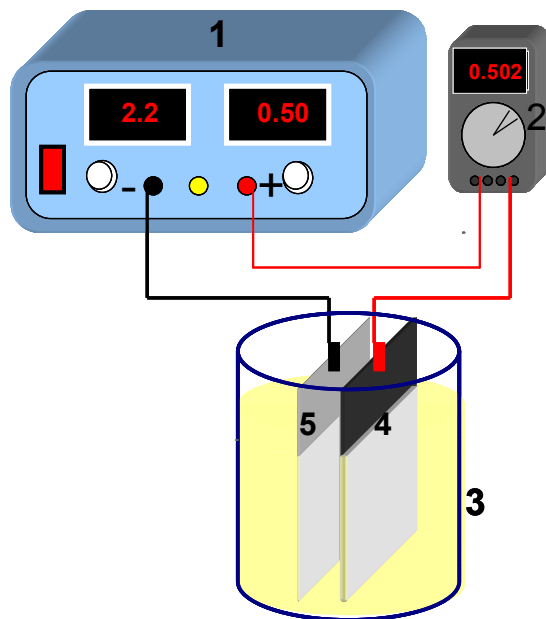


Figura 8. Esquema del montaje experimental empleado para el reactor R1. (1) Fuente de alimentación, (2) multímetro, (3) reactor, (4) ánodo, (5) cátodo.

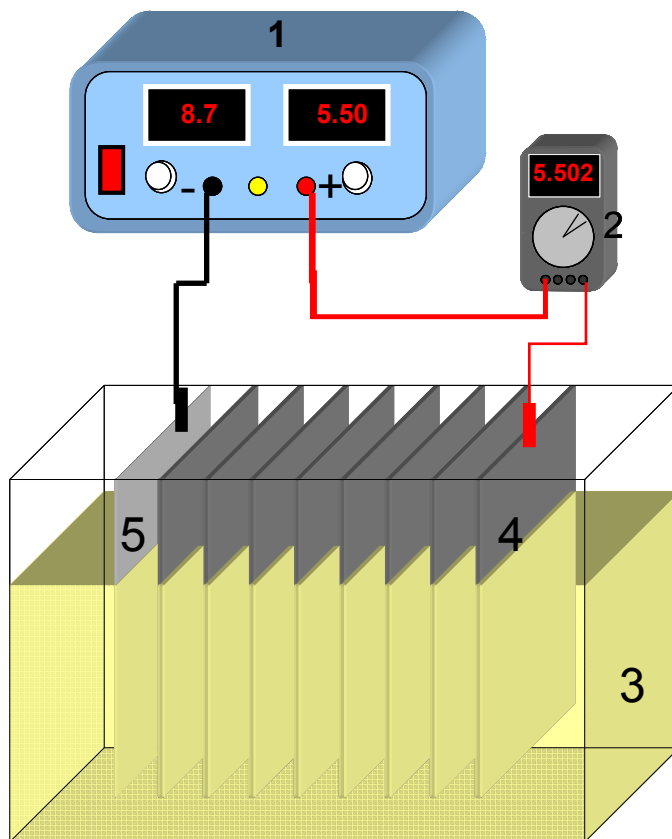


Figura 9. Esquema del montaje experimental empleado para el reactor R2. (1) Fuente de alimentación, (2) multímetro, (3) reactor, (4) ánodo, (5) cátodo.

3.2 Experiencias realizadas.

Se trabajó con disoluciones de Cr(VI) preparadas a partir de CrO₃ de grado reactivo de PANREAC cuya pureza es del 98 %. Con estas disoluciones se estudió la influencia de los siguientes parámetros en la eliminación del Cr(VI):

- **Influencia del pH:** para estudiar la influencia del pH se trabajó en ausencia de H₂SO₄ y con diversas concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M, 0.01 M y 0.1 M, preparadas a partir de H₂SO₄ concentrado de grado reactivo de J.T.Baker con una pureza del 95-98 %.
- **Influencia de la concentración de NaCl:** para analizar el efecto de la concentración de los iones Cl⁻ se trabajó en ausencia de NaCl y con diversas concentraciones de NaCl de 0.1 g/L, 0.2 g/L, 0.5 g/L, 0.7 g/L, 0.9 g/L y 1 g/L; el NaCl empleado fue de grado reactivo de J.T.Baker con una pureza del 99 %. Para el caso del reactor R2, se trabajó con concentraciones de NaCl de 5 g/L y 10 g/L.
- **Influencia de la densidad de corriente:** para analizar el efecto de la densidad de corriente se trabajó con tres densidades de corriente de 3.125 mA/cm², 6.25 mA/cm² y 12.5 mA/cm². Para el reactor R2 se utilizó una densidad de corriente de 33.33 mA/cm².
- **Influencia de la concentración inicial de Cr(VI):** para investigar el efecto de la concentración inicial del Cr(VI), se trabajó con diversas concentraciones de cromo de 0.01 M, 0.025 M y 0.05 M. En el caso específico del reactor R2, se empleó una concentración de Cr(VI) de 1 M.
- **Influencia de la configuración de los electrodos:** para analizar la influencia de la disposición de los electrodos, se trabajó con una configuración bipolar (Figura 10(a)) y otra monopolar (Figura 10(b)).

En la configuración bipolar se tenía un electrodo de acero inoxidable que actuaba como cátodo y tres electrodos de hierro; los electrodos centrales de hierro actuaban como cátodo y ánodo a la vez, y sólo se conectaban a la fuente de alimentación el cátodo de acero inoxidable y el electrodo de hierro final. En la configuración monopolar se utilizaron dos cátodos de acero inoxidable y dos ánodos de hierro; en este caso, los dos cátodos y los dos ánodos se conectaban a la fuente de alimentación, tal y como se observa en el esquema de la Figura 10(b). Para el caso específico del reactor R2, la conexión era bipolar, conectando a la fuente de alimentación el cátodo de acero inoxidable y el último electrodo de hierro.

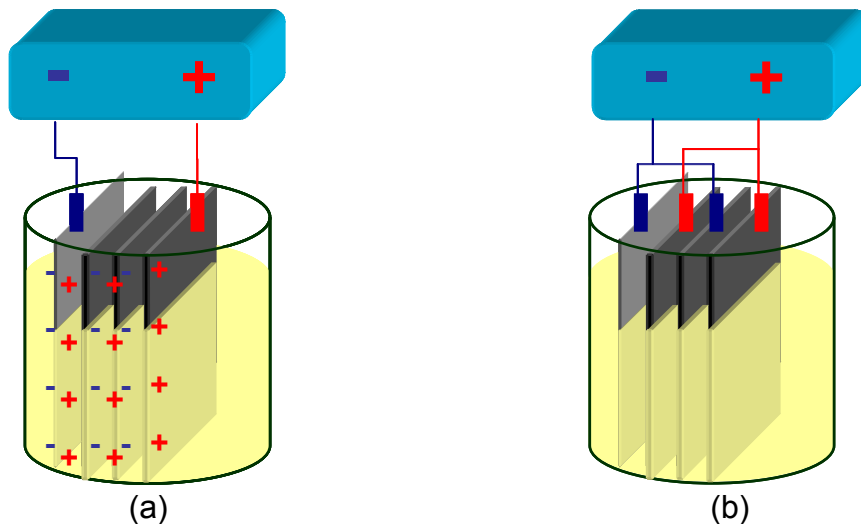
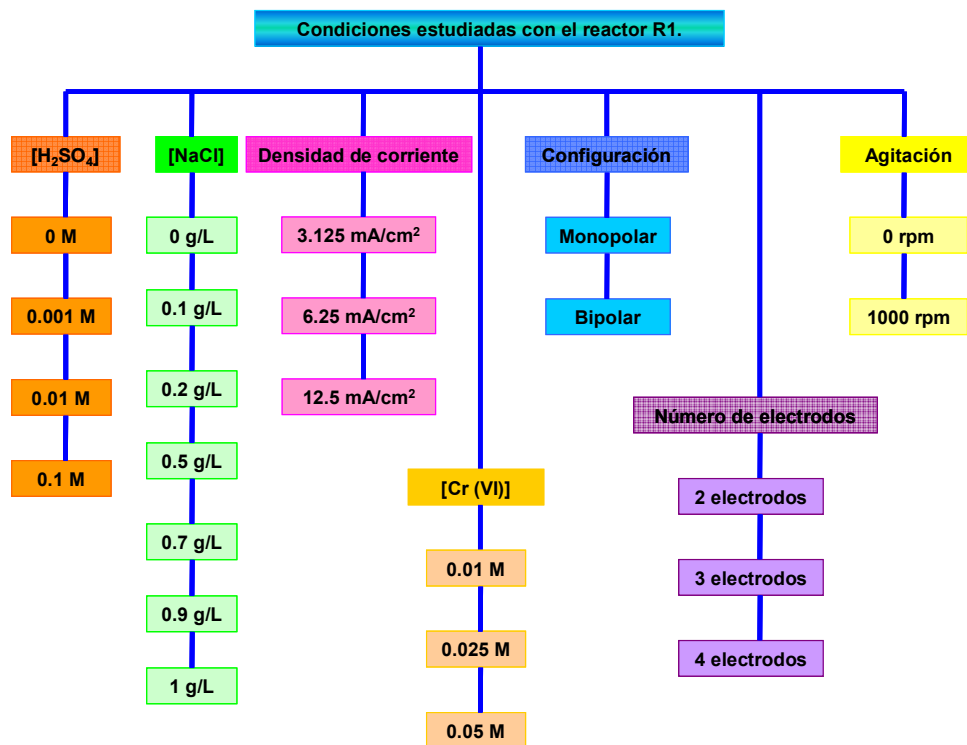


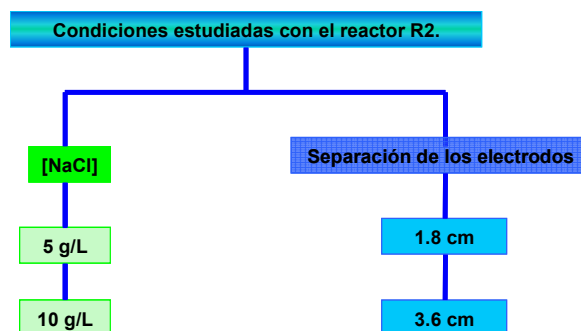
Figura 10. Configuración de los electrodos: Configuración Bipolar (a) y Configuración Monopolar (b).

- **Influencia del número de electrodos utilizados:** para estudiar la influencia del número de electrodos utilizados, en el caso del reactor R1 se trabajó con 2, 3 y 4 electrodos.
- **Influencia de la agitación:** para analizar la influencia de la agitación, se utilizó el agitador descrito en el apartado 3.1, a una velocidad de 1000 rpm.

La Figura 11(a) muestra un organigrama que resume las condiciones de trabajo de las experiencias realizadas con el reactor R1. En el caso del reactor R2 se trabajó con una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M, una densidad de corriente de 33.33 mA/cm^2 , una concentración inicial de Cr(VI) de 1 M, una configuración bipolar y sin agitación. Se emplean 7 electrodos y se estudió el efecto de la separación entre los mismos. Las condiciones de las experiencias realizadas se recogen en la Figura 11(b).



(a)



(b)

Figura 11. Resumen de las condiciones de las experiencias realizadas con el reactor R1(a) y con el reactor R2(b).

3.3 Procedimiento experimental.

En todas las experiencias se trabajó con una densidad de corriente constante y el voltaje se midió de forma continua con el tiempo. Antes de realizar el montaje experimental, los electrodos de hierro se trataban con una lija de tela extraflexible al corindón REF 2101 con un grano de 180 de BMA. Una vez lijados, se lavaban con agua destilada, se secaban y a continuación, se registraba el peso. Los electrodos de acero inoxidable se lavaban con agua destilada y se secaban.

Durante el proceso de EC, se tomaban dos muestras de la disolución cada media hora, mientras que el pH y el voltaje se medían en continuo. A una de las muestras, de 1 mL, se le añadían 0.5 mL de HCl concentrado de J.T.Baker con una pureza del 37-38 % y se diluía a 50 mL con agua destilada para determinar el contenido en hierro total y en cromo total por medio de espectrofotometría de absorción atómica. A la otra muestra, también de 1 mL, se le añadían 5 mL de H₂SO₄ 1 M para analizar el contenido en cromo hexavalente mediante la técnica de valoración de oxido-reducción.

Las experiencias de EC realizadas con el reactor R1 tuvieron una duración de 5 horas, mientras que con el reactor R2 duraron 54 horas. Al finalizar cada experiencia, los electrodos se limpiaban con agua destilada, eliminando así todo el lodo que quedaba adherido a su superficie. Luego se secaban y se registraba el peso de los ánodos.

Con el fin de eliminar los restos de óxido adheridos sobre la superficie de los ánodos, éstos se limpiaban con una disolución de ácido clorhídrico 6 M, preparado a partir de HCl concentrado de J.T.Baker, con una pureza del 37-38 %, se lavaban de nuevo con H₂O destilada y se secaban para luego registrar su peso. Este proceso se repetía hasta que el peso fuera constante [161]. Las disoluciones obtenidas de los sucesivos lavados de los ánodos de hierro se analizaron mediante espectrofotometría de absorción atómica para determinar la cantidad de hierro oxidado durante el proceso de EC que queda

adherido sobre la superficie de los electrodos y que, por tanto, no pasa al reactor.

3.4 Técnicas analíticas.

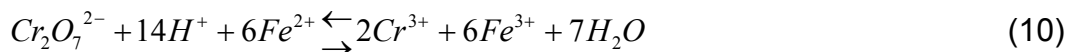
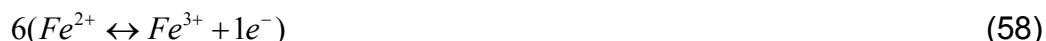
Para demostrar la influencia de los parámetros estudiados en este trabajo, es importante analizar la cantidad de cromo total en disolución (suma de las concentraciones de Cr(VI) y Cr(III)) y de hierro total en disolución (suma de las concentraciones de Fe(II) y Fe(III)). En el caso del cromo también es imprescindible analizar qué parte de éste es Cr(VI) para saber de este modo cuánto se reduce a Cr(III). Por esta razón, se analiza el Cr(VI) mediante valoración con una disolución normalizada de Fe(II), mientras que el cromo total y el hierro total se determinan mediante espectrofotometría de absorción atómica (AA).

3.4.1 Técnica de valoración de oxido-reducción.

- **Fundamento teórico.**

Los compuestos de Cr(VI) producen sólo especies neutras y aniónicas, predominantemente CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. A pH bajo y altas concentraciones de cromo, predomina el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, mientras que a pH superiores a 6.5, el Cr(VI) existe en forma de CrO_4^{2-} [10, 42, 162]. Por ello, dependiendo del pH y de la concentración predomina una u otra especie.

Para determinar el Cr(VI) se utilizó la técnica de oxido-reducción con una disolución normalizada de iones Fe^{2+} . Para ello, se añade en primer lugar a la muestra un exceso de iones Fe^{2+} , con lo cual tienen lugar las siguientes reacciones:



El exceso de iones Fe^{2+} se determina con una disolución patrón de dicromato potásico según las mismas reacciones anteriores. De este modo, determinando la concentración de iones Fe^{2+} sobrante y con los cálculos pertinentes, se puede saber la concentración de Cr(VI) en la muestra inicial.

Como indicador se utilizó una disolución de difenilaminsulfonato de sodio al 0.5 % ya que éste es el mejor indicador para la detección del punto final de la valoración, aunque también pueden usarse difenilamina y difenilbencidina. El complejo ferroso-fenantrolina es menos adecuado [163].

- **Preparación de disoluciones.**

1. Para la técnica de valoración de oxido-reducción se preparó una disolución de Fe^{2+} 0.1 M, a partir de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Sal de Mohr) grado reactivo de J.T.Baker con una pureza del 99 %, en una disolución 0.1 M de H_2SO_4 , preparada a partir de H_2SO_4 concentrado de grado reactivo con una pureza del 95-98 %.
2. Se preparó una disolución de H_2SO_4 1 M, a partir de H_2SO_4 concentrado de grado reactivo con una pureza del 95-98 %, que se utilizó para diluir la muestra problema.
3. Se preparó una disolución de $K_2Cr_2O_7$ 0.01 M, a partir de $K_2Cr_2O_7$ grado reactivo de PANREAC con una pureza del 99 % para normalizar la disolución de Fe^{2+} y para determinar el exceso de Fe^{2+} durante la valoración del cromo hexavalente.

4. Se preparó el indicador de difenilaminsulfonato sódico de RIEDEL-DE HAËN AG SEELZE-HANNOVER # 331 50 al 0.5 %.

• **Procedimiento para la valoración de oxido-reducción.**

1. Se toma un mililitro de muestra problema.
2. Se añaden 5 mL de H₂SO₄ de concentración 1 M.
3. Se añaden 10 mL de la disolución de Fe²⁺ de concentración 0.1 M normalizada previamente con la disolución patrón de K₂Cr₂O₇.
4. Se agregan unas gotas de indicador difenilaminsulfonato sódico.
5. Se procede a valorar lentamente con la disolución de dicromato potásico 0.01 M, agitando constantemente hasta que se produzca el viraje de color de verde puro a verde grisáceo.
6. A partir del volumen de K₂Cr₂O₇ consumido se determina la concentración de Cr(VI) en la muestra problema, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$V_{Fe^{2+}} \cdot M_{Fe^{2+}} = V_{Cr(VI)} \cdot M_{Cr(VI)} \cdot 6 + V_{Cr_2O_7^{2-}} \cdot M_{Cr_2O_7^{2-}} \cdot 6 \quad (59)$$

donde V es el volumen (L) y M es la molaridad (mol/L); esta ecuación permite calcular la molaridad del cromo en mol/L.

3.4.2 Espectrofotometría de absorción atómica.

- **Fundamento teórico.**

La espectrofotometría de absorción atómica (AA) se basa en el principio de que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz a una cierta longitud de onda. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas. La AA es una técnica analítica aplicable al análisis de trazas de elementos metálicos en minerales, muestras biológicas, metalúrgicas, farmacéuticas, aguas, alimentos y en el medio ambiente.

La fuente más común que proporciona la luz que absorben los átomos para las mediciones es la lámpara de cátodo hueco, la cual consiste en un cilindro de vidrio cerrado, relleno con un gas inerte (Ar, Ne). En su interior se ubica el cátodo fabricado del elemento que se analizará y un ánodo de tungsteno. En cuanto a la muestra, se necesita calor para gasificarla. El calor se genera desde una llama. Mediante AA por llama solamente se pueden analizar disoluciones [164].

- **Preparación de disoluciones.**

Se utilizó el método de espectrofotometría de absorción atómica para determinar el hierro total y el cromo total, por lo que fue necesario preparar patrones de ambos metales para la obtención de las curvas patrón.

1. Para el caso del hierro, se preparó una disolución de 1000 ppm a partir de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, grado reactivo de J.T.Baker con una pureza del 99 %. Esta disolución de hierro se normalizó con $K_2Cr_2O_7$, siguiendo el mismo procedimiento explicado anteriormente, ya que el Fe^{2+} no es un patrón primario.

2. Para el caso del cromo se preparó igualmente una disolución de 1000 ppm a partir de $K_2Cr_2O_7$, grado reactivo de PANREAC con una pureza del 99 %.

A partir de las disoluciones concentradas de 1000 ppm se prepararon patrones de 10, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm para el cromo y para el hierro, en medio HCl 1:1.

- ***Procedimiento para la determinación de hierro y cromo mediante espectrofotometría de absorción atómica.***

Para la determinación del hierro total y del cromo total mediante AA se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer Analyst 100, usando sendas lámparas de cátodo hueco de hierro y cromo. En ambos casos la intensidad de la lámpara fue de 10 mA, el tamaño de rendija de 0.2 nm y la longitud de onda de 372.0 nm para el hierro y de 428.9 nm para el cromo. En todos los casos se llevó a cabo el análisis por triplicado, calculando la media de la absorbancia obtenida.

En la Figura 12 se observa un ejemplo de las curvas patrón obtenidas tanto para el hierro como para el cromo. Cabe hacer mención que cada vez que se llevaba a cabo el análisis correspondiente a una nueva experiencia de EC se obtenían previamente las curvas patrón. En experiencias previas realizadas se concluyó que con las condiciones de trabajo utilizadas, el hierro no influye en la determinación del cromo y viceversa.

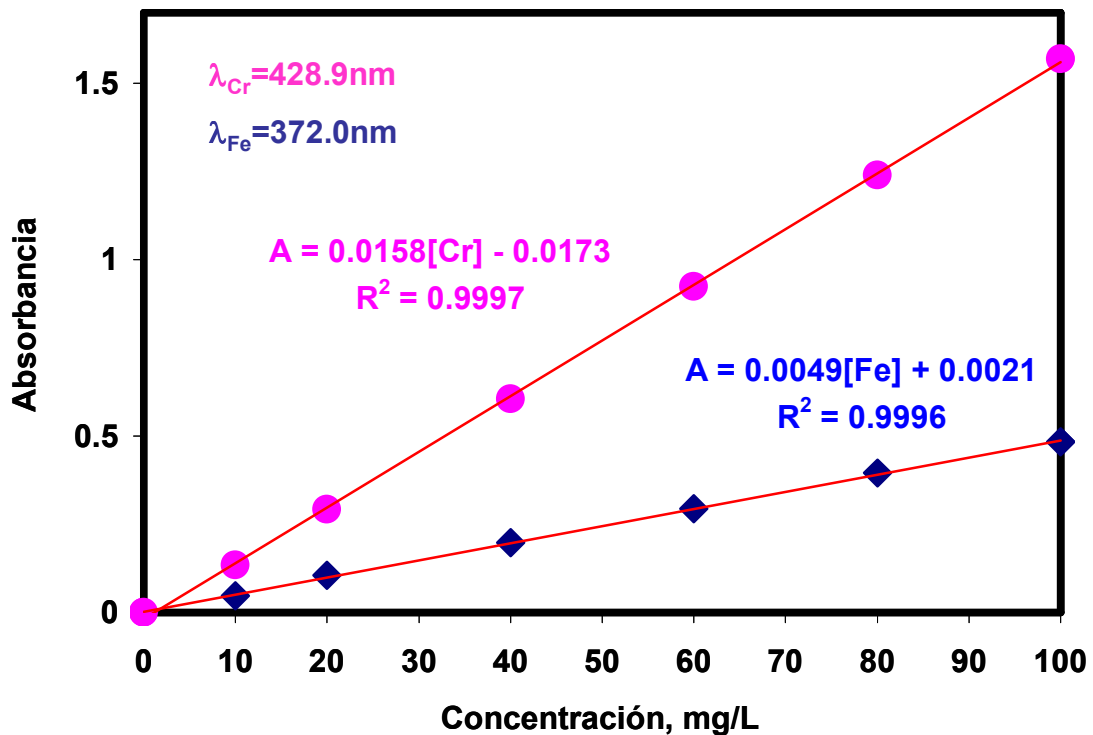


Figura 12. Curvas patrón del hierro y del cromo obtenidas mediante espectrofotometría de absorción atómica.

3.5 Determinación de la eficacia del proceso de EC.

Para evaluar el efecto de cada uno de los parámetros estudiados sobre el comportamiento del reactor de EC se determinó: la concentración de cromo hexavalente, [Cr (VI)], y de cromo total, [Cr t]; la concentración de hierro total, [Fe]; el pH y el voltaje de celda, U_c , en función del tiempo. A partir de estos datos se calculó: la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III), $X_{Cr(VI)}$; la fracción de Cr que precipita, $X_{Cr t}$; la eficacia de corriente para el ánodo de hierro, ϕ ; la energía específica consumida, E_s ; y la productividad específica, η . Además, a partir de la pérdida de peso del electrodo es posible determinar la fracción de hierro oxidado que permanece en la disolución y la que precipita.

3.5.1 Cálculo de la eficacia de corriente referida a la disolución de los ánodos de hierro.

El rendimiento eléctrico es igual a la eficacia de corriente. La eficacia de corriente total, (ϕ_t), correspondiente a la cantidad de hierro total oxidado, se puede determinar mediante la siguiente expresión:

$$\phi_t(t) = \frac{m \cdot z \cdot F}{M_{Fe} \cdot I \cdot t} \cdot 100 \quad (60)$$

donde m es la masa total de hierro oxidado (g), z es el número de electrones que se transfiere en la reacción anódica (en esta tesis doctoral $z = 2$, ya que se asume que el ánodo de hierro se oxida a Fe(II)), F es la constante de Faraday (96485 C/eq), M_{Fe} es el peso atómico del hierro (55.84 g/mol), I es la intensidad (A) y t es el tiempo (s). Para que la ecuación (60) sea válida, se debe operar a intensidad constante.

Para el cálculo del rendimiento eléctrico de la reacción anódica, los ánodos de hierro se pesaron al principio y al final de cada experiencia, después de lavar con HCl 6 M, tal como se explico en el apartado 3.3; la diferencia entre estos pesos es igual a la masa de hierro total oxidado (m). El hierro oxidado que queda adherido a los electrodos en forma de óxidos de hierro pasa a la disolución resultante del lavado con HCl y se determina por AA.

3.5.2 Cálculo de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y de la fracción de cromo que precipita.

Para el cálculo de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y de la fracción de cromo que precipita se considera que el cromo hexavalente puede ser reducido a cromo trivalente en el cátodo mediante las reacciones (3) y (4) o bien por el Fe(II) formado durante la oxidación del ánodo, según las reacciones (10), (11) y (12), dependiendo del pH. El Cr(III) formado puede precipitar como

Cr(OH)₃ si se alcanza el pH adecuado o coprecipitar con el hierro como hidróxido mixto de cromo y hierro.

La eficacia de la eliminación del Cr(VI) por EC se ha evaluado mediante la determinación del Cr(VI) y del cromo total presentes en la disolución. La disminución de la concentración de Cr(VI) permitirá calcular la eficacia del proceso de reducción de Cr(VI) a Cr(III) y la disminución de la concentración de cromo total permitirá calcular la eficacia del proceso de precipitación. Por tanto, se ha determinado la fracción de Cr(VI) reducido a Cr(III) y la fracción de cromo que precipita mediante las siguientes ecuaciones:

$$X_{Cr(VI)}(t) = \frac{[Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)(t)]}{[Cr(VI)]_0} \quad (61)$$

$$X_{Cr(t)} = \frac{[Cr]_0 - [Cr(t)]}{[Cr]_0} \quad (62)$$

donde $X_{Cr(VI)}$ es la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III); $[Cr(VI)]_0$ es la concentración inicial de Cr(VI); $[Cr(VI)(t)]$ es la concentración de Cr(VI) en un instante de tiempo determinado; $X_{Cr(t)}$ es la fracción de cromo que precipita; $[Cr]_0$ es la concentración de cromo total inicial y $[Cr(t)]$ es la concentración de cromo total en un instante de tiempo determinado.

3.5.3 Cálculo de la energía específica consumida.

La energía específica (Es) se define como la energía consumida necesaria para eliminar un kilogramo de cromo en la unidad de tiempo. La energía específica se puede determinar mediante la siguiente ecuación:

$$Es(t) = \frac{\int_0^t U_c(t) \cdot I(t) dt}{3600 \cdot M_{Cr} \cdot V \cdot [Cr]_0 \cdot X_{Cr(t)}} \quad (63)$$

donde U_c es el voltaje de celda (V), I es la intensidad aplicada (A), M_{Cr} es el peso atómico del Cr (52 g/mol), V es el volumen de la disolución a tratar en el reactor de EC (L), $[Cr]_0$ es la concentración inicial de cromo total (mol/L) y $X_{Cr t}$ es la fracción de cromo que precipita. Las unidades de la energía específica vienen dadas en kW·h/kg.

La energía específica consumida es un parámetro muy importante que se puede relacionar con la viabilidad del proceso, puesto que está relacionada con los costes de operación. En un proceso de EC estos costes son los más importantes y, por tanto, habrá que minimizarlos.

3.5.4 Cálculo de la productividad específica.

La productividad específica (η) se define como la masa de cromo eliminado por unidad de tiempo y por unidad de volumen. Este parámetro está relacionado con la inversión necesaria para conseguir una determinada eliminación de cromo. La productividad específica se relaciona con la viabilidad del proceso, puesto que está relacionada con los beneficios debidos al producto obtenido o a la cantidad de contaminante eliminado y, por tanto, ha de ser lo mayor posible. La productividad específica se puede determinar mediante la siguiente ecuación:

$$\eta(t) = \frac{M_{Cr} [[Cr]_0 - [Cr(t)]]}{t} \quad (64)$$

donde M_{Cr} es el peso atómico del cromo (52 g/mol), $[Cr]_0$ es la concentración inicial de cromo (mol/L), $[Cr(t)]$ es la concentración de cromo total en un instante de tiempo dado (mol/L) y t es el tiempo (h). Las unidades de la productividad específica vienen dadas en g/(L·h).

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Tal como se ha comentado en el apartado 2 el objetivo de esta tesis doctoral es estudiar los parámetros que influyen en el proceso de eliminación de cromo hexavalente mediante la técnica de electrocoagulación con ánodos de hierro. En concreto se estudia el efecto del pH, la concentración de NaCl, la densidad de corriente aplicada, la concentración inicial de Cr(VI), la configuración de los electrodos, el número de electrodos utilizados y la agitación del reactor para la eliminación del cromo hexavalente procedente de aguas de lavado de industrias de tratamiento de superficies.

A continuación se presentan los resultados más destacables de los obtenidos a partir de las experiencias realizadas que se indican en la Figura 11.

4.1 Efecto de las concentraciones de NaCl y H₂SO₄.

Para analizar los efectos de la concentración de H₂SO₄ y NaCl sobre el proceso de electrocoagulación, se realizaron ensayos utilizando una configuración monopolar con dos electrodos, aplicando una intensidad de 0.5 A, que corresponde a una densidad de corriente de 6.25 mA/cm², cuatro concentraciones de H₂SO₄ (0, 0.001, 0.01 y 0.1 M), siete concentraciones de NaCl (0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.7, 0.9 y 1 g/L), una concentración inicial de Cr(VI) de 0.05 M y sin agitación.

4.1.1 Efecto de las concentraciones de NaCl y H₂SO₄ sobre el pH.

Una de las variables que más afectan al proceso de eliminación de Cr(VI) mediante electrocoagulación (EC) es el pH, puesto que influye tanto en la reducción del Cr(VI) a Cr(III) como en la eliminación del Cr(III), precipitado en forma de Cr(OH)₃ o coprecipitado con el Fe(III). A pH bajos se favorece la reducción del Cr(VI) a Cr(III) y la oxidación del ánodo de hierro, mientras que para que se produzca la precipitación del Cr(III) y del Fe(III) se han de alcanzar pH más elevados.

El cambio de pH que tiene lugar en el proceso de EC va ligado a la formación de hidrógeno en el cátodo y de oxígeno en el ánodo. También puede producirse un cambio de pH como consecuencia de las reacciones químicas de oxidación-reducción y de precipitación que tienen lugar. Por ello, durante el proceso de EC puede tener lugar la neutralización de la disolución [111, 165, 166].

- ***pH alcanzado al final del proceso.***

En la Figura 13 se representa el pH final alcanzado en función de la concentración de NaCl para varias concentraciones iniciales de H₂SO₄. Como se puede observar en dicha figura, en presencia de NaCl, el pH final alcanzado está comprendido entre 2.4 y 4.0 aproximadamente. Este pH final alcanzado es prácticamente independiente de la concentración de NaCl y es menor cuanto mayor es la concentración inicial de H₂SO₄. Sin embargo, en ausencia de NaCl el pH final alcanzado está comprendido entre 1.5 y 2.2, y es mayor cuanto mayor es la concentración inicial de H₂SO₄.

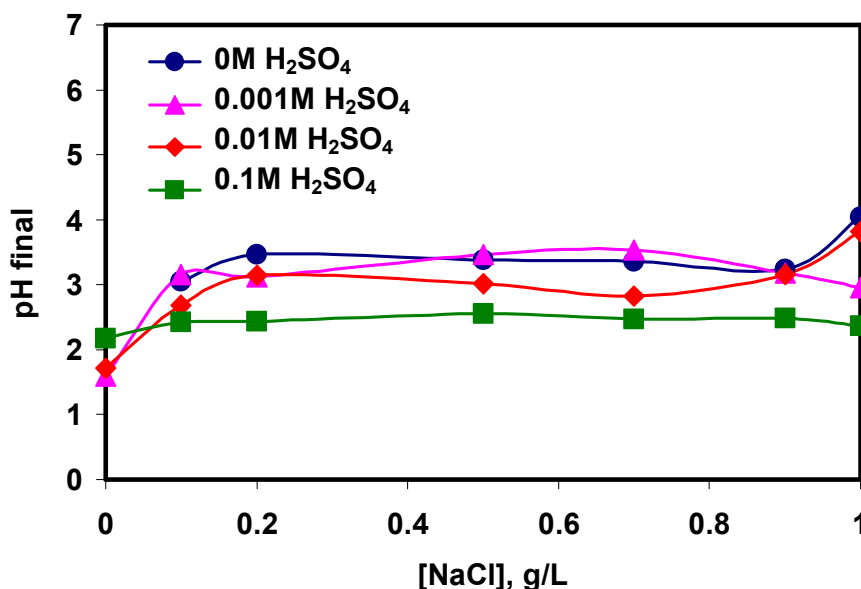


Figura 13. Efecto de la concentración de NaCl sobre el pH alcanzado al final del proceso.

El comportamiento observado puede deberse al efecto que tienen los iones Cl^- y el H_2SO_4 sobre las distintas reacciones que se producen. Cabe mencionar que el pH inicial de la disolución es de 1.5 aproximadamente en todos los casos. En ausencia de NaCl y para bajas concentraciones de H_2SO_4 en la disolución, el ánodo de hierro es pasivado por el cromo hexavalente, por lo que no se produce su disolución. Además, en ausencia de H_2SO_4 o a bajas concentraciones de H_2SO_4 , prácticamente no se produce la reducción del Cr(VI) en el cátodo, por lo que en estas condiciones apenas cambia el pH y se mantiene en su valor inicial. Cuando se aumenta la concentración de H_2SO_4 en ausencia de NaCl , aumenta la disolución del ánodo y la reducción del Cr(VI) a Cr(III) , por lo que se ve favorecido el proceso de EC y esto se traduce en un aumento de pH.

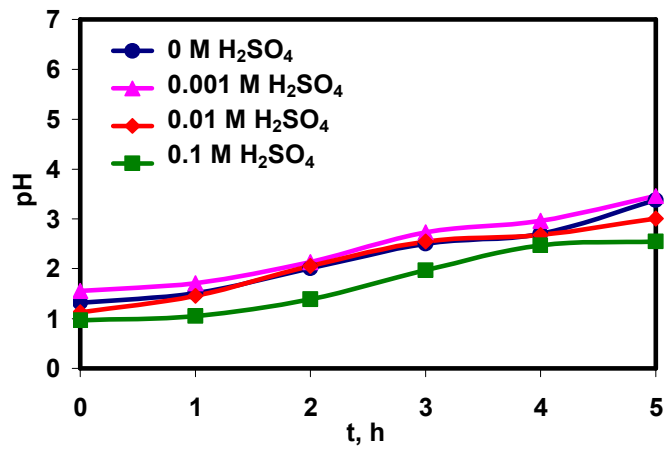
Al añadir NaCl a la disolución se favorece la disolución del ánodo para generar iones Fe^{2+} , ya que la presencia de iones Cl^- favorece la corrosión del ánodo de hierro por picaduras. Los iones Fe^{2+} reducen el cromo hexavalente a cromo trivalente según las reacciones (10), (11) y (12), formándose a la vez Fe^{3+} . Estos iones Fe^{3+} formados generan varios hidróxidos amorfos monoméricos y poliméricos como FeOH^{2+} , Fe(OH)_2^+ , Fe(OH)_3 , Fe(OH)_4^- , $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_5^{4+}$, $\text{Fe(OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{FeOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^{2+}$, $[\text{FeOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$, $[\text{Fe(OH)}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2+}$, $[\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]^{4+}$, etc. Por otro lado se producirá un aumento del pH como consecuencia de la reducción del medio y de la formación de los hidróxidos metálicos solubles [7], lo que justifica las diferencias observadas entre el pH alcanzado en ausencia y en presencia de iones Cl^- además de producirse la coprecipitación del Cr^{3+} y del Fe^{3+} como hidróxido mixto de cromo y hierro. Finalmente, en presencia de iones cloruro el pH final alcanzado es menor cuanto mayor es la concentración inicial de H_2SO_4 . Esto es debido a que el pH inicial para altas concentraciones de H_2SO_4 es el más bajo y, por lo tanto, permanece más bajo al final del proceso.

- ***Evolución del pH con el tiempo.***

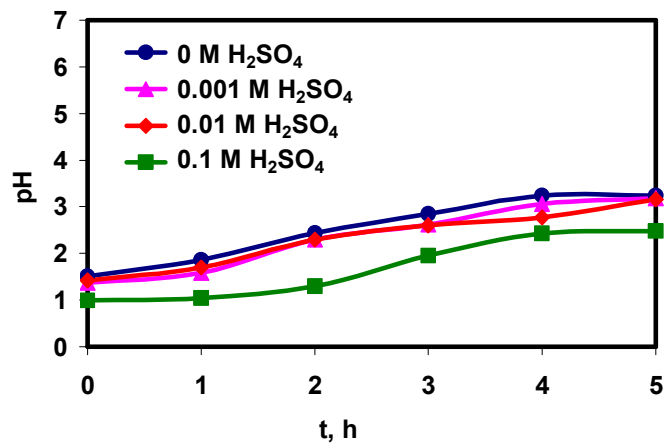
El comportamiento mencionado previamente puede esclarecerse mejor a partir de la evolución del pH con el tiempo. En las Figuras 14(a) y 14(b) se representa el efecto de la concentración de H_2SO_4 sobre la evolución del pH con el tiempo para concentraciones de NaCl de 0.5 g/L y 0.9 g/L, respectivamente; además, en la Figura 14(c) se muestra el efecto de la concentración de NaCl sobre la evolución del pH con el tiempo para una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M.

Así, en las Figuras 14(a) y 14(b), se puede observar que cuando hay iones Cl^- en la disolución el pH aumenta con el tiempo, y este aumento es mayor cuando menor es la concentración inicial de H_2SO_4 .

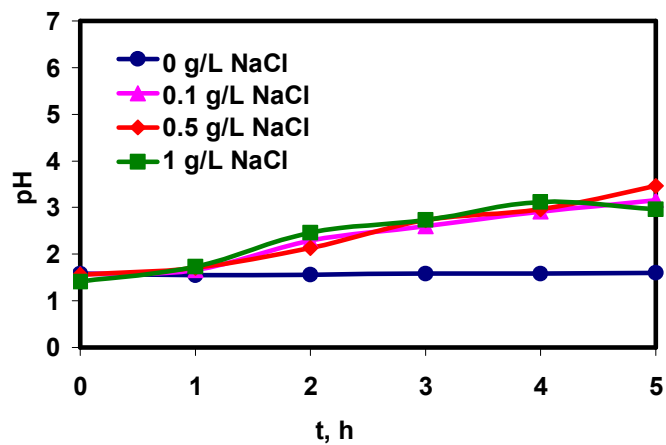
Por otro lado, en la Figura 14(c), se observa que en ausencia de iones Cl^- el pH prácticamente no varía durante el transcurso del proceso de EC debido a que, como se ha comentado previamente, en ausencia de iones Cl^- y bajas concentraciones de H_2SO_4 no se produce la oxidación del ánodo. Sin embargo, cuando se añade NaCl a la disolución, el pH aumenta con el tiempo, pero el aumento es prácticamente independiente de la concentración de iones Cl^- . Por tanto, puede concluirse que la presencia de iones Cl^- favorece la oxidación del ánodo y la formación de hidróxidos de hierro que junto con la reducción del medio en el cátodo contribuyen al aumento del pH de la disolución, siendo el pH más elevado cuanto menor es la concentración inicial de H_2SO_4 .



(a) [NaCl] = 0.5 g/L



(b) [NaCl] = 0.9 g/L



(c) [H₂SO₄] = 0.001 M

Figura 14. Evolución del pH con el tiempo.

4.1.2 Efecto de las concentraciones de NaCl y H₂SO₄ sobre la oxidación del ánodo.

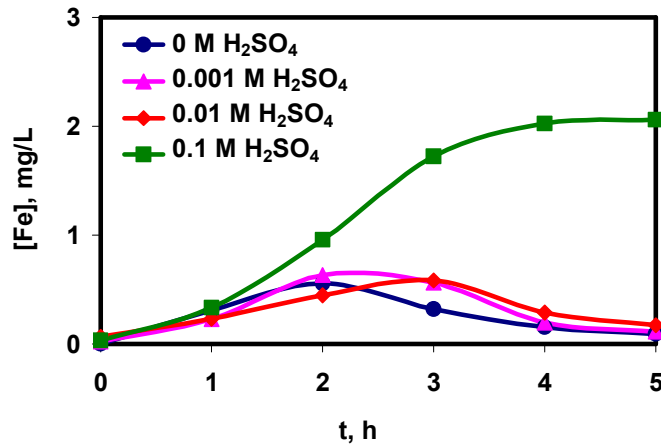
El proceso de EC del cromo hexavalente depende de la cantidad de hierro oxidado en el ánodo, ya que los iones Fe²⁺ formados como consecuencia de la oxidación del ánodo participan en la reducción del Cr(VI) a Cr(III), formándose iones Fe³⁺. La posterior precipitación conjunta de los hidróxidos de Fe(III) y Cr(III) permite la eliminación del cromo de la disolución.

Además, dependiendo del pH, los iones Fe²⁺ y Fe³⁺ pueden formar varios complejos monoméricos o poliméricos. En presencia de hierro disuelto, el cromo trivalente es coprecipitado con el hierro férrico para formar un coprecipitado de Cr(III) y Fe(III) ([Cr_xFe_{1-x}](OH)₃) que tiene la solubilidad más baja que el Cr(OH)₃. A un pH más alto, los iones Cr³⁺ pueden precipitar como Cr(OH)₃·nH₂O, pues la solubilidad mínima de esta especie se da a pH 8.5 en disoluciones que contienen iones Cl⁻ [111].

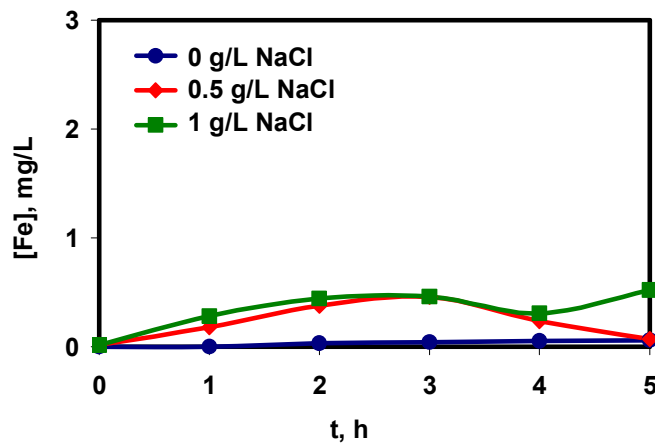
Por tanto, debido a la importancia de la oxidación del hierro sobre el proceso de EC del Cr(VI), a continuación se estudia el efecto de la concentración de iones cloruro y de ácido sulfúrico sobre la oxidación del ánodo.

- ***Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo.***

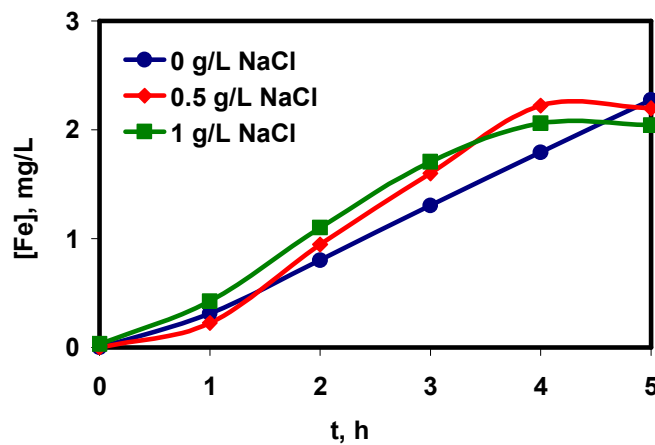
En la Figura 15(a) se representa la suma de las concentraciones de iones de Fe(II) y Fe(III) en disolución, determinada por espectrofotometría de absorción atómica (AA), en función del tiempo, para una concentración de NaCl de 0.9 g/L y varias concentraciones iniciales de H₂SO₄. Así mismo, en las Figuras 15(b) y 15(c) se ha representado el efecto de la concentración de los iones Cl⁻ sobre la evolución con el tiempo de la suma de las concentraciones de iones de Fe(II) y Fe(III) en disolución para las concentraciones iniciales de H₂SO₄ de 0.001 M y 0.1 M, respectivamente.



(a) [NaCl] = 0.9 g/L



(b) [H₂SO₄] = 0.001 M



(c) [H₂SO₄] = 0.1 M.

Figura 15. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo.

En la Figura 15(a) se observa que, para la mayor concentración de H_2SO_4 de 0.1 M la concentración de iones de Fe(II) y Fe(III) aumenta de forma continua con el tiempo, ya que tal como se observa en la Figura 14(b), en estas condiciones el pH no aumenta lo suficiente como para que precipiten los hidróxidos de hierro y cromo. Estos hidróxidos precipitan a partir de $\text{pH} = 3$ [111], y este pH sólo se alcanza para concentraciones iniciales de H_2SO_4 inferiores a 0.1 M. Para las demás concentraciones de H_2SO_4 , la concentración de iones de hierro en disolución aumenta durante las primeras horas del proceso hasta alcanzar un valor máximo aproximadamente a las 3 horas y luego disminuye debido a que para esta concentración de NaCl, tal como se observa en la Figura 14(b), el pH alcanzado a partir de la tercera hora es lo suficientemente alto para que se produzca la coprecipitación de los hidróxidos de hierro y cromo.

En la Figura 15(b) puede observarse que para una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M, en ausencia de iones Cl^- , la concentración de Fe(II) y Fe(III) en disolución es nula. Además, en estas condiciones el pH alcanzado es muy bajo y prácticamente no varía con el tiempo, tal como puede observarse en la Figura 14(c), por lo que puede concluirse que en ausencia de iones Cl^- y para concentraciones de H_2SO_4 muy bajas, o en ausencia de H_2SO_4 , prácticamente no se produce la oxidación del ánodo de hierro, y tampoco hay precipitación. Una vez se añade iones Cl^- a la disolución, para esta concentración de H_2SO_4 de 0.001 M, la concentración de iones de hierro en disolución es prácticamente independiente de la concentración de iones Cl^- , alcanzando un máximo aproximadamente a la hora 3 de la operación y luego disminuyen como consecuencia del aumento del pH al final del proceso que provoca la precipitación de los hidróxidos de Fe(III).

Finalmente, en la Figura 15(c) se representa la evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo para una concentración de H_2SO_4 de 0.1 M y varias concentraciones de NaCl. En este caso, debido a que el pH de la disolución es el más bajo de todos los estudiados, la precipitación de los iones de la disolución sólo se produce al final del proceso y la concentración de hierro aumenta con el tiempo hasta la hora 4, a partir de la cual se produce

una ligera disminución, salvo en ausencia de iones Cl^- donde la concentración de hierro aumenta continuamente de forma lineal con el tiempo. Además, para esta concentración de H_2SO_4 , el ánodo de hierro se oxida aunque no haya iones Cl^- en la disolución, ya que en medios lo suficientemente ácidos, el electrodo de hierro puede ser atacado por los H^+ según la siguiente reacción [45]:

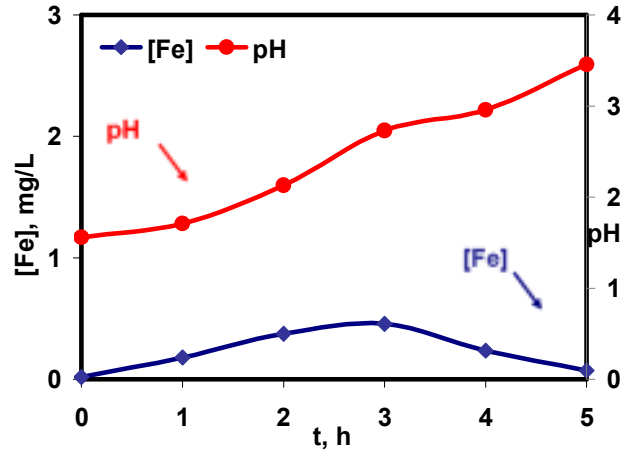


Concluyendo, se puede afirmar que la concentración de hierro en disolución se ve afectada por la concentración de H_2SO_4 , ya que cuanto mayor es esta última, más tiempo se tarda en alcanzar la precipitación de los hidróxidos de hierro.

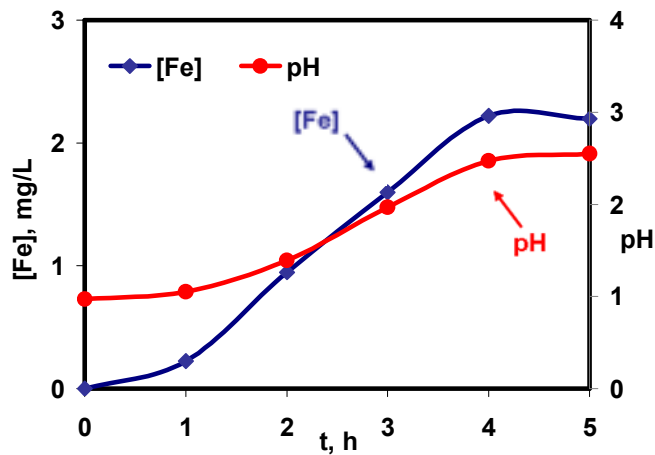
Para mostrar la marcada influencia del pH en la disolución del ánodo de hierro, en las Figuras 16(a) y 16(b) se ha representado la evolución tanto de la concentración de hierro en disolución como del pH con respecto al tiempo, para dos concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M y 0.1 M, respectivamente, y una concentración de NaCl de 0.5 g/L.

El aumento inicial de la concentración de hierro en disolución con el tiempo, mostrada en las Figuras 16(a) y 16(b), es debido a que en las horas iniciales del proceso el pH es muy bajo, y la solubilidad del Fe(III) en estas condiciones es la más alta, tal como puede observarse en el diagrama logarítmico de concentraciones de la Figura 2(a). La concentración máxima de hierro en la disolución se alcanza cuando esta concentración coincide con el límite de solubilidad para un pH dado; a partir de este momento, el pH de la disolución aumenta y la concentración de hierro disminuye. Así, para una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M (Figura 16(a)), la concentración máxima de hierro es de unos 0.5 mg/L y se alcanza a la hora 3 cuando el pH vale 2.73. Este valor coincide aproximadamente con la solubilidad del hierro a pH 3, tal como se observa en la Figura 2(a). Para una concentración de H_2SO_4 de 0.1 M la máxima concentración de hierro es de unos 2.2 mg/L y se alcanza a la hora 4 cuando el

pH vale 2.47, que aproximadamente también coincide con la solubilidad del hierro a ese pH, tal como se muestra en la Figura 2(a).



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$



(b) $[H_2SO_4] = 0.1 M$

Figura 16. Evolución de la concentración de hierro en disolución y del pH con el tiempo. $[NaCl] = 0.5 g/L$.

Se ha observado que al final del proceso de EC el electrodo de hierro estaba recubierto de una capa de óxido, por lo que no todo el hierro oxidado en el ánodo pasa a la disolución y contribuye al proceso de EC. Por tanto, a continuación se estudia el efecto de las concentraciones de NaCl y H_2SO_4 sobre la cantidad de hierro oxidado y sobre las fracciones de éste que pasa a la disolución y contribuye al proceso de EC y sobre la fracción de hierro oxidado que permanece adherida sobre la superficie del electrodo.

- **Hierro total oxidado.**

En la Figura 17 se muestra la masa de hierro total oxidado durante el proceso de EC, calculada como la diferencia entre la masa inicial del ánodo y su masa final después de lavarlo con HCl 6 M según se explica en el apartado 3.3, en función de la concentración de NaCl para dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y 0.1 M.

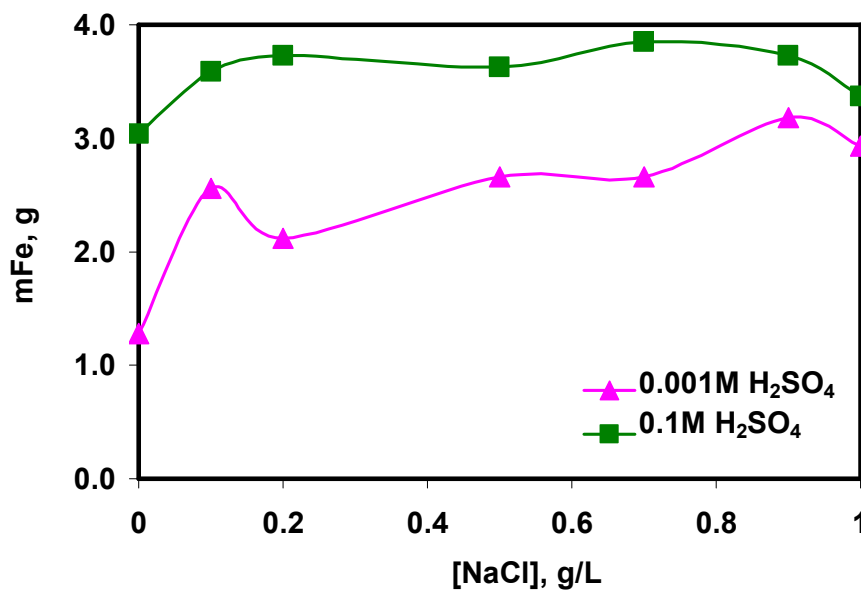


Figura 17. Efecto de la concentración de NaCl sobre la masa de hierro total oxidado.

En la Figura 17 puede observarse que cuanto mayor es la concentración inicial de H₂SO₄, mayor es la cantidad de hierro oxidado en el ánodo. Por otro lado, para las dos concentraciones de H₂SO₄, la cantidad de hierro oxidado es mínima en ausencia de NaCl. Luego en ausencia de NaCl sí que se oxida el ánodo de hierro, pero lo que se oxida queda adherido a la superficie del electrodo formando una capa de óxido pasivante, y la cantidad de hierro que pasa a la disolución es nula o mínima, tal como se observa en las Figuras 15(b) y 15(c). Una vez se añade NaCl a la disolución, la cantidad de hierro oxidado permanece prácticamente constante con la concentración de NaCl para la máxima concentración de H₂SO₄ de 0.1 M, mientras que para una concentración

de H_2SO_4 de 0.001 M la cantidad de hierro oxidado aumenta ligeramente con la concentración de NaCl y es menor en todo momento que la alcanzada para una concentración de H_2SO_4 de 0.1 M. Este comportamiento se debe al efecto combinado del pH y de la concentración de iones Cl^- sobre el proceso de oxidación del ánodo, el cual se ve favorecido cuanto menor es el pH y cuanto mayor es la concentración de Cl^- . Por tanto, el menor pH alcanzado cuando la concentración de H_2SO_4 es de 0.1 M hace que el hierro se oxide más fácilmente y el efecto de la adición de NaCl sea menos acusado.

- ***Fracción de hierro adherido a la superficie del electrodo, del hierro precipitado y del hierro en disolución.***

Además de los iones de hierro que se generan como consecuencia de la oxidación del ánodo y que, o bien permanecen en la disolución o bien precipitan, se ha observado que, una vez finalizadas las experiencias, sobre la superficie del ánodo aparece un precipitado de óxidos de hierro de color negro. Por tanto, parte del hierro oxidado en el ánodo no pasa a la disolución y no contribuye al proceso de EC. Esto significa que parte de la energía eléctrica utilizada se habrá desaprovechado y la eficacia eléctrica del proceso será menor.

Por otro lado, parte del hierro oxidado pasa a Fe^{3+} por la reacción del Fe^{2+} , generado por la oxidación del ánodo, con el Cr(VI). Además, el Fe^{3+} puede precipitar en función del pH, por lo que la concentración de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} que queda en disolución proviene del hierro oxidado del ánodo que no queda adherido al electrodo y que no precipita. La suma de estos iones se ha determinado por AA tal como se ha comentado previamente, mientras que el hierro oxidado que se queda adherido a la superficie del ánodo se analiza mediante AA después de disolverlo con ácido clorhídrico 6 M, tal como se describe en el apartado 3.3.

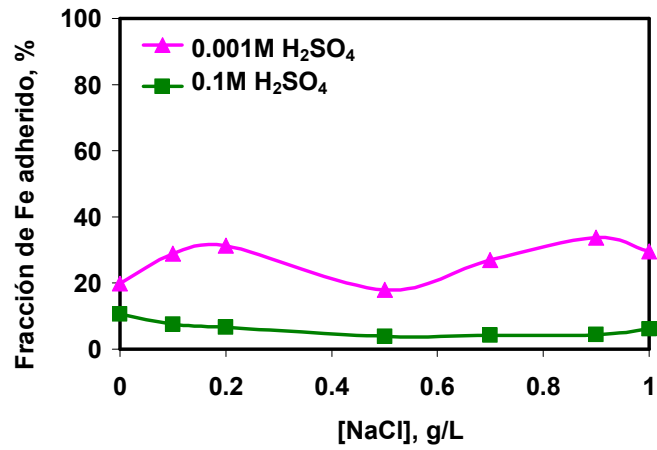
Finalmente, a partir de la masa de hierro total oxidado, de la masa de hierro que permanece adherida a la superficie del electrodo y de la masa de

hierro que permanece en disolución, se puede determinar la masa de hierro precipitado.

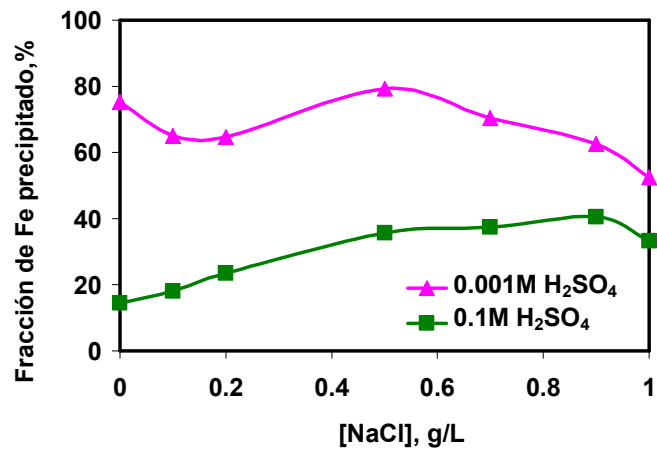
En la Figura 18 se representa la fracción de hierro oxidado que queda adherido a la superficie del electrodo (Figura 18(a)), la fracción de hierro oxidado que precipita (Figura 18(b)) y la fracción de hierro que permanece en disolución al final del proceso de EC (Figura 18(c)), en función de la concentración de NaCl para las concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y 0.1 M.

Como puede comprobarse en la Figura 18(a), para la mayor concentración de H₂SO₄ de 0.1 M la fracción de hierro oxidado en el ánodo que permanece adherida a la superficie del electrodo es muy baja, del orden del 4 %, y es prácticamente independiente de la concentración de NaCl, ya que en estas condiciones el pH es el más bajo de todos, lo que facilita la disolución de los posibles óxidos de hierro formados. Para la menor concentración de H₂SO₄ la fracción de hierro que queda adherida a la superficie del electrodo al final del proceso de EC llega hasta el 30 % y permanece prácticamente constante con la concentración de NaCl.

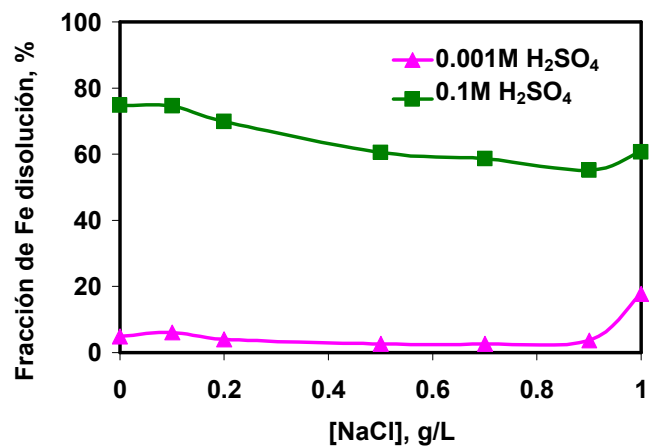
En la Figura 18(b) se observa que la fracción de hierro que precipita en el reactor es mayor cuanto menor es la concentración inicial de H₂SO₄, ya que mayor es el pH alcanzado. Sin embargo, el efecto de la concentración de NaCl es diferente según la concentración inicial de H₂SO₄. Para la mayor concentración de H₂SO₄, la fracción de hierro que precipita en el reactor aumenta con la concentración de NaCl, mientras que para una concentración de H₂SO₄ de 0.001M la fracción de hierro que precipita en el reactor apenas varía con la concentración de NaCl, o disminuye ligeramente para concentraciones de NaCl mayores de 0.5 g/L, probablemente debido a la redisolución de los hidróxidos de hierro por la formación de complejos con los iones Cl⁻.



(a) Fracción de hierro adherido al electrodo



(b) Fracción de hierro precipitado



(c) Fracción de hierro en disolución

Figura 18. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de hierro adherido a la superficie del electrodo (a), precipitado (b) y en disolución (c).

Finalmente, en la Figura 18(c) puede comprobarse que la fracción de hierro que permanece en disolución al final del proceso de EC es mayor cuanto mayor es la concentración inicial de H_2SO_4 . Además, para la máxima concentración de H_2SO_4 de 0.1 M la fracción de hierro que permanece en disolución disminuye conforme aumenta la concentración de NaCl, mientras que para la concentración de H_2SO_4 de 0.001 M esta fracción permanece casi constante con la concentración de NaCl.

Desde el punto de vista del proceso de EC interesa que al final del proceso todo el hierro oxidado en el ánodo pase al reactor y precipite junto con el Cr(III); por tanto, interesa que de todo el hierro oxidado, la fracción que permanece adherida a la superficie del electrodo sea mínima y la fracción de hierro precipitado sea máxima.

La oxidación del ánodo de hierro se ve favorecida por el aumento de la concentración de H_2SO_4 y por el aumento de la concentración de NaCl, especialmente a la menor concentración de H_2SO_4 de 0.001 M, tal como se observa en la Figura 17. Además, el aumento de la concentración de H_2SO_4 en la disolución hace que la fracción de hierro que queda adherida en la superficie del electrodo sea mínima, tal como se observa en la Figura 18(a). Sin embargo, la Figura 18(b) muestra que para la mayor concentración de H_2SO_4 de 0.1 M se obtiene una menor fracción de hierro precipitado comparada con la concentración de H_2SO_4 de 0.001 M. Esta diferencia disminuye conforme aumenta la concentración de NaCl, siendo mínima para la máxima concentración de NaCl. Ahora bien, si se alargara la duración del proceso de EC esta situación mejoraría para las mayores concentraciones de H_2SO_4 y NaCl, ya que el pH final sería mayor. En estas condiciones precipitaría mayor cantidad de hierro y, por tanto, quedaría menor cantidad en la disolución.

- **Eficacia de corriente.**

Puesto que la cantidad de coagulante obtenido en el proceso de EC depende de la densidad de corriente aplicada, es interesante conocer la

fracción de corriente eléctrica que se utiliza de forma eficaz para oxidar el ánodo de hierro y generar iones Fe^{2+} que contribuyen a la reducción del Cr(VI) a Cr(III) y a la posterior precipitación del cromo. Para este fin se ha determinado la eficacia de corriente, que relaciona la cantidad real de hierro oxidado con la esperada teóricamente por la ley de Faraday. La ley de Faraday proporciona la predicción teórica de la electrodisolución en una situación ideal [165, 167, 168]. Sin embargo, si se producen varias reacciones simultáneamente en el electrodo, las reacciones secundarias pueden consumir corriente eléctrica. Por lo tanto, las reacciones secundarias pueden causar una disminución de la eficacia de corriente. La eficacia de corriente se puede determinar mediante la ecuación (60) una vez conocida la masa de hierro total oxidado.

En la Figura 19 se presenta el efecto de la concentración de NaCl sobre de la eficacia de corriente referida a la cantidad de hierro total oxidado, para dos concentraciones de H_2SO_4 . Se observa que cuanto mayor es la concentración inicial de H_2SO_4 , mayor es la eficacia de corriente, puesto que a menor pH, más fácil es la oxidación del hierro [1, 169, 170].

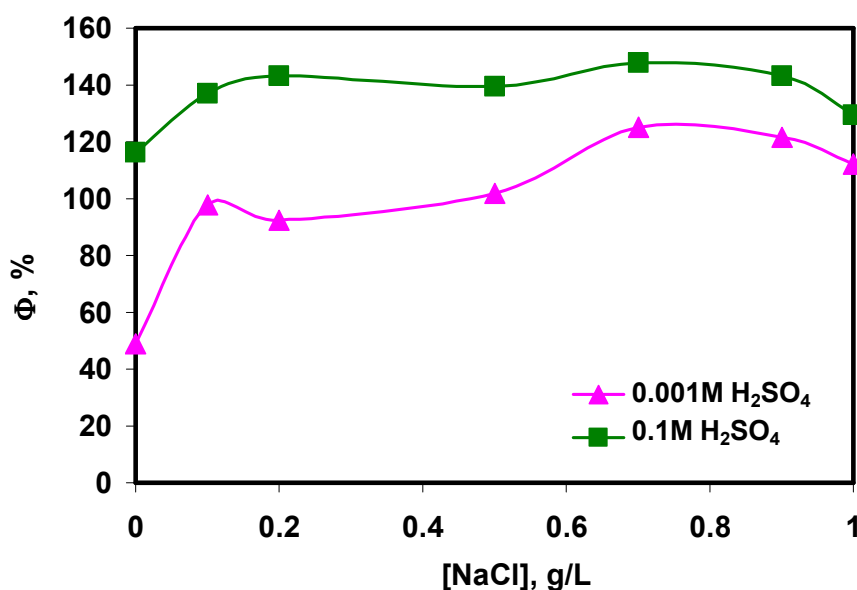


Figura 19. Efecto de la concentración de NaCl sobre la eficacia de corriente.

Por otro lado, en ausencia de NaCl y bajas concentraciones de H₂SO₄ la eficacia de corriente es menor del 100 %. Sin embargo, en presencia de NaCl y altas concentraciones de H₂SO₄ la eficacia de corriente es superior al 100 %. Este comportamiento puede deberse al efecto combinado de los iones Cl⁻ y el bajo pH, que favorece la disolución del ánodo de hierro por vía química. Esta disolución química se suma al proceso electroquímico y hace que la eficacia de corriente sea superior al 100 % [114, 115].

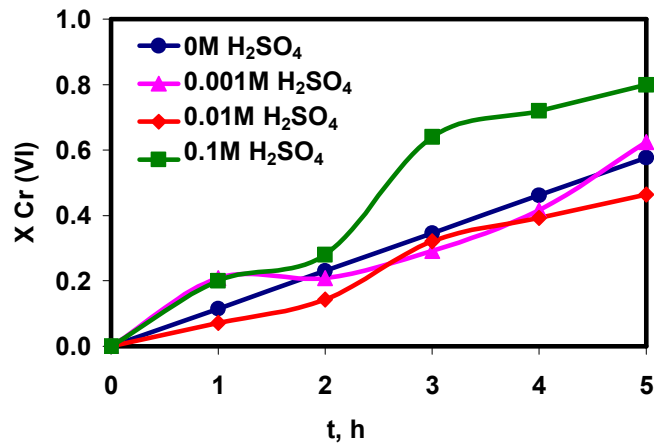
La eficacia de corriente depende de varios factores, como el pH, la temperatura, el caudal, la densidad de corriente, así como también de la aplicación de ultrasonidos. Otros autores han estudiado el efecto de estos parámetros sobre la eficacia de corriente referida a la disolución del hierro, obteniendo valores de hasta el 160 % [114].

4.1.3 Efecto de las concentraciones de NaCl y de H₂SO₄ sobre la electrocoagulación del Cr(VI).

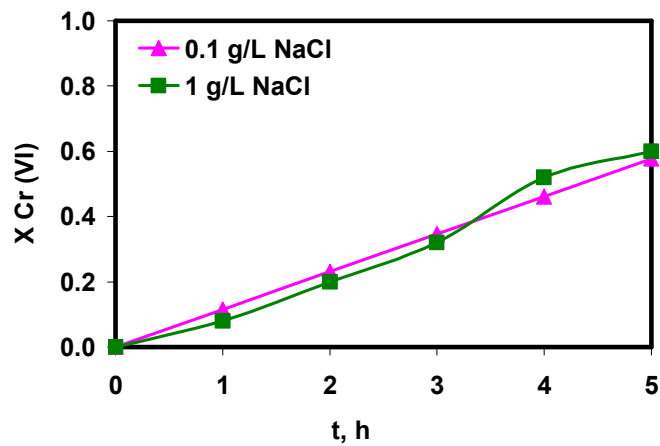
El cromo hexavalente puede ser reducido a Cr(III) por vía electroquímica en el cátodo o por vía química gracias a los iones Fe²⁺ formados por la oxidación del ánodo. El Cr(III) formado en ambos casos puede precipitar como Cr(OH)₃ si se alcanza el pH adecuado, o coprecipitar como Cr_xFe_{x-1}(OH)₃ a pH más bajos. La eficacia en la eliminación del Cr(VI) por EC se ha evaluado mediante la determinación del Cr(VI) y del Cr total presentes en la disolución. A partir de las concentraciones de Cr(VI) y Cr total se ha determinado la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y la fracción de Cr precipitado, calculadas mediante las ecuaciones (61) y (62), respectivamente.

- ***Evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y la fracción de Cr precipitado con el tiempo.***

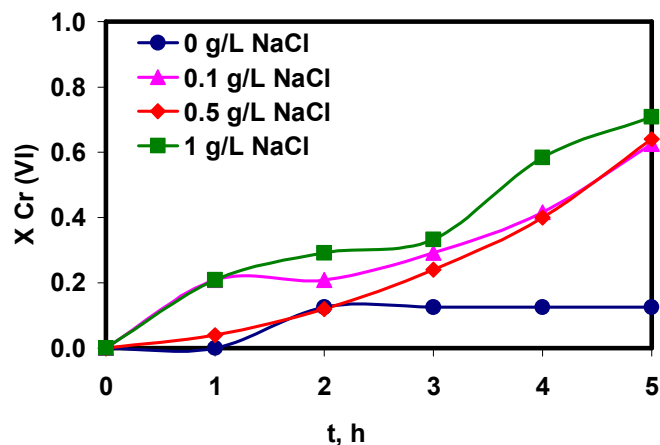
En la Figuras 20 y 21 se representa la evolución con el tiempo de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y de la fracción de Cr que precipita, respectivamente.



(a) [NaCl] = 0.1 g/L

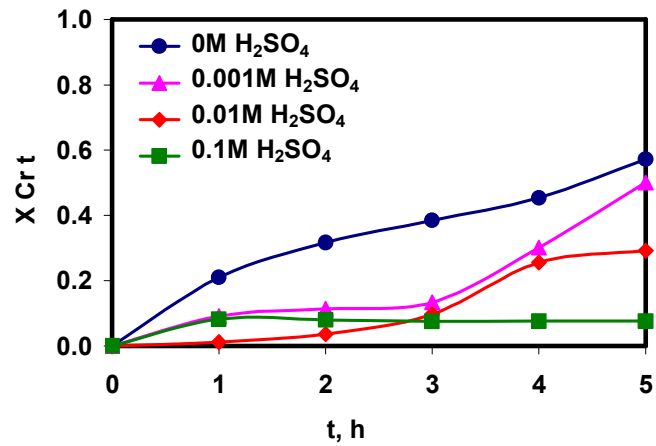


(b) [H₂SO₄] = 0 M

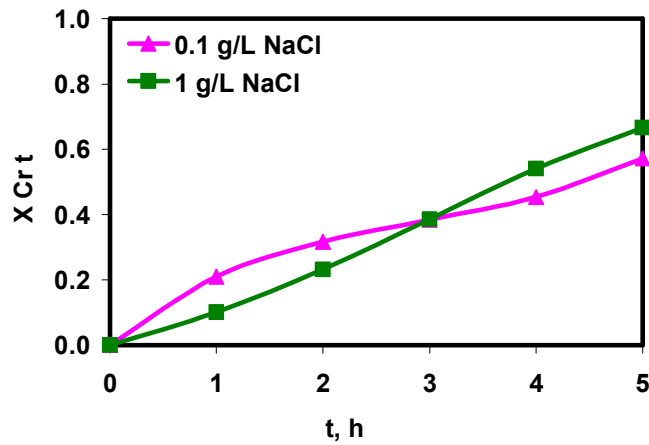


(c) [H₂SO₄] = 0.001 M

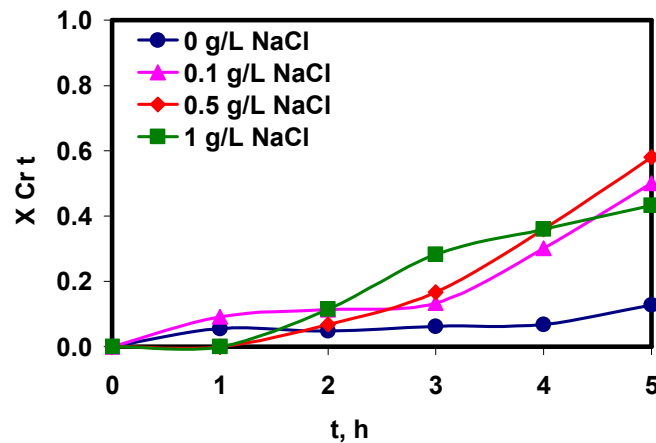
Figura 20. Evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) con el tiempo.



(a) [NaCl] = 0.1 g/L



(b) [H₂SO₄] = 0 M



(c) [H₂SO₄] = 0.001 M

Figura 21. Evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo.

En las Figuras 20(a) y 21(a) puede observarse que, para una concentración de NaCl dada, tanto la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) como la fracción de Cr precipitado aumentan con el tiempo. Además, en la Figura 20(a) se observa que la concentración de H₂SO₄ prácticamente no influye en la reducción del Cr(VI), excepto para la máxima concentración de H₂SO₄ de 0.1 M, en que la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es la mayor de todas, debido a que el poder oxidante del cromo hexavalente es mayor cuanto menor es el pH y, por tanto, su reducción a Cr(III) por oxidación de los iones Fe²⁺ generados en el ánodo es mayor cuanto menor es el pH. Sin embargo, en el caso de la fracción de Cr precipitado, en la Figura 21(a) se observa que cuanto menor es la concentración de H₂SO₄ mayor es la fracción de Cr que precipita. Este comportamiento se debe al efecto del pH sobre los procesos de reducción del Cr(VI) a Cr(III) y de precipitación de los hidróxidos formados. Para la mayor concentración inicial de H₂SO₄, el pH es el menor de todos, lo que favorece la reducción del Cr(VI) a Cr(III), tal como se observa en la Figura 20(a), pero la eliminación de cromo por precipitación es mínima, tal como se observa en la Figura 21(a).

Por otro lado, cabe indicar que, en ausencia de H₂SO₄ el pH alcanzado es el mayor de todos, y en estas condiciones aunque la cantidad de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es menor, todo el Cr(III) formado precipita. Este comportamiento puede apreciarse con mayor claridad en las Figuras 20(b) y 21(b). En dichas figuras se observa que, en ausencia de H₂SO₄, la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y la fracción de Cr precipitado aumentan de forma lineal con el tiempo y los valores alcanzados son similares. En estas condiciones, el pH alcanzado es el mayor de todos, tal como se puede comprobar en las Figuras 14(a) y 14(b) y, por tanto, prácticamente todo el Cr(VI) que se reduce a Cr(III) acaba precipitando. Por otro lado, en ausencia de H₂SO₄, la concentración de iones Cl⁻ apenas influye en ninguno de los dos procesos de reducción del Cr(VI) a Cr(III) y de precipitación.

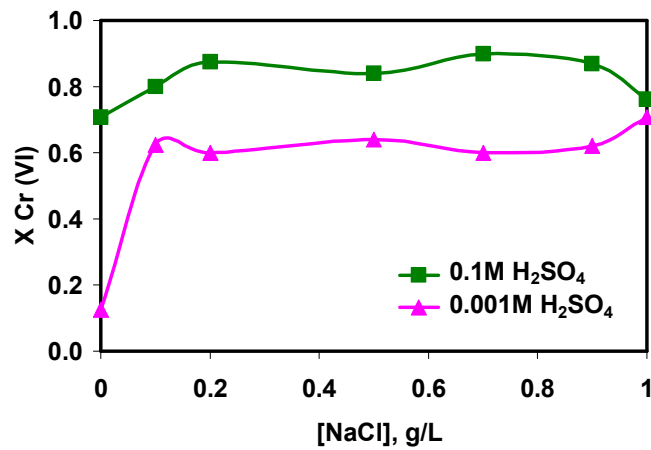
Cuando se aumenta la concentración de H₂SO₄ hasta un valor de 0.001 M, la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) aumenta con el tiempo,

excepto cuando no hay iones Cl^- en disolución, en cuyo caso la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es muy baja y permanece prácticamente constante con el tiempo, tal como se observa en la Figura 20(c). Este mismo comportamiento se observa para la fracción de Cr precipitado en la Figura 21(c), aunque la fracción de Cr precipitado alcanzada es menor que la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) , por lo que al añadir H_2SO_4 parte del Cr(VI) que se reduce a Cr(III) permanece en disolución. Esto se debe a que al añadir H_2SO_4 a la disolución el pH alcanzado en todo momento es menor que cuando no hay H_2SO_4 , por lo que se favorece la reducción del Cr(VI) a Cr(III) y se retrasa la precipitación. Estas diferencias entre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y la fracción que precipita se acentúan al aumentar la concentración de H_2SO_4 .

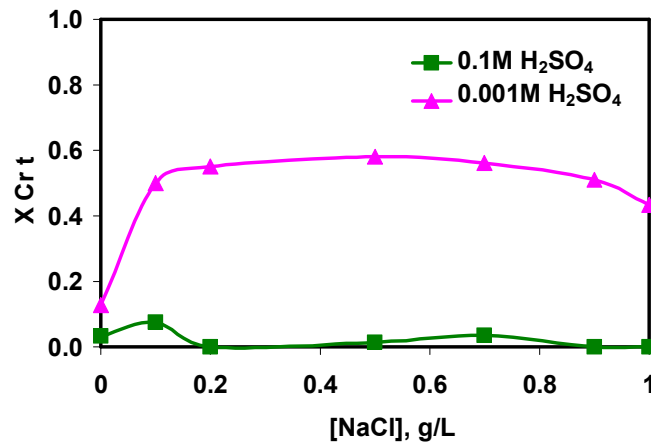
- ***Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y la fracción de Cr precipitado al final del proceso.***

En las Figuras 22(a) y 22(b) se representa, respectivamente, el efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y la fracción de Cr precipitado al final del proceso de EC para dos concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M y 0.1 M.

En la Figura 22(a) se observa que, la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es mayor para la mayor concentración inicial de H_2SO_4 de 0.1 M, siendo muy acusada esta diferencia en ausencia de NaCl . Esto se debe a que para la concentración 0.1 M de H_2SO_4 el pH alcanzado es el menor de todos, favoreciéndose la disolución del ánodo y la reducción del Cr(VI) a Cr(III) , incluso en ausencia de NaCl . Sin embargo, para la menor concentración de H_2SO_4 de 0.001 M, y en ausencia de NaCl , la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es muy baja debido a que en estas condiciones se ven inhibidas las reacciones de oxidación del ánodo. Una vez se añade NaCl a la disolución, los iones Cl^- prácticamente no influyen sobre el proceso de reducción del cromo hexavalente.



(a) Fracción de Cr(VI) reducido a Cr(III)



(b) Fracción de Cr precipitado

Figura 22. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) (a) y la fracción de Cr precipitado (b).

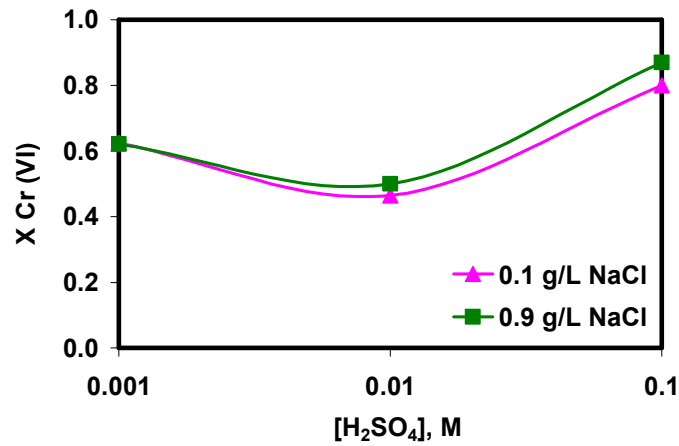
Por otro lado, como se aprecia en la Figura 22(b), la fracción de Cr precipitado para una concentración de H₂SO₄ de 0.1 M es muy baja, debido a que en estas condiciones el pH alcanzado es más bajo de todos, lo que impide la precipitación de los hidróxidos de hierro y cromo. En cambio, para una concentración de H₂SO₄ de 0.001 M la fracción de Cr precipitado es mucho mayor, alcanzando valores de aproximadamente 0.6, y permanece prácticamente constante con la concentración de NaCl en la disolución hasta una concentración de NaCl del orden de 0.7 g/L, a partir de la cual la fracción de Cr precipitado disminuye. Esto último puede deberse a que en exceso de

iones Cl^- los hidróxidos de Cr(III) se disuelven formando complejos clorados [111, 116].

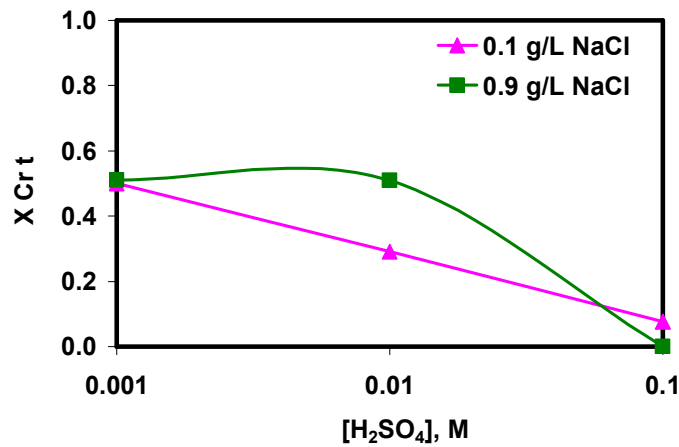
Si se analizan por separado las concentraciones de H_2SO_4 se puede comprobar que, para una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M, la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y la fracción de Cr precipitado son similares, aunque la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es mayor que la fracción de Cr precipitado a partir de concentraciones de NaCl mayores de 0.7 g/L por los motivos comentados anteriormente. Sin embargo, cuando la concentración de H_2SO_4 es de 0.1 M, la fracción de Cr precipitado es prácticamente nula, mientras que la fracción de Cr(VI) reducido a Cr(III) es mucho mayor, debido a que cuanto menor es el pH mayor es el poder oxidante del cromo hexavalente, reduciéndose a Cr(III) por reacción con los iones Fe^{2+} generados en el ánodo. Por otro lado, cuanto menor es el pH, menor es el grado de precipitación alcanzada.

A continuación se estudiará la efectividad del proceso de EC del Cr(VI) en función de la concentración de H_2SO_4 para varias concentraciones de NaCl. Así, en las Figuras 23(a) y 23(b) se representa el efecto de la concentración de H_2SO_4 sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y la fracción de Cr precipitado, respectivamente, alcanzadas al final del proceso para dos concentraciones de NaCl de 0.1 g/L y 0.9 g/L.

En la Figura 23(a) se observa que la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) aumenta con la concentración de H_2SO_4 y la concentración de NaCl prácticamente no influye en este proceso. Por otro lado, en la Figura 23(b) se observa que la fracción de Cr precipitado disminuye cuando aumenta la concentración de H_2SO_4 , y es prácticamente nula cuando la concentración de H_2SO_4 es de 0.1 M, independientemente de la concentración de NaCl, debido a que para esta concentración de H_2SO_4 el pH no es lo suficientemente elevado para que coprecipiten los hidróxidos de hierro y cromo.



(a) Fracción de Cr(VI) reducido a Cr(III)



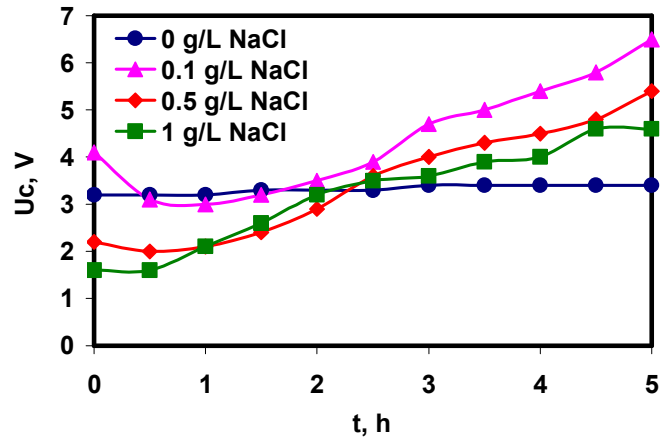
(b) Fracción de Cr precipitado

Figura 23. Efecto de la concentración de H₂SO₄ sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) (a) y la fracción de Cr precipitado (b).

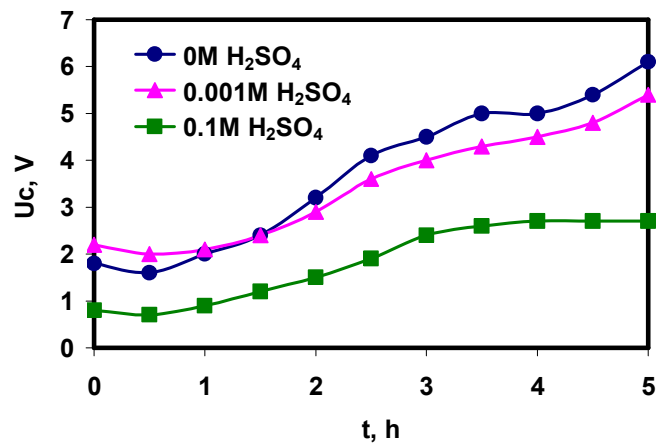
4.1.4 Efecto de las concentraciones de NaCl y H₂SO₄ sobre el voltaje de operación.

Para poder establecer la viabilidad del proceso de EC y poder compararla con respecto a otros procesos es necesario evaluar el consumo energético y la productividad específica. Previamente al estudio del consumo energético es necesario conocer el voltaje alcanzado cuando se trabaja a intensidad constante, ya que el consumo energético depende de estas dos variables.

En la Figura 24 se ha representado la evolución del voltaje con el tiempo a distintas concentraciones de H_2SO_4 y NaCl.



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$



(b) $[NaCl] = 0.5 g/L$

Figura 24. Evolución del voltaje de operación con el tiempo.

Como se aprecia en la Figura 24(a), para una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M, en ausencia de NaCl, el voltaje permanece constante con el tiempo, ya que en ausencia de NaCl y bajas concentraciones de H_2SO_4 no se producen reacciones de oxidación del ánodo y de reducción del Cr(VI) a Cr(III) debido a la pasivación del electrodo. Cuando se añade NaCl a la disolución, el voltaje inicial es menor que el obtenido en ausencia de NaCl y es menor cuanto mayor es la concentración de NaCl debido al aumento de la conductividad de la disolución con la concentración de NaCl. Además, en presencia de NaCl, se observa que el

voltaje disminuye con el tiempo durante los primeros 30 minutos debido al proceso de activación de los electrodos y el comienzo de las reacciones electroquímicas. A partir de entonces, el voltaje aumenta continuamente con el tiempo debido a que conforme progresan las reacciones, y se produce la precipitación de los hidróxidos de cromo y hierro, disminuye la conductividad de la disolución y aumenta la resistencia eléctrica. En todos los casos el voltaje es menor cuanto mayor es la concentración de NaCl.

Por otro lado, como se observa en la Figura 24(b), para una concentración de NaCl de 0.5 g/L, el voltaje es menor cuanto mayor es la concentración inicial de H₂SO₄ debido a la mayor conductividad de la disolución. Además, el voltaje aumenta con el tiempo debido a que, como ya se ha dicho antes, conforme progresan las reacciones, y se produce la precipitación de los hidróxidos de cromo y hierro, disminuye la conductividad de la disolución y aumenta la resistencia eléctrica.

4.1.5 Efecto de las concentraciones de NaCl y H₂SO₄ sobre la energía específica.

La energía específica (Es) representa la energía consumida necesaria para eliminar un kilogramo de cromo en la unidad de tiempo y se puede determinar a partir de la ecuación (63). La energía específica consumida es un parámetro muy importante en los procesos electroquímicos que se puede relacionar con la viabilidad del proceso, puesto que está relacionado con los costes de operación, los cuales habrá que minimizar.

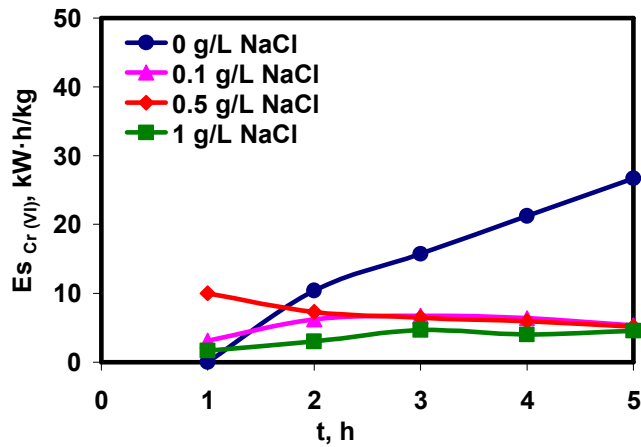
- ***Evolución de la energía específica con el tiempo.***

En las Figuras 25(a) y 26(a) se representa la evolución con el tiempo de la energía específica referida a la reducción del Cr(VI) a Cr(III) y al Cr precipitado, respectivamente, para una concentración de H₂SO₄ 0.001 M y para diferentes concentraciones de NaCl.

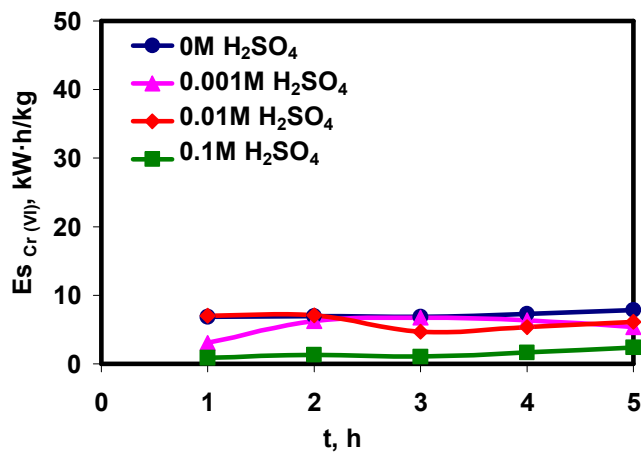
Como se observa en la Figura 25(a), en ausencia de NaCl la energía específica referida a la reducción del Cr(VI) a Cr(III) aumenta con el tiempo, alcanzando valores de 25 kW·h/kg. Aunque en estas condiciones el voltaje de operación permanecía constante, tal como se puede comprobar en la Figura 24(a), el comportamiento observado puede deberse a que no hay apenas reducción del Cr(VI) (Figura 21(c)), por lo que el cociente entre la energía consumida y la cantidad de Cr(VI) reducido a Cr(III) aumenta con el tiempo. Para las demás concentraciones de NaCl, la energía específica referida a la reducción del Cr(VI) permanece prácticamente constante con el tiempo, ya que aunque el voltaje aumenta con el tiempo, la cantidad de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) también, por lo que el cociente permanece prácticamente constante. Por otro lado, conforme aumenta la concentración de NaCl en la disolución, la energía específica es menor debido al aumento de la conductividad de la disolución con la concentración de NaCl, que lleva implícita una disminución del voltaje.

Por otro lado, como se observa en la Figura 26(a), en ausencia de NaCl, la energía específica consumida para precipitar el cromo es mayor que en presencia de NaCl, debido a que en ausencia de NaCl, aunque el voltaje permanece constante y al final del proceso es el menor de todos, la cantidad de Cr precipitado es mínima. Además, en ausencia de NaCl, la energía específica aumenta con el tiempo hasta la cuarta hora del proceso, momento a partir del cual disminuye debido a que la precipitación del cromo sólo se produce al final del proceso. En presencia de NaCl la energía específica referida al Cr precipitado aumenta con el tiempo hasta la hora 2 aproximadamente y disminuye para tiempos superiores. El aumento de la energía específica con el tiempo durante las primeras horas del proceso se debe a que en esta etapa todavía no se produce la precipitación del cromo, mientras que el voltaje aumenta con el tiempo. A partir de la tercera hora, aunque el voltaje sigue aumentando con el tiempo, la precipitación del cromo aumenta más rápidamente debido al aumento del pH, por lo que la energía específica disminuye en las últimas horas del proceso. Además, la energía específica referida a la precipitación del cromo disminuye al aumentar la concentración de

NaCl debido al aumento de la conductividad de la disolución y la consiguiente disminución del voltaje, especialmente en las primeras horas del proceso de EC.

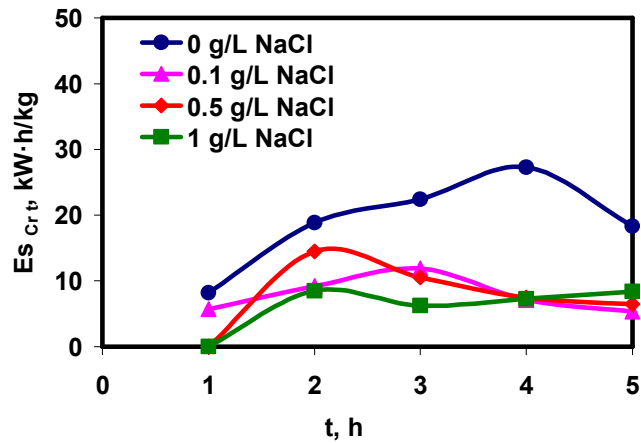


(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$

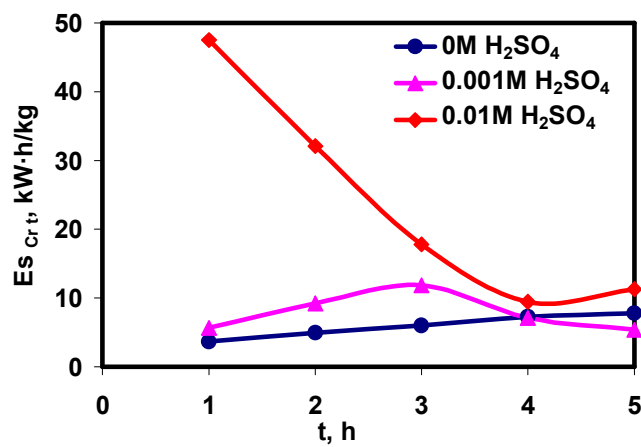


(b) $[NaCl] = 0.1 g/L$.

Figura 25. Evolución de la energía específica referida a la reducción del Cr(VI) a Cr(III) con el tiempo.



(a) $[H_2SO_4] = 0.001$ M



(b) $[NaCl] = 0.1$ g/L.

Figura 26. Evolución de la energía específica referida al Cr precipitado con el tiempo.

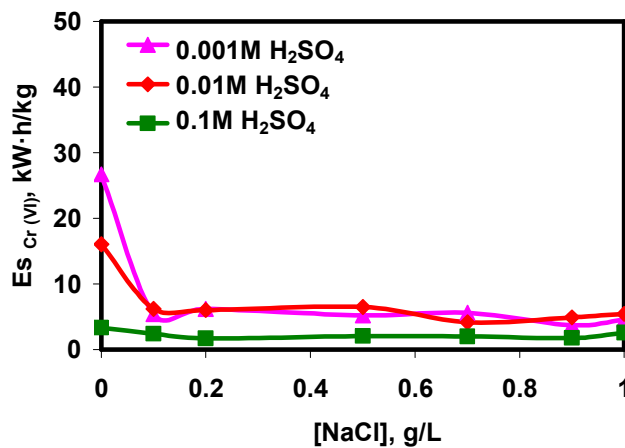
En las Figuras 25(b) y 26(b) se representa la evolución con el tiempo de la energía específica referida al Cr(VI) reducido a Cr(III) y al Cr precipitado, respectivamente, para una concentración de NaCl de 0.1 g/L y diferentes concentraciones de H₂SO₄.

En la Figura 25(b) se observa que la energía específica referida a la reducción del Cr(VI) permanece prácticamente constante con el tiempo y disminuye cuando aumenta la concentración inicial de H₂SO₄ porque el Cr(VI) se reduce más fácilmente cuanto menor es el pH, además de que el voltaje también disminuye cuando aumenta la concentración de H₂SO₄.

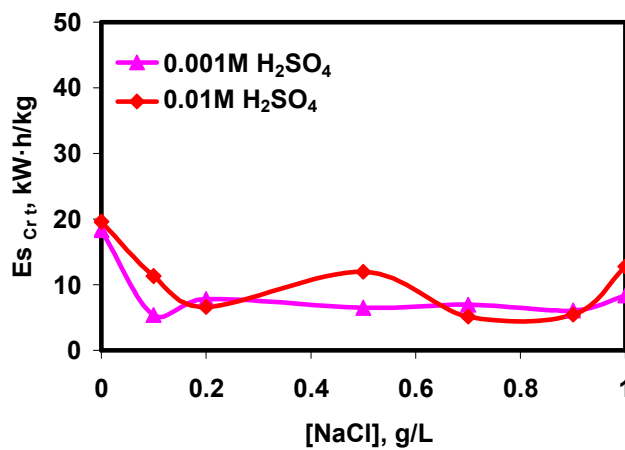
En la Figura 26(b) se ha excluido la concentración de 0.1 M de H₂SO₄ porque en estas condiciones apenas precipita el cromo, tal como puede comprobarse en la Figura 21(a). Para la menor concentración de H₂SO₄ y en ausencia de H₂SO₄, la energía específica referida al Cr precipitado permanece prácticamente constante con el tiempo porque la precipitación se produce desde el comienzo del proceso, mientras que para la mayor concentración de H₂SO₄ de 0.01 M, la energía específica es muy alta durante las primeras horas y disminuye de forma continua hasta la hora cuatro en que alcanza valores similares a los obtenidos para las otras concentraciones de H₂SO₄. Este comportamiento se debe a que para esta concentración de H₂SO₄ de 0.01 M el pH de precipitación se alcanza más tarde que en las otras condiciones y aunque el voltaje de operación es menor, el cociente entre la energía consumida y el cromo eliminado es mayor.

- ***Efecto de la concentración de NaCl sobre la energía específica al final del proceso.***

En las Figuras 27(a) y 27(b) se representa la energía específica alcanzada al final del proceso, referida al Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y al Cr precipitado, respectivamente, en función de la concentración de NaCl y para diferentes concentraciones de H₂SO₄.



(a) Energía específica referida al Cr(VI) reducido a Cr(III)



(b) Energía específica referida al Cr precipitado

Figura 27. Efecto de la concentración de NaCl sobre la energía específica referida al Cr(VI) que se reduce a Cr(III) (a) y al Cr precipitado (b).

En la Figura 27(a) se observa que en ausencia de NaCl la energía específica invertida en la reducción del Cr(VI) es máxima, y cuando se añade NaCl a la disolución dicha energía específica permanece prácticamente constante con la concentración de NaCl. Además, la energía específica referida al Cr(VI) reducido es menor cuanto mayor es la concentración de H₂SO₄, debido a que la velocidad de reducción del Cr(VI) a Cr(III) es mayor cuanto mayor es la concentración de H₂SO₄ y, por otro lado, el voltaje de operación también disminuye con la concentración de H₂SO₄. Se observa que el menor valor de dicha energía específica se obtiene cuando en la disolución existe una

concentración de H_2SO_4 de 0.1 M, independientemente de la concentración de NaCl. Este comportamiento se debe a que para esta concentración de H_2SO_4 de 0.1 M la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es muy alta, tal como se observa en la Figura 22(a), y el voltaje de operación también disminuye con la concentración de H_2SO_4 (Figura 24(b)).

Finalmente, en la Figura 27(b) se ha excluido la concentración de H_2SO_4 de 0.1 M puesto que en estas condiciones el Cr(VI) no llega a precipitar, tal como se puede comprobar en la Figura 22(b). En ausencia de NaCl el valor de la energía específica referida al Cr precipitado es el más alto, lo que demuestra la importancia de la presencia de iones cloruro en la disolución. Por otra parte, la concentración de H_2SO_4 y de NaCl no influye de forma significativa sobre el valor final de la energía específica consumida. Aunque al aumentar la concentración de H_2SO_4 se produce menos precipitado, el voltaje también es menor, por lo que el efecto de las dos variables hace que la energía específica consumida al final del proceso apenas varíe con la concentración de H_2SO_4 , siempre y cuando se alcance el pH de precipitación.

4.1.6 Efecto de las concentraciones de NaCl y H_2SO_4 sobre la productividad específica.

La productividad específica (η) se define como la cantidad de Cr precipitado por unidad de tiempo y por unidad de volumen del reactor. Este parámetro está relacionado con la inversión necesaria para conseguir una determinada producción o el caso de esta tesis doctoral eliminar una determinada cantidad de contaminante. La productividad específica se relaciona con la viabilidad del proceso, puesto que está relacionada con los beneficios debidos a la cantidad de Cr precipitado obtenido y, por tanto, ha de ser lo mayor posible. Este parámetro se calcula mediante la ecuación (64).

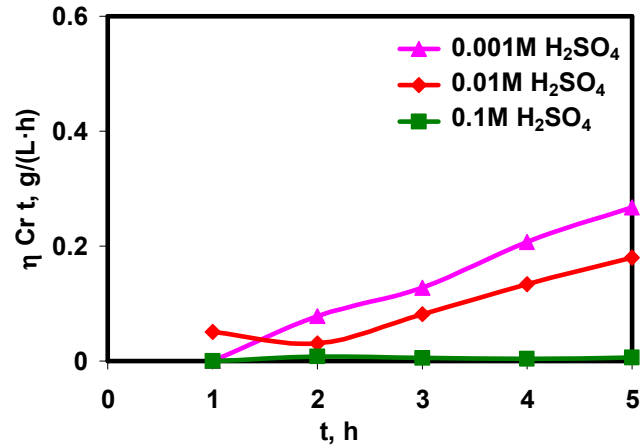
- ***Evolución de la productividad específica con el tiempo.***

En la Figura 28(a) se muestra la evolución con el tiempo de la productividad específica referida al Cr precipitado para una concentración de 0.5 g/L de NaCl y para varias concentraciones de H₂SO₄. En las Figuras 28(b) y 28(c) se muestra la evolución de la productividad específica con el tiempo para dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y 0.1 M, respectivamente, y diferentes concentraciones de NaCl.

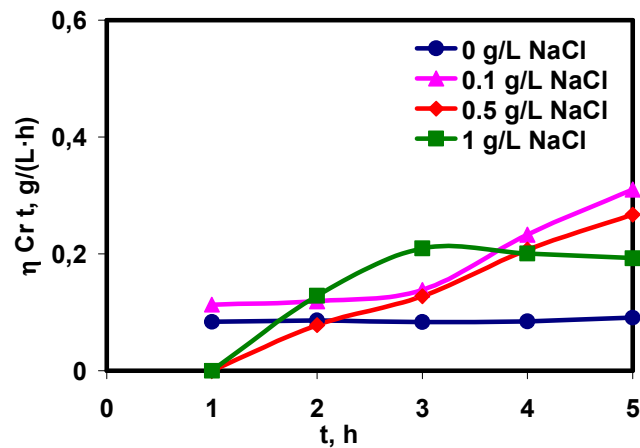
En la Figura 28(a) se muestra que para las concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y 0.01 M la productividad específica aumenta con el tiempo debido a que conforme progresa la EC el pH es cada vez más alto y aumenta la velocidad a la que precipita el cromo. Por otro lado, la productividad específica es mayor cuanto menor es la concentración de H₂SO₄ debido a que el pH de precipitación se alcanza antes a menor concentración inicial de H₂SO₄ y en todo momento el pH es mayor en dichas condiciones. Para la mayor concentración de H₂SO₄ de 0.1 M la productividad específica es prácticamente nula.

En la Figura 28(b) se observa que, para una concentración de H₂SO₄ de 0.001 M, en ausencia de NaCl, la productividad específica permanece constante con el tiempo, debido a que el ánodo se pasiva, no hay generación de Fe²⁺ y la reducción del Cr(VI) a Cr(III) y su posterior precipitación son mínimas. En cambio, para las mayores concentraciones de NaCl, la productividad específica aumenta de forma continua con el tiempo y es prácticamente independiente de la concentración de NaCl. Para una concentración de H₂SO₄ de 0.1 M (Figura 28(c)), la productividad específica disminuye con el tiempo y es mucho menor que la obtenida para concentraciones inferiores de H₂SO₄. Esto se debe al menor pH alcanzado para una concentración de H₂SO₄ de 0.1 M que hace que la formación de precipitados sea menor. Además, la concentración de cloruros parece no tener una influencia clara en la productividad específica. En estas condiciones, para

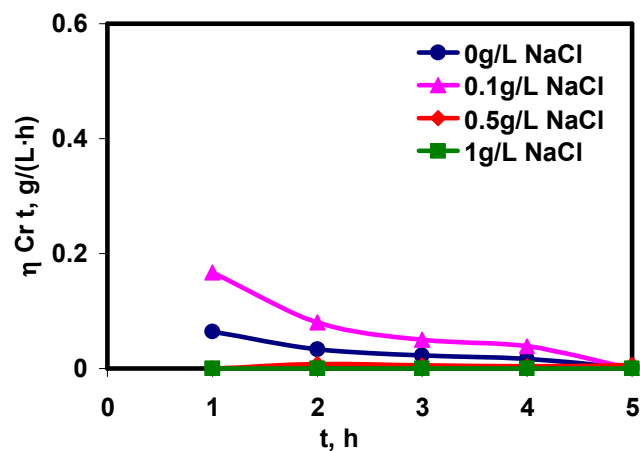
una concentración tan elevada de H_2SO_4 , tiene más efecto el H_2SO_4 que la concentración de NaCl sobre el proceso de EC.



(a) $[\text{NaCl}] = 0.5 \text{ g/L}$



(b) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.001 \text{ M}$



(c) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ M}$

Figura 28. Evolución de la productividad específica referida al Cr precipitado con el tiempo.

- **Efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad específica al final del proceso.**

Por último, en la Figura 29 se presenta el efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad específica alcanzada al final del proceso de EC para tres concentraciones de H₂SO₄.

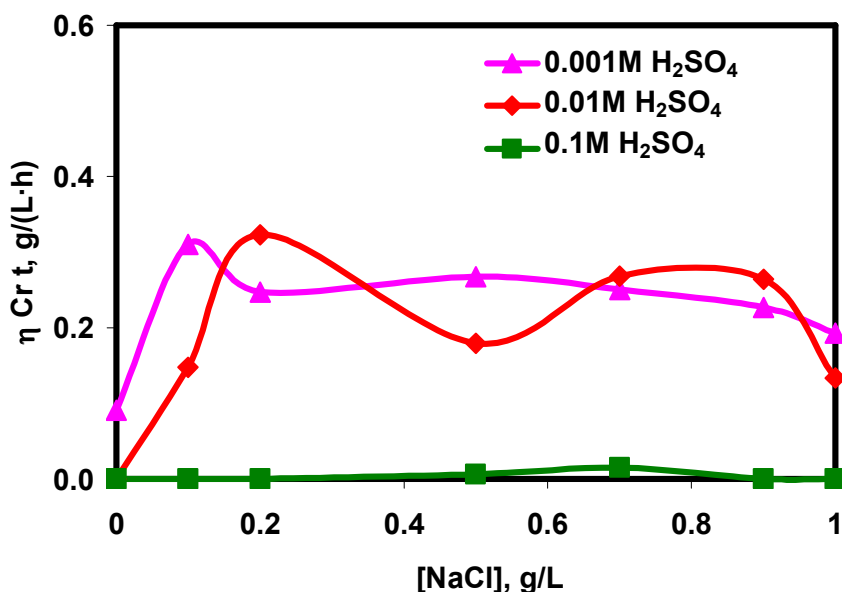


Figura 29. Efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad específica referida al Cr precipitado.

Se observa que en ausencia de NaCl la productividad específica es muy baja en todos los casos debido a la pasivación del electrodo que, como se ha comentado previamente, hace que la generación de iones Fe²⁺ sea mínima y, por tanto, también lo sea la reducción del Cr(VI) a Cr(III) y la posterior precipitación de este último. Una vez se añade NaCl a la disolución, los iones Cl⁻ influyen poco en la productividad específica alcanzada al final del proceso. Para la mayor concentración de H₂SO₄ la productividad específica es prácticamente nula debido a que no se alcanza el pH de precipitación. Para las demás concentraciones de H₂SO₄, una vez que se alcanza el pH de precipitación, la productividad específica conseguida al final del proceso es prácticamente independiente de la concentración de H₂SO₄.

4.1.7 Conclusiones sobre el efecto de las concentraciones de NaCl y H₂SO₄.

- 📖 El pH final alcanzado con las diversas condiciones utilizadas en este apartado de la tesis doctoral fluctúa entre 1.5 y 4, aproximadamente. Los bajos valores de pH favorecen la reducción del Cr(VI) a Cr(III) y la oxidación del ánodo; además, a partir de pH 3 se produce la precipitación de los hidróxidos de hierro y cromo. En presencia de iones cloruro, el pH final alcanzado apenas varía con la concentración de NaCl y disminuye conforme aumenta la concentración inicial de H₂SO₄.
- 📖 La ausencia de H₂SO₄ y de iones cloruro en la disolución hace que el ánodo se pasive por la acción del cromo hexavalente, dando como resultado la no disolución de éste, por lo que en estas condiciones no se produce la eliminación del Cr(VI). En presencia de iones cloruro la concentración de Fe(II) y Fe(III) en disolución aumenta, puesto que la adición de NaCl facilita la disolución del ánodo mediante corrosión por picaduras.
- 📖 Para concentraciones bajas de H₂SO₄ del orden de 0.001 M y 0.01 M, o incluso en ausencia de H₂SO₄, la concentración de iones Fe(II) y Fe(III) aumenta hasta alcanzar un máximo después de transcurridas 3 horas del proceso y luego tiende a disminuir hasta el final del mismo, debido a la precipitación de los hidróxidos de hierro y cromo. La concentración de iones de Fe(II) y Fe(III) en la disolución aumenta con la concentración de H₂SO₄.
- 📖 La fracción de hierro adherido a la superficie del electrodo y la fracción de hierro precipitado son menores cuanto mayor es la concentración de H₂SO₄, mientras que la fracción de hierro que permanece en disolución es mayor cuanto mayor es la concentración de H₂SO₄. En presencia de iones Cl⁻ y altas concentraciones de H₂SO₄, la fracción de hierro precipitado aumenta con la concentración de NaCl en la disolución.

- 📖 Las altas eficacias de corriente del hierro se deben al efecto conjunto de los iones Cl^- y el bajo pH que favorece la disolución del ánodo por vía química; esto se une al proceso electroquímico y hace que la eficacia de corriente sea superior al 100 %.
- 📖 La fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es independiente de la concentración de NaCl presente en la disolución y aumenta con la concentración de H_2SO_4 . La fracción de Cr precipitado disminuye cuando aumenta la concentración de H_2SO_4 , y para altas concentraciones de ácido apenas se produce la precipitación, debido a que el pH alcanzado en estas condiciones es el más bajo de todos.
- 📖 El voltaje permanece constante con el tiempo en ausencia de NaCl. Cuando se añade NaCl el voltaje aumenta de forma continua con el tiempo, y es menor cuanto mayor es la concentración de NaCl y la concentración de H_2SO_4 .
- 📖 La concentración de NaCl no influye de forma significativa en la energía específica referida al Cr(VI) que se reduce a Cr(III), ni a la referida al Cr que precipita. Cuanto mayor es la concentración de H_2SO_4 menor es la energía específica referida al Cr(VI) que se reduce a Cr(III), mientras que la referida al Cr precipitado es prácticamente independiente de la concentración de H_2SO_4 .
- 📖 En cuanto a la productividad específica, es prácticamente independiente de la concentración de NaCl.

4.2 Efecto de la densidad de corriente aplicada.

La densidad de corriente es una variable que no sólo determina la dosis de coagulante, sino que también determina la velocidad de producción de las burbujas de gases y su tamaño [92, 106]. La densidad de corriente combina el efecto de la corriente de la celda y el área de contacto efectiva del electrodo, e influye en la eficacia del proceso electroquímico [116].

A altas densidades de corriente se produce:

- i. Una mayor disolución del material del electrodo, lo que conlleva un alto índice de formación de hidróxidos de hierro monoméricos y poliméricos. Esto debería dar lugar a una mejora significativa en la eliminación del Cr(III) debida principalmente a la coprecipitación.
- ii. Una mayor generación de iones OH^- en la superficie del cátodo, los cuales incrementan el pH durante el proceso de EC. El aumento de pH conlleva la precipitación de los hidróxidos de hierro y cromo (precipitación química) aumentando así la eliminación del cromo.
- iii. Una mayor reducción electroquímica del Cr(VI) a Cr(III) sobre la superficie del cátodo y también por vía química debido a la mayor cantidad de iones Fe^{2+} generados en el ánodo.
- iv. Una mayor generación de burbujas de gases, lo cual mejora la homogenización de la disolución y, por tanto, todas las reacciones del proceso. Este efecto no se aprecia si el sistema está agitado [111].

Debido al efecto que la densidad de corriente puede tener sobre las diferentes reacciones que tienen lugar en el proceso de eliminación del Cr(VI), en este apartado de la tesis doctoral se estudia la influencia de la densidad de corriente en el proceso de electrocoagulación, utilizando para este propósito tres densidades de corriente de 3.12, 6.25 y 12.5 mA/cm². Además, teniendo

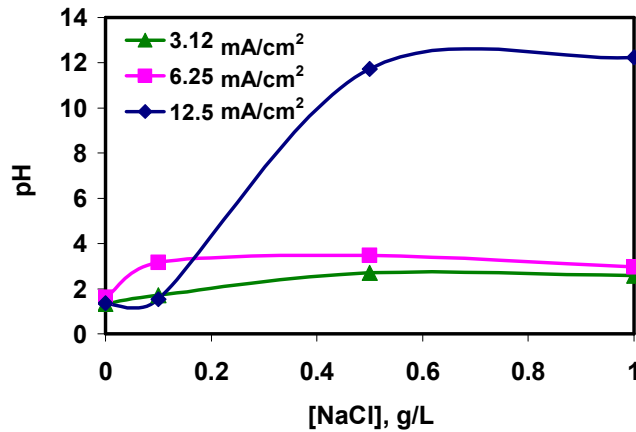
en cuenta los resultados del apartado 4.1, donde se ha demostrado que una vez que hay iones cloruro en la disolución, la concentración de iones cloruro no influye de forma significativa en el proceso de EC, se descartan las concentraciones intermedias de NaCl, utilizando solamente las concentraciones de 0, 0.1, 0.5 y 1 g/L de NaCl en este apartado. De igual modo se ha observado que, cuanto mayor es la concentración inicial de H₂SO₄, mayor es la disolución del ánodo; sin embargo, la productividad específica es menor, debido a que se necesita mayor tiempo para alcanzar el pH de precipitación. Por esto último, en este apartado se descarta la concentración de H₂SO₄ de 0.1 M, y se estudiarán las concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y 0.01 M. Se continúa utilizando una configuración monopolar con 2 electrodos, sin agitación, así como una concentración inicial de Cr(VI) de 0.05 M.

4.2.1 Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre el pH.

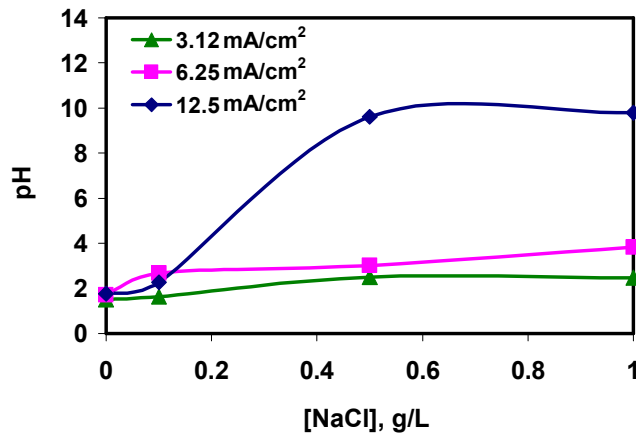
- ***pH alcanzado al final del proceso.***

En las Figuras 30(a) y 30(b) se representa el pH alcanzado al final del proceso de EC en función de la concentración de NaCl para tres densidades de corriente (3.12, 6.25 y 12.5 mA/cm²) y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente.

Como puede observarse en las dos figuras, en ausencia de iones cloruro en la disolución el pH final alcanzado vale aproximadamente 2 y es independiente de la densidad de corriente aplicada y de la concentración inicial de H₂SO₄. Esto se debe a que en ausencia de NaCl el ánodo es pasivado por el cromo hexavalente y se minimizan las reacciones electroquímicas que contribuyen al proceso de EC.



(a) $[H_2SO_4] = 0.001\text{ M}$



(b) $[H_2SO_4] = 0.01\text{ M}$

Figura 30. Efecto de la concentración de NaCl sobre el pH alcanzado al final del proceso.

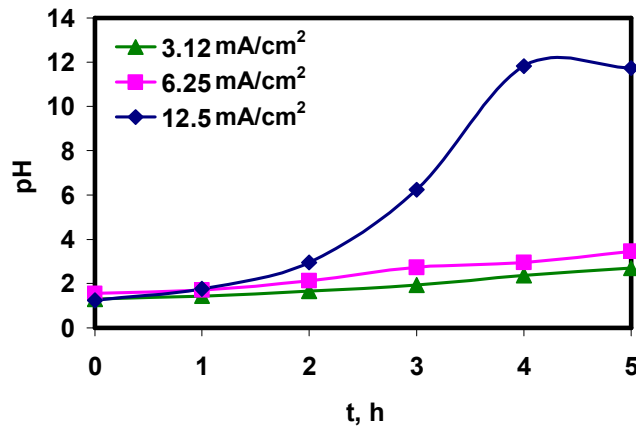
En general, una vez se añade NaCl a la disolución, la concentración de iones cloruro influye poco en el pH final alcanzado y éste es mayor cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada y cuanto menor es la concentración de H_2SO_4 , tal y como se puede comprobar comparando las Figuras 30(a) y 30(b). Por otro lado, para la mayor densidad de corriente de 12.5 mA/cm^2 , se alcanzan valores de pH de 12 aproximadamente para una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M y de 10 aproximadamente para una concentración de H_2SO_4 de 0.01 M . Los valores de pH tan elevados que se alcanzan para la mayor densidad de corriente de 12.5 mA/cm^2 se deben a que a esta densidad de

corriente la velocidad de todas las reacciones que se producen en los electrodos es mayor, por tanto, la velocidad de disolución del ánodo es la más elevada y esto conlleva que la formación de complejos hidroxilados sea mayor. Además, la formación de iones OH^- en el cátodo es mayor cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada, lo cual también produce un incremento del pH al final del proceso de electrocoagulación.

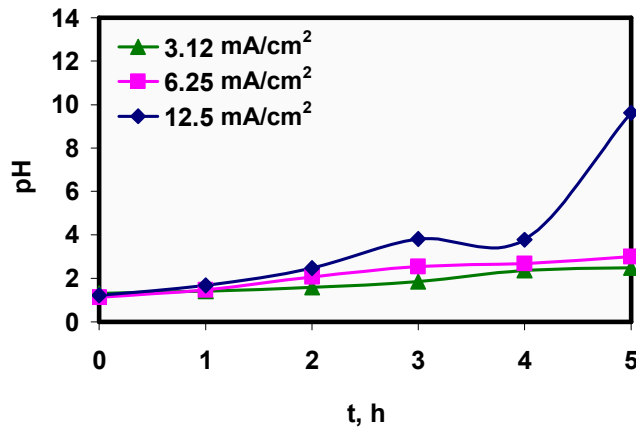
- ***Evolución del pH con el tiempo.***

En la Figura 31(a) se representa la evolución del pH con el tiempo para diferentes densidades de corriente, una concentración de 0.5 g/L de NaCl y una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M. Por otra parte, en la Figura 31(b) se representa la evolución del pH con el tiempo para diferentes densidades de corriente, una concentración de 0.5 g/L de NaCl y una concentración de H_2SO_4 de 0.01 M.

En las Figuras 31(a) y 31(b) se observa que el pH aumenta con el tiempo y es mayor cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada. Para las menores densidades de corriente de 3.12 mA/cm^2 y de 6.25 mA/cm^2 , el pH aumenta de forma casi lineal con el tiempo, llegando a alcanzar valores máximos de 2.7 y 3.4, respectivamente. Para la mayor densidad de corriente aplicada de 12.5 mA/cm^2 y una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M, durante las dos primeras horas del proceso el pH sigue la misma tendencia que para las otras densidades de corriente, pero a partir de la segunda hora, se produce un aumento brusco con el tiempo hasta que a la cuarta hora se alcanza un valor máximo de 12 que permanece prácticamente constante hasta el final del proceso. Para la mayor concentración de H_2SO_4 de 0.01 M el comportamiento es similar al anterior, salvo que para la máxima densidad de corriente el aumento brusco del pH con el tiempo se produce más tarde, a partir de la cuarta hora y el pH final alcanzado vale aproximadamente 10.



(a) [H₂SO₄] = 0.001 M



(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

Figura 31. Evolución del pH con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.

El efecto de la densidad de corriente aplicada sobre el pH final alcanzado se muestra en la Figura 32, donde se representa el pH final en función de la densidad de corriente aplicada para las dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M y una concentración de NaCl de 0.5 g/L. Como puede observarse en dicha figura, el pH final aumenta con la densidad de corriente aplicada debido a la mayor generación de OH⁻ en la superficie del cátodo y a la mayor generación de iones Fe²⁺ que provocan una mayor cantidad de hidroxocomplejos. Así mismo, se observa que cuanto menor es la concentración inicial de H₂SO₄, el pH final alcanzado es mayor.

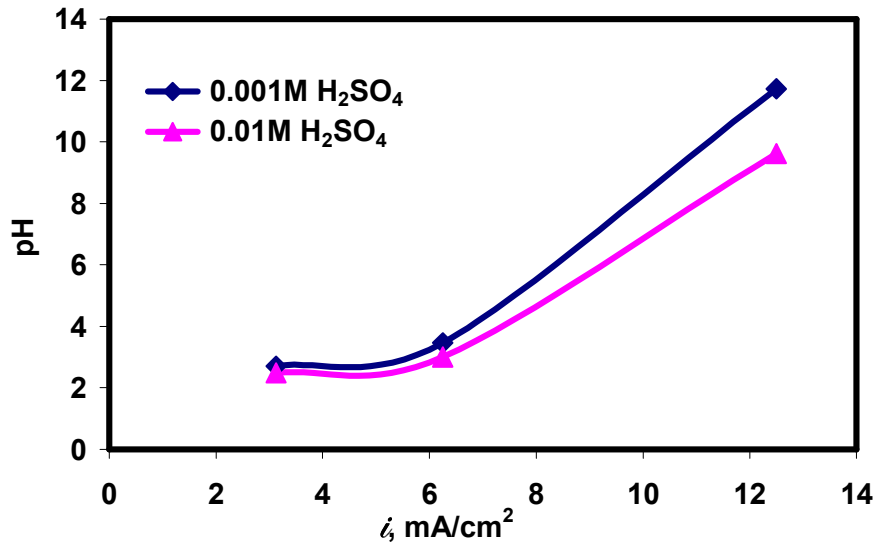


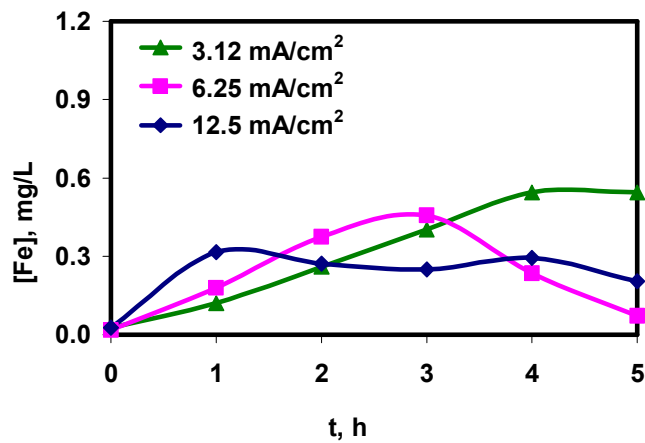
Figura 32. Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre el pH alcanzado al final del proceso. [NaCl] = 0.5 g/L.

4.2.2 Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la oxidación del ánodo.

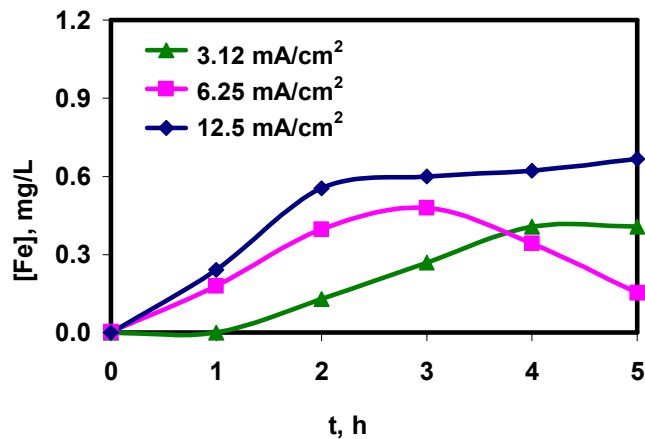
Como se ha mencionado anteriormente, el proceso de EC del cromo hexavalente depende de la cantidad de hierro oxidado en el ánodo, ya que los iones Fe^{2+} formados como consecuencia de la oxidación del ánodo participan en la reducción del Cr(VI) a Cr(III), formándose iones Fe^{3+} . A su vez, estos iones de hierro dan lugar a la formación de hidróxidos de hierro monoméricos y poliméricos, los cuales facilitan la eliminación del Cr(III) mediante procesos de coprecipitación [111]. Por tanto, debido a la importancia de la oxidación del ánodo de hierro sobre el proceso de EC del Cr(VI), a continuación se estudia el efecto de la densidad de corriente sobre dicho proceso.

- **Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo.**

En las Figuras 33(a) y 33(b) se representa la suma de las concentraciones de iones de Fe(II) y Fe(III), determinada por AA, en función del tiempo para varias densidades de corriente (3.12, 6.25 y 12.5 mA/cm²), una concentración de NaCl de 0.5 g/L y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente.



(a) [H₂SO₄] = 0.001 M



(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

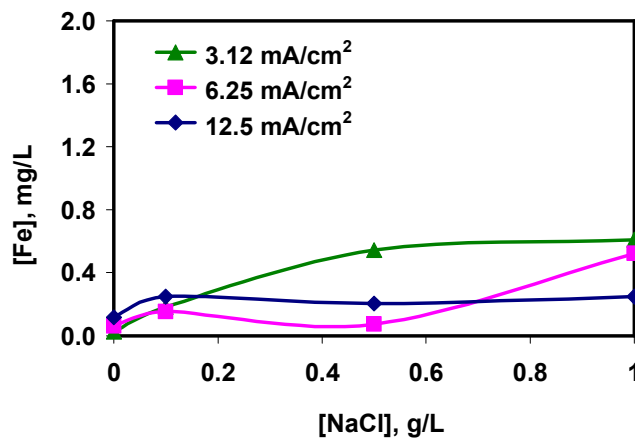
Figura 33. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.

En ambas figuras se observa que, en general, la concentración de hierro en disolución aumenta con el tiempo, alcanza un máximo y luego disminuye. Este máximo se alcanza más rápidamente cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada, debido a que cuanto mayor es ésta, más rápidamente se alcanza el pH de precipitación, tal y como se aprecia en la Figura 31. Para las dos concentraciones de H_2SO_4 y para la menor densidad de corriente de 3.12 mA/cm^2 , el máximo de la concentración de hierro se alcanza en la última hora debido a que el pH de precipitación se alcanza al final del proceso. Si el ensayo se prolongara por más tiempo se produciría la disminución de la concentración de hierro como ocurre para las mayores densidades de corriente. En cuanto al efecto de la concentración de H_2SO_4 sobre la disolución del ánodo, se puede decir que para la menor concentración de H_2SO_4 de 0.001 M la máxima concentración de hierro en disolución es mayor cuanto menor es la densidad de corriente aplicada, tal como se observa en la Figura 33(a). Sin embargo, para la mayor concentración de H_2SO_4 , este máximo es mayor cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada (Figura 33(b)). Este comportamiento podría explicarse a partir del efecto de la densidad de corriente sobre el pH y sobre las reacciones que se producen en los electrodos, pues cuanto mayor es la concentración inicial de H_2SO_4 mayor es la cantidad de hierro que se disuelve en el ánodo, pero más tarde se alcanza el pH de precipitación.

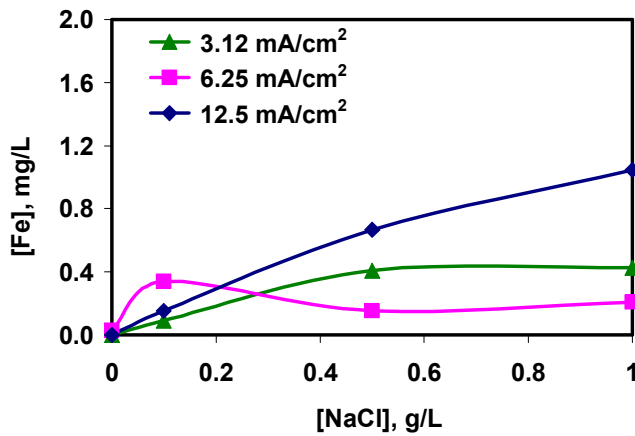
Sin embargo, otros autores han encontrado que a bajas densidades de corriente, la generación de hidróxidos de hierro es menor. Los productos generados a bajas densidades de corriente cubren la superficie del electrodo, contribuyendo así al efecto de pasivación. Esto es fácilmente observable, ya que los electrodos se encuentran visualmente más sucios. Por lo tanto, la cantidad de hidróxidos de hierro disponible en la disolución para formar complejos y precipitar al Cr(III) es menor [100, 101, 132, 171, 172].

- **Efecto de la concentración de NaCl sobre la concentración de hierro en disolución al final del proceso.**

En la Figura 34 se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la concentración del hierro al final del proceso para varias densidades de corriente (3.12, 6.25 y 12.5 mA/cm²) y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M (Figura 34(a)) y de 0.01 M (Figura 34(b)).



(a) [H₂SO₄] = 0.001 M



(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

Figura 34. Efecto de la concentración de NaCl sobre la concentración de hierro en disolución al final del proceso.

En dicha figura se observa que en ausencia de NaCl la concentración de iones de hierro en disolución al final del proceso es muy baja o prácticamente nula, debido a que el ánodo se pasiva y la velocidad de formación de iones Fe^{2+} es muy baja. Una vez se añaden iones Cl^- a la disolución, la concentración de iones de hierro en disolución al final del proceso de EC aumenta con la concentración de NaCl. Esto puede deberse a que la presencia de iones Cl^- favorece la disolución del ánodo debido a la corrosión por picaduras, y esta disolución sería mayor cuanto mayor es la concentración de NaCl. Este efecto es más acusado para la mayor densidad de corriente aplicada, por otro lado, en general la concentración de hierro es mayor cuanto mayor es la concentración de H_2SO_4 , tal y como puede observarse al comparar las Figuras 35(a) y 35(b).

Si se tiene en cuenta el pH alcanzado al final del proceso que se muestra en las Figuras 30(a) y 30(b) cabría esperar que la concentración de hierro en disolución fuera similar en todos los casos, ya que la solubilidad del hierro es similar para valores de pH de aproximadamente 3, que se alcanzan a las menores densidades de corriente, que a pH de aproximadamente 11 ó 12, que se alcanzan a la mayor densidad de corriente, tal y como puede observarse en la Figura 2(a), donde se representa la solubilidad del Fe(III) en función del pH. Teniendo en cuenta esta figura y el pH final alcanzado, se esperaría que la concentración de hierro fuese mayor para la mayor densidad de corriente y la menor concentración de H_2SO_4 . Sin embargo, en este caso, se alcanzan valores de pH muy altos, del orden de 12 a partir de la hora 4. Esto podría provocar la precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [112, 130], cuya solubilidad es mínima a pH 11 (Figura 2(b)) y, por tanto, precipitaría antes de reaccionar con el Cr(VI).

El efecto de la densidad de corriente sobre la concentración de hierro en disolución al final del proceso se puede observar en la Figura 35 para dos concentraciones de H_2SO_4 y una concentración de iones cloruro en la disolución de 0.5 g/L. En esta figura se observa que la concentración de hierro en disolución alcanza un valor mínimo para la densidad de corriente de 6.25 mA/cm^2 debido al pH alcanzado en este caso para las dos

concentraciones de H_2SO_4 . Además, para la menor densidad de corriente aplicada, la concentración de hierro en disolución al final del proceso es mayor ya que el pH final alcanzado es menor y la solubilidad mayor. Para la mayor densidad de corriente el pH final alcanzado es demasiado alto, por lo que se produce la redisolución de los hidróxidos de Fe(III) por lo que la concentración de los iones de hierro es mayor que para la densidad de corriente intermedia. Además, para la mayor densidad de corriente aplicada de 12.5 mA/cm^2 , la concentración de hierro en disolución es menor para la menor concentración inicial de H_2SO_4 debido a la posible precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_2$, tal como se ha comentado previamente.

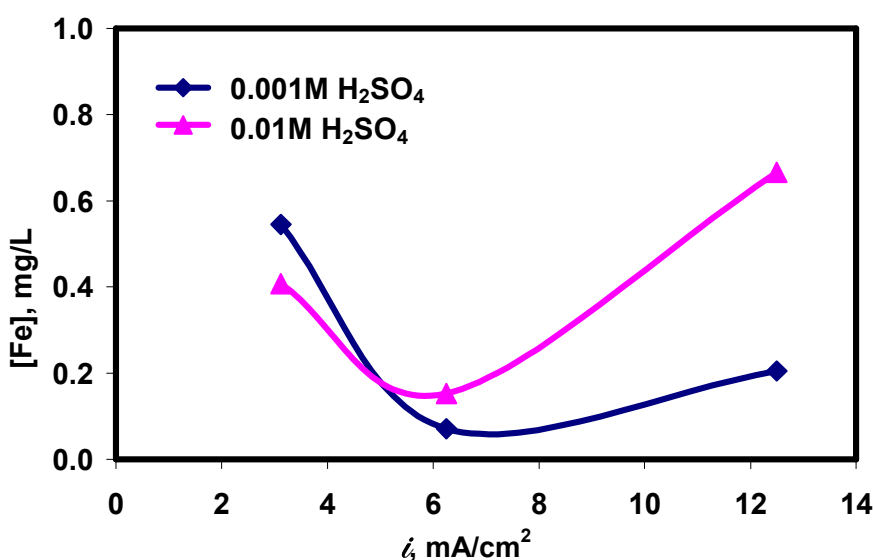
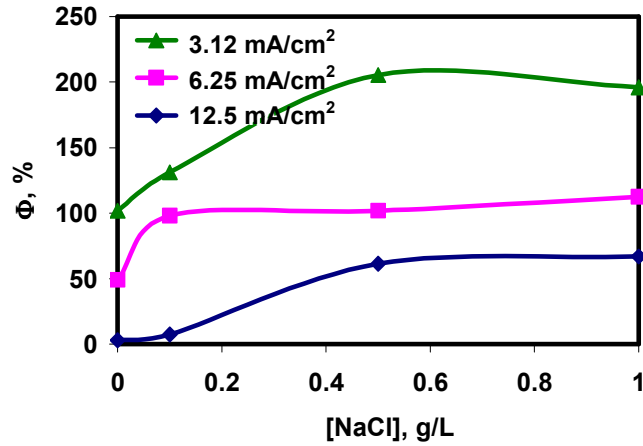


Figura 35. Efecto de la densidad de corriente sobre la concentración de hierro en disolución al final del proceso. $[\text{NaCl}] = 0.5 \text{ g/L}$.

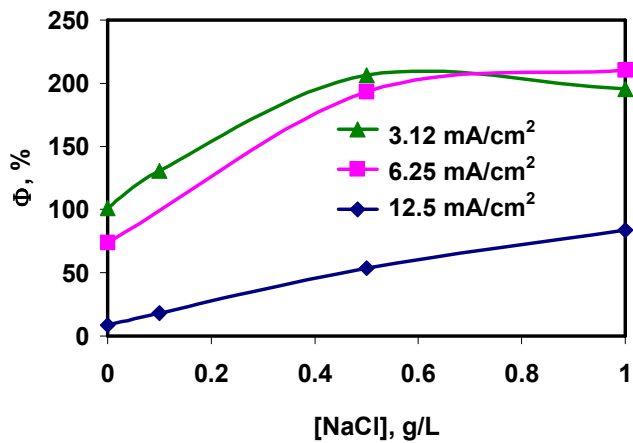
- **Eficacia de corriente.**

La eficacia de corriente referida a la cantidad de hierro total oxidado se puede determinar mediante la ecuación (60) una vez conocida la masa de hierro total oxidado. En las Figuras 36(a) y 36(b) se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la eficacia de corriente referida a la cantidad de

hierro total oxidado para 3 densidades de corriente y dos concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente.



(a) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.001 \text{ M}$



(b) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.01 \text{ M}$

Figura 36. Efecto de la concentración de NaCl sobre la eficacia de corriente.

Como se observa en estas dos figuras, la eficacia de corriente aumenta con la concentración de iones cloruro en la disolución y es mayor cuanto menor es la densidad de corriente aplicada. Para la máxima densidad de corriente aplicada de 12.5 mA/cm^2 la eficacia de corriente no supera el 100 %, mientras que a bajas densidades de corriente de 3.12 y de 6.25 mA/cm^2 , la eficacia de corriente llega a alcanzar valores del 200 %. Este comportamiento puede

deberse a varios motivos. Por un lado, cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada, mayor es el peso de las reacciones secundarias, que en el caso del ánodo es la oxidación del medio. Por otro lado, a las densidades de corriente más bajas, durante todo el proceso se mantienen valores de pH bajos, menores de 3.5, mientras que a la mayor densidad de corriente, se llega a alcanzar valores de pH de 12. Como puede observarse en la Figura 7, donde se representa el diagrama de zonas de predominio del hierro, la oxidación del hierro se ve favorecida a mayores valores de pH.

4.2.3 Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la electrocoagulación del Cr(VI).

En este punto se estudia el efecto de la densidad de corriente sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y la fracción de Cr que precipita. El Cr(VI) puede ser reducido a Cr(III) en el cátodo o por el Fe(II) formado durante la oxidación del ánodo y el Cr(III) puede ser eliminado como precipitado si se alcanza el pH adecuado o coprecipitar con el hierro.

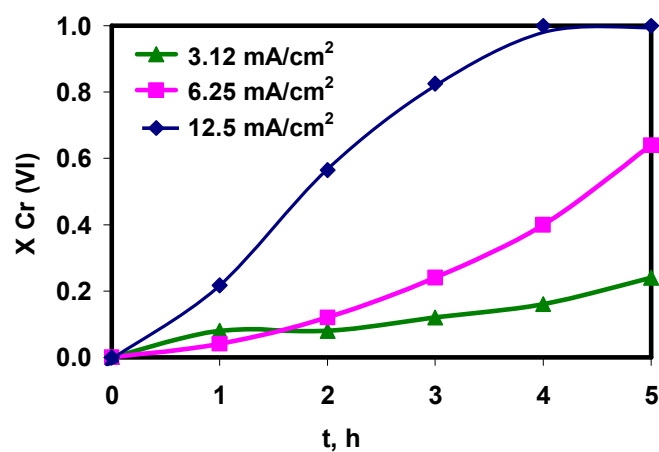
- ***Evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y la fracción de Cr precipitado con el tiempo.***

En las Figuras 37(a) y 37(b) se representa la evolución con el tiempo de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III), para diferentes densidades de corriente, una concentración de NaCl de 0.5 g/L y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente. Por otra parte, en las Figuras 38(a) y 38(b) se representa la evolución con el tiempo de la fracción de Cr precipitado, para las mismas condiciones anteriores.

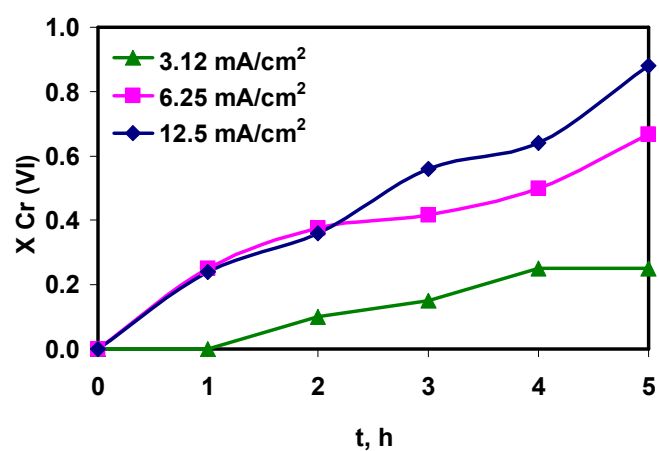
Como puede observarse en las Figuras 37(a) y 37(b), la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) aumenta con el tiempo y es mayor cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada debido a que cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada, mayor es la velocidad de reducción electroquímica del

Cr(VI) a Cr(III) en el cátodo y mayor es la cantidad de Fe(II) generado en el ánodo que también contribuye a la reducción del Cr(VI) a Cr(III) por vía química. Por otro lado, la concentración de H₂SO₄, tiene poco efecto sobre la reducción del Cr(VI) a Cr(III), excepto para la mayor densidad de corriente. Para las densidades de corriente más bajas, de 3.12 y de 6.25 mA/cm², la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es ligeramente superior para la mayor concentración de H₂SO₄, tal como cabría esperar, ya que la reducción del Cr(VI) a Cr(III) se ve favorecida a pH bajos. Sin embargo, para la mayor densidad de corriente de 12.5 mA/cm², la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es claramente mayor para la menor concentración de H₂SO₄ de 0.001 M, llegándose a alcanzar la reducción completa del Cr(VI) en este caso. Este comportamiento podría explicarse porque para la mayor concentración de H₂SO₄, al aumentar la densidad de corriente aumenta el peso de la reacción de formación de H₂ en el cátodo, lo que afectaría a la reducción electroquímica del Cr(VI) a Cr(III) en el cátodo. De la misma forma, aumenta el peso de las reacciones secundarias en el ánodo, que compiten con la oxidación del F⁰ a Fe(II), lo que conduce a una disminución de la eficacia de corriente (Figura 36). De hecho, se ha comprobado que para una densidad de corriente de 12.5 mA/cm² y una concentración de H₂SO₄ de 0.001 M, la cantidad de hierro total oxidado que ha pasado a la disolución fue de 3.19 g frente a 2.8 g para una concentración de H₂SO₄ de 0.01M, por lo que la cantidad de iones Fe²⁺ generados que contribuyen a la reducción del Cr(VI) a Cr(III) fue mayor para la menor concentración de H₂SO₄.

Con respecto a la fracción de cromo eliminado por precipitación, en las Figuras 38(a) y 38(b) puede observarse que aumenta con el tiempo y con la densidad de corriente aplicada. Para la menor densidad de corriente de 3.12 mA/cm², aunque la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) llega a alcanzar valores del 20 % (Figura 37), este Cr(III) no llega a precipitar, tal y como se observa en la Figura 38. Esto se debe a que en estas condiciones el pH siempre es menor que 3, tal y como puede comprobarse en la Figura 31, y a esos valores de pH no se produce la coprecipitación de los hidróxidos mixtos de cromo y hierro.

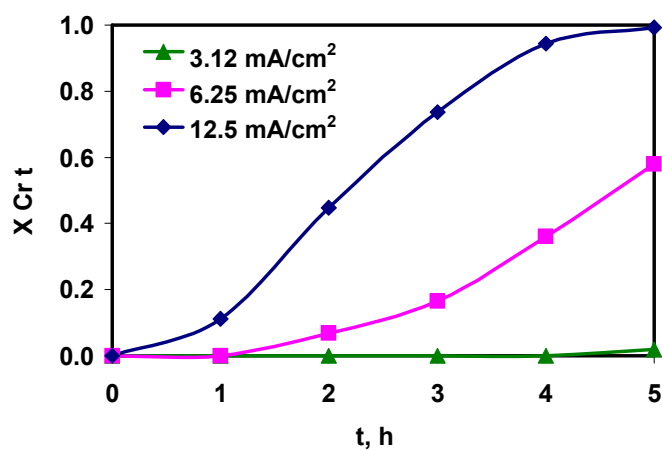


(a) [H₂SO₄] = 0.001 M

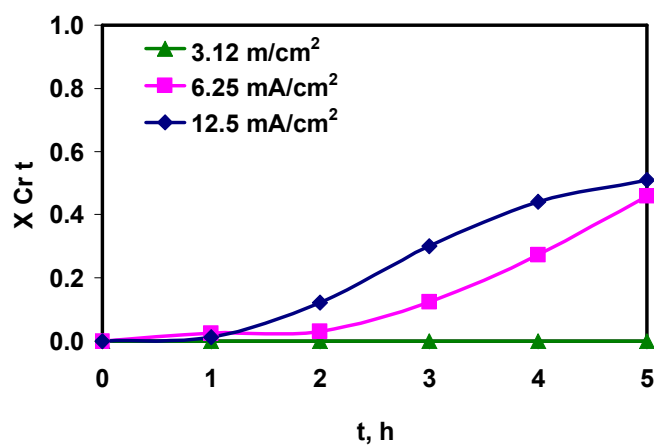


(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

Figura 37. Evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$



(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

Figura 38. Evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo. $[NaCl] = 0.5 g/L$.

El hecho de que la fracción de Cr precipitado aumente conforme aumenta la densidad de corriente aplicada se debe a que a altas densidades de corriente es mayor la formación de diferentes especies solubles de Fe(III) y de Fe(II), que junto con la mayor generación de iones OH⁻ en la superficie del cátodo, incrementan el pH durante el proceso de EC, tal y como se muestra en las Figuras 31(a) y 31(b). A pH elevados, tanto el cromo como el hierro tienden a precipitar en forma de hidróxidos, aumentando así la eliminación del cromo mediante precipitación y disminuyendo la cantidad de hierro en disolución, tal y como se muestra en las Figuras 33(a) y 33(b). Finalmente, cuanto mayor es la concentración de H₂SO₄, menor es la fracción de Cr precipitado debido a que el pH alcanzado es menor en todo momento. Además, puede observarse que para las mayores densidades de corriente aplicada de 6.25 y 12.5 mA/cm², y la menor concentración de H₂SO₄ casi todo el Cr(VI) que se reduce a Cr(III) acaba precipitando, mientras que para la mayor concentración de H₂SO₄ la fracción de Cr precipitado es menor que la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III).

- ***Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y la fracción de Cr precipitado al final del proceso.***

En la Figura 39 se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) para varias densidades de corriente y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M. Del mismo modo, en la Figura 40 se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr precipitado al final del proceso para varias densidades de corriente y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M.

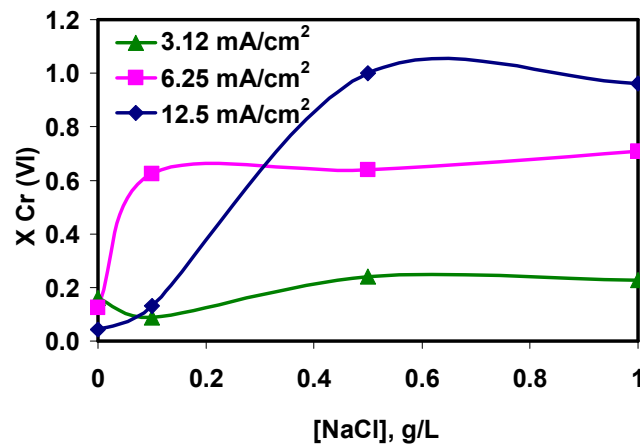
En la Figura 39 se observa que, en ausencia de iones cloruro, la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es muy baja, menor del 30 %, debido a que en ausencia de NaCl el electrodo tiende a pasivarse y, por lo tanto, hay una menor cantidad de iones Fe²⁺ en disolución que contribuyen a la reducción del Cr(VI) a Cr(III), como puede observarse en la Figura 34. Además, en ausencia de

iones Cl^- , la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es mayor cuanto mayor es la concentración de H_2SO_4 debido a que la reducción del Cr(VI) a Cr(III) y la disolución del electrodo se ve favorecida cuanto menor es el pH.

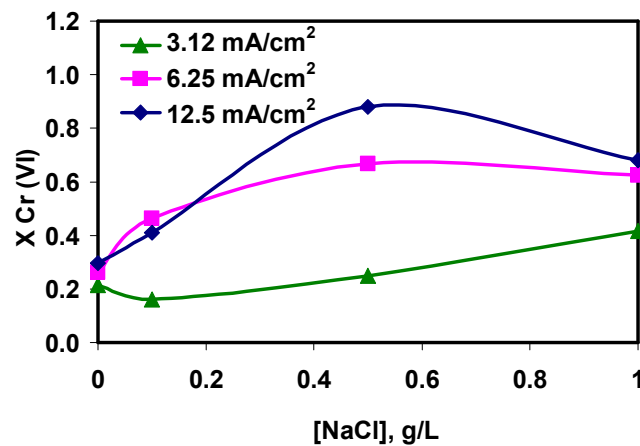
Cuando los iones Cl^- están presentes en la disolución, en general la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) aumenta con la concentración de NaCl y con la densidad de corriente. Al aumentar la densidad de corriente, aumenta la velocidad de reducción del Cr(VI) a Cr(III) en el cátodo y la generación de iones Fe^{2+} en el ánodo, que también contribuyen a la reducción del Cr(VI) a Cr(III). Por otro lado, la concentración de H_2SO_4 tiene poco efecto sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) salvo para la mayor densidad de corriente de 12.5 mA/cm^2 , en que la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) obtenida al final del proceso es menor cuanto mayor es la concentración inicial de H_2SO_4 . Esto puede deberse al mayor peso de las reacciones secundarias en el cátodo, concretamente la formación de H_2 que competirá con la reducción electroquímica del Cr(VI) a Cr(III). Este efecto cabe esperar que sea mayor cuanto mayor es la densidad de corriente y la concentración de H_2SO_4 .

Con respecto a la fracción de cromo que precipita al final del proceso, que se representa en la Figura 40, se puede destacar que a la menor densidad de corriente de 3.12 mA/cm^2 , aunque se llega a alcanzar valores de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) hasta del 40 % (Figura 39), no se produce la precipitación debido a que el pH final alcanzado en estos casos es siempre menor que 3, tal como se observa en la Figura 30. Para la menor concentración de H_2SO_4 de 0.001 M y las densidades de corriente de 6.25 y 12.5 mA/cm^2 , se puede concluir que prácticamente todo el Cr(VI) que se reduce a Cr(III) precipita, tal como se observa al comparar las Figuras 39(a) y 40(a). Sin embargo, para la mayor concentración de H_2SO_4 de 0.01 M, la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es mayor que la fracción de Cr precipitado; es decir, queda una fracción de Cr(III) sin precipitar, debido a que para la mayor concentración de H_2SO_4 el pH es menor en todo momento que para la menor concentración de H_2SO_4 , tal y como se muestra en la Figura 31(b). Cabe

destacar que para la mayor densidad de corriente y una concentración de NaCl de 0.1 g/L, no se produce la precipitación del Cr(III) para ninguna concentración de H₂SO₄. Esto se debe a que en estas condiciones el pH alcanzado es de 1.52 para una concentración de H₂SO₄ de 0.001 M y de 2.26 para una concentración de H₂SO₄ de 0.01 M, tal como se observa en las Figuras 30(a) y 30(b).

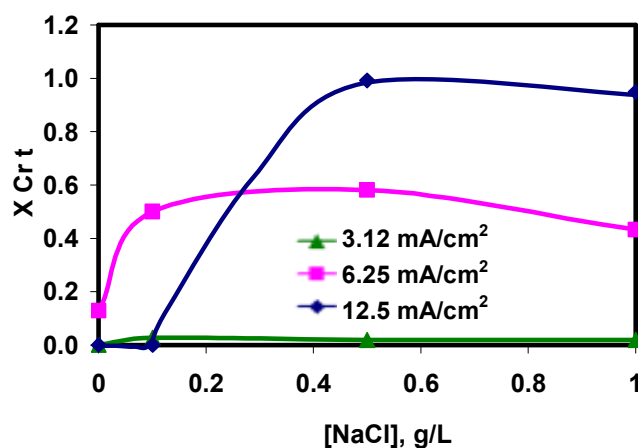


(a) [H₂SO₄] = 0.001 M

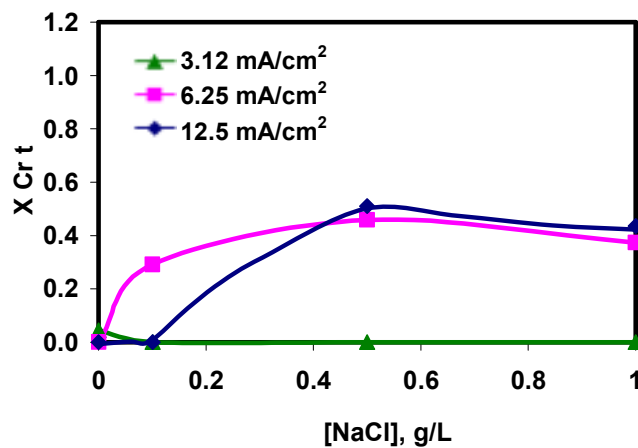


(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

Figura 39. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III).



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$



(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

Figura 40. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr precipitado.

En la Figura 41 se representa el efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) al final del proceso para dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M y una concentración de iones cloruro de 0.5 g/L. Por otra parte, en la Figura 42 se representa el efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la fracción de Cr precipitado al final del proceso para dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M y una concentración de iones cloruro de 0.5 g/L.

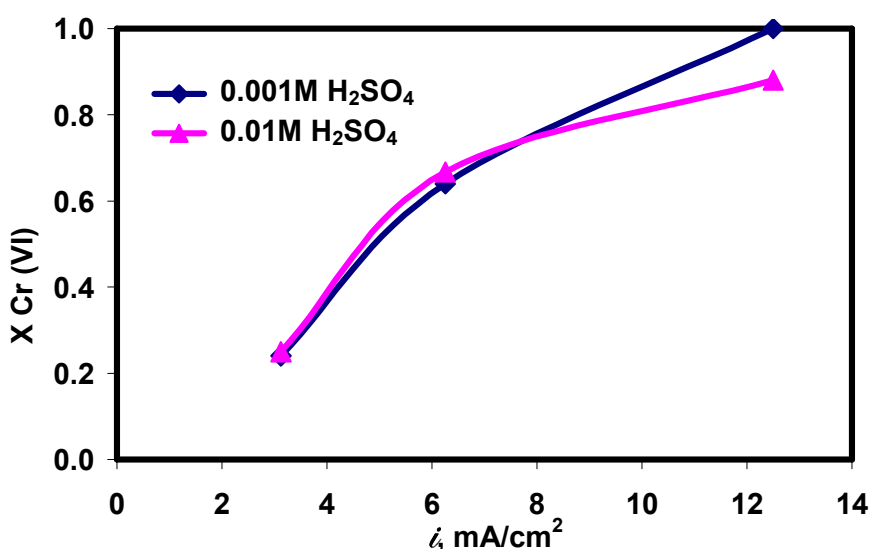


Figura 41. Efecto de la densidad de corriente sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III). [NaCl] = 0.5 g/L.

Tal como se observa en la Figura 41, la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) aumenta con la densidad de corriente aplicada y es prácticamente independiente de la concentración de H₂SO₄. Sin embargo, la concentración de H₂SO₄ tiene un efecto importante en la fracción de Cr precipitado al final del proceso, ya que ésta es mayor cuanto menor es la concentración de H₂SO₄, especialmente a las mayores densidades de corriente de trabajo (Figura 42). Esto se justifica por el pH alcanzado al final del proceso (Figura 32), que es mayor para la menor concentración de H₂SO₄, lo que facilitaría la precipitación del Cr(III) y del Fe(III) [123, 132-137].

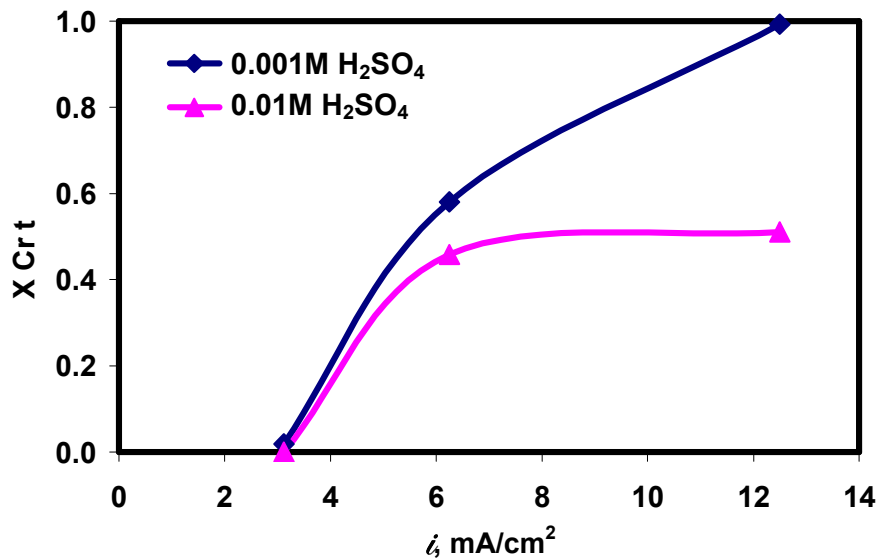


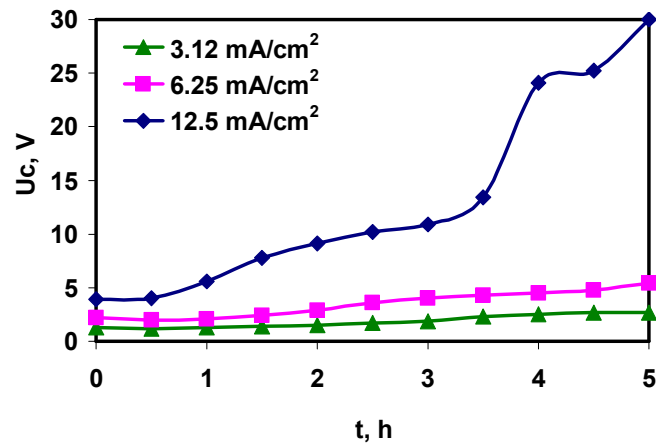
Figura 42. Efecto de la densidad de corriente sobre la fracción de Cr precipitado. [NaCl] = 0.5 g/L.

4.2.4 Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre el voltaje de operación.

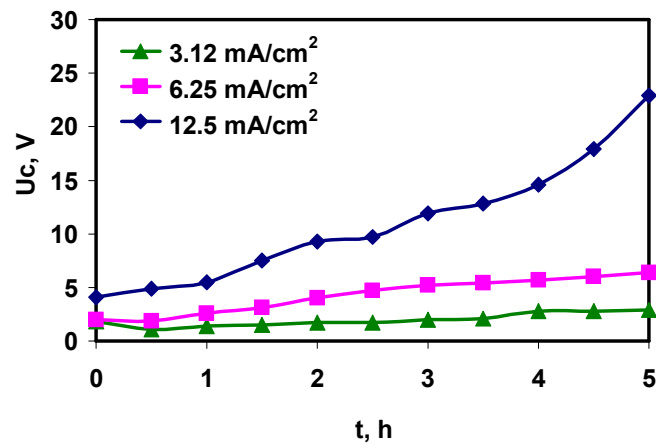
Para poder establecer la viabilidad del proceso de EC y poder compararla con respecto a otros procesos es necesario evaluar el consumo energético y la productividad específica. Previamente al estudio del consumo energético es necesario conocer el voltaje alcanzado cuando se trabaja a intensidad constante.

- **Evolución del voltaje de operación con el tiempo.**

En las Figuras 43(a) y 43(b) se representa la evolución del voltaje de operación con el tiempo para diferentes densidades de corriente, una concentración de iones cloruro de 0.5 g/L y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente.



(a) [H₂SO₄]=0.001 M



(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

Figura 43. Evolución del voltaje de operación con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.

Como se aprecia en las Figuras 43(a) y 43(b), el voltaje aumenta con el tiempo y es mayor cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada, debido al aumento tanto de las sobretensiones de los electrodos, que son consecuencia de las reacciones electroquímicas, como de la caída óhmica de la disolución. El voltaje aumenta con el tiempo debido a que conforme progresan las reacciones y se produce la precipitación de los hidróxidos de cromo y hierro, disminuye la conductividad de la disolución y aumenta la resistencia eléctrica. Por otro lado, el voltaje alcanzado es menor cuanto mayor es la concentración inicial de H₂SO₄ debido a que cuanto mayor es la concentración de H₂SO₄ mayor es la

conductividad de la disolución. Cabe destacar el aumento brusco del voltaje que se produce a la mayor densidad de corriente a partir de la hora 3.5 para la concentración de H_2SO_4 de 0.001 M y a la hora 4 aproximadamente para la concentración de H_2SO_4 de 0.01 M. Este aumento brusco del voltaje coincide aproximadamente con el aumento de pH que se observa en las Figuras 31(a) y 31(b) que causa la precipitación de los hidróxidos de Cr(III) y Fe(III).

- ***Efecto de la concentración de NaCl sobre el voltaje de operación.***

En la Figura 44 se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la evolución del voltaje con el tiempo para una concentración de H_2SO_4 de 0.001M y la máxima densidad de corriente de 12.5 mA/cm². En ausencia de NaCl o para bajas concentraciones de NaCl y de H_2SO_4 , el voltaje permanece constante con el tiempo debido a que en estas condiciones la velocidad de disolución del ánodo es muy baja, o no se produce su disolución como consecuencia de la pasivación del electrodo. Además, en estas condiciones no se produce la precipitación del Cr(III) o ésta es muy baja, por lo que la conductividad de la disolución permanecería constante durante el proceso y el voltaje también.

Cuando en la disolución se producen las condiciones para que el ánodo se disuelva, bien por el aumento de la concentración de NaCl, o por el aumento de la concentración de H_2SO_4 o por ambas causas, el voltaje aumenta con el tiempo debido a la disminución de la conductividad de la disolución como consecuencia de la precipitación de los hidróxidos de Cr(III) y Fe(III). Para la mayor densidad de corriente de 12.5 mA/cm², bajas concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M y altas concentraciones de NaCl, se llega a eliminar todo el cromo presente en la disolución y el voltaje aumenta rápidamente con el tiempo, llegándose a alcanzar hasta 30 V, tal y como se observa en la Figura 44.

Para las menores densidades de corriente aplicadas de 3.12 y 6.25 mA/cm², el voltaje final alcanzado permanece prácticamente constante con la concentración de iones cloruro en la disolución, además de que

independientemente de la concentración de H_2SO_4 estos voltajes finales son muy bajos y no sobrepasan los 6 V, tal y como se observa en la Figura 45 donde se representa el voltaje final alcanzado en función de la concentración de NaCl para una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M y las tres densidades de corriente estudiadas.

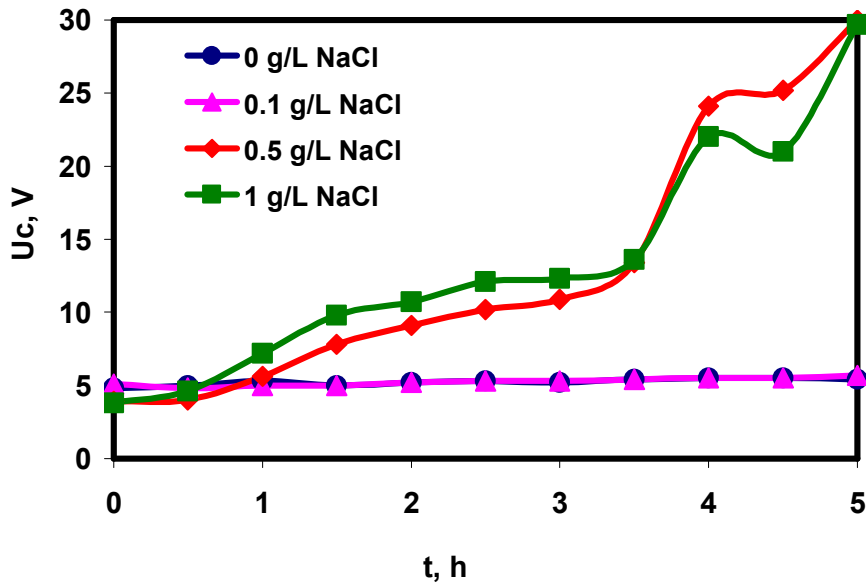


Figura 44. Evolución del voltaje de operación con el tiempo. $[H_2SO_4] = 0.001 M$, $i = 12.5 mA/cm^2$.

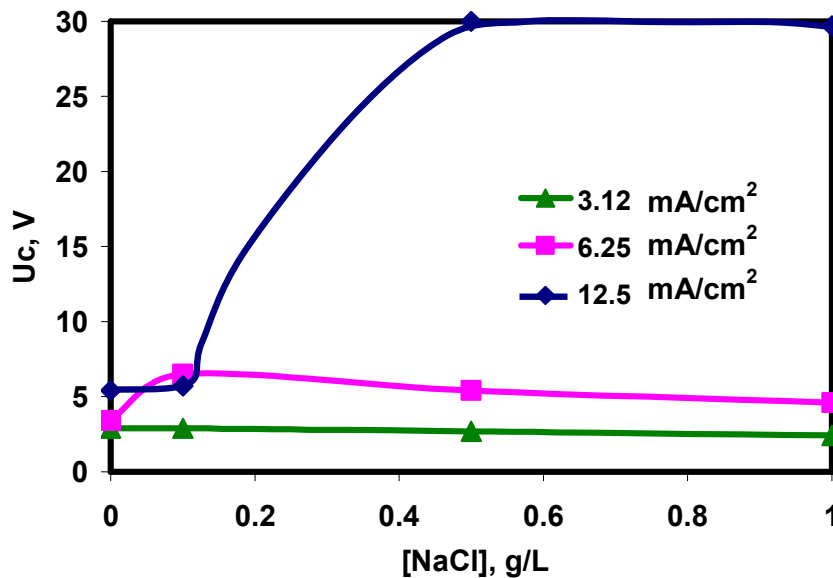
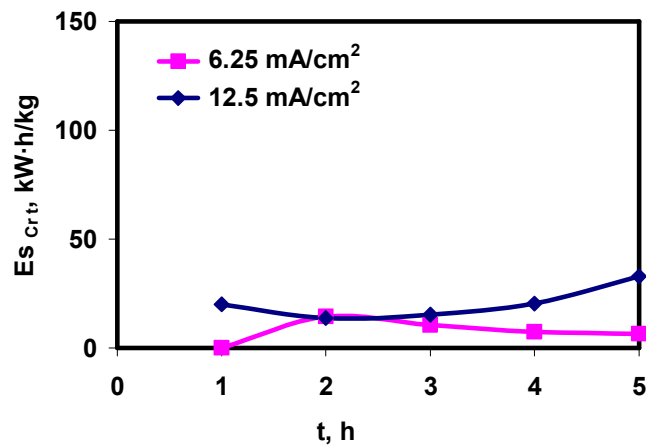


Figura 45. Efecto de la concentración de NaCl sobre el voltaje de operación. $[H_2SO_4] = 0.001 M$.

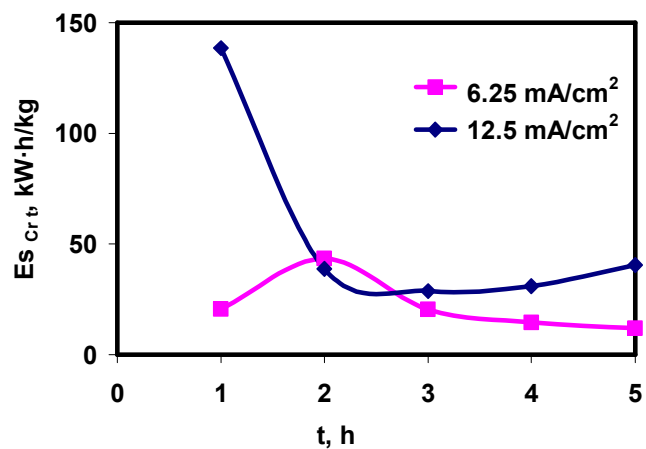
4.2.5 Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la energía específica.

- **Evolución de la energía específica con el tiempo.**

En la Figura 46 se representa la evolución de la energía específica referida al Cr precipitado con el tiempo para dos densidades de corriente de 6.25 y 12.5 mA/cm², una concentración de NaCl de 0.5 g/L y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M (Figura 46(a)) y de 0.01 M (Figura 46(b)). No se muestran los resultados correspondientes a la menor densidad de corriente de 3.12 mA/cm², ya que en estas condiciones la fracción de Cr que precipita es muy baja o nula.



(a) [H₂SO₄] = 0.001 M



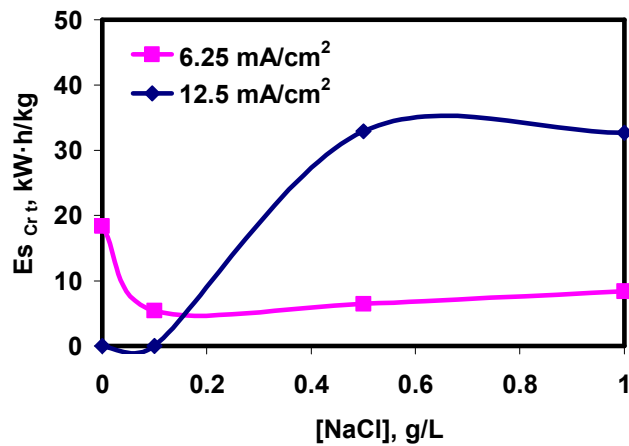
(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

Figura 46. Evolución de la energía específica con el tiempo. [NaCl] = 0.5g/L.

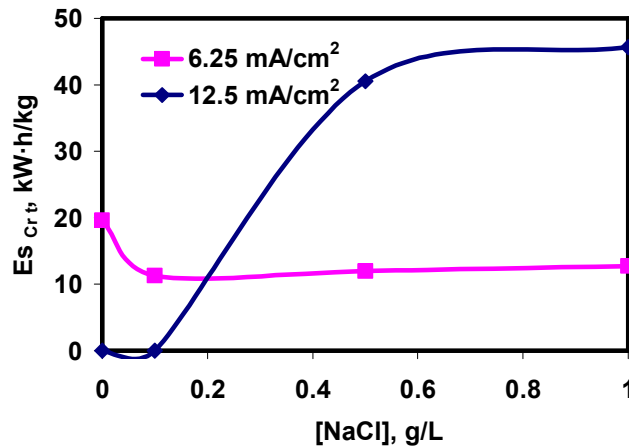
Para una densidad de corriente de 6.25 mA/cm^2 la energía específica aumenta inicialmente con el tiempo hasta la hora 2 aproximadamente y, a partir de esta hora, la energía específica disminuye con el tiempo. Este comportamiento se produce para las dos concentraciones de H_2SO_4 estudiadas y está relacionado tanto con la evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo como con la evolución del pH. Para esta densidad de corriente, la eliminación del cromo se produce a partir de la segunda hora aproximadamente y la velocidad de eliminación del cromo aumenta con el tiempo, tal y como se observa en la Figura 38, mientras que el voltaje aumenta lentamente con el tiempo y el valor máximo alcanzado es del orden de 6 V (Figura 43). En estas condiciones, la eliminación del cromo aumenta más rápidamente que el voltaje, de ahí que la energía específica disminuya con el tiempo. Sin embargo, para la máxima densidad de corriente de 12.5 mA/cm^2 la energía específica es máxima al comienzo del proceso, alcanza un valor mínimo sobre la hora 2 y luego aumenta con el tiempo. Esto se debe a que en este caso se llega a eliminar prácticamente todo el cromo, y la velocidad de eliminación disminuye con el tiempo, especialmente para tiempos grandes (Figura 38), mientras que el voltaje aumenta continuamente con el tiempo (Figura 43), por lo que cada vez se necesita más energía para eliminar el cromo. Por otro lado, la energía específica es mayor cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada, pues cuanto mayor es ésta se elimina más cromo, pero el voltaje es mucho mayor, tal y como se observa en las Figuras 38 y 43, por lo que el cociente entre la energía consumida y el cromo eliminado es mayor cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada.

- ***Efecto de la concentración de NaCl sobre la energía específica al final del proceso.***

En la Figura 47 se muestra el efecto de la concentración de NaCl sobre la energía específica referida al Cr precipitado al final del proceso para diferentes densidades de corriente y dos concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M (Figura 47(a)) y de 0.01 M (Figura 47(b)).



(a) [H₂SO₄] = 0.001 M



(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

Figura 47. Efecto de la concentración de NaCl sobre la energía específica.

En ambas figuras puede observarse que en ausencia de iones cloruro la energía específica consumida al final del proceso es nula para una densidad de corriente de 12.5 mA/cm² y alcanza un valor del orden de 20 kW·h/kg para una densidad de corriente de 6.25 mA/cm², independientemente de la concentración inicial de H₂SO₄ utilizada. En ausencia de NaCl, aunque el voltaje es muy bajo, prácticamente no se elimina cromo por lo que el consumo energético en ausencia de NaCl para la densidad de corriente aplicada de 6.25 mA/cm² es el mayor de todos. Para concentraciones de NaCl mayores de 0.1 g/L la concentración de NaCl tiene poca influencia en la energía específica consumida al final del proceso y es mayor cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada, debido a que para la misma duración del proceso, de 5

horas, aunque la fracción de cromo eliminado es mayor para la mayor densidad de corriente, el voltaje también lo es. Para la máxima densidad de corriente de 12.5 mA/cm^2 llega a precipitar todo el cromo (Figura 40), y el voltaje aumenta drásticamente a partir de la hora 3 (Figura 44). En este caso, si se prolongara la duración del proceso, el consumo energético seguiría aumentando pero no se eliminaría más cromo.

- **Efecto de la densidad de corriente sobre la energía específica al final del proceso.**

Finalmente, en la Figura 48 se representa el efecto combinado de la densidad de corriente aplicada y la concentración de H_2SO_4 sobre la energía específica consumida al final del proceso para una concentración de NaCl de 0.5 g/L . En esta figura puede observarse que la energía específica es mayor para la mayor concentración de H_2SO_4 ya que, aunque el voltaje es ligeramente superior para la menor concentración de H_2SO_4 , la fracción de cromo eliminado es mayor para la menor concentración de H_2SO_4 . Además, tal y como se ha comentado previamente, la energía específica consumida al final del proceso aumenta con la densidad de corriente aplicada.

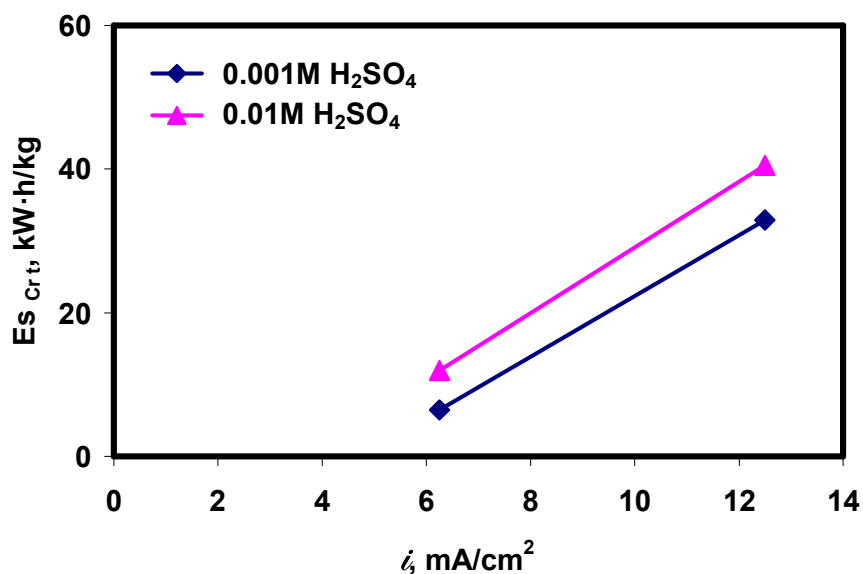


Figura 48. Efecto de la densidad de corriente sobre la energía específica al final del proceso. $[\text{NaCl}] = 0.5 \text{ g/L}$.

4.2.6 Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la productividad específica.

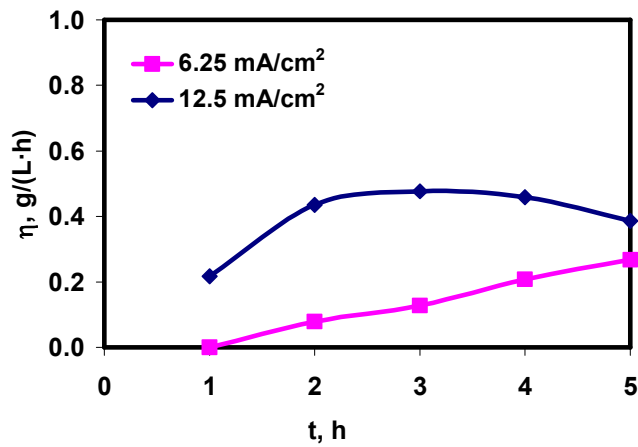
- ***Evolución de la productividad específica con el tiempo.***

En la Figura 49(a) se representa la evolución de la productividad específica referida al Cr precipitado con el tiempo para las mayores densidades de corriente de 6.25 y 12.5 mA/cm², una concentración de H₂SO₄ de 0.001 M y una concentración de NaCl de 0.5 g/L. Por otra parte, en la Figura 49(b) se representa la evolución de la productividad específica con el tiempo para las mayores densidades de corriente de 6.25 y 12.5 mA/cm², una concentración de H₂SO₄ de 0.01 M y una concentración de NaCl de 0.5 g/L. No se representan los resultados correspondientes a la densidad de corriente de 3.12 mA/cm², ya que en estas condiciones la eliminación del cromo fue mínima o no se produjo.

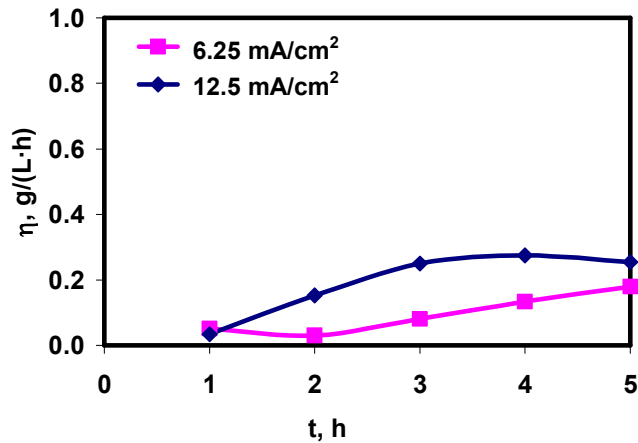
La evolución de la productividad específica con el tiempo es similar para las dos concentraciones de H₂SO₄ estudiadas. Así, para la densidad de corriente de 6.25 mA/cm² la productividad específica aumenta constantemente con el tiempo y el máximo valor de la productividad específica se alcanza al final del proceso. Sin embargo, para la mayor densidad de corriente aplicada de 12.5 mA/cm² la productividad específica aumenta inicialmente, alcanza un valor máximo entorno a la hora 3 y luego disminuye. Este comportamiento está relacionado con la evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo que se representa en la Figura 38. Para la densidad de corriente de 6.25 mA/cm² la precipitación del cromo comienza más tarde y aumenta de forma constante con el tiempo e incluso la velocidad de precipitación, que vendría dada por la pendiente de estas curvas, aumenta con el tiempo debido a que no todo el Cr(VI) que se reduce a Cr(III) precipita.

Para la mayor densidad de corriente de 12.5 mA/cm² la fracción de Cr precipitado aumenta con el tiempo y tiende de forma asintótica al valor final alcanzado, que coincide con la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III), ya que en estas condiciones se elimina todo el Cr(VI) que se reduce a Cr(III). Por

tanto, para la densidad de corriente aplicada de 12.5 mA/cm^2 , la velocidad de eliminación del cromo disminuye con el tiempo a partir de la hora 3 aproximadamente, ya que todo el Cr(VI) que se reduce a Cr(III) acaba precipitando. Por otro lado, si se compara la Figura 49(a) con la Figura 49(b) puede observarse que la productividad específica es mayor cuanto menor es la concentración inicial de H_2SO_4 debido al mayor valor de pH alcanzado en estas condiciones.



(a) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.001 \text{ M}$



(b) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.01 \text{ M}$

Figura 49. Evolución de la productividad específica con el tiempo. $[\text{NaCl}] = 0.5 \text{ g/L}$

- **Efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad específica.**

En la Figura 50 se representa la evolución de la productividad específica con el tiempo para diferentes concentraciones de NaCl, una concentración de H_2SO_4 de 0.01 M y una densidad de corriente de 12.5 mA/cm^2 .

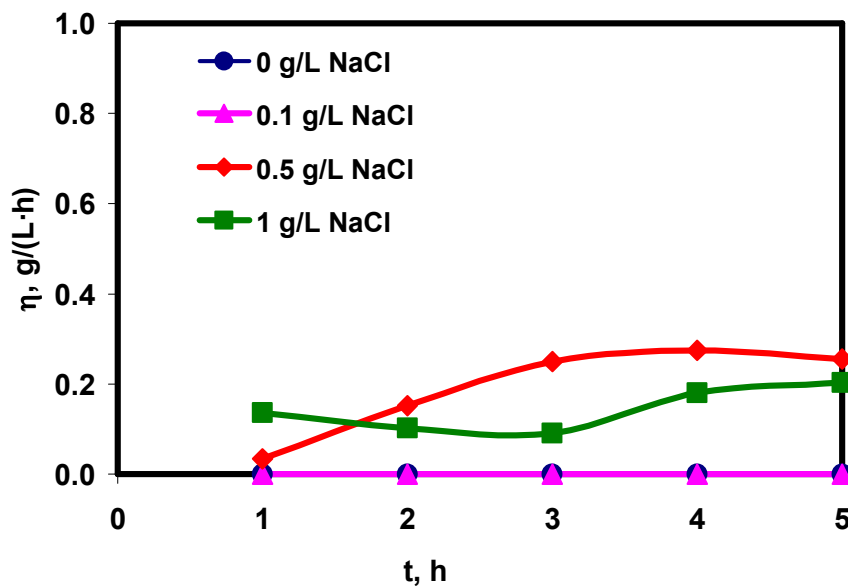


Figura 50. Evolución de la productividad específica con el tiempo. $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.01 \text{ M}$, $i = 12.5 \text{ mA/cm}^2$.

En esta figura puede observarse que, en ausencia de iones cloruro en la disolución o para bajas concentraciones de iones cloruro (0.1 g/L), la productividad específica es prácticamente nula; esto es debido a que en estas condiciones no se alcanza el pH de precipitación, tal y como se muestra en la Figura 30. A partir de concentraciones de NaCl de 0.5 g/L, la productividad específica aumenta con el tiempo. Al final del proceso, los valores obtenidos tanto para una concentración de NaCl de 0.5 g/L como para una concentración de 1 g/L son similares. Para una densidad de corriente de 3.12 mA/cm^2 , la productividad específica es prácticamente nula para cualquier concentración de NaCl, mientras que la obtenida para una densidad de corriente de 6.25 mA/cm^2

se estudió en el apartado 4.1.6 donde se analiza el efecto de las concentraciones de H_2SO_4 y de NaCl en la productividad específica, por lo que no se vuelven a describir los resultados.

- **Efecto de la densidad de corriente sobre la productividad específica al final del proceso.**

Finalmente, en la Figura 51 se representa el efecto de la densidad de corriente sobre la productividad específica obtenida al final del proceso, para dos concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M y de 0.01 M, y una concentración de iones cloruro en la disolución de 0.5 g/L. Como puede observarse, cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada mayor es la productividad específica obtenida al final del proceso. Este efecto es mayor cuanto menor es la concentración inicial de H_2SO_4 en la disolución, debido al mayor pH alcanzado para estas condiciones (Figura 32).

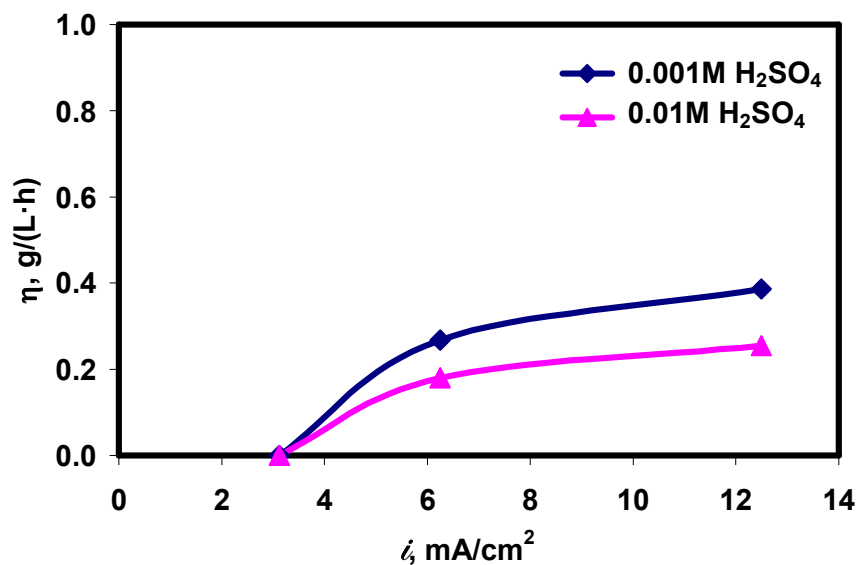


Figura 51. Efecto de la densidad de corriente sobre la productividad específica. $[\text{NaCl}] = 0.5 \text{ g/L}$.

4.2.7 Conclusiones sobre el efecto de la densidad de corriente aplicada en el proceso de EC.

- 📖 Con el aumento de la densidad de corriente aplicada, aumenta el pH, se alcanza más rápidamente la máxima concentración de hierro en disolución y el voltaje de operación también es mayor.

- 📖 En cuanto a los parámetros que determinan la eficacia del proceso, se observa que con el aumento de la densidad de corriente aplicada, la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III), la fracción de Cr precipitado, la energía específica y la productividad específica aumentan. Sin embargo, un aumento de la densidad de corriente aplicada conlleva una disminución de la eficacia de corriente.

4.3 Efecto de la concentración inicial de Cr(VI).

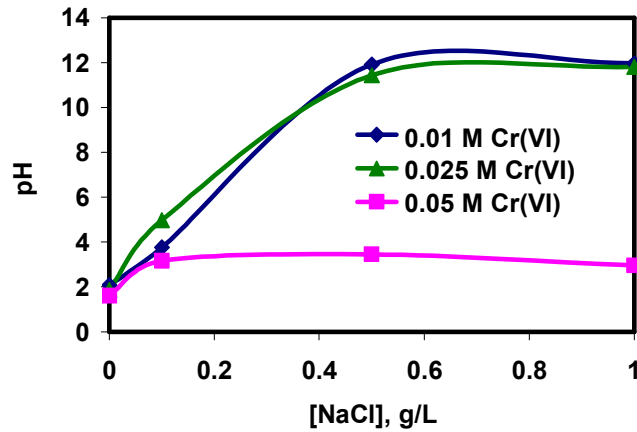
La concentración inicial de Cr(VI) es un factor importante en el proceso de electrocoagulación. Un aumento en la concentración inicial de Cr(VI) aumenta la cantidad de iones en la disolución, por lo que se produce un aumento en la conductividad de la misma, disminuyendo así la resistencia total en el reactor de electrocoagulación [119], aunque también podría aumentar la pasivación del ánodo. En este apartado de la tesis doctoral se realiza el estudio del efecto de la concentración inicial de Cr(VI) (0.01, 0.025 y 0.05 M), utilizando para ello cuatro concentraciones diferentes de NaCl (0, 0.1, 0.5 y 1 g/L), dos concentraciones de H₂SO₄ (0.001 M y 0.01 M) y una densidad de corriente de 6.25 mA/cm². Se utiliza una configuración monopolar con 2 electrodos y sin agitación.

4.3.1 Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre el pH.

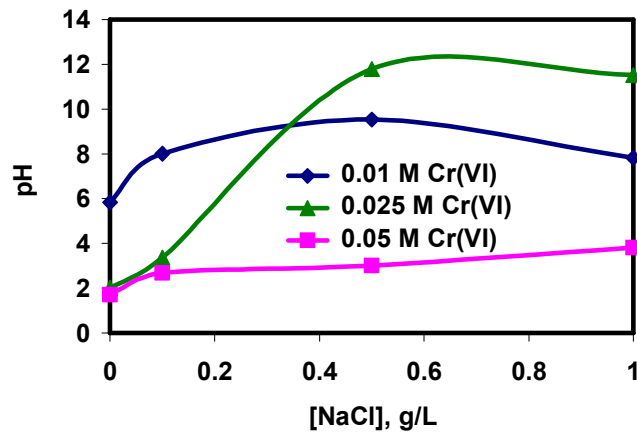
- ***pH alcanzado al final del proceso.***

En las Figuras 52(a) y 52(b) se representa el pH final alcanzado en función de la concentración de NaCl para distintas concentraciones iniciales de Cr(VI) (0.01, 0.025 y 0.05 M) y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente.

En dichas figuras se observa que, para la mayor concentración inicial de Cr(VI), la presencia de NaCl influye muy poco en el pH final alcanzado, el cual varía entre 3.5 y 4 aproximadamente, mientras que para las menores concentraciones de Cr(VI) el pH final alcanzado aumenta con la concentración de NaCl hasta alcanzar valores de 12 aproximadamente. Este comportamiento se debe a que cuanto mayor es la concentración inicial de Cr(VI), si la densidad de corriente aplicada permanece constante, se necesita más tiempo para que se produzca la reducción del Cr(VI) a Cr(III) mediante los iones Fe²⁺ generados en el ánodo y para que se alcance el pH de precipitación.



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$



(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

Figura 52. Efecto de la concentración de NaCl sobre el pH alcanzado al final del proceso.

En ausencia de iones cloruro, el pH final alcanzado es aproximadamente 2, ya que en ausencia de NaCl el ánodo se pasiva y no hay reacciones, salvo para la máxima concentración de H_2SO_4 de 0.01 M y la mínima concentración inicial de Cr(VI). En estas condiciones, al ser el pH inicial más bajo y haber poco Cr(VI) en disolución, no se produce la pasivación del ánodo, y el pH final alcanzado es de aproximadamente 6. Además, para la menor concentración inicial de Cr(VI) y la mayor concentración inicial de H_2SO_4 , la concentración de NaCl apenas influye en la evolución del pH con el tiempo, tal y como se observa en la Figura 53, donde se representa la evolución del pH con el tiempo para varias concentraciones de NaCl, una concentración inicial de Cr(VI) de

0.01 M y una concentración inicial de H_2SO_4 de 0.01 M. Sin embargo, para las demás condiciones la concentración inicial de cloruros sí que influye en la evolución del pH con el tiempo, tal como se observa en la Figura 54, donde se representa la evolución del pH con el tiempo para varias concentraciones de NaCl, una concentración inicial de Cr(VI) de 0.025 M y una concentración inicial de H_2SO_4 de 0.001 M. En la Figura 54 se observa que, cuanto mayor es la concentración inicial de cloruros, mayor es el pH alcanzado en todo momento.

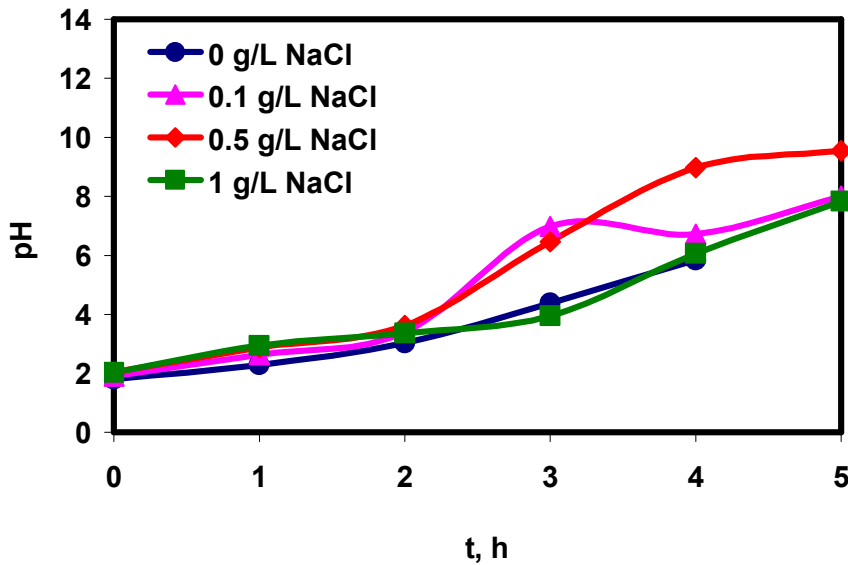


Figura 53. Evolución del pH con el tiempo. $[\text{Cr(VI)}] = 0.01 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.01 \text{ M}$.

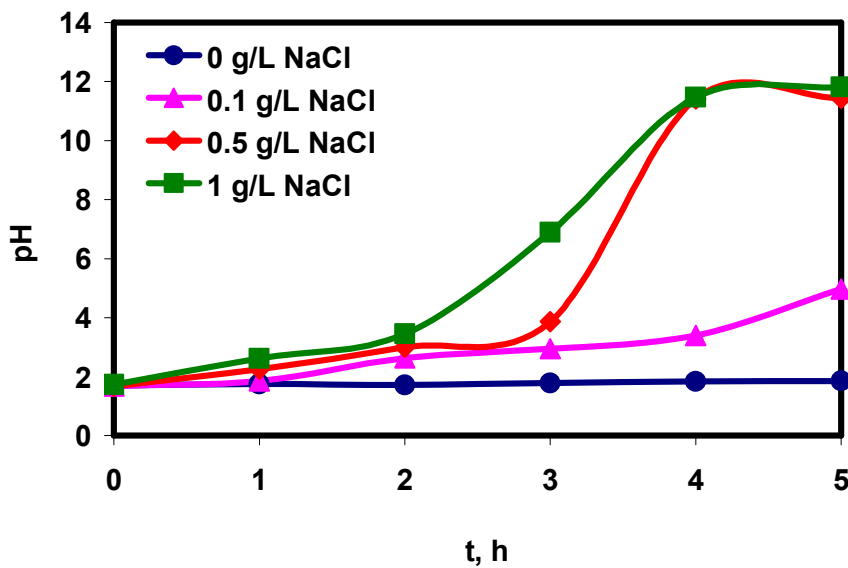
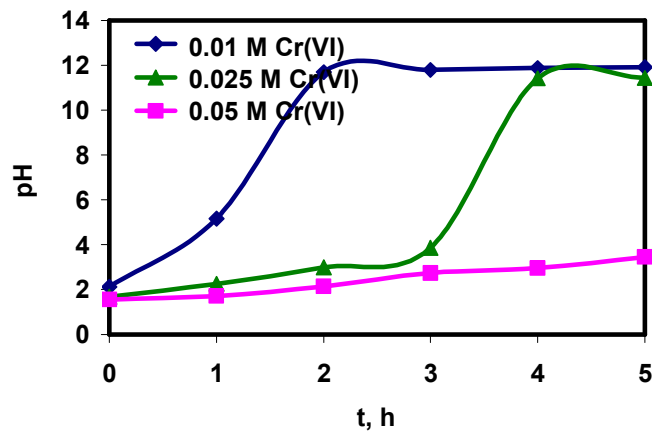


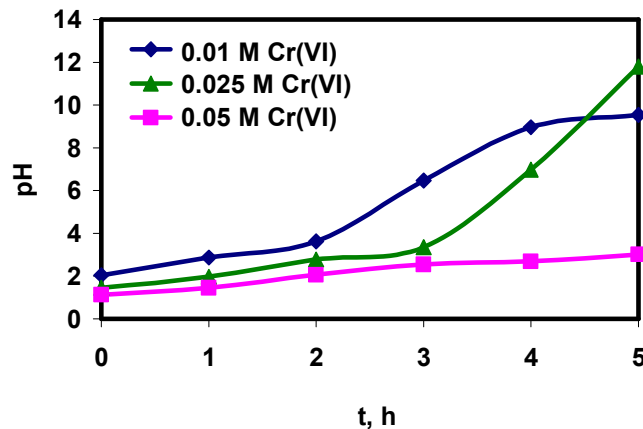
Figura 54. Evolución del pH con el tiempo. $[\text{Cr(VI)}] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.001 \text{ M}$.

- **Evolución del pH con el tiempo.**

En la Figura 55 se representa la evolución del pH con el tiempo para distintas concentraciones iniciales de Cr(VI), una concentración de NaCl de 0.5 g/L y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M (Figura 55(a)) y de 0.01 M (Figura 55(b)).



(a) [H₂SO₄] = 0.001 M



(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

Figura 55. Evolución del pH con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.

En dicha figura puede observarse que el pH aumenta con el tiempo y el aumento es mayor cuanto menor es la concentración inicial de Cr(VI) y la

concentración inicial de H_2SO_4 . Para la máxima concentración de Cr(VI) , el pH máximo alcanzado es de aproximadamente 3.5 y es similar para las dos concentraciones de H_2SO_4 debido a que para esta concentración de Cr(VI) , al operar a intensidad constante, se necesita más tiempo y más cantidad de iones Fe^{2+} para que se produzca la reducción del Cr(VI) a Cr(III) y se alcance el pH de precipitación. Para las menores concentraciones de Cr(VI) , el pH aumenta lentamente con el tiempo hasta que se alcanza un valor de aproximadamente 4. A partir de este valor se produce un aumento brusco del pH hasta alcanzar un valor de 12 aproximadamente; una vez alcanzado este valor, el pH permanece constante. El aumento brusco de pH se produce antes cuanto menor es la concentración inicial de Cr(VI) y de H_2SO_4 , ya que cuanto menor es la concentración inicial de Cr(VI) , si se mantiene constante la densidad de corriente o, lo que es lo mismo, la velocidad de reacción, se necesita menor cantidad de iones Fe^{2+} para reducir el Cr(VI) a Cr(III) y se produce antes la coprecipitación de los hidróxidos de Fe(III) y Cr(III) .

Si se compara la Figura 55(a) con la Figura 55(b), puede observarse que al aumentar la concentración inicial de H_2SO_4 , para la misma concentración de Cr(VI) , el pH aumenta más lentamente, y en todo momento el pH es menor cuanto mayor es la concentración inicial de H_2SO_4 . Sin embargo, teniendo en cuenta la duración de las experiencias, la concentración de H_2SO_4 no tiene una influencia significativa en el pH final alcanzado, salvo para la menor concentración de Cr(VI) , en que el pH final alcanzado es menor para la mayor concentración inicial de H_2SO_4 , tal y como se muestra en la Figura 56, donde se representa el efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre el pH final alcanzado, para dos concentraciones de H_2SO_4 y una concentración de NaCl de 0.5 g/L.

En la Figura 56 también se observa claramente que el pH final alcanzado es menor cuanto mayor es la concentración inicial de Cr(VI) .

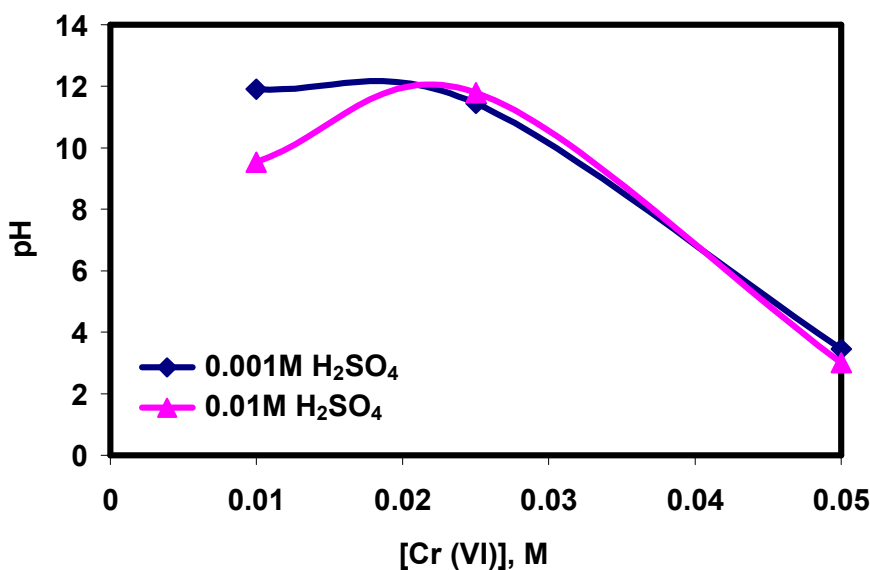


Figura 56. Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre el pH alcanzado al final del proceso. [NaCl] = 0.5 g/L.

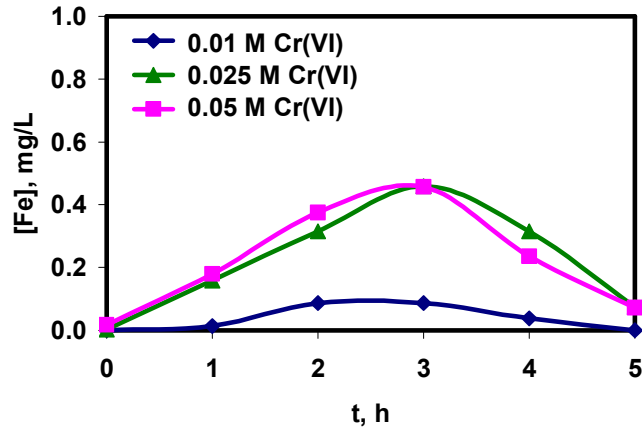
4.3.2 Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre la oxidación del ánodo.

Como se ha destacado anteriormente, los iones Fe^{2+} formados como consecuencia de la oxidación del ánodo participan en la reducción del Cr(VI) a Cr(III), por lo que en este apartado se estudia el efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre la oxidación del ánodo.

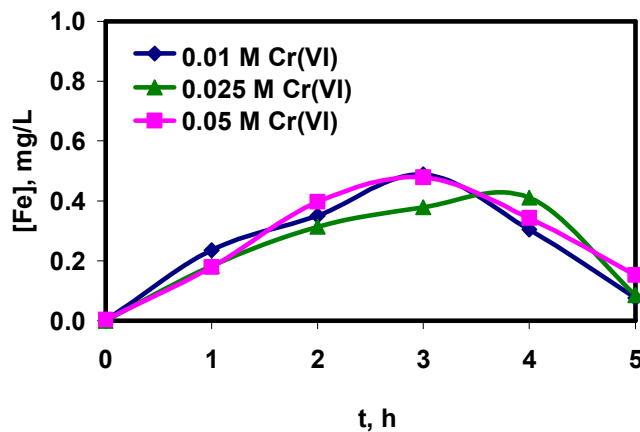
- ***Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo.***

En la Figura 57(a) se representa la evolución con el tiempo de la suma de las concentraciones de iones de Fe(II) y de Fe(III) en disolución, determinada por AA, para varias concentraciones iniciales de Cr(VI), una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M y una concentración de NaCl de 0.5 g/L. De igual forma, en la Figura 57(b) se representa la evolución de la suma de las concentraciones de iones de Fe(II) y de Fe(III) en disolución con el tiempo para

varias concentraciones iniciales de Cr(VI), una concentración de H₂SO₄ de 0.01 M y una concentración de NaCl de 0.5 g/L.



(a) [H₂SO₄] = 0.001 M



(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

Figura 57. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.

En dicha figura se observa que la concentración de hierro en disolución aumenta con el tiempo, alcanza un máximo aproximadamente a la hora 3 y luego disminuye. La concentración de hierro en disolución es similar para las tres concentraciones iniciales de Cr(VI), salvo para la menor concentración inicial de Cr(VI) de 0.01 M y de H₂SO₄ de 0.001 M, en cuyo caso la concentración de hierro en disolución es menor en todo momento que en los demás casos. Este comportamiento es debido a que la precipitación de los

hidróxidos de Fe(III) y Cr(III) depende del pH y de la concentración de iones en disolución. Como puede observarse en las Figuras 55(a) y 55(b), el pH alcanzado a la hora 3, que es cuando se obtiene la máxima concentración de hierro en disolución, es mayor cuanto menor es la concentración inicial de Cr(VI), y en todos los casos es menor que 6, salvo para una concentración de H₂SO₄ de 0.001 M y una concentración de Cr(VI) de 0.1 M. En este último caso el pH de precipitación se alcanza en la primera hora del proceso, tal como se observa en la Figura 55(a) y después el pH continua aumentando alcanzando valores de 12 a la hora 2. A este pH tan elevado los hidróxidos de Fe(III) se redisuelven (Figura 2 (a)), pero puede producirse la precipitación del Fe(II) en forma de Fe(OH)₂ [112, 130]. Esto justificaría que la concentración de hierro en disolución sea tan baja en todo momento en este caso, ya que el Fe(II) generado por la oxidación del ánodo precipitaría directamente y podría no contribuir a la reducción del Cr(VI) a Cr(III).

Cuando la densidad de corriente aplicada es constante, como ocurre en este apartado, se observa que la concentración máxima de hierro en disolución se alcanza a la hora 3 del proceso aproximadamente, independientemente de la concentración inicial de Cr(VI); sin embargo, cuando la concentración inicial de Cr(VI) es constante y la densidad de corriente es variable, tal y como se describe en el apartado 4.2.2, se observa que cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada más rápidamente se alcanza el máximo de concentración de hierro en disolución, puesto que cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada, mayor es la velocidad de disolución del ánodo y la velocidad de reducción del medio y, por tanto, mayor es la velocidad de reducción del Cr(VI) a Cr(III), y antes se alcanza el pH de precipitación.

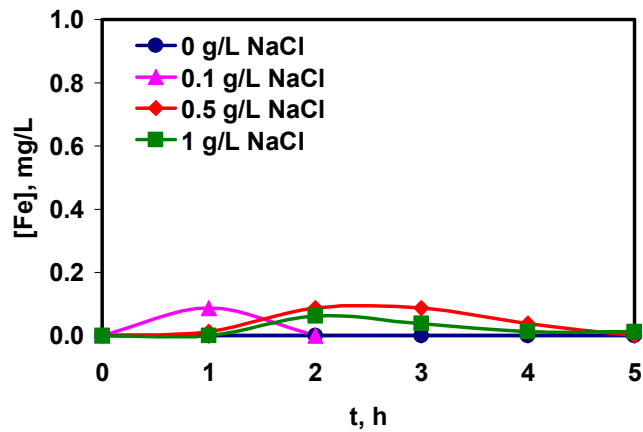
- ***Efecto de la concentración de NaCl sobre la concentración de hierro en disolución.***

En este punto se muestran los resultados obtenidos para las menores concentraciones iniciales de Cr(VI) de 0.01 y 0.025 M y bajas concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M. Se omiten los resultados obtenidos para una

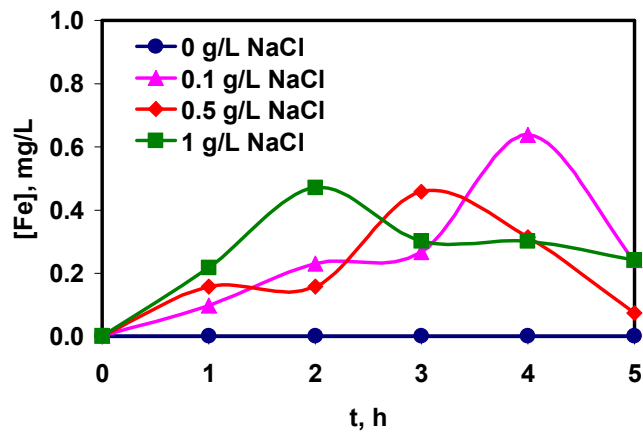
concentración inicial de Cr(VI) de 0.05 M pues, como se estudió en el apartado 4.1.2, para este caso, en ausencia de iones cloruro la concentración de hierro en disolución es nula y una vez que se añaden iones cloruro, la concentración de hierro es prácticamente independiente de la concentración de iones cloruro, alcanzando un máximo aproximadamente a la hora 3 y luego disminuye hacia el final del proceso.

Así, en la Figura 58(a) se representa la evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo para varias concentraciones de NaCl, una concentración inicial de Cr(VI) de 0.01 M y una concentración de H₂SO₄ de 0.001 M. Por otra parte, en la Figura 58(b) se representa la evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo para varias concentraciones de NaCl, una concentración inicial de Cr(VI) de 0.025 M y una concentración de H₂SO₄ de 0.001 M.

Como se aprecia en la Figura 58(a), para una concentración inicial de Cr(VI) de 0.01 M, en ausencia de iones cloruro, la cantidad de hierro en disolución es nula, debido a que para bajas concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y en ausencia de iones cloruro, el electrodo se pasiva. Para esta concentración inicial de Cr(VI) de 0.01 M, la cantidad de hierro en disolución aumenta con el tiempo, alcanza un máximo y luego disminuye; este máximo no supera en ningún caso los 0.1 mg/L de hierro en disolución y los máximos alcanzados son muy similares, independientemente de la concentración de iones cloruro en la disolución. Esta baja concentración de hierro puede deberse a que para la menor concentración inicial de Cr(VI) el pH de precipitación se alcanza muy rápidamente, desde la hora 0.5 y, además, tal como se ha comentado previamente, puede producirse la precipitación directa de Fe(II) ya que se llegan a alcanzar valores de pH de 12.



(a) [Cr(VI)] = 0.01 M



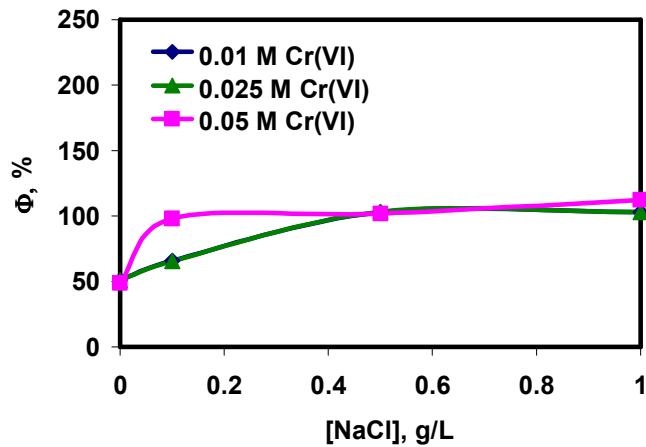
(b) [Cr(VI)] = 0.025 M

Figura 58. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo. $[H_2SO_4] = 0.001 M$.

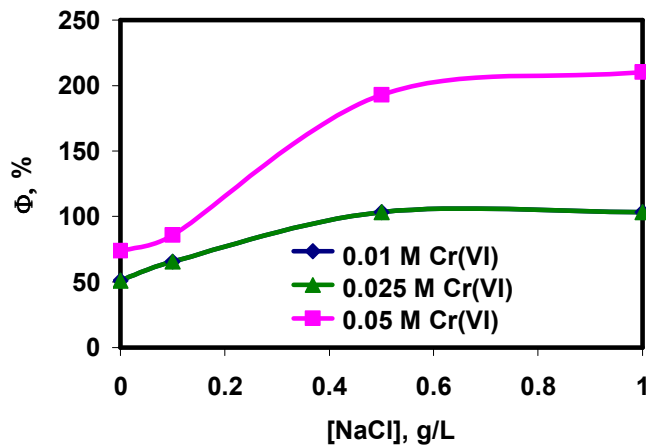
Cuando la concentración inicial de Cr(VI) aumenta a 0.025 M (Figura 58(b)), se observa un comportamiento similar al anterior. En ausencia de iones cloruro no se produce la disolución del ánodo de hierro debido al fenómeno de pasivación antes mencionado, y en presencia de iones cloruro la cantidad de hierro en disolución alcanza un máximo con el tiempo y luego disminuye; sin embargo, este máximo se alcanza más rápidamente cuanto mayor es la concentración de iones cloruro en la disolución. Esto es debido a que para esta concentración inicial de Cr(VI), cuanto mayor es la concentración inicial de cloruros, antes se alcanza el pH de precipitación, tal como se observa en la Figura 54.

- **Eficacia de corriente.**

En la Figura 59 se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la eficacia de corriente referida a la disolución del ánodo, para distintas concentraciones iniciales de Cr(VI) y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M (Figura 59(a)) y de 0.01 M (Figura 59(b)).



(a) [H₂SO₄] = 0.001 M



(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

Figura 59. Efecto de la concentración de NaCl sobre la eficacia de corriente.

En la Figura 59(a) se observa que, para la menor concentración de H₂SO₄, la eficacia de corriente aumenta con la concentración de NaCl desde el

50 % en ausencia de NaCl hasta el 100 % para la máxima concentración de NaCl de 1 g/L y es prácticamente independiente de la concentración inicial de Cr(VI). Para una concentración inicial de H₂SO₄ de 0.01 M y las menores concentraciones de Cr(VI) (Figura 59(b)) se obtiene un comportamiento similar al anterior. Sin embargo, para la máxima concentración inicial de Cr(VI) de 0.05 M y una concentración de H₂SO₄ de 0.01 M, la eficacia de corriente alcanza un valor máximo del 200 % para la máxima concentración de NaCl de 1 g/L. Este comportamiento puede deberse, además de al efecto conjunto de los iones Cl⁻ y el bajo pH, que se ha comentado en apartados anteriores de esta tesis doctoral, a la elevada concentración de Cr(VI), que a bajos pH también podría oxidar al ánodo. Esta disolución química se suma al proceso electroquímico y hace que la eficacia de corriente sea superior, alcanzando valores del 200 % [114, 115].

4.3.3 Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre la electrocoagulación del Cr(VI).

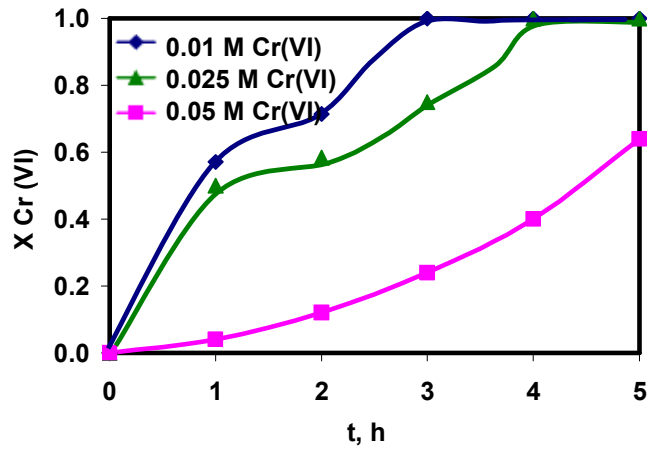
La eficacia en la eliminación del Cr(VI) por EC se ha evaluado mediante la determinación del Cr(VI) y del Cr total presentes en la disolución. A partir de las concentraciones de Cr(VI) y Cr total se ha determinado la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y la fracción de Cr precipitado.

- ***Evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y la fracción de Cr precipitado con el tiempo.***

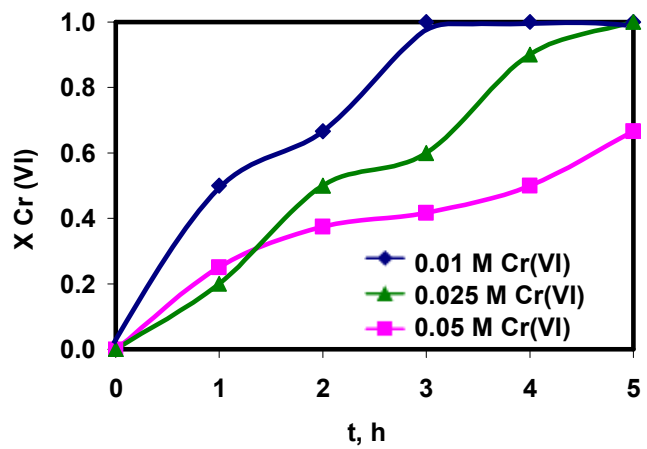
En las Figuras 60(a) y 60(b) se representa la evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) con el tiempo para diferentes concentraciones iniciales de Cr(VI), una concentración de NaCl de 0.5 g/L y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente.

Por otra parte en las Figuras 61(a) y 61(b) se representa la evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo para diferentes concentraciones

iniciales de Cr(VI), dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente, y una concentración de NaCl de 0.5 g/L.

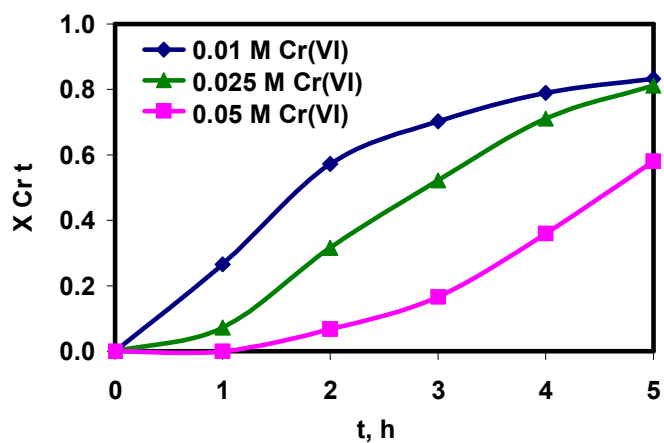


(a) [H₂SO₄] = 0.001 M

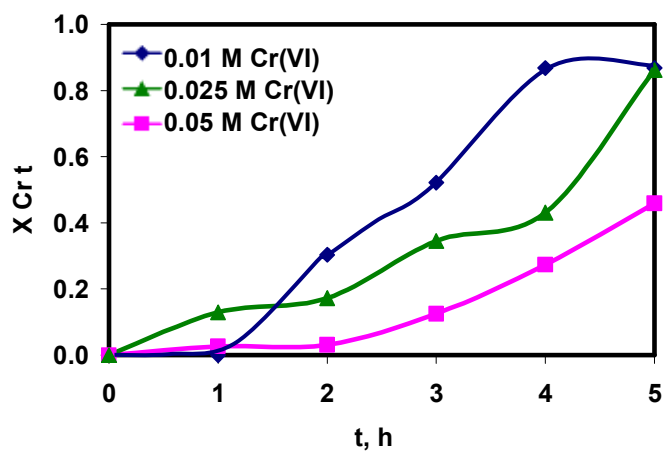


(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

Figura 60. Evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$



(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

Figura 61. Evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo. $[NaCl] = 0.5g/L$.

En la Figura 60 puede observarse que la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) aumenta con el tiempo y el valor alcanzado en todo momento es mayor cuanto menor es la concentración inicial de Cr(VI). Como se trabaja a una densidad de corriente constante, la velocidad de oxidación del ánodo es constante, por lo que la cantidad de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) por los iones Fe^{2+} generados por la disolución del ánodo será aproximadamente la misma, independientemente de la concentración inicial de Cr(VI); asimismo, la velocidad de reducción electroquímica del Cr(VI) a Cr(III) en el cátodo también será prácticamente constante e independiente de la concentración de Cr(VI). Por tanto, cuanto menor sea la concentración inicial de Cr(VI) mayor será la conversión alcanzada. Para la menor concentración inicial de Cr(VI) de 0.01 M se llega a reducir todo el Cr(VI) a Cr(III) en la tercera hora para las dos concentraciones iniciales de H_2SO_4 , mientras que para la concentración inicial de Cr(VI) de 0.025 M se alcanza la reducción completa del Cr(VI) a Cr(III) a la cuarta hora para una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M y a la hora 5 para una concentración inicial de H_2SO_4 de 0.01 M. Para la mayor concentración inicial de Cr(VI) de 0.05 M no se alcanza la reducción completa del Cr(VI) a Cr(III) en las 5 horas de duración del proceso. Por otro lado, la concentración de H_2SO_4 tiene poco efecto sobre la fracción de Cr(VI) reducido a Cr(III), salvo para la máxima concentración inicial de Cr(VI) en la que se alcanza una conversión mayor para la mayor concentración de H_2SO_4 debido al menor pH alcanzado.

En la Figura 61 se observa que la fracción de Cr precipitado aumenta con el tiempo y es mayor cuanto menor es la concentración inicial de Cr(VI) y menor es la concentración inicial de H_2SO_4 , aunque al final del proceso se alcancen valores similares para las dos concentraciones de H_2SO_4 . Además, puede observarse que aunque es posible conseguir la reducción completa del Cr(VI) a Cr(III) (Figura 60), en ninguno de los casos estudiados en este apartado de la tesis doctoral se consigue la precipitación completa (Figura 61). Los resultados obtenidos pueden explicarse a partir del pH alcanzado. Para bajas concentraciones iniciales de Cr(VI) y baja concentración inicial de H_2SO_4 se llegan a alcanzar valores de pH de 12, y a estos valores de pH se produce la

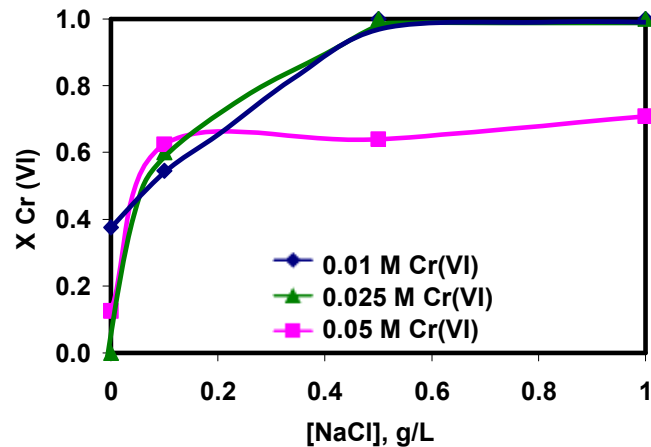
redisolución de los hidróxidos de Fe(III) responsables del proceso de EC. Además, a este pH tan elevado, se puede producir la precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_2$, de tal forma que los iones Fe^{2+} no contribuirían a la reducción del Cr(VI) a Cr(III). Esto estaría de acuerdo con los resultados comentados previamente sobre la concentración de hierro en disolución, que para la concentración de Cr(VI) de 0.01 M es la más baja de todas (Figura 58(a)) debido a la posible precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_2$, tal como se comentó previamente.

- ***Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y la fracción de Cr precipitado al final del proceso.***

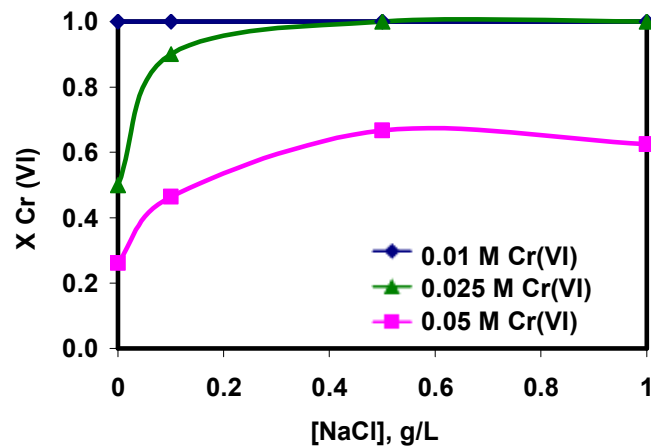
En la Figura 62 se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) al final del proceso para diferentes concentraciones iniciales de Cr(VI) y dos concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M (Figura 62(a)) y de 0.01 M (Figura 62(b)).

Como puede observarse en la Figura 62, en general, la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) al final del proceso aumenta con la concentración de cloruros hasta una concentración de cloruros de 0.5 g/L aproximadamente, y a partir de este valor la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) permanece prácticamente constante con la concentración de iones cloruro. Además, la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) obtenida al final del proceso de electrocoagulación es mayor cuanto menor es la concentración inicial de Cr(VI) y cuanto mayor es la concentración inicial de H_2SO_4 . Si se trabaja a densidad de corriente constante, la velocidad de las reacciones electroquímicas es constante, por lo que la generación de iones Fe^{2+} en el ánodo y la reducción del Cr(VI) a Cr(III) en el cátodo y por los iones Fe^{2+} generados en el ánodo también son constantes, de ahí que cuanto mayor sea la concentración inicial de Cr(VI), menor será la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III). Por otro lado, cuanto mayor es la concentración de iones cloruro y la concentración inicial de H_2SO_4 , se favorece la disolución del ánodo y, por tanto, la reducción

de Cr(VI) a Cr(III) [96, 111]. Cabe destacar que para la menor concentración inicial de Cr(VI) y la mayor concentración de H₂SO₄ se consigue la reducción total del Cr(VI) a Cr(III) incluso en ausencia de iones cloruro debido al bajo pH alcanzado y al menor poder pasivante del Cr(VI) al ser menor su concentración.



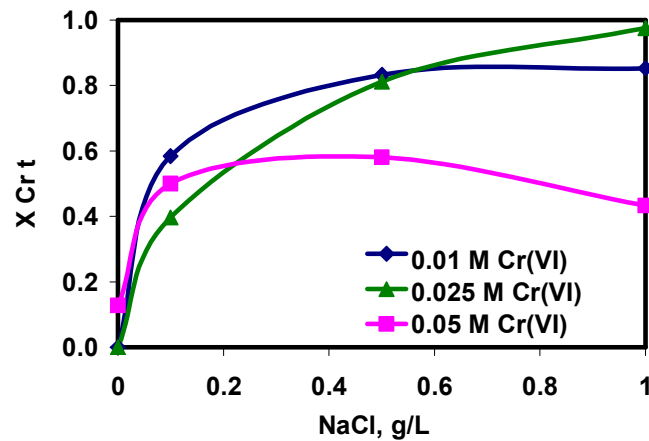
(a) [H₂SO₄] = 0.001 M



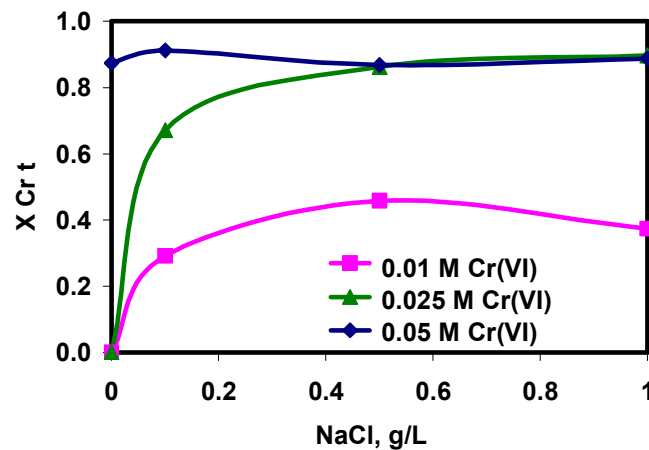
(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

Figura 62. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III).

Por otra parte, en las Figuras 63(a) y 63(b) se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr precipitado para diferentes concentraciones iniciales de Cr(VI) y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente.



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$



(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

Figura 63. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr precipitado.

En ambas figuras, se aprecia que la fracción de Cr precipitado alcanzada al final del proceso es mayor cuanto menor es la concentración inicial de Cr(VI) y la concentración inicial de H_2SO_4 . La fracción de Cr precipitado obtenida al final del proceso para una concentración inicial de Cr(VI) de 0.01 M y una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M es menor de la esperada. Esto podría deberse a que en estas condiciones se alcanza un pH muy alto, de aproximadamente 12 desde la segunda hora del proceso y a estos valores de pH se pueden redissolver los hidróxidos de Fe(III) y Cr(III) [112, 130]. Además, en estas condiciones el Fe(II) pueden precipitar nada más formarse en el ánodo, como se muestra en la reacción (13). Por tanto, estos iones de Fe(II)

que precipitan no contribuirían a la reducción del Cr(VI) a Cr(III). Estos resultados estarían de acuerdo con los obtenidos en la Figura 58(a), en la que se observa que la concentración de hierro en disolución es muy baja en todo momento.

Finalmente, en las Figuras 64 y 65 se presenta el efecto combinado de la concentración inicial de Cr(VI) y de H₂SO₄ sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y de la fracción de Cr precipitado, respectivamente, para una concentración de NaCl de 0.5 g/L. En ambas figuras se observa que la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y la fracción de Cr precipitado disminuyen conforme aumenta la concentración inicial de Cr(VI) y la concentración de H₂SO₄ no tiene una influencia significativa en los valores finales alcanzados.

Además, la fracción de cromo que precipita es inferior a la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III), es decir, no todo el cromo que se reduce acaba precipitando.

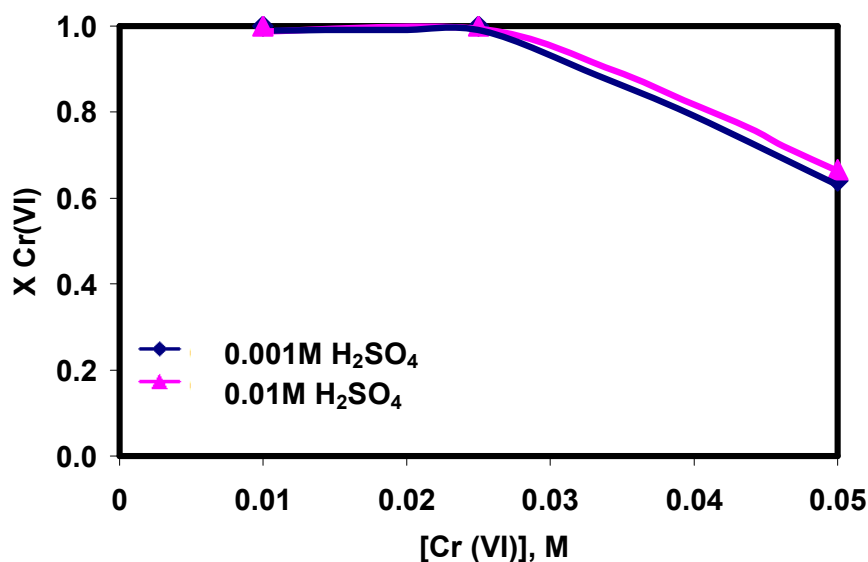


Figura 64. Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) al final del proceso. [NaCl] = 0.5 g/L.

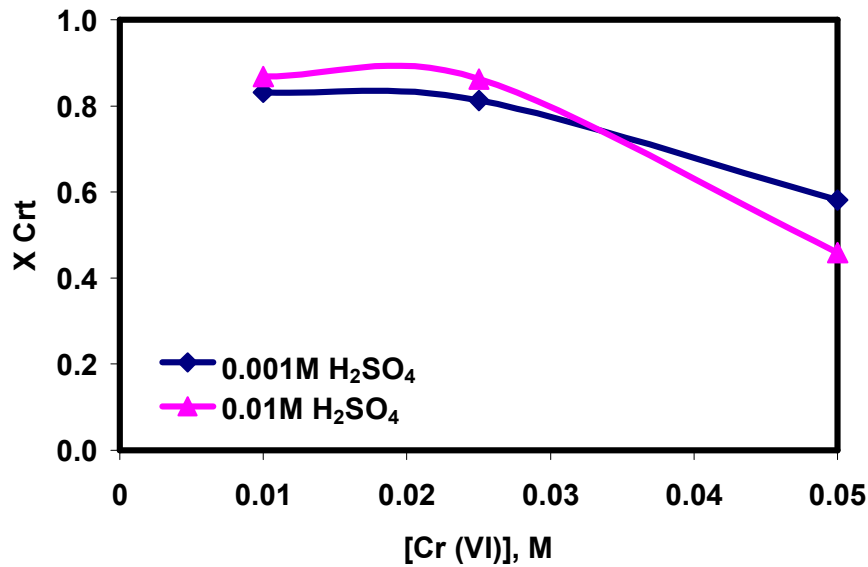


Figura 65. Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre la fracción de Cr precipitado al final del proceso. [NaCl] = 0.5 g/L.

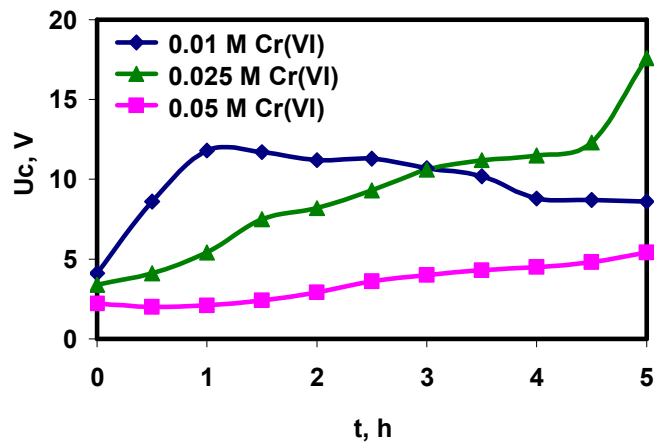
4.3.4 Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre el voltaje de operación.

- **Evolución del voltaje de operación con el tiempo.**

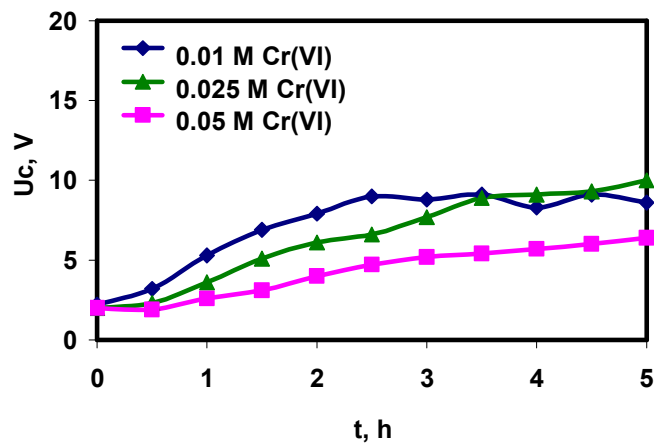
En las Figuras 66(a) y 66(b) se representa la influencia de la concentración inicial de Cr(VI) sobre la evolución del voltaje con el tiempo para una concentración de NaCl de 0.5 g/L y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente.

En ambas figuras se observa que el voltaje aumenta con el tiempo y este aumento es menor cuanto mayor es la concentración inicial de Cr(VI) en la disolución debido a que con un aumento en la concentración inicial de Cr(VI) aumenta la cantidad de iones en la disolución, por lo que se produce un aumento en la conductividad de la misma. Los valores del voltaje alcanzados son superiores cuanto menor es la concentración inicial de H₂SO₄, debido a la

mayor conductividad de la disolución cuanto mayor es la concentración de H_2SO_4 . Sin embargo, para la menor concentración inicial de Cr(VI) y H_2SO_4 el voltaje disminuye con el tiempo a partir de la primera hora; esto puede ser debido a que, tal como se observa en la Figura 55(a), el pH es el mayor de todos, alcanzándose valores de aproximadamente 12 a partir de la primera hora; por tanto, aunque se produzca la eliminación del cromo hexavalente, la conductividad de la disolución aumenta debido a la mayor concentración de iones OH^- .



(a) $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.001 \text{ M}$

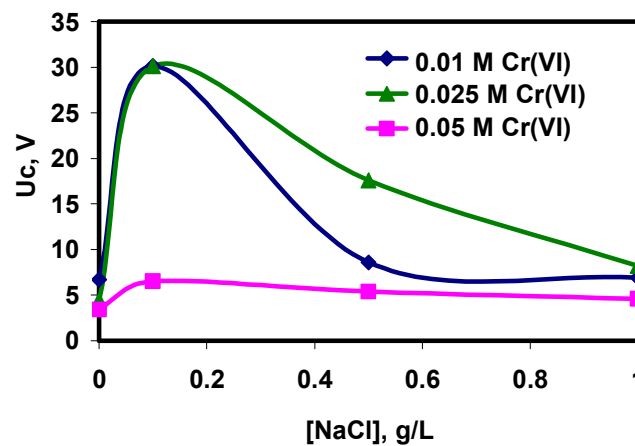


(b) $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.01 \text{ M}$

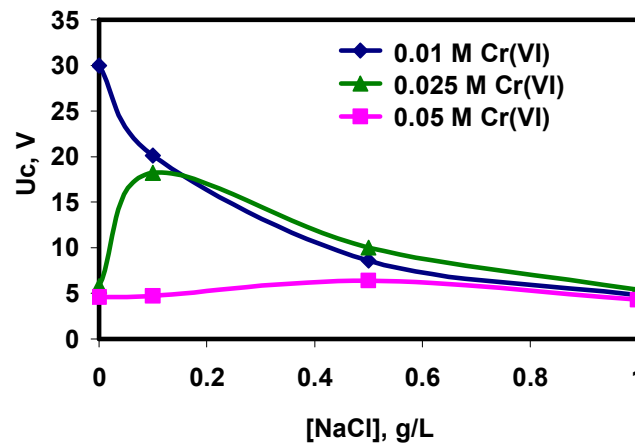
Figura 66. Evolución del voltaje de operación con el tiempo. $[\text{NaCl}] = 0.5 \text{ g/L}$.

- Efecto de la concentración de NaCl sobre el voltaje de operación al final del proceso.

En las Figuras 67(a) y 67(b) se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre el voltaje alcanzado al final del proceso de EC para distintas concentraciones iniciales de Cr(VI) (0.01, 0.025 y 0.05 M) y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente.



(a) [H₂SO₄] = 0.001 M



(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

Figura 67. Efecto de la concentración de NaCl sobre el voltaje de operación.

En ambas figuras se observa que en ausencia de iones cloruro el voltaje alcanzado es muy bajo, menor de 5 V, debido a la pasivación del electrodo que ya se ha comentado en apartados anteriores. Sin embargo, para la mayor

concentración de H_2SO_4 de 0.01 M y la menor concentración de Cr(VI) de 0.01 M, aún en ausencia de NaCl, sí que se produce la EC, llegando a eliminar todo el Cr(VI); por eso, en este caso, el voltaje alcanzado es el mayor de todos. En presencia de NaCl el voltaje alcanzado al final del proceso de EC disminuye cuando aumenta la concentración de NaCl y, para una determinada concentración de NaCl, disminuye cuando aumentan las concentraciones iniciales de Cr(VI) y de H_2SO_4 . Para la mayor concentración de NaCl de 1 g/L, el voltaje final es el mismo, independientemente de la concentración inicial de Cr(VI). Esto es debido a que en este caso, la concentración de NaCl presente en la disolución es lo suficientemente elevada como para que no se produzcan cambios sustanciales en la conductividad cuando se elimina el Cr(VI).

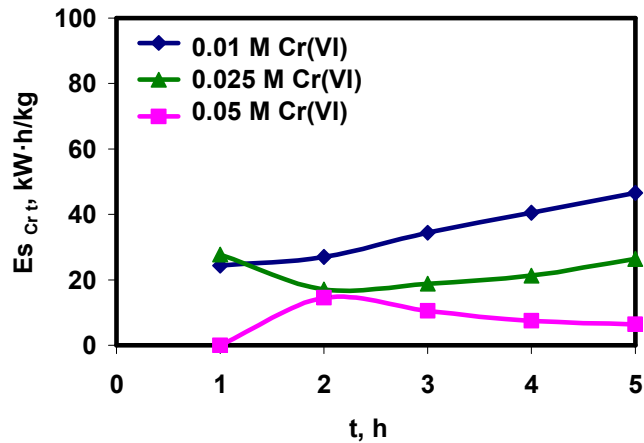
4.3.5 Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre la energía específica.

- **Evolución de la energía específica con el tiempo.**

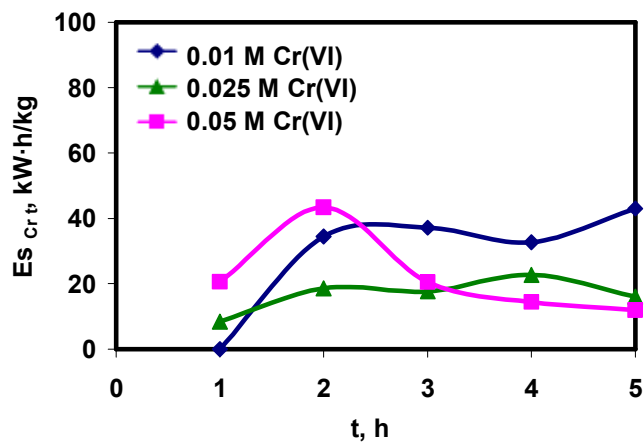
En la Figura 68(a) se representa la evolución de la energía específica referida al Cr precipitado con el tiempo para diferentes concentraciones iniciales de Cr(VI), una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M y una concentración de NaCl de 0.5 g/L. De igual forma, en la Figura 68(b) se representa la evolución de la energía específica referida al Cr precipitado con el tiempo para diferentes concentraciones iniciales de Cr(VI), una concentración de H_2SO_4 de 0.01 M y una concentración de NaCl de 0.5 g/L.

En la Figura 68 se observa que para las menores concentraciones iniciales de Cr(VI) de 0.01 M y de 0.025 M la energía específica aumenta con el tiempo debido al mayor aumento del voltaje con el tiempo; sin embargo, para la mayor concentración inicial de Cr(VI) de 0.05 M la energía específica aumenta hasta la segunda hora y luego disminuye conforme aumenta el tiempo porque, tal como se observa en la Figura 61, la precipitación se produce a partir de la segunda hora. Además, cuanto mayor es la concentración inicial de Cr(VI),

menor es la energía específica consumida durante todo el proceso. Esto último es debido a que al operar a densidad de corriente constante, la velocidad de eliminación de cromo es similar, mientras que el voltaje obtenido es menor cuanto mayor es la concentración inicial de Cr(VI), tal y como se observa en la Figura 66.



(a) [H₂SO₄] = 0.001 M



(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

Figura 68. Evolución de la energía específica con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.

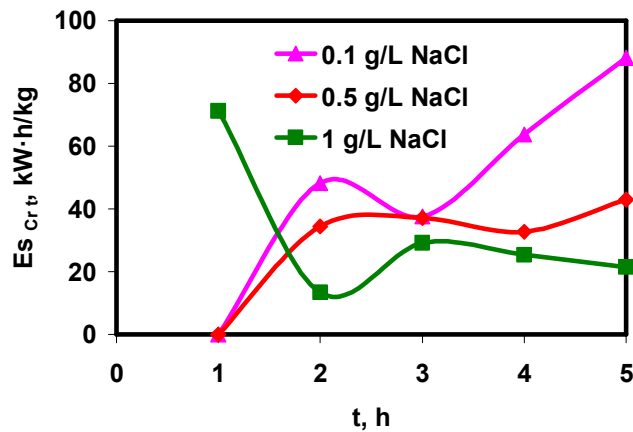
Teniendo en cuenta que la energía específica es un parámetro que se debe minimizar, los mejores resultados obtenidos con el reactor utilizado en este apartado se consiguen cuando la concentración inicial de Cr(VI) es de 0.05 M y la concentración de H₂SO₄ es de 0.001 M (Figura 68(a)), ya que en estas condiciones se consigue eliminar prácticamente el 70 % del Cr(VI)

manteniendo un voltaje de 5 V. El mayor consumo energético se obtiene con la menor concentración inicial de Cr(VI), ya que en estas condiciones la cantidad de cromo eliminado es la menor y los voltajes alcanzados son mayores o del mismo orden a los obtenidos en las otras condiciones.

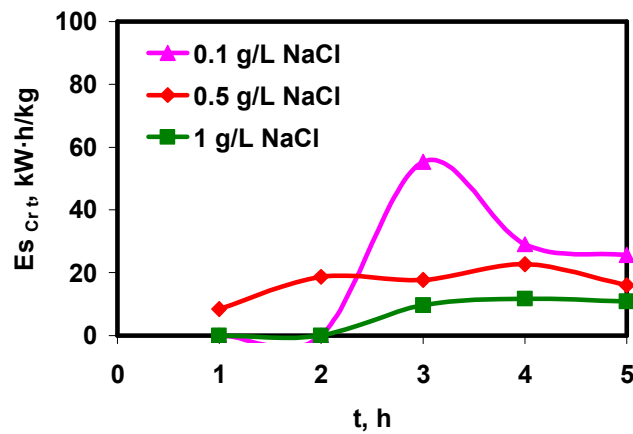
- **Efecto de la concentración de NaCl sobre la energía específica.**

En cuanto al efecto de la concentración de NaCl sobre la energía específica, en la Figura 69 se representa la evolución de la energía específica con el tiempo para varias concentraciones de NaCl de 0.1, 0.5 y 1 g/L, una concentración de H₂SO₄ de 0.01 M y dos concentraciones iniciales de Cr(VI) de 0.01 M (Figura 69(a)) y de 0.025 M (Figura 69(b)). No se han representado los datos correspondientes a una concentración inicial de Cr(VI) de 0.05 M, debido a que para estas condiciones la influencia de la concentración de iones cloruro es mínima, independientemente de la concentración de H₂SO₄, tal como se concluyó en el apartado 4.1.5 de la tesis doctoral.

En la Figura 69(a) se observa que la energía específica aumenta con el tiempo y es mayor cuanto menor es la concentración de iones cloruro en la disolución debido a que en estas condiciones los iones cloruro tienen poco efecto sobre la fracción de Cr precipitado, pero el voltaje alcanzado es mayor cuanto menor es la concentración de iones cloruro, tal como se muestra en la Figura 67(a), debido al aumento de la conductividad de la disolución con la concentración de NaCl. Cuando la concentración inicial de Cr(VI) aumenta a 0.025 M (Figura 69(b)), se observa un comportamiento similar, sólo que los valores de la energía específica son en todo momento menores que los correspondientes a una concentración inicial de Cr(VI) de 0.01 M. Esto se debe a que al trabajar a una densidad de corriente constante la cantidad de Cr(VI) eliminada es similar e independiente de la concentración inicial de Cr(VI), pero el voltaje alcanzado es mayor cuanto menor es la concentración inicial de Cr(VI).



(a) [Cr(VI)] = 0.01 M



(b) [Cr(VI)] = 0.025 M

Figura 69 . Evolución de la energía específica con el tiempo. [H₂SO₄] = 0.01 M.

En la Figura 70 se representa el efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre la energía específica al final del proceso de EC, para dos concentraciones de H₂SO₄ y una concentración de NaCl de 0.5 g/L. En dicha figura se observa que la energía específica disminuye conforme aumenta la concentración inicial de Cr(VI) y la concentración de H₂SO₄ no tiene un efecto significativo sobre el consumo energético.

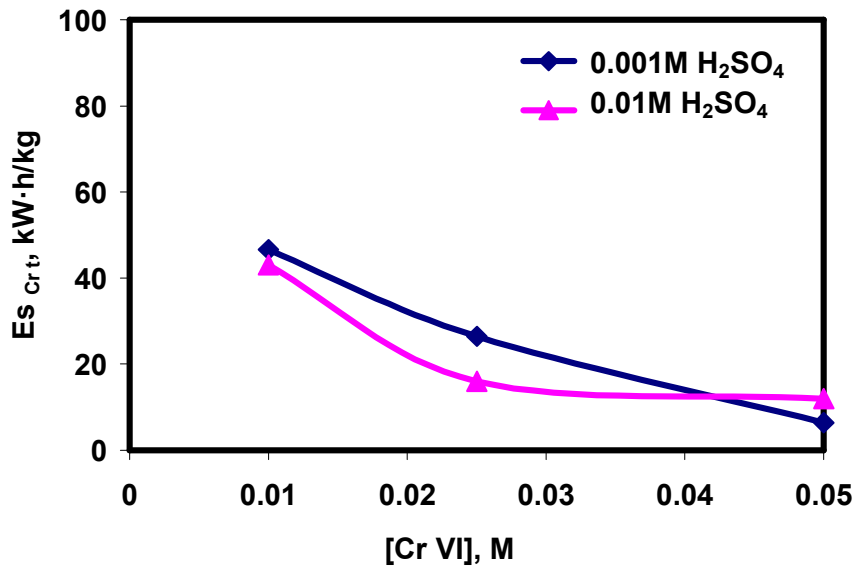


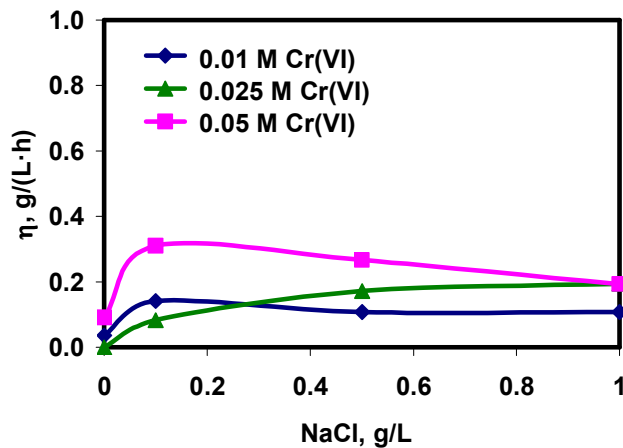
Figura 70. Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre la energía específica al final del proceso. [NaCl] = 0.5 g/L.

4.3.6 Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre la productividad específica.

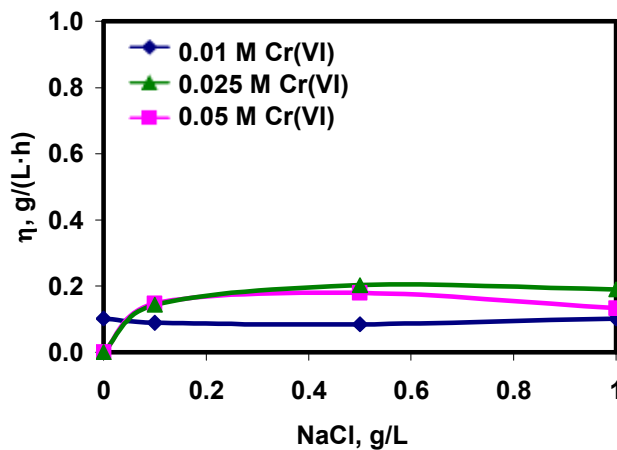
- Efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad específica al final del proceso.

En la Figura 71 se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad específica alcanzada al final del proceso de EC para varias concentraciones iniciales de Cr(VI) y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M (Figura 71(a)) y de 0.01 M (Figura 71(b)).

En ambas figuras se observa que, en ausencia de NaCl, la productividad específica es muy baja debido a la pasivación del ánodo. En presencia de NaCl la productividad específica alcanzada al final del proceso permanece prácticamente constante con la concentración de iones cloruro y, en general, es mayor cuanto mayor es la concentración inicial de Cr(VI).



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$



(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

Figura 71. Efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad específica.

En la Figura 72 se representa el efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre la productividad específica para dos concentraciones de H_2SO_4 y una concentración de NaCl de 0.5 g/L. En dicha figura se observa que la productividad específica aumenta con la concentración inicial de Cr(VI) y la influencia de la concentración del H_2SO_4 es poco significativa. Esto puede deberse a que, para las mismas condiciones, la fracción de Cr precipitado es muy similar, independientemente de la concentración de H_2SO_4 , tal y como se observa en la Figura 65.

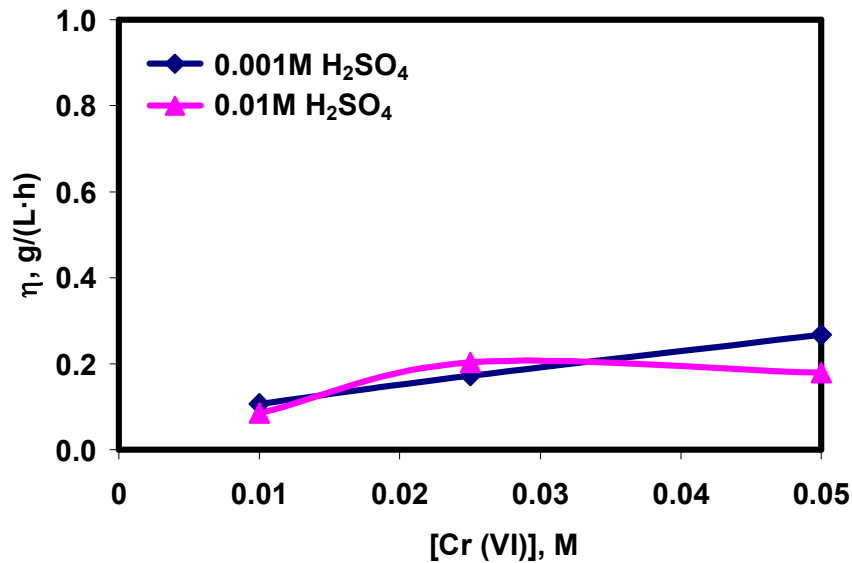


Figura 72. Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre la productividad específica al final del proceso. [NaCl] = 0.5 g/L.

4.3.7 Conclusiones sobre el efecto de la concentración inicial de Cr(VI).

- 📖 El efecto de la concentración inicial de Cr(VI) varía sobre los diversos parámetros analizados. Así, el pH aumenta conforme menor es la concentración inicial de Cr(VI); sin embargo, el hierro en disolución es menor cuanto menor es la concentración inicial de Cr(VI). Por su parte, la eficacia de corriente para una alta concentración de H₂SO₄ aumenta conforme aumenta la concentración de NaCl y es mayor cuanto mayor es la concentración inicial de Cr(VI).
- 📖 Tanto la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) como la fracción de Cr precipitado son mayores cuanto menor es la concentración inicial de Cr(VI). Lo mismo sucede con el voltaje alcanzado, es decir, el voltaje es mayor cuanto menor es la concentración inicial de Cr(VI). La energía específica es mayor conforme menor es la concentración inicial de Cr(VI) y, por el contrario, la productividad específica es menor cuanto menor es la concentración inicial de Cr(VI).

4.4 Efecto de la configuración de los electrodos.

En un reactor electroquímico los electrodos se pueden configurar en modo monopolar o bipolar. En el caso de la configuración bipolar, los electrodos de sacrificio se colocan, sin ninguna conexión eléctrica, paralelamente entre los dos electrodos de los extremos que sí están conectados eléctricamente a la fuente de alimentación. Esta configuración de la celda proporciona una disposición simple, que facilita el mantenimiento durante su uso. Cuando se hace pasar una corriente eléctrica, las dos caras de los electrodos sin conexión eléctrica se polarizan con una carga opuesta a la del electrodo al que se enfrentan, tal como se muestra en la Figura 10(a) [173, 174].

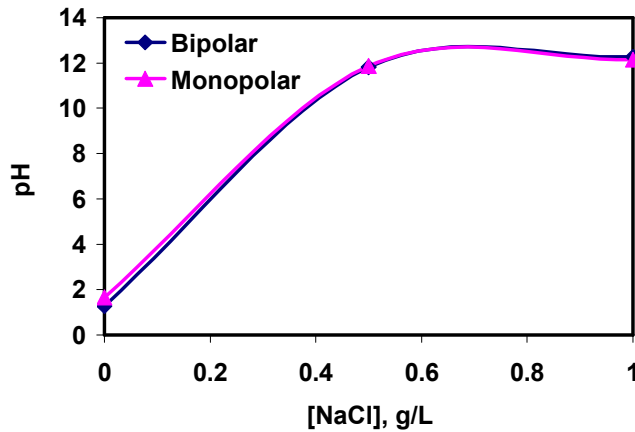
La configuración monopolar consiste en pares de placas conductoras del metal colocadas entre dos electrodos paralelos, y una fuente de alimentación de corriente continua. Cada grupo de electrodos de sacrificio está conectado internamente, tal y como se muestra en la Figura 10(b). Por otra parte, en la configuración monopolar la corriente eléctrica se divide entre todos los electrodos según sea la resistencia de las celdas individuales [96, 175-177].

En este apartado de la tesis doctoral se estudia el efecto de la configuración de los electrodos sobre la electrocoagulación del Cr(VI) para una concentración inicial de Cr(VI) de 0.05 M, tres concentraciones diferentes de NaCl (0, 0.5 y 1 g/L), dos concentraciones de H₂SO₄ (0.001 M y 0.01 M), una densidad de corriente de 6.25 mA/cm² y sin agitación. En la configuración bipolar se utilizaron tres electrodos de hierro y un electrodo de acero inoxidable y en la configuración monopolar se utilizaron dos electrodos de hierro y dos de acero inoxidable.

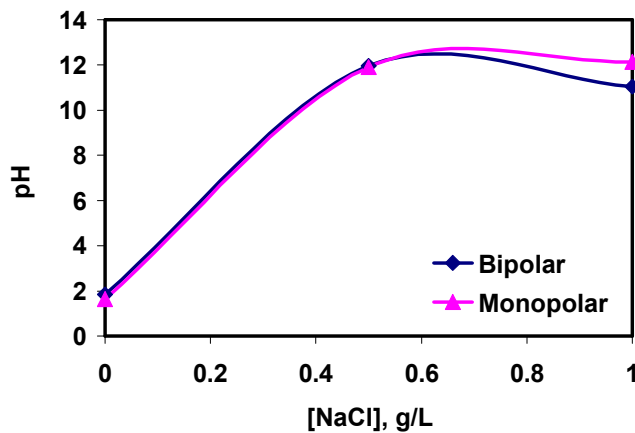
4.4.1 Efecto de la configuración de los electrodos sobre el pH.

- **pH alcanzado al final del proceso.**

En las Figuras 73(a) y 73(b) se representa el pH final alcanzado en función de la concentración de NaCl para dos configuraciones diferentes (bipolar y monopolar) y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente.



(a) [H₂SO₄] = 0.001M



(b) [H₂SO₄] = 0.01M

Figura 73. Efecto de la concentración de NaCl sobre el pH alcanzado al final del proceso.

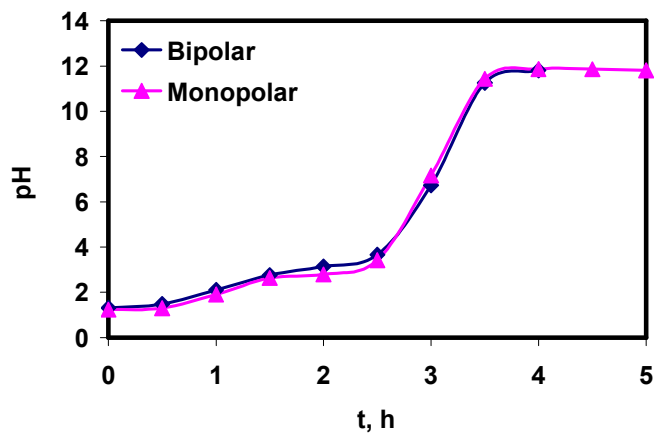
En ambas figuras se observa que, en ausencia de iones cloruro en la disolución, el pH es muy bajo y no sobrepasa un valor de 2, independientemente de la concentración inicial de H_2SO_4 ; esto se debe a la pasivación del ánodo que ya se ha comentado en apartados anteriores. En presencia de iones cloruro en la disolución el pH llega a alcanzar valores de 12.5, independientemente de la concentración de iones cloruro y de H_2SO_4 en la disolución. Los valores de pH alcanzados son muy similares tanto para la configuración monopolar como para la configuración bipolar. Si se compara el pH alcanzado en el apartado 4.1.1 (Figura 13), donde se estudió el efecto de la concentración de NaCl y H_2SO_4 sobre el pH, con el pH alcanzado en este apartado, se observa que aunque la densidad de corriente aplicada y la concentración inicial de Cr(VI) es la misma, en este apartado el pH alcanzado es mayor, debido a que al aumentar el número de electrodos, o lo que es lo mismo, la superficie de reacción, y mantener la densidad de corriente constante, aumenta la intensidad de trabajo y, por tanto, la velocidad global de todas las reacciones.

- ***Evolución del pH con el tiempo.***

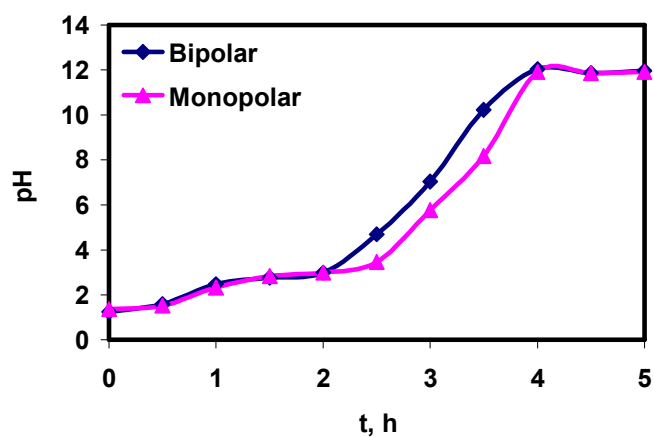
En la Figura 74(a) se representa la evolución del pH con el tiempo para las dos configuraciones de electrodos (bipolar y monopolar), una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M y una concentración de NaCl de 0.5 g/L. Por otra parte, en la Figura 74(b) se representa la evolución del pH con el tiempo para las dos configuraciones de electrodos (bipolar y monopolar), una concentración de H_2SO_4 de 0.01 M y una concentración de NaCl de 0.5 g/L.

En la Figura 74 puede observarse que para las dos configuraciones y las dos concentraciones iniciales de H_2SO_4 , el pH aumenta lentamente con el tiempo hasta que alcanza un valor de 4 aproximadamente en la hora 2.5. A partir de este valor, el pH aumenta bruscamente con el tiempo hasta alcanzar un valor de aproximadamente 12 que permanece constante hasta el final del proceso. No se observan diferencias entre las dos configuraciones, pero el pH final de 12 se alcanza antes para la menor concentración de H_2SO_4 de

0.001 M (sobre la hora 3.5) frente a la concentración de H_2SO_4 de 0.01 M para la cual se alcanza sobre la hora 4.



(a) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.001 \text{ M}$



(b) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.01 \text{ M}$

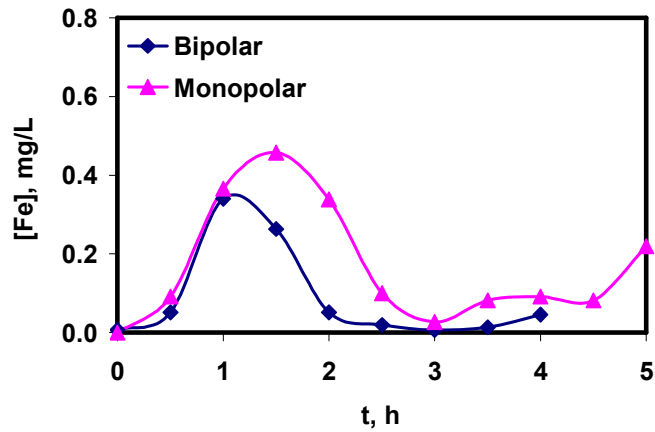
Figura 74. Evolución del pH con el tiempo. $[\text{NaCl}] = 0.5 \text{ g/L}$.

4.4.2 Efecto de la configuración de los electrodos sobre la oxidación del ánodo.

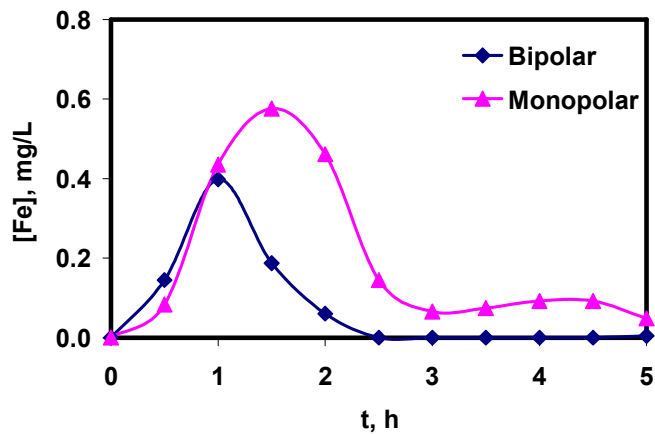
- ***Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo.***

En la Figura 75 se representa la evolución de la suma de las concentraciones de iones de Fe(II) y de Fe(III) en disolución, determinada por AA, con el tiempo, para las dos configuraciones de electrodos (bipolar y monopolar), una concentración de NaCl de 0.5 g/L y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M (Figura 75(a)) y de 0.01 M (Figura 75(b)). En este punto es importante recordar en que para la configuración bipolar, 3 de los 4 electrodos utilizados son de hierro y uno es de acero inoxidable, mientras que para la configuración monopolar, 2 de los 4 electrodos usados son de hierro y los otros dos de acero inoxidable.

En la Figura 75 se observa un aumento de la concentración de hierro en disolución desde el comienzo del proceso, se alcanza un máximo y luego la menor concentración disminuye hasta el final del proceso, alcanzándose la precipitación completa del hierro en el caso de la configuración bipolar. Este máximo de concentración de hierro en disolución se alcanza más rápidamente para la configuración bipolar, pero los valores máximos alcanzados son mayores cuando la configuración es monopolar. Esto podría deberse a que en la configuración monopolar se utilizan 2 cátodos de acero inoxidable que pueden favorecer la generación de hidrógeno [178]. Las burbujas de hidrógeno formadas contribuirían a una mayor homogenización de la disolución dificultando la precipitación del hierro. Los valores de la concentración de hierro en disolución alcanzados cuando la concentración inicial de H₂SO₄ es de 0.01 M, son mayores que los alcanzados para una concentración inicial de H₂SO₄ de 0.001 M. Esto es debido a que el aumento de la concentración inicial de H₂SO₄ favorece la disolución de los electrodos de hierro y el pH de precipitación se alcanza más tarde.



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 \text{ M}$



(b) $[H_2SO_4] = 0.01 \text{ M}$

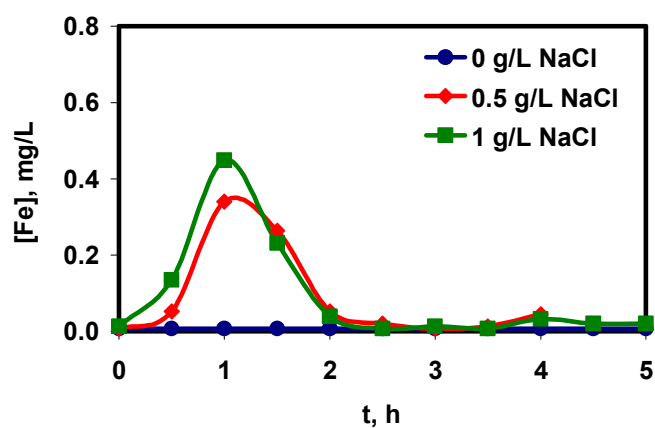
Figura 75. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo. $[NaCl] = 0.5 \text{ g/L}$.

- **Efecto de la concentración de NaCl sobre la concentración de hierro en disolución.**

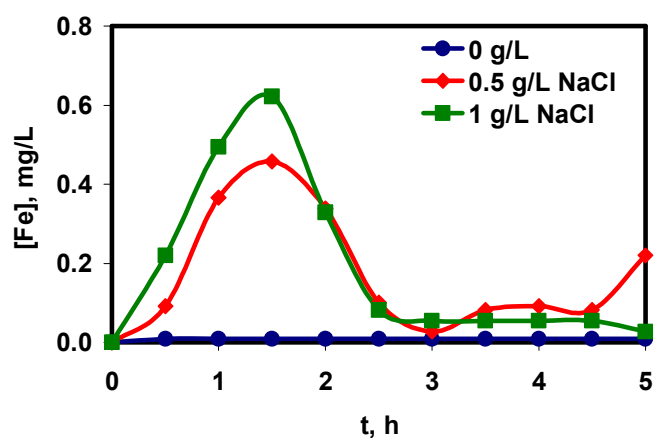
En la Figura 76(a) se representa la evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo para diferentes concentraciones de NaCl, una configuración bipolar y una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M. De igual forma, en la Figura 76(b) se representa la evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo para diferentes concentraciones de NaCl, una configuración monopolar y una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M.

Por otro lado, en las Figuras 77(a) y 77(b) se representa la evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo para diferentes concentraciones de NaCl, una concentración de H₂SO₄ de 0.01 M y las dos configuraciones de los electrodos, bipolar y monopolar, respectivamente.

Como se aprecia en las dos Figuras 76 y 77, en ausencia de iones cloruro la concentración de hierro en disolución es nula para las dos concentraciones iniciales de H₂SO₄ y las dos configuraciones debido a la pasivación del electrodo. En presencia de NaCl, la concentración de hierro en disolución aumenta con el tiempo, alcanza un máximo y luego disminuye hasta el final del proceso alcanzándose la precipitación completa del hierro en el caso de la configuración bipolar. La concentración de hierro en disolución es mayor cuanto mayor es la concentración de iones cloruro en disolución, debido a que la presencia de iones cloruro favorece la disolución del electrodo; además, en general, para la mayor concentración de H₂SO₄ la concentración de hierro en disolución es mayor en todo momento. La diferencia entre las dos configuraciones es que para la configuración monopolar la máxima concentración de hierro en disolución se alcanza más tarde en el tiempo y, además, el valor máximo alcanzado es mayor, por los motivos comentados previamente.

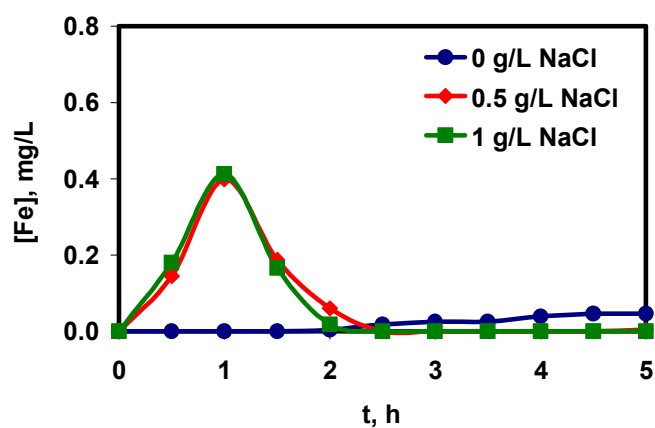


(a) Bipolar

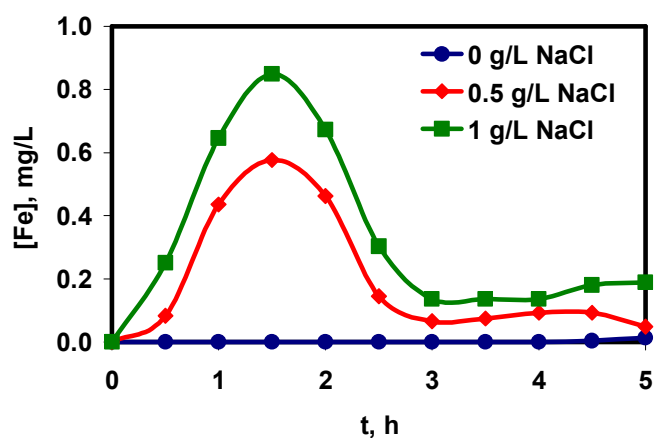


(b) Monopolar

Figura 76. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo. $[H_2SO_4] = 0.001 M$



(a) Bipolar

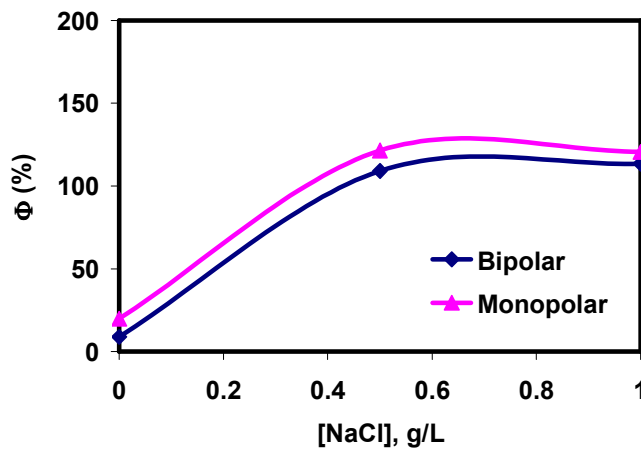


(b) Monopolar

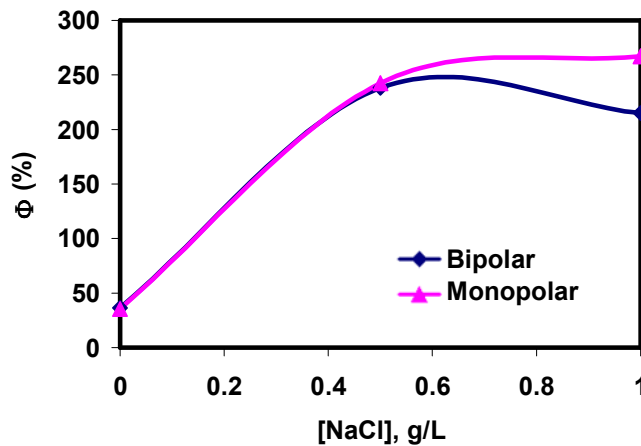
Figura 77. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo. $[H_2SO_4] = 0.01$ M.

- **Eficacia de corriente.**

En la Figura 78 se presenta el efecto de la concentración de NaCl sobre la eficacia de corriente referida a la cantidad de hierro total oxidado, para las dos configuraciones de los electrodos, bipolar y monopolar, y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M (Figura 78(a)) y de 0.01 M (Figura 78(b)).



(a) [H₂SO₄] = 0.001 M



(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

Figura 78. Efecto de la concentración de NaCl sobre la eficacia de corriente.

Como se observa en ambas figuras, en ausencia de iones cloruro en la disolución la eficacia de corriente es muy baja y no sobrepasa el 30 %;

mientras que en presencia de iones cloruro en la disolución, la eficacia de corriente es mayor, alcanzando valores superiores al 120 %, pero se mantiene prácticamente constante con la concentración de iones cloruro. Cuando se utiliza la configuración monopolar se obtienen valores ligeramente mayores que los obtenidos con una configuración bipolar.

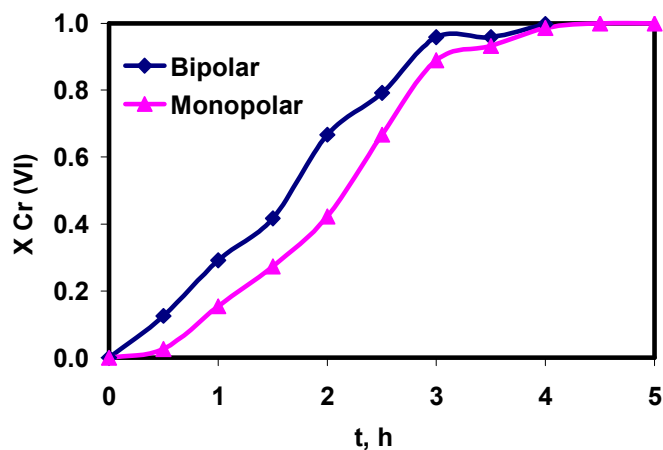
4.4.3 Efecto de la configuración de los electrodos sobre la electrocoagulación del Cr(VI).

- ***Evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y la fracción de Cr precipitado con el tiempo.***

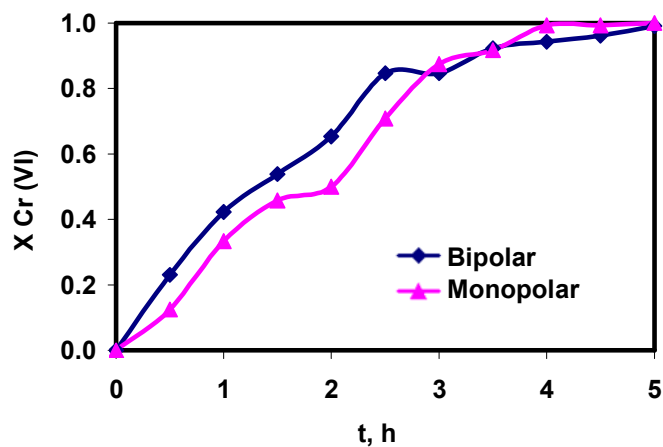
En las Figuras 79(a) y 79(b) se representa la evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) con el tiempo para las dos configuraciones de los electrodos (bipolar y monopolar), una concentración de NaCl de 0.5 g/L y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente.

Por otra parte, en la Figura 80 se representa la evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo para las dos configuraciones de electrodos (bipolar y monopolar), una concentración de NaCl de 0.5 g/L y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M (Figura 80(a)) y de 0.01 M (Figura 80(b)).

En las Figuras 79(a) y 79(b) se observa que la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) aumenta con el tiempo y es mayor para la configuración bipolar que para la configuración monopolar durante las primeras horas del proceso; sin embargo, a partir de la hora 3 los valores son muy similares para ambas configuraciones. Además, cabe indicar que debido al mayor número de electrodos utilizados con respecto a los apartados anteriores de esta tesis doctoral, en ambos casos se alcanza la reducción completa del Cr(VI) a Cr(III).

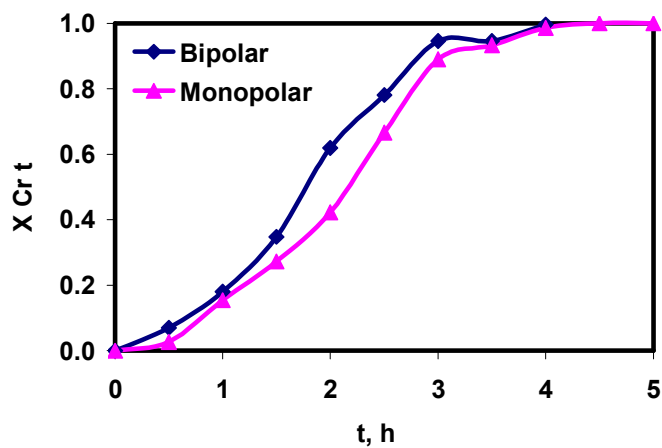


(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$

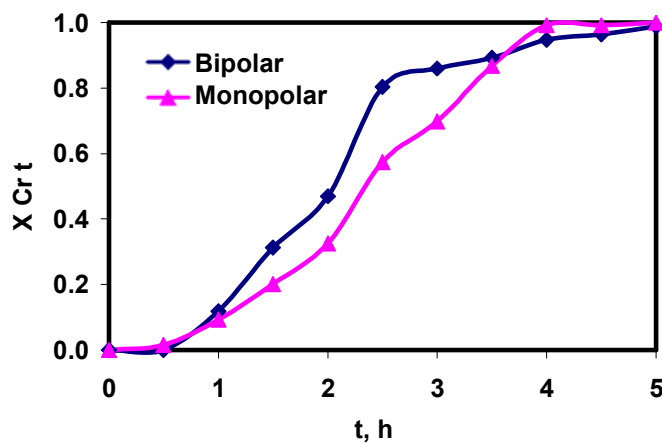


(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

Figura 79. Evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) con el tiempo. $[NaCl] = 0.5 g/L$.



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$



(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

Figura 80. Evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo. $[NaCl] = 0.5g/L$.

La influencia de la configuración de los electrodos es poco marcada en cuanto a la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) al final del proceso, ya que se alcanza el 100 % de reducción en ambas configuraciones. Durante las primeras horas del proceso, la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es mayor para la mayor concentración inicial de H₂SO₄ debido a que la reducción del Cr(VI) a Cr(III) se ve favorecida cuanto menor es el pH. Sin embargo, la concentración de H₂SO₄ no tiene una influencia significativa en la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) al final del proceso, debido a que para la superficie de reacción utilizada en este apartado se llega a reducir todo el Cr(VI).

Por otro lado, en las Figuras 80(a) y 80(b) se observa que la fracción de Cr precipitado aumenta con el tiempo y los valores alcanzados son ligeramente mayores para la configuración bipolar que para la configuración monopolar durante las primeras horas del proceso, mientras que a partir de la hora 4 del proceso los valores prácticamente se igualan. Como los pH alcanzados son similares en ambos casos los resultados obtenidos también lo son. La fracción de Cr precipitado alcanza el 100 % al final del proceso, independientemente de la configuración de los electrodos y de la concentración de H₂SO₄ utilizada. A diferencia de otros casos estudiados, como en el apartado 4.1. de esta tesis doctoral (Figura 20), aquí, debido a que se utilizan más electrodos, todo el Cr(VI) se reduce a Cr(III) y acaba precipitando.

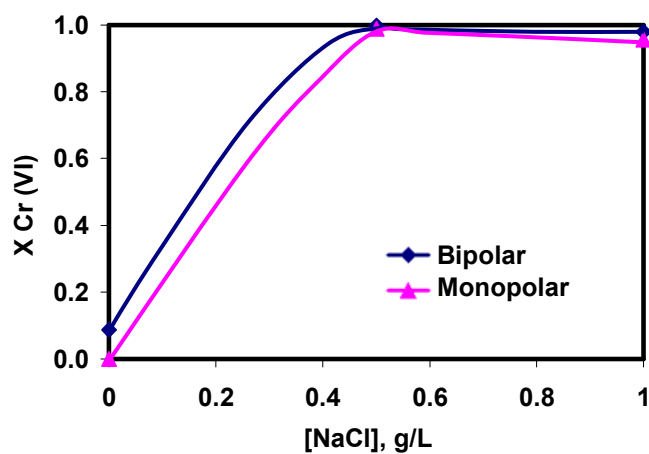
- ***Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y la fracción de Cr precipitado al final del proceso.***

En la Figura 81 se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) para diferentes configuraciones de los electrodos (bipolar y monopolar) y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M (Figura 81(a)) y de 0.01 M (Figura 81(b)).

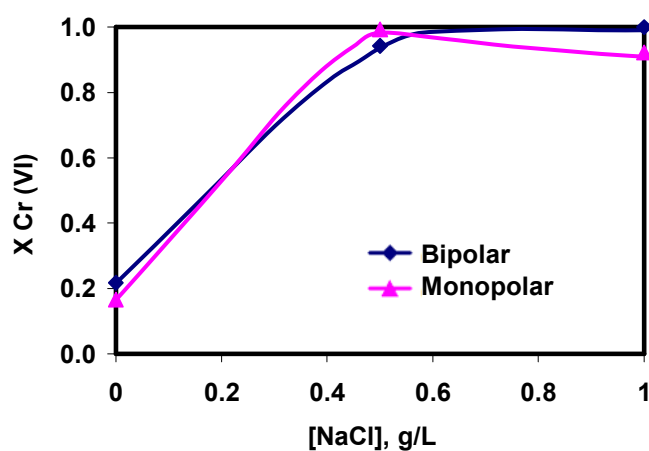
Por otra parte, en las Figuras 82(a) y 82(b) se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr precipitado para las dos configuraciones de los electrodos (bipolar y monopolar) y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente.

En la Figura 81 se observa que, en ausencia de iones cloruro en la disolución, la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es muy baja, llegando incluso a ser nula para la configuración monopolar y una concentración de H₂SO₄ de 0.001 M, debido a la pasivación del electrodo, ya que como se muestra en la Figura 76(a) en estas condiciones, la disolución del ánodo es nula y la reducción del Cr(VI) a Cr(III) en el cátodo es mínima. Cuando se añaden iones cloruro a la disolución, la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es muy alta, prácticamente del 100 %, y la concentración de iones cloruro no influye de forma significativa en el valor final alcanzado. Además, la configuración de los electrodos no tiene prácticamente efecto sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) alcanzada al final del proceso, y la concentración de H₂SO₄ sólo tiene un efecto significativo en ausencia de NaCl, ya que en este caso la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) obtenida al final del proceso de EC es mayor para la mayor concentración de H₂SO₄, ya que el bajo pH inicial obtenido en este caso favorece la disolución del ánodo y la reducción del Cr(VI) a Cr(III) en el cátodo, aún en ausencia de NaCl [115, 132].

En la Figura 82 se observa que, en ausencia de iones cloruro en la disolución, la fracción de Cr precipitado es prácticamente nula ya que, aunque se reduce un pequeño porcentaje del Cr(VI), no llega a precipitar al no alcanzarse el pH de precipitación, que siempre es menor que 2 al final del proceso, tal como se observa en la Figura 73. Una vez se añaden iones cloruro a la disolución, la fracción de Cr precipitado alcanza el 100 %, independientemente de la concentración de iones cloruro, de la configuración de los electrodos y de la concentración inicial de H₂SO₄, debido al elevado pH que se alcanza en estas condiciones.

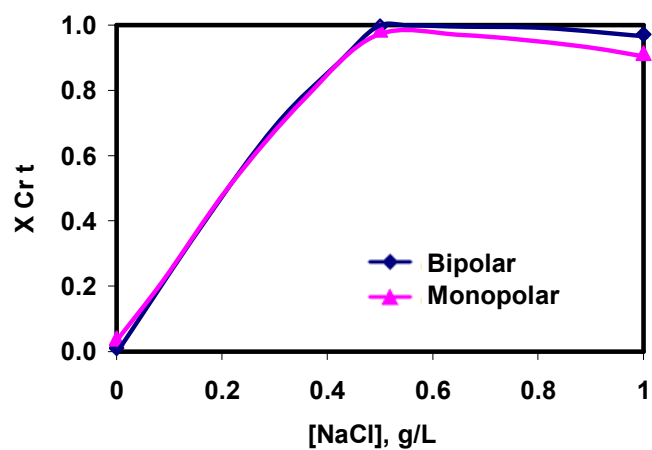


(a) [H₂SO₄] = 0.001 M

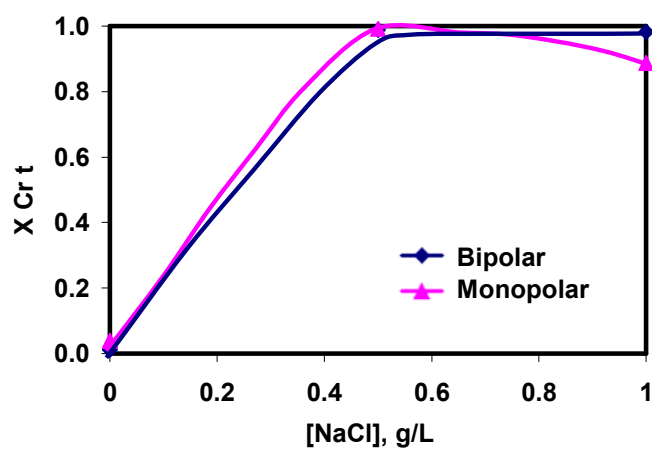


(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

Figura 81. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III).



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 \text{ M}$



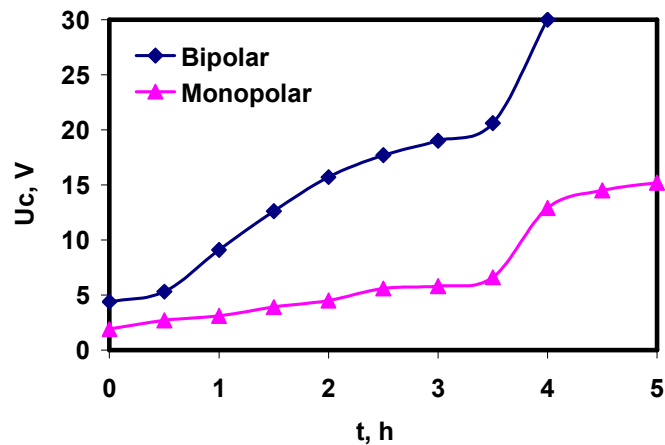
(b) $[H_2SO_4] = 0.01 \text{ M}$

Figura 82. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr precipitado.

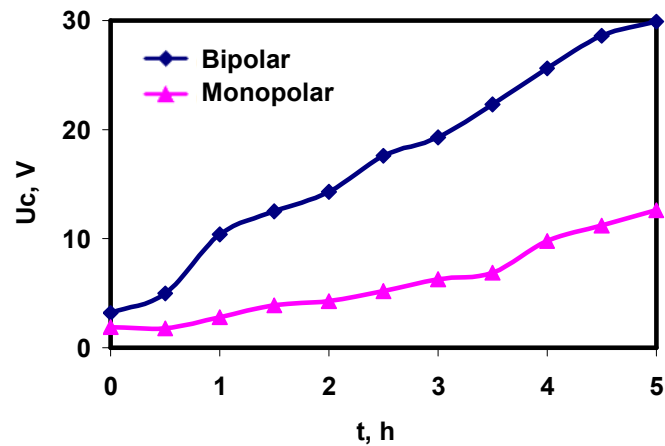
4.4.4 Efecto de la configuración de los electrodos sobre el voltaje de operación.

- Evolución del voltaje de operación con el tiempo.

En la Figura 83(a) se muestra la evolución del voltaje de operación con el tiempo para las dos configuraciones de los electrodos (bipolar y monopolar), una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M y una concentración de NaCl de 0.5 g/L. Por otra parte, en la Figura 83(b), se muestra la evolución del voltaje con el tiempo para las dos configuraciones de los electrodos, una concentración de H_2SO_4 de 0.01 M y una concentración de NaCl de 0.5 g/L.



(a) $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.001 \text{ M}$



(b) $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.01 \text{ M}$

Figura 83. Evolución del voltaje de operación con el tiempo. $[\text{NaCl}] = 0.5 \text{ g/L}$.

En la Figura 83(a) se observa que para la menor concentración de H_2SO_4 y las dos configuraciones, el voltaje aumenta con el tiempo, además de que desde el tiempo cero, el voltaje es mayor cuando se tiene una configuración bipolar, más del doble que para la configuración monopolar. El aumento brusco del voltaje que se observa en la Figura 83(a) entre las horas 3 y 4 coincide con la eliminación completa del cromo, tal como se observa en la Figura 79(a). Cuando la concentración de H_2SO_4 es de 0.01 M, tal y como se muestra en la Figura 83(b), el comportamiento es similar al anterior pero el voltaje se mantiene ligeramente más bajo en todo momento que para la concentración de H_2SO_4 de 0.001 M debido a la mayor conductividad de la disolución que se obtiene para la mayor concentración de H_2SO_4 . Por otro lado, el hecho de que el voltaje alcanzado para una configuración bipolar sea aproximadamente el doble que para la configuración monopolar es debido a que en el primer caso sólo se conectan a la fuente de alimentación los electrodos de los extremos, y al trabajar a intensidad constante, el voltaje total es la suma de los voltajes de cada par de electrodos individuales debido a que la corriente aplicada atraviesa todos los electrodos como si estuvieran conectados en serie.

En el caso de la configuración monopolar cada par de electrodos se conecta a uno de los polos de la fuente de alimentación, la intensidad aplicada es el doble que en el caso de la configuración bipolar, y esta intensidad se divide entre cada par de electrodos que están conectados en paralelo, por lo que el voltaje alcanzado en la configuración monopolar debe ser similar al que se alcanza cuando se trabaja con dos electrodos, tal y como se observa en la Figura 84, donde se representa el voltaje alcanzado con 2 y 4 electrodos para una configuración monopolar. Inicialmente, el voltaje es el mismo, pero con el tiempo en el caso de los 4 electrodos el voltaje alcanzado es más alto porque aquí se elimina más cantidad de $Cr(VI)$ y, por tanto, la conductividad de la disolución es menor que cuando se utilizan 2 electrodos.

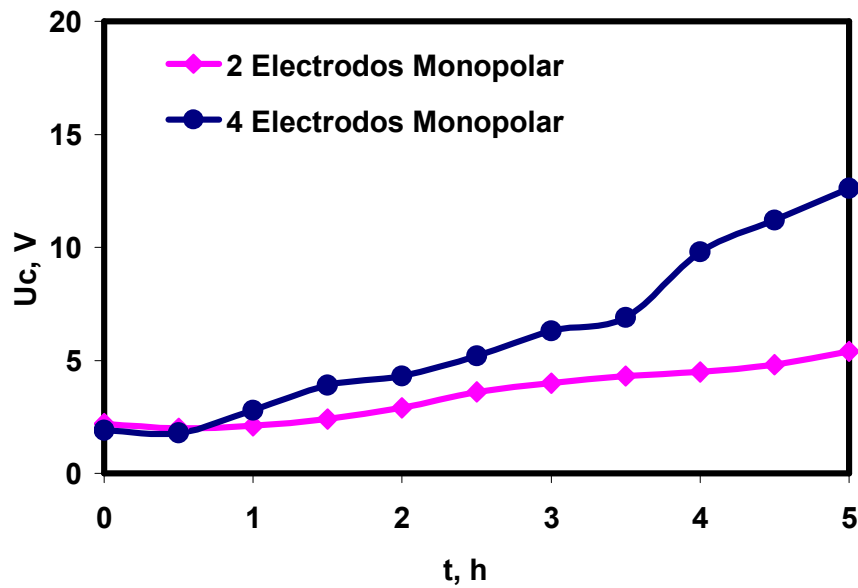
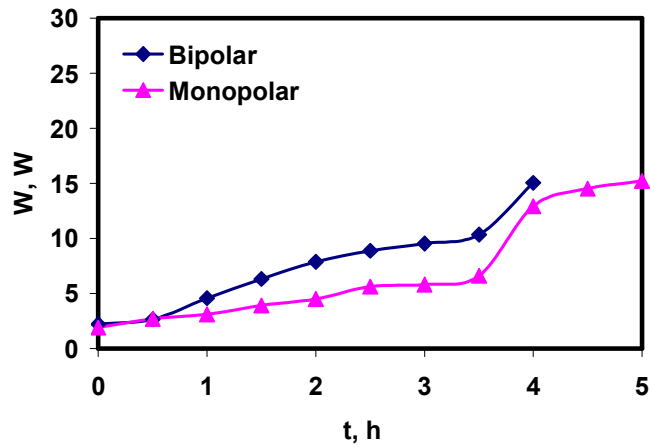


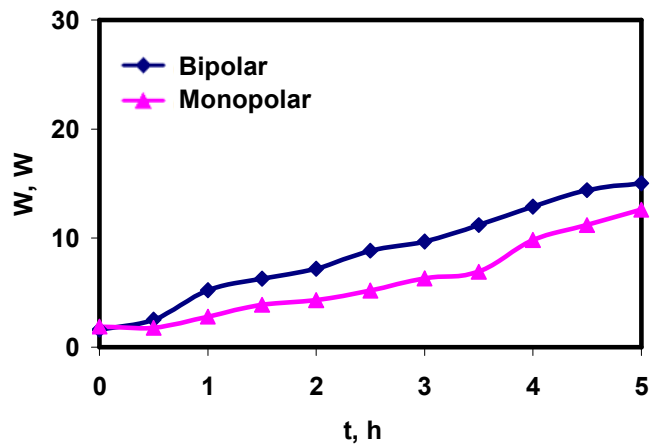
Figura 84. Evolución del voltaje de operación con el tiempo. $[H_2SO_4] = 0.01$ M, $[NaCl] = 0.5$ g/L.

La diferencia tan marcada que se muestra entre el voltaje alcanzado con una configuración bipolar y una monopolar, no lo es tanto si se analiza la potencia consumida en el proceso, tal y como se muestra en la Figura 85.

Tanto en la Figura 85(a) como en la 85(b) se puede comprobar que, independientemente de la concentración de H_2SO_4 , la potencia consumida por una configuración bipolar es sólo ligeramente superior a la consumida con una configuración monopolar, pero no es el doble como correspondería teniendo en cuenta los voltajes alcanzados, ya que la intensidad aplicada es la mitad.



(a) $[H_2SO_4]=0.001\text{ M}$

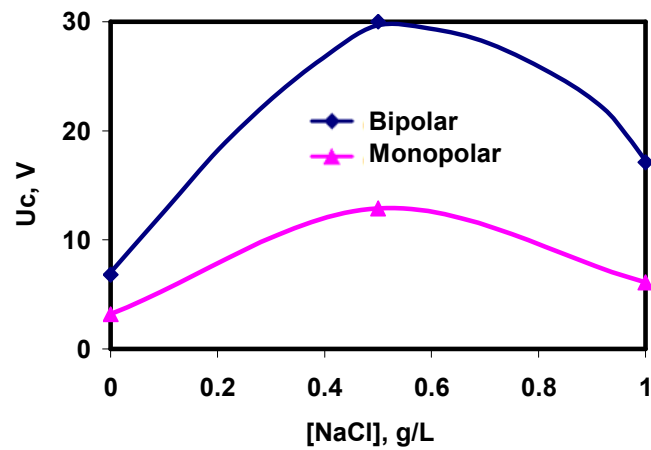


(b) $[H_2SO_4]=0.01\text{ M}$

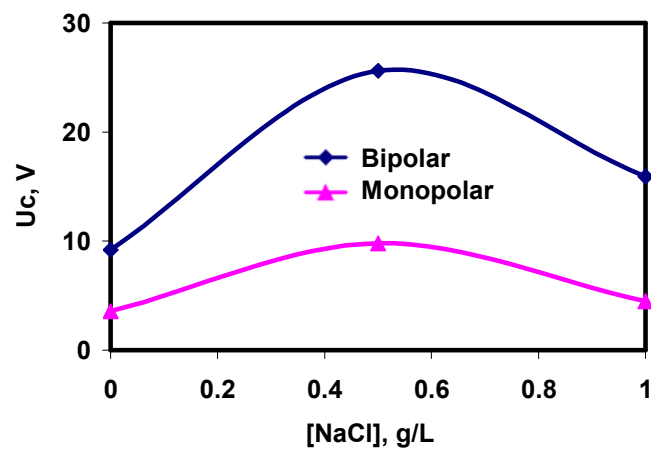
Figura 85. Evolución de la potencia consumida con el tiempo. $[NaCl] = 0.5\text{ g/L}$.

- **Efecto de la concentración de NaCl sobre el voltaje de operación al final del proceso.**

En la Figura 86 se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre el voltaje de operación alcanzado al final del proceso para las dos configuraciones de los electrodos (bipolar y monopolar) y dos concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M (Figura 86(a)) y de 0.01 M (Figura 86(b)).



(a) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.001 \text{ M}$



(b) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.01 \text{ M}$

Figura 86. Efecto de la concentración de NaCl sobre el voltaje de operación.

En ambas figuras se observa que en ausencia de iones cloruro el voltaje alcanzado al final del proceso es el menor de todos, debido a que en este caso el cromo no precipita (Figura 82). En presencia de iones cloruro, los valores máximos de voltaje se obtienen para una concentración de NaCl de 0.5 g/L, ya que en estas condiciones se consigue la eliminación completa del Cr(VI) . Para la mayor concentración de iones cloruro de 1 g/L, aunque también se consigue eliminar todo el Cr(VI) , el voltaje alcanzado al final del proceso de EC es menor debido a que al haber más NaCl en la disolución, la conductividad es mayor y, por tanto, el voltaje alcanzado es menor. Luego la presencia de NaCl , aparte de evitar la pasivación del ánodo y favorecer su disolución, también contribuye a una disminución del consumo energético debido al aumento de la conductividad de la disolución. En cuanto a la concentración inicial de H_2SO_4 ,

se observa que el voltaje final es menor cuanto mayor es la concentración de H_2SO_4 , ya que la conductividad de la disolución aumenta. Además, para ambas concentraciones de H_2SO_4 se observa que el voltaje final alcanzado con la configuración bipolar es más del doble que el alcanzado con la configuración monopolar, lo cual ya se ha justificado anteriormente.

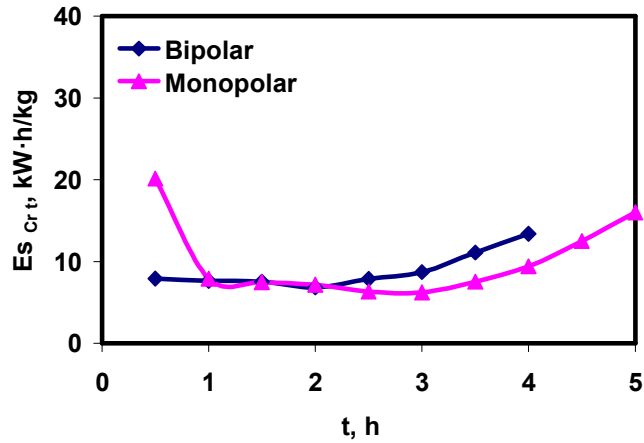
4.4.5 Efecto de la configuración de los electrodos sobre la energía específica.

- **Evolución de la energía específica con el tiempo.**

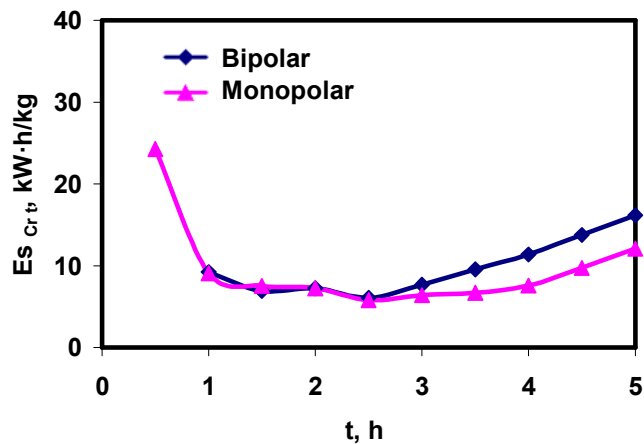
En la Figura 87(a) se representa la evolución de la energía específica referida al Cr precipitado con el tiempo para las dos configuraciones de electrodos (bipolar y monopolar), una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M y una concentración de NaCl de 0.5 g/L. De igual forma, en la Figura 87(b) se representa la evolución de la energía específica referida al Cr precipitado con el tiempo para una concentración de H_2SO_4 de 0.01 M.

En la Figura 87 se observa que para las dos concentraciones iniciales de H_2SO_4 la energía específica alcanza valores elevados al principio del proceso, disminuye hasta un valor mínimo que permanece constante hasta la hora 3 aproximadamente y luego aumenta hasta el final del proceso. El valor alcanzado hasta la tercera hora es similar para las dos configuraciones, pero a partir de la tercera hora es ligeramente mayor para la configuración bipolar que para la configuración monopolar. Este comportamiento puede explicarse a partir de la evolución de la fracción de cromo eliminado con el tiempo y a partir de la potencia consumida. Inicialmente la fracción de cromo eliminado es mayor para la configuración bipolar (Figura 80), pero la potencia consumida también es mayor para la configuración bipolar (Figura 85), de ahí que en las primeras horas del proceso la energía específica consumida sea similar para las dos configuraciones. A partir de la tercera hora se produce la eliminación

completa del cromo para las dos configuraciones, mientras que la potencia consumida sigue siendo mayor para la configuración bipolar, lo que justificaría que a partir de la tercera hora la energía específica consumida sea mayor cuando se utiliza la configuración bipolar que cuando se utiliza la configuración monopolar.



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$

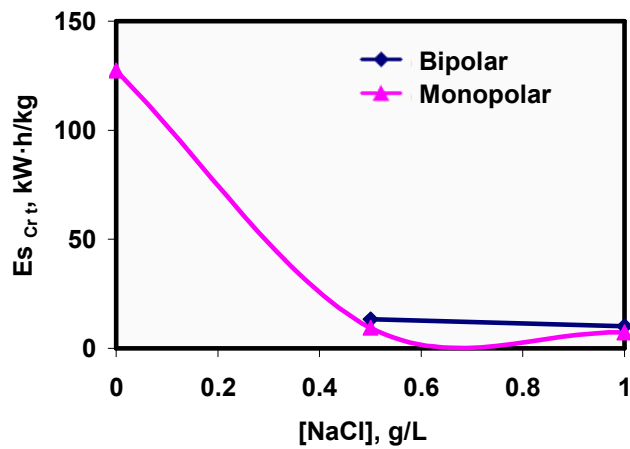


(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

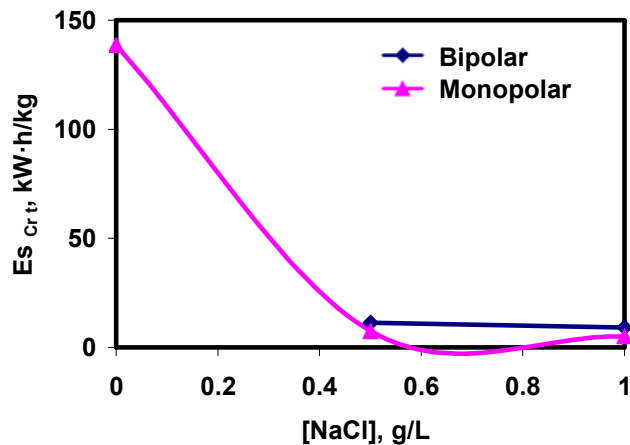
Figura 87. Evolución de la energía específica con el tiempo. $[NaCl] = 0.5 g/L$.

- **Efecto de la concentración de NaCl sobre la energía específica al final del proceso.**

En la Figura 88 se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la energía específica consumida referida al Cr precipitado al final del proceso para las diferentes configuraciones de los electrodos (bipolar y monopolar) y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M (Figura 88(a)) y de 0.01 M (Figura 88(b)).



(a) [H₂SO₄] = 0.001 M



(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

Figura 88. Efecto de la concentración de NaCl sobre la energía específica.

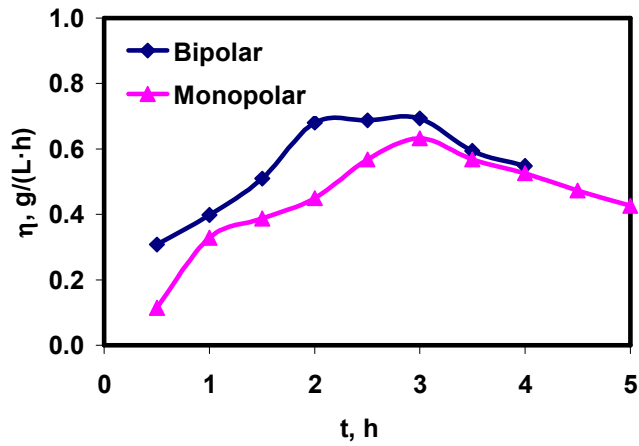
En la Figura 88 se observa que, en ausencia de iones cloruro, la energía específica consumida es muy elevada debido a que en estas condiciones prácticamente no se produce la precipitación del cromo. Una vez se añaden iones cloruro a la disolución, la energía específica consumida apenas varía con la concentración de NaCl y con la concentración de H₂SO₄, y es algo mayor para la configuración bipolar por los motivos comentados previamente.

4.4.6 Efecto de la configuración de los electrodos sobre la productividad específica.

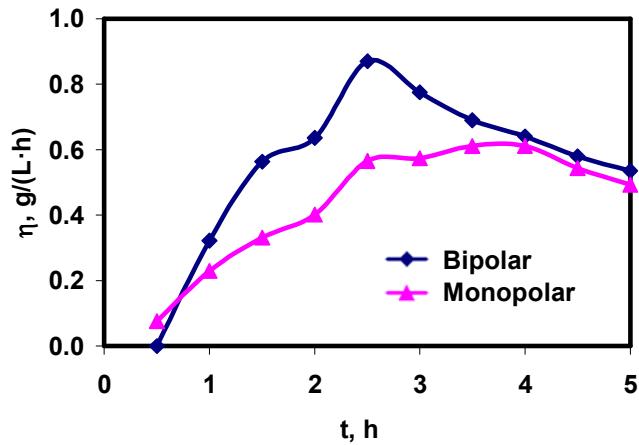
- **Evolución de la productividad específica con el tiempo.**

En las Figuras 89(a) y 89(b) se representa la evolución de la productividad específica referida al Cr precipitado con el tiempo para diferentes configuraciones de los electrodos (bipolar y monopolar), una concentración de NaCl de 0.5 g/L y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente.

En ambas figuras se observa que la productividad específica aumenta con el tiempo, alcanza un máximo sobre la hora 3 y a continuación disminuye hasta el final del proceso, y es en las últimas horas cuando la productividad específica alcanza valores similares para las dos configuraciones utilizadas. La productividad específica aumenta durante las primeras horas del proceso debido a la elevada velocidad de eliminación del cromo. Al final del proceso, cuando casi se ha eliminado todo el cromo, la velocidad de eliminación disminuye y la productividad específica también. Este comportamiento es diferente al obtenido en otros apartados de esta tesis doctoral, en los que la productividad específica permanecía prácticamente constante o aumentaba ligeramente con el tiempo. La disminución observada en este apartado al final del proceso se debe a que en este caso se llega a eliminar casi todo el Cr(VI) debido al mayor número de electrodos utilizados.



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$



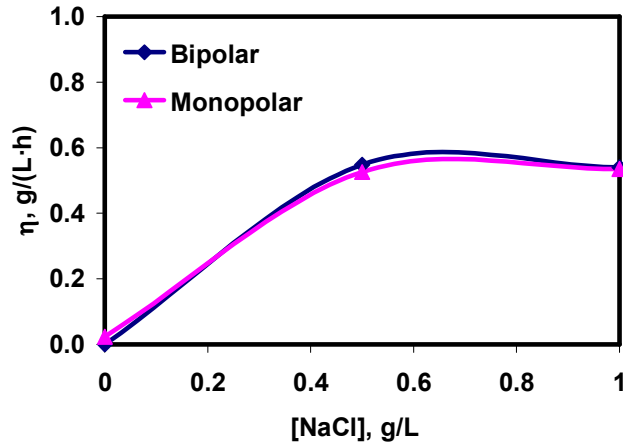
(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

Figura 89. Evolución de la productividad específica con el tiempo. $[NaCl] = 0.5 g/L$.

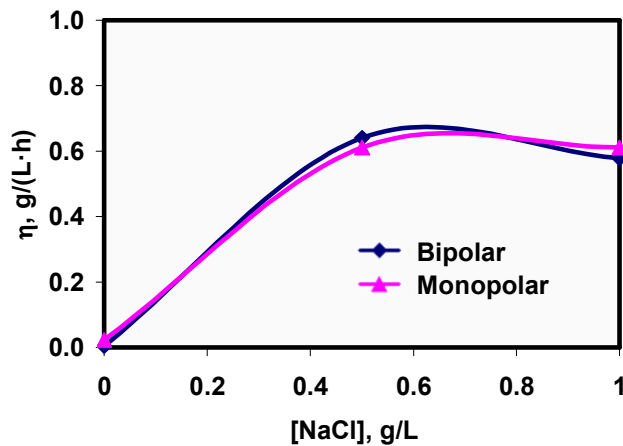
- **Efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad específica al final del proceso.**

En la Figura 90(a) se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad específica alcanzada al final del proceso de EC para las dos configuraciones de los electrodos (bipolar y monopolar) y una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M. Por otra parte, en la Figura 90(b) se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad

específica alcanzada al final del proceso de EC para las dos configuraciones de los electrodos (bipolar y monopolar) y una concentración de H_2SO_4 de 0.01 M.



(a) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.001 \text{ M}$



(b) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.01 \text{ M}$

Figura 90. Efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad específica.

En la Figura 90 se observa que, en ausencia de iones cloruro, la productividad específica es muy baja o nula debido a que no se consigue la precipitación del Cr(VI); en cambio, en presencia de iones cloruro la productividad específica alcanzada al final del proceso es del orden de 0.60 g/(L·h) y es prácticamente independiente de la concentración de NaCl, de la concentración de H_2SO_4 y de la configuración utilizada, ya que en todos los casos estudiados se ha conseguido la eliminación completa del Cr(VI).

4.4.7 Conclusiones sobre el efecto de la configuración de los electrodos.

- 📖 La configuración de los electrodos no tiene una influencia significativa en el pH alcanzado. La máxima concentración de hierro en disolución se alcanza antes cuando se utiliza una configuración bipolar; sin embargo, el valor máximo alcanzado de la concentración de hierro en disolución es mayor para la configuración monopolar, por lo que la eficacia de corriente es ligeramente mayor cuando se utiliza una configuración monopolar. Tanto la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) como la fracción de Cr precipitado alcanzan un valor del 100 % al final del proceso independientemente de la configuración de los electrodos usada; sin embargo, a lo largo del proceso los valores alcanzados con la configuración bipolar son ligeramente mayores.

- 📖 El voltaje de operación es mayor para la configuración bipolar; sin embargo, la energía específica consumida y la productividad específica alcanzada son similares para las dos configuraciones.

- 📖 Finalmente, y teniendo en cuenta lo anterior, se puede decir que la configuración de los electrodos no influye de forma significativa en los parámetros estudiados. Sin embargo, el montaje y la conexión eléctrica de los electrodos se realiza con mayor facilidad en la configuración bipolar.

4.5 Efecto del número de electrodos utilizados.

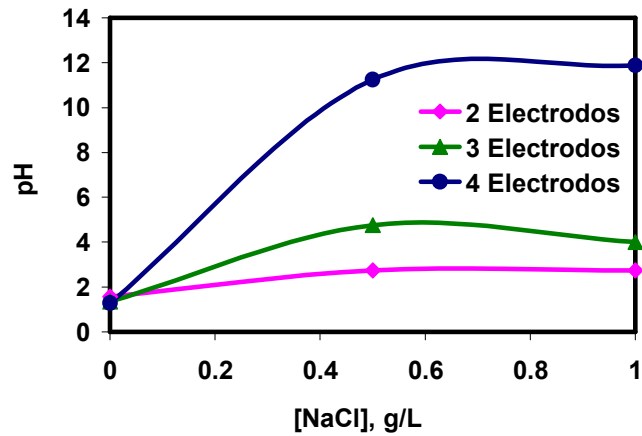
Son pocas las referencias que hacen alusión al efecto que tiene el número de electrodos utilizados sobre el proceso de EC. Por esta razón, se ha realizado un estudio para observar el efecto del número de electrodos utilizados.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos cuando se utilizan 3 concentraciones de NaCl (0, 0.5 y 1 g/L), dos concentraciones de H₂SO₄ (0.001 M y 0.01 M), una concentración inicial de Cr(VI) de 0.05 M, una densidad de corriente de 6.25 mA/cm², así como 2, 3 y 4 electrodos. En todos los casos se conectan únicamente los electrodos de los extremos a la fuente de alimentación y se trabaja sin agitación.

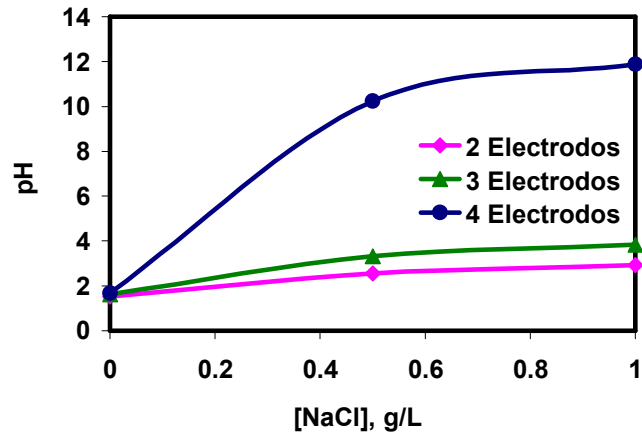
4.5.1 Efecto del número de electrodos utilizados sobre el pH.

- ***pH alcanzado al final del proceso.***

En las Figuras 91(a) y 91(b) se representa el pH alcanzado al final del proceso en función de la concentración de NaCl para diferente número de electrodos y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente. La comparación al final del proceso se realiza a la hora 3.5, debido a que, aunque en general los ensayos tienen una duración de 5 horas, se ha tomado como final del proceso la última hora del ensayo que dura menos.



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$



(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

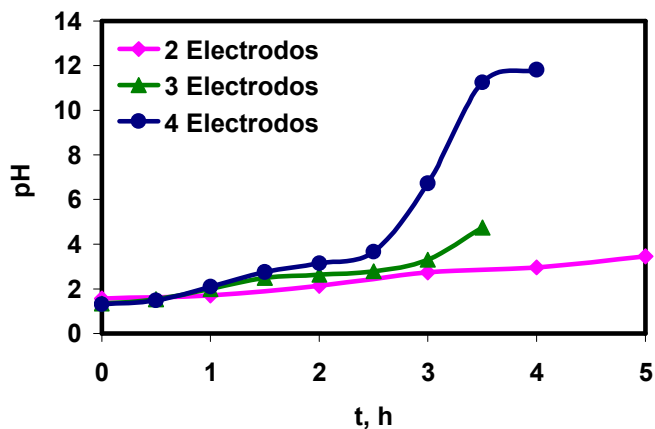
Figura 91. Efecto de la concentración de NaCl sobre el pH alcanzado al final del proceso.

En la Figura 91 se observa que en ausencia de iones cloruro en la disolución, el pH es muy bajo y no sobrepasa un valor de 2, independientemente del número de electrodos utilizados en el reactor debido a la pasivación del ánodo. En presencia de NaCl, el pH final varía muy poco con la concentración de iones cloruro y es mayor cuanto mayor es el número de electrodos en el reactor, alcanzando valores de aproximadamente 12 cuando se utilizan 4 electrodos; sin embargo, cuando se utilizan 2 y 3 electrodos en el reactor, el pH no sobrepasa un valor de 4. En el caso de utilizar 4 electrodos en el reactor, el pH alcanza valores de 12 debido a que al aumentar la superficie de reacción y mantener la densidad de corriente constante, aumenta la

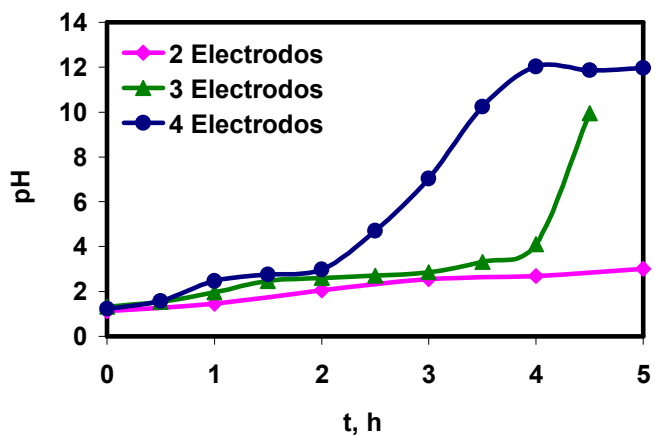
velocidad global de las reacciones que tienen lugar. La influencia de la concentración inicial de H_2SO_4 es poco significativa; sólo se observa que, cuando se utilizan 3 electrodos, el pH final es mayor cuanto menor es la concentración inicial de H_2SO_4 .

- ***Evolución del pH con el tiempo.***

En la Figura 92 se representa la evolución del pH con el tiempo para diferente número de electrodos, una concentración de NaCl de 0.5 g/L y dos concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M (Figura 92(a)) y de 0.01 M (Figura 92(b)).



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$



(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

Figura 92. Evolución del pH con el tiempo. $[NaCl] = 0.5 g/L$.

En ambas figuras se observa cómo el pH aumenta con el tiempo, y este aumento es más rápidamente cuanto mayor es el número de electrodos utilizados. De hecho, cuando se utilizan 4 electrodos, a partir de la hora 2.5 cuando el pH alcanza un valor de 4 aproximadamente, se produce un aumento brusco del pH, alcanzando valores de aproximadamente 12. Cuando se tienen 3 electrodos, este aumento brusco de pH se produce más tarde, aproximadamente a la cuarta hora, tal como se observa en la Figura 92(b). Cuando se utilizan 2 electrodos, este aumento brusco del pH, que se observa en los otros ensayos a partir de pH 4 no llega a producirse debido a la duración del ensayo. Por otro lado, la influencia de la concentración de H_2SO_4 es poco significativa.

Finalmente, en la Figura 93 se muestra el efecto combinado del número de electrodos y de la concentración inicial de H_2SO_4 en el pH alcanzado al final del proceso.

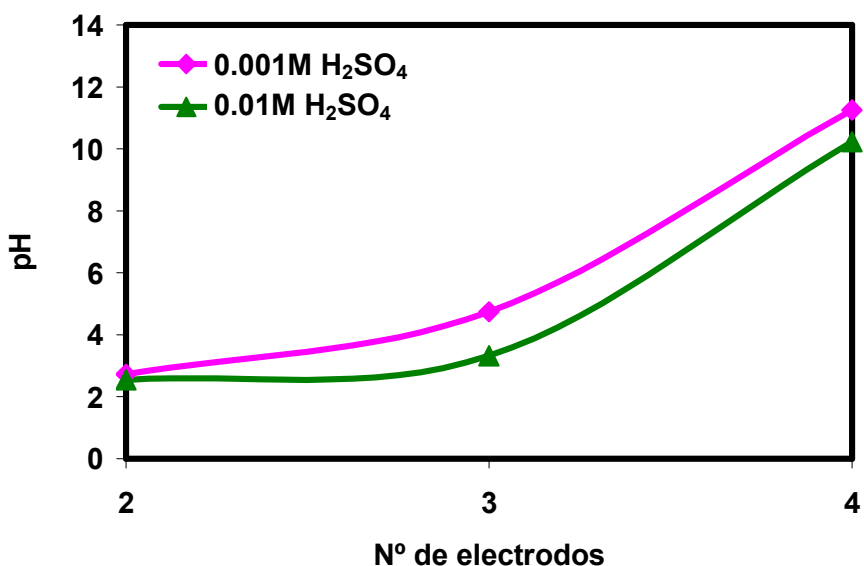


Figura 93. Efecto del número de electrodos sobre el pH. $[NaCl] = 0.5$ g/L.

En dicha figura puede observarse que el pH final aumenta con el número de electrodos, debido a que al aumentar el número de electrodos aumenta la superficie de reacción y como la densidad de corriente es constante, aumenta la velocidad global de las reacciones que tienen lugar y, por tanto, el pH. Por

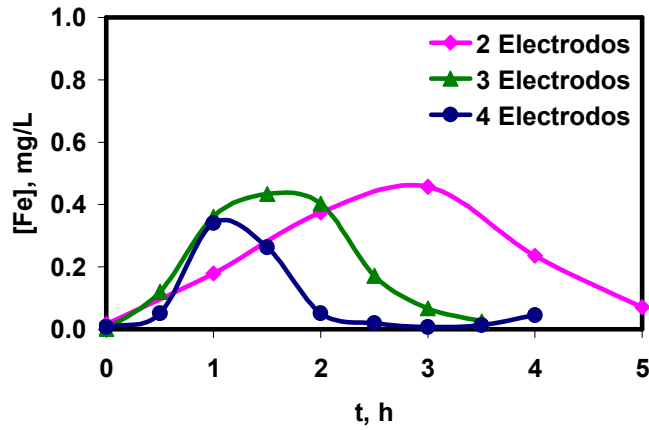
otro lado, la influencia de la concentración de H_2SO_4 es poco significativa, sobre todo para el menor número de electrodos en el reactor; sin embargo, cuando el número de electrodos aumenta, el pH alcanzado al final del proceso es ligeramente mayor para la menor concentración de H_2SO_4 de 0.001 M.

4.5.2 Efecto del número de electrodos utilizados sobre la oxidación del ánodo.

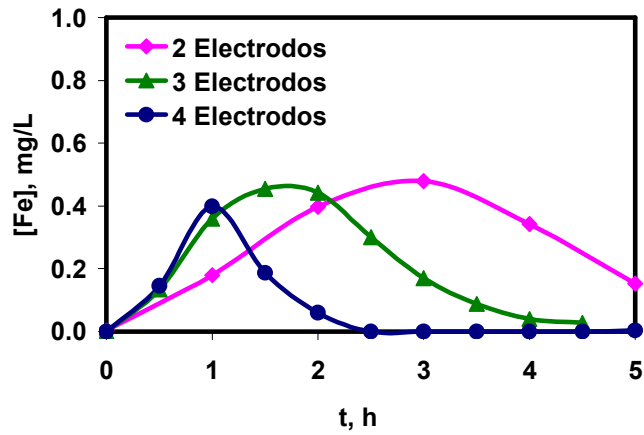
- ***Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo.***

En la Figura 94 se representa la evolución de la concentración de iones de hierro en disolución con el tiempo para diferente número de electrodos, una concentración de NaCl de 0.5 g/L y dos concentraciones de H_2SO_4 , de 0.001 M (Figura 94(a)) y de 0.01 M (Figura 94(b)).

En dicha figura se observa que la concentración de iones de hierro en disolución aumenta con el tiempo, alcanza un valor máximo y luego disminuye hasta el final del proceso. El máximo se alcanza más rápidamente cuanto mayor es el número de electrodos en el reactor. El aumento inicial de la concentración de hierro en disolución se produce más rápido cuando mayor es el número de electrodos, ya que al trabajar a densidad de corriente constante y al aumentar el número de electrodos, aumenta la velocidad global de disolución del ánodo. Así, cuando se utilizan 4 electrodos el máximo se alcanza en la primera hora del proceso, para 3 electrodos a la hora 1.5 y finalmente, cuando se utilizan 2 electrodos en el reactor, el máximo se alcanza a la hora 3. Estos tiempos coinciden con el tiempo en el que se alcanza el pH de precipitación que vale aproximadamente 3 tal como se observa en la Figura 92. Por otro lado, el valor máximo de la concentración de hierro en disolución es prácticamente independiente del número de electrodos utilizados y la influencia de la concentración de H_2SO_4 es poco significativa.



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$

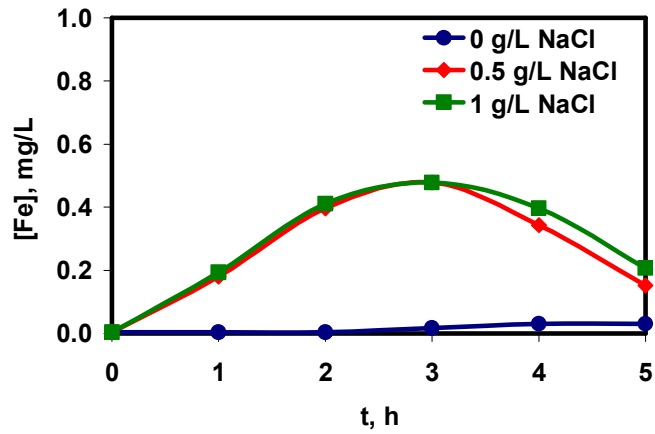


(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

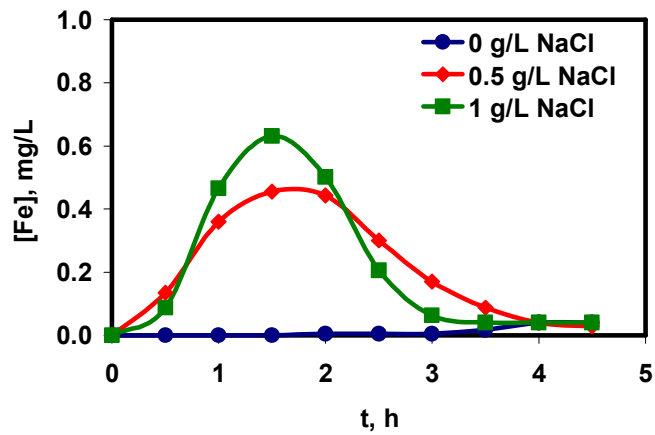
Figura 94. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo. $[NaCl] = 0.5 g/L$.

- **Efecto de la concentración de NaCl sobre la concentración de hierro en disolución.**

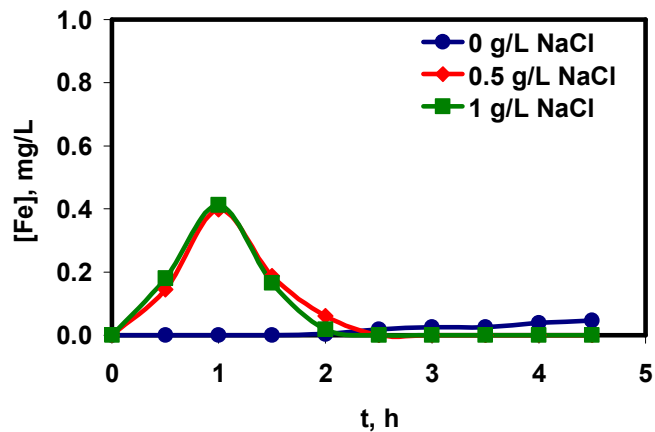
En la Figura 95 se representa la evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo para diferentes concentraciones de NaCl, una concentración de H_2SO_4 de 0.01 M y para 2 electrodos (Figura 95(a)), 3 electrodos (Figura 95(b)) y 4 electrodos (Figura 95(c)).



(a) 2 Electrodo



(b) 3 Electrodo



(c) 4 Electrodo

Figura 95. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo. $[H_2SO_4] = 0.01 M$.

En la Figura 95 se observa que en todos los casos la concentración de hierro en disolución aumenta con el tiempo, alcanza un máximo y luego

disminuye hasta el final del proceso. Este máximo se produce antes cuanto mayor es el número de electrodos, lo cual ya se ha justificado previamente. Por otro lado, en ausencia de NaCl se observa que la concentración de hierro en disolución es prácticamente nula y sólo se observa un ligero aumento en la concentración de hierro en las últimas horas del proceso de EC. Este comportamiento se debe a que en ausencia de iones cloruro se favorece la pasivación del ánodo, por lo que su disolución no se produce o se produce a menor velocidad que en presencia de cloruros. Una vez se añade cloruro sódico, la concentración de hierro en disolución es prácticamente independiente de la concentración de iones cloruro.

Finalmente, en la Figura 96 se observa el efecto combinado del número de electrodos y la concentración inicial de H_2SO_4 sobre la concentración de hierro en disolución al final del proceso.

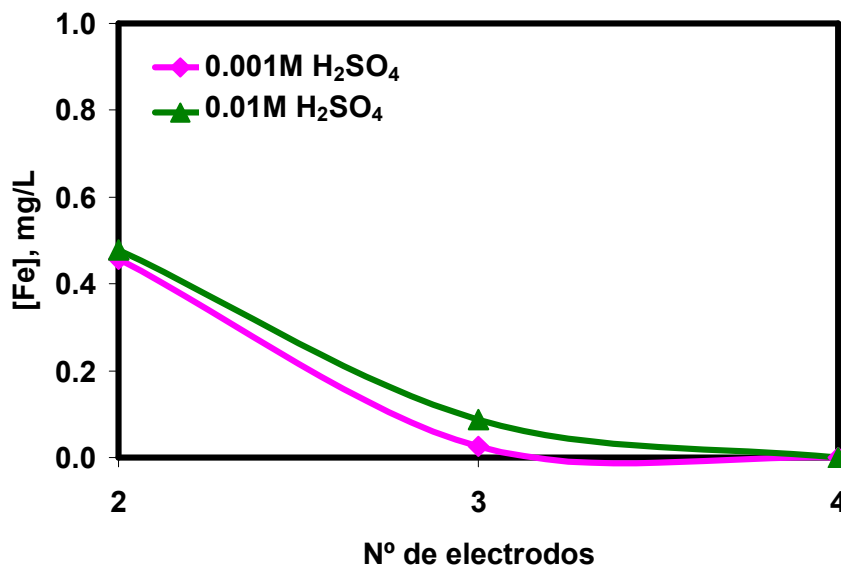


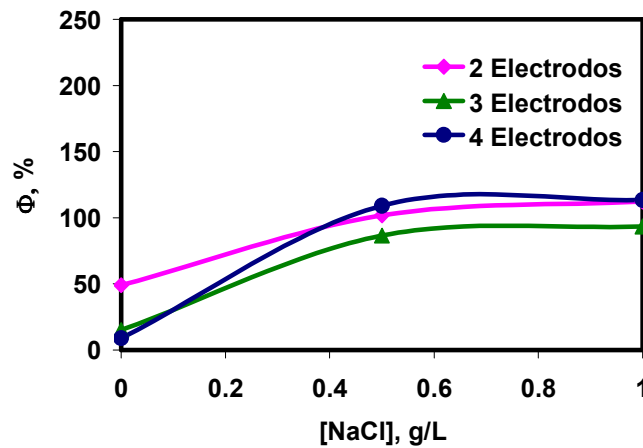
Figura 96. Efecto del número de electrodos sobre la concentración de hierro en disolución al final del proceso. $[NaCl] = 0.5$ g/L

En dicha figura puede observarse que la concentración de hierro en disolución al final del proceso es menor cuanto mayor es el número de electrodos, debido a que cuanto mayor es el número de electrodos más

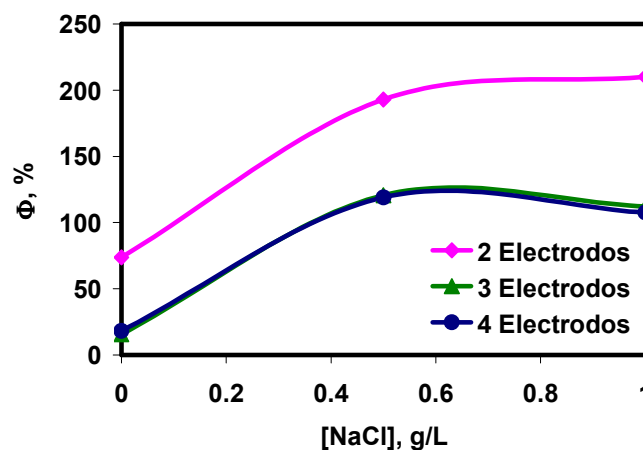
rápidamente se alcanza el pH de precipitación, tal como se muestra en la Figura 92. Por otro lado, se observa que la influencia de la concentración de H_2SO_4 es poco significativa, sobre el pH final alcanzado.

- **Eficacia de corriente.**

En las Figuras 97(a) y 97(b) se presenta el efecto de la concentración de NaCl sobre la eficacia de corriente referida a la cantidad de hierro total oxidado, para diferente número de electrodos y dos concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente.



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$



(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

Figura 97. Efecto de la concentración de NaCl sobre la eficacia de corriente.

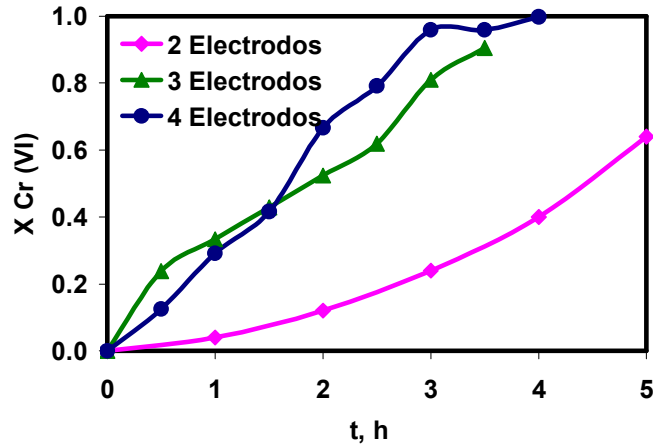
En la Figura 97(a) se observa que para una concentración de H_2SO_4 de 0.001M y en ausencia de iones cloruro en la disolución, la eficacia de corriente no sobrepasa el 50 %. En presencia de iones cloruro en la disolución, la eficacia de corriente es mucho mayor, y es prácticamente independiente de la concentración de NaCl y del número de electrodos utilizados, alcanzándose valores de hasta el 110 % cuando se utilizan 4 electrodos. Para una concentración de H_2SO_4 de 0.01 M (Figura 97(b)), el comportamiento es similar, salvo cuando se utilizan 2 electrodos, en cuyo caso la eficacia de corriente alcanza los valores más altos, de hasta el 210 % para la máxima concentración de iones Cl^- de 1 g/L, mientras que cuando se utilizan 3 y 4 electrodos se obtienen valores muy similares de hasta el 110 %.

4.5.3 Efecto del número de electrodos utilizados sobre la electrocoagulación del Cr(VI).

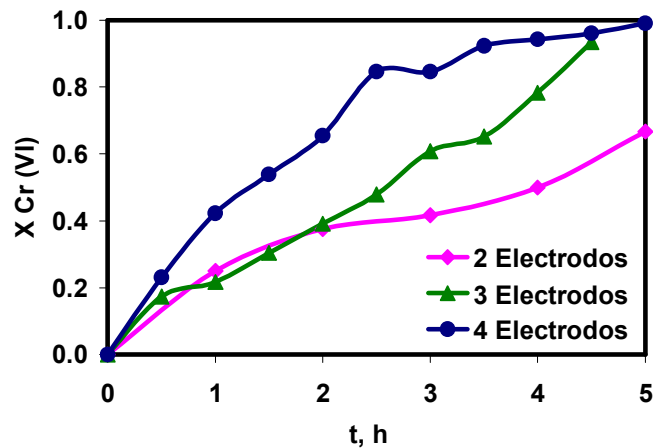
- ***Evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y de la fracción de Cr precipitado con el tiempo.***

En la Figura 98 se representa la evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) con el tiempo para diferente número de electrodos, una concentración de NaCl de 0.5 g/L y dos concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M (Figura 98(a)) y de 0.01 M (Figura 98(b)). Se observa que la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) aumenta conforme aumenta el tiempo, alcanzándose la reducción completa cuando se utilizan 4 electrodos, el 90 % aproximadamente cuando se utilizan 3 electrodos y un 65 % aproximadamente cuando se utilizan 2 electrodos, independientemente de la concentración inicial de H_2SO_4 . Este comportamiento es el esperado, pues al aumentar el número de electrodos se aumenta la superficie de reacción y, para una densidad de corriente constante, la velocidad de reducción del Cr(VI) a Cr(III) en el cátodo es mayor y la generación de iones Fe^{2+} en el ánodo, que contribuyen a la reducción del

Cr(VI) por vía química, también es mayor cuanto mayor es el número de electrodos.



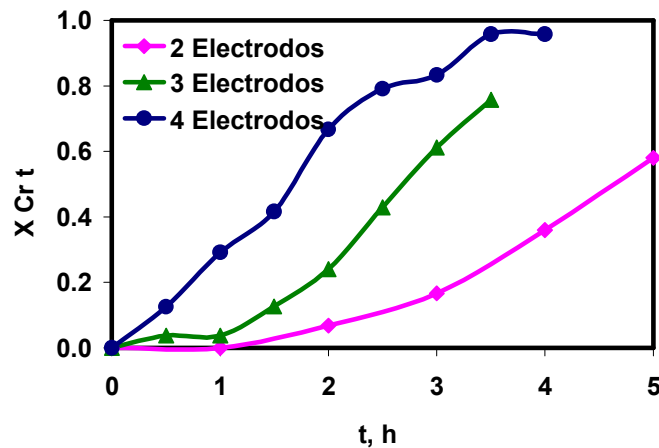
(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$



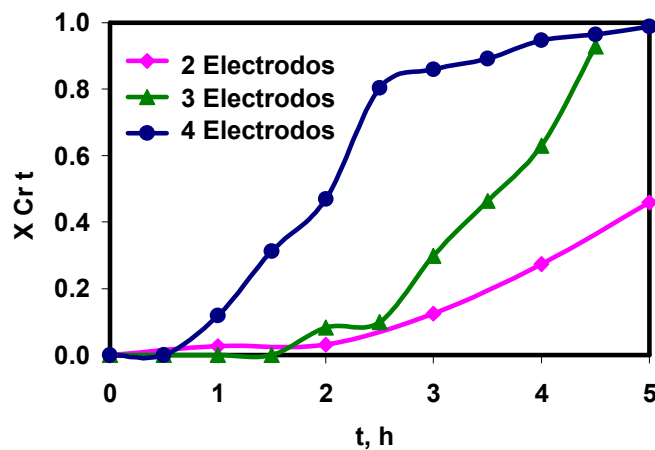
(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

Figura 98. Evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) con el tiempo. $[NaCl] = 0.5 g/L$.

En la Figura 99(a) se representa la evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo para diferente número de electrodos, una concentración de NaCl de 0.5 g/L y una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M. De igual forma, en la Figura 99(b) se representa la evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo para diferente número de electrodos, una concentración de NaCl de 0.5 g/L y una concentración de H_2SO_4 de 0.01 M.



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$



(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

Figura 99. Evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo. $[NaCl] = 0.5 g/L$.

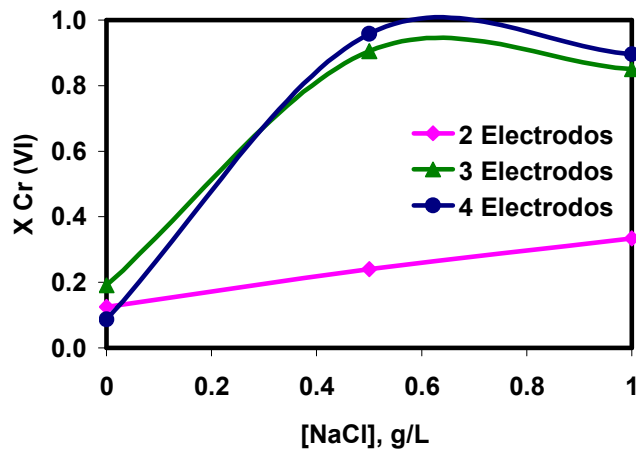
En ambas figuras se observa que la fracción de Cr precipitado aumenta con el tiempo, alcanzándose casi la precipitación completa cuando se utilizan 4 electrodos en el reactor, independientemente de la concentración inicial de H_2SO_4 . Cuando se utilizan 2 y 3 electrodos, no todo el Cr(VI) que se reduce a Cr(III) acaba precipitando. El hecho de que cuanto mayor es el número de electrodos mayor es la fracción de Cr precipitado, se debe a que existe una mayor superficie de reacción, y por lo tanto, una mayor cantidad de hierro disponible para reaccionar con el cromo, que luego precipita. Para la mayor concentración de H_2SO_4 , aunque al final acabe precipitando todo el Cr(VI) que

se reduce a Cr(III), puede observarse que para tiempos intermedios la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es mayor que la fracción de Cr precipitado debido a que para la mayor concentración de H₂SO₄ de 0.01 M tarda más tiempo en alcanzarse el pH de precipitación.

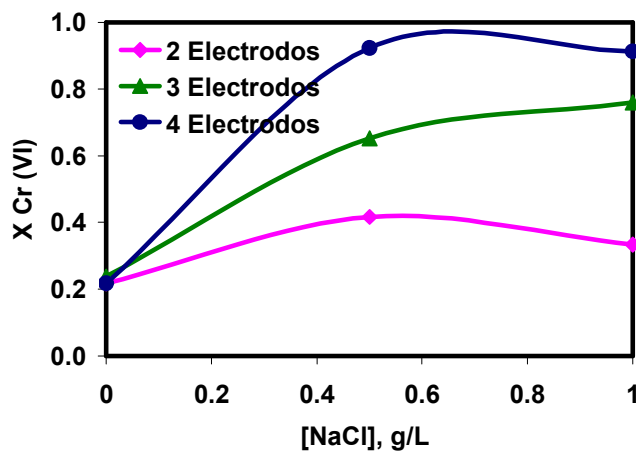
- ***Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y la fracción de Cr precipitado al final del proceso.***

Como se ha mencionado previamente, la comparación al final del proceso se realiza a la hora 3.5 debido a que ésta es la hora para la que se tienen datos de todas las experiencias. En las Figuras 100(a) y 100(b) se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) al final del proceso para diferente número de electrodos y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente.

En la Figura 100 se observa que, en ausencia de iones cloruro en la disolución, la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) al final del proceso es baja, menor o igual al 20 %, y los valores obtenidos son mayores para la mayor concentración inicial de H₂SO₄, debido a la mayor facilidad de reducción del Cr(VI) a Cr(III) cuanto más bajo es el pH. Además, en ausencia de iones cloruro, la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es muy parecida, independientemente del número de electrodos utilizados. Una vez se añade NaCl a la disolución, los iones Cl⁻ tienen poco efecto sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III), alcanzándose valores de aproximadamente el 30 % cuando se utilizan 2 electrodos, el 80 % cuando se utilizan 3 electrodos y el 90 % cuando se utilizan 4 electrodos.



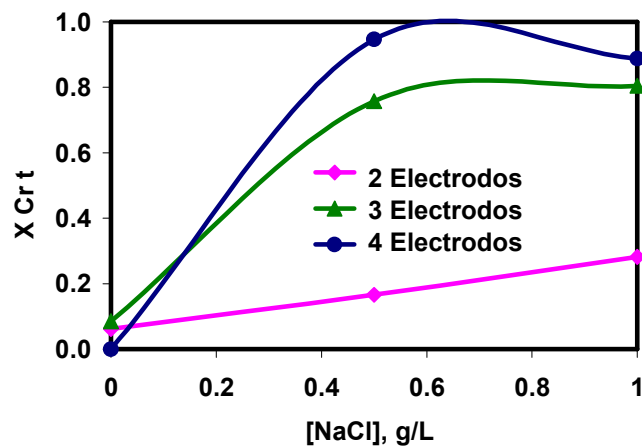
(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$



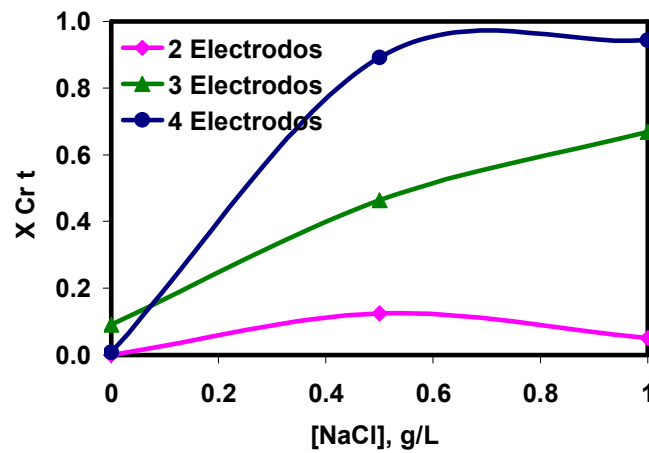
(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

Figura 100. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III).

Por otra parte, en la Figura 101 se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr precipitado al final del proceso para diferente número de electrodos y dos concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M (Figura 101(a)) y de 0.01 M (Figura 101(b)).



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$



(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

Figura 101. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr precipitado.

En dicha figura se observa que, en ausencia de iones cloruro en la disolución, la fracción de Cr precipitado es muy baja o prácticamente nula, aunque la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) alcanza el 20 % (Figura 100) debido a que en ausencia de NaCl no se alcanza el pH de precipitación. Una vez se añaden iones cloruro a la disolución, la fracción de Cr precipitado es mayor cuanto mayor es el número de electrodos utilizados y es prácticamente independiente de la concentración de iones Cl^- . La concentración de H_2SO_4 tiene una influencia significativa sobre la fracción de Cr precipitado cuando se utilizan 2 y 3 electrodos. En estos casos, la fracción de Cr precipitado es mayor cuanto menor es la concentración inicial de H_2SO_4

debido a que en estos casos el pH alcanzado al final del proceso es mayor. Cuando se utilizan 4 electrodos, la velocidad de las reacciones es mayor que en los otros casos y se consigue precipitar casi todo el cromo, independientemente de la concentración de H_2SO_4 . Este comportamiento se observa mejor en la Figura 102, donde se representa el efecto combinado del número de electrodos y la concentración inicial de H_2SO_4 sobre la fracción de Cr precipitado al final del proceso. En esta figura se observa claramente que la fracción de Cr precipitado al final del proceso aumenta de forma prácticamente lineal con el número de electrodos y es mayor en todos los casos para la menor concentración de H_2SO_4 .

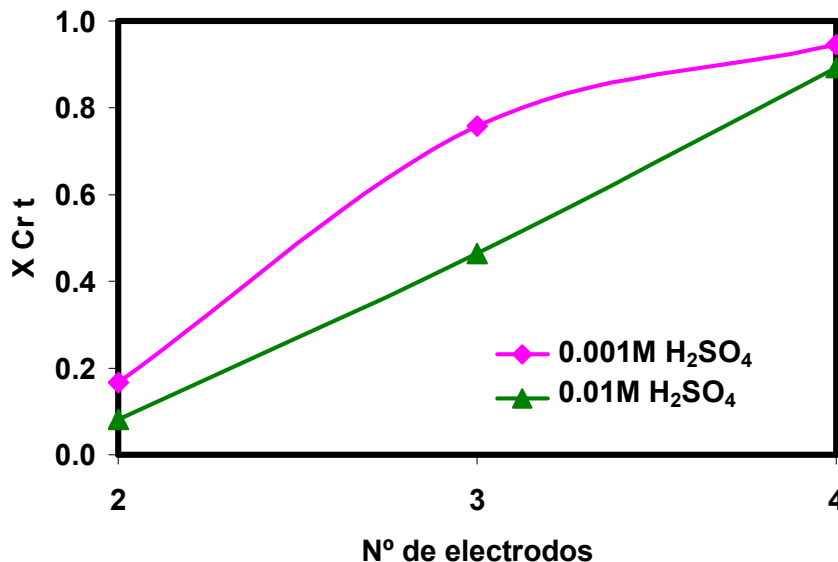


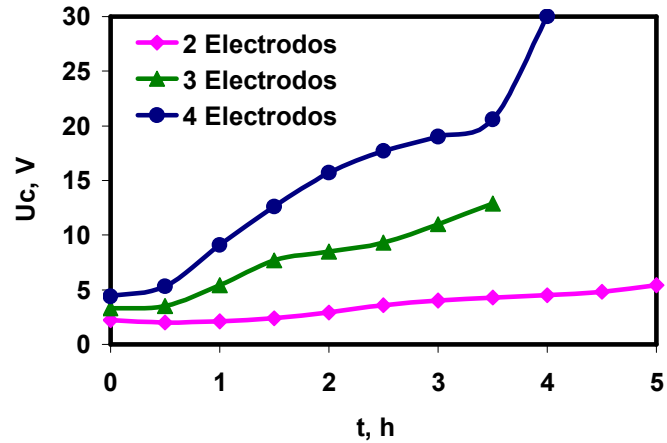
Figura 102. Efecto del número de electrodos sobre la fracción de Cr precipitado. $[NaCl] = 0.5$ g/L.

4.5.4 Efecto del número de electrodos utilizados sobre el voltaje de operación.

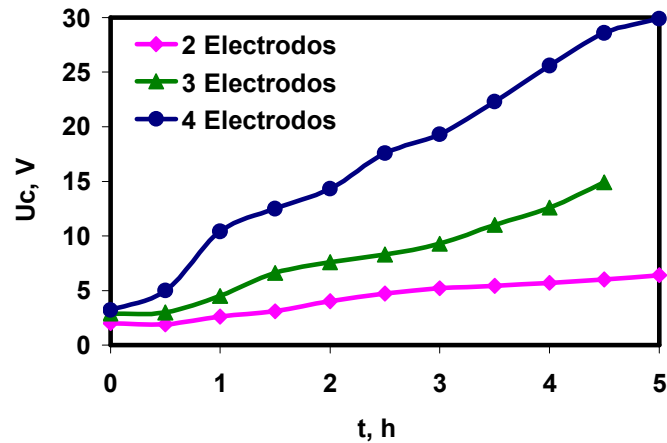
- ***Evolución del voltaje de operación con el tiempo.***

En las Figuras 103(a) y 103(b) se muestra la evolución del voltaje de operación con el tiempo para diferente número de electrodos, una

concentración de NaCl de 0.5 g/L y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente.



(a) [H₂SO₄]=0.001 M



(b) [H₂SO₄]=0.01 M

Figura 103. Evolución del voltaje con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.

En ambas figuras se observa cómo el voltaje inicial es de 2, 3 y 4 V aproximadamente para 2, 3 y 4 electrodos, respectivamente, y que el voltaje aumenta con el tiempo. Este aumento es más rápido cuanto mayor es el número de electrodos utilizados, alcanzándose valores de 30 V cuando se utilizan 4 electrodos, 15 V cuando se utilizan 3 electrodos y 6 V cuando se utilizan 2 electrodos. Estos resultados pueden explicarse por dos motivos; por

un lado, para unas condiciones de operación determinadas, en la configuración bipolar el voltaje total ha de ser proporcional al número de electrodos, y además, por otro lado, cuando se utilizan 4 electrodos, la eliminación del Cr(VI) es más rápida y, por tanto, la disminución de la conductividad de la disolución es más rápida que cuando se utilizan 2 ó 3 electrodos.

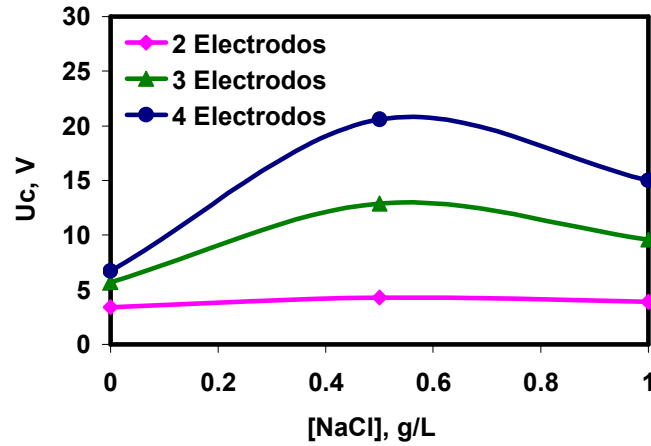
Para la menor concentración de H₂SO₄ de 0.001 M (Figura 103(a)), cuando se utilizan 4 electrodos, a partir de la hora 3.5 se observa un aumento brusco del voltaje (alcanzándose los 30 V) que coincide con la eliminación completa del cromo, tal y como se observa en la Figura 99(a) lo cual da lugar a una disminución brusca de la conductividad de la disolución.

- ***Efecto de la concentración de NaCl sobre el voltaje de operación al final del proceso.***

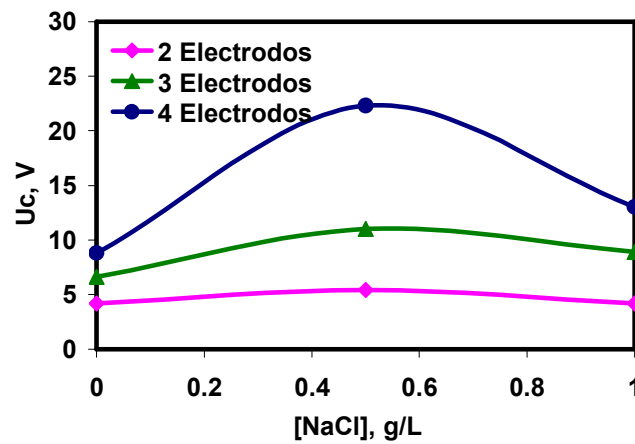
En la Figura 104 se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre el voltaje de operación al final del proceso para diferente número de electrodos y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M (Figura 104(a)) y de 0.01 M (Figura 104(b)).

En ambas figuras se observa que, en ausencia de NaCl, el voltaje es el menor de todos porque el electrodo se pasiva y prácticamente no se producen reacciones. En presencia de NaCl el voltaje final es mayor cuanto mayor es el número de electrodos utilizados en el reactor y presenta un máximo para una concentración de NaCl de 0.5 g/L. Además, este máximo es más acusado cuanto mayor es el número de electrodos. Para un determinado número de electrodos la fracción de cromo eliminado al final del proceso es prácticamente independiente de la concentración de cloruro sódico (Figura 101), por lo que al aumentar la concentración de NaCl se consigue un aumento de la conductividad y, por tanto, una disminución del voltaje final alcanzado. Por otro lado, para una determinada concentración de NaCl, cuanto mayor es el número de electrodos mayor es la fracción de cromo eliminado al final del proceso y

menor será la conductividad de la disolución, de ahí que se produzca un aumento del voltaje final con el número de electrodos.



(a) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.001 \text{ M}$



(b) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.01 \text{ M}$

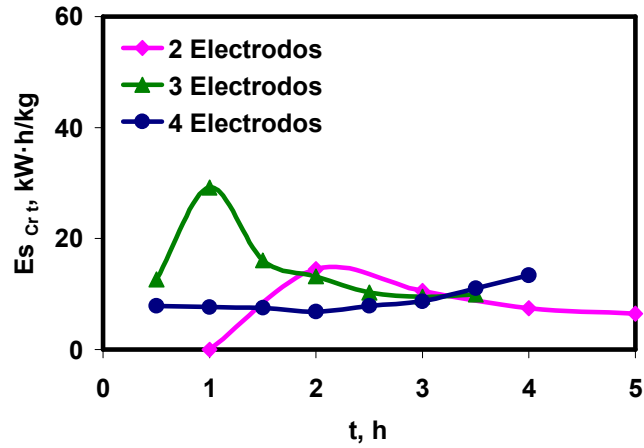
Figura 104. Efecto de la concentración de NaCl sobre el voltaje de operación.

4.5.5 Efecto del número de electrodos utilizados sobre la energía específica.

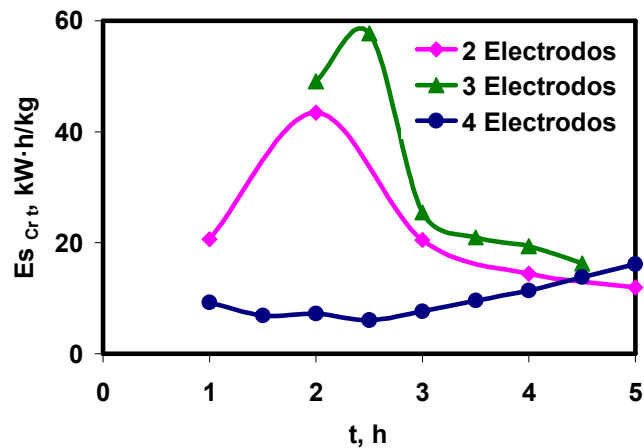
- **Evolución de la energía específica con el tiempo.**

En la Figura 105 se representa la evolución de la energía específica referida al Cr precipitado con el tiempo para diferente número de electrodos,

una concentración de NaCl de 0.5 g/L y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M (Figura 105(a)) y de 0.01 M (Figura 105(b)).



(a) [H₂SO₄] = 0.001 M



(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

Figura 105. Evolución de la energía específica con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.

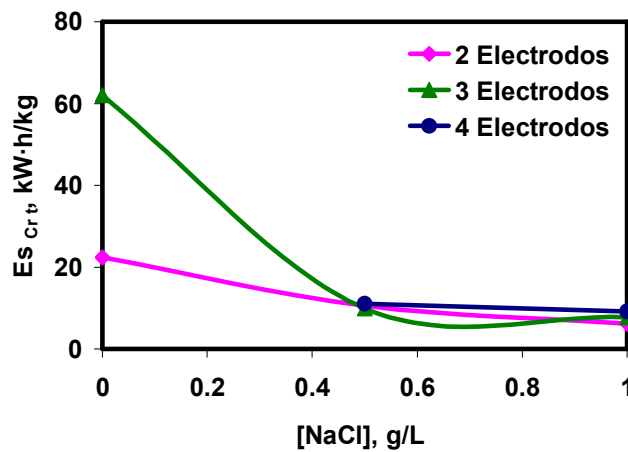
Se observa que la energía específica, cuando se usan cuatro electrodos, permanece prácticamente constante hasta la hora 2 y luego aumenta de forma continua con el tiempo alcanzando un valor final de 13 kW·h/kg cuando se usa una concentración de H₂SO₄ de 0.001 M y de 32 kW·h/kg para una concentración de H₂SO₄ de 0.01 M. Este aumento del consumo energético hacia el final del proceso se debe a que cuando se utilizan 4 electrodos la velocidad de eliminación del cromo disminuye a partir de la tercera hora (Figura 99) porque se alcanza la precipitación completa del cromo, mientras que el

voltaje aumenta de forma continua con el tiempo (Figura 103). Cuando se utilizan dos y tres electrodos la energía específica aumenta en las primeras horas del proceso, alcanza un valor máximo y luego disminuye con el tiempo. El valor máximo coincide con el inicio de la precipitación del cromo, y a partir de este momento la energía específica disminuye de forma continua con el tiempo. Debido a que cuando se utilizan 2 y 3 electrodos, la velocidad de eliminación del cromo es máxima en las últimas etapas del proceso (Figura 99).

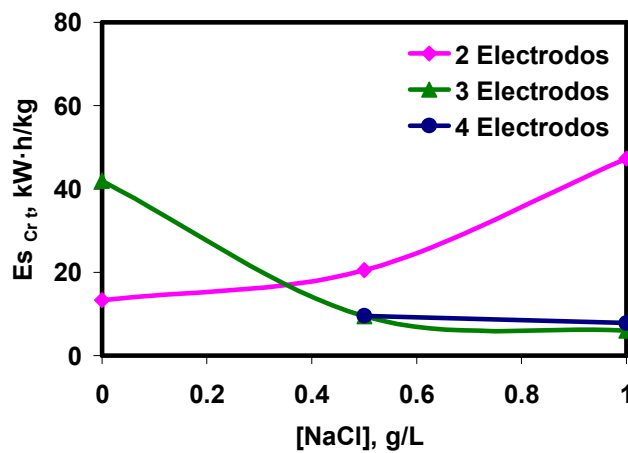
Inicialmente la energía específica consumida con 2 y 3 electrodos es mayor que con 4 electrodos ya que al principio del proceso, cuando se utilizan 2 y 3 electrodos, se elimina poco cromo, pero al final del proceso la energía específica consumida con 2 y 3 electrodos es menor, ya que en este caso la velocidad de eliminación de cromo es máxima al final del proceso y el voltaje alcanzado es menor que cuando se utilizan 4 electrodos. Por el contrario, cuando se utilizan 4 electrodos, al final del proceso se ha eliminado todo el cromo y el voltaje es muy alto. En cuanto al efecto de la concentración de H_2SO_4 se puede decir que la energía específica consumida es mayor cuanto mayor es la concentración de H_2SO_4 , ya que en este caso menor es la cantidad de cromo eliminado debido a que el pH es menor en todo momento. Además, cuando se utilizan 2 y 3 electrodos el máximo obtenido en el consumo energético se alcanza más tarde cuanto mayor es la concentración de H_2SO_4 debido a que la precipitación del cromo comienza más tarde.

- **Efecto de la concentración de NaCl sobre la energía específica al final del proceso.**

En las Figuras 106(a) y 106(b) se representa la energía específica consumida al final del proceso en función de la concentración de NaCl, para diferente número de electrodos y dos concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente. Al igual que en los otros apartados, los datos representados corresponden a la hora 3.5 debido a que ésta es la hora para la que se tienen datos de todas las experiencias.



(a) $[H_2SO_4] = 0.001$ M



(b) $[H_2SO_4] = 0.01$ M

Figura 106. Efecto de la concentración de NaCl sobre la energía específica.

En la Figura 106(a) se observa que, en ausencia de iones cloruro, la energía específica consumida es muy alta, y es mayor cuanto mayor es el número de electrodos utilizados, debido a que en ausencia de NaCl la fracción de Cr precipitado es muy pequeña y el voltaje es mayor cuanto mayor es el número de electrodos. En presencia de iones cloruro, la energía específica alcanzada es menor y se mantiene constante con la concentración de iones cloruro en la disolución y con el número de electrodos, y no se sobrepasan los 10 kW·h/kg.

Cuando la concentración de H_2SO_4 aumenta a 0.01 M, como se muestra en la Figura 106(b), se observa un comportamiento similar, salvo cuando se

utilizan 2 electrodos, en cuyo caso la energía específica al final del proceso aumenta con la concentración de iones cloruro en la disolución. Este comportamiento se explica porque la fracción de cromo eliminado para una concentración de 1 g/L de NaCl a la hora 3.5 del proceso es muy baja, tal y como se muestra en la Figura 101(b), dando como resultado un aumento en la energía específica consumida.

En cuanto a la influencia de la concentración de H_2SO_4 sobre el consumo específico de energía, en la Figura 107 se representa el efecto combinado de la concentración de H_2SO_4 y el número de electrodos sobre la energía específica consumida al final del proceso para una concentración de NaCl de 0.5 g/L. En dicha figura se observa que la influencia de la concentración de H_2SO_4 es poco significativa, sobre todo para el caso de 3 y 4 electrodos. Cuando se utilizan 2 electrodos en el reactor, la energía específica consumida al final del proceso es mayor cuanto mayor es la concentración de H_2SO_4 debido a que en este caso la cantidad de Cr precipitado es menor, como se observa en la Figura 102 y el voltaje alcanzado al final del proceso es mayor, de 5.4 V para una concentración de H_2SO_4 de 0.01 M frente a 4.3 V para una concentración de H_2SO_4 es de 0.001 M.

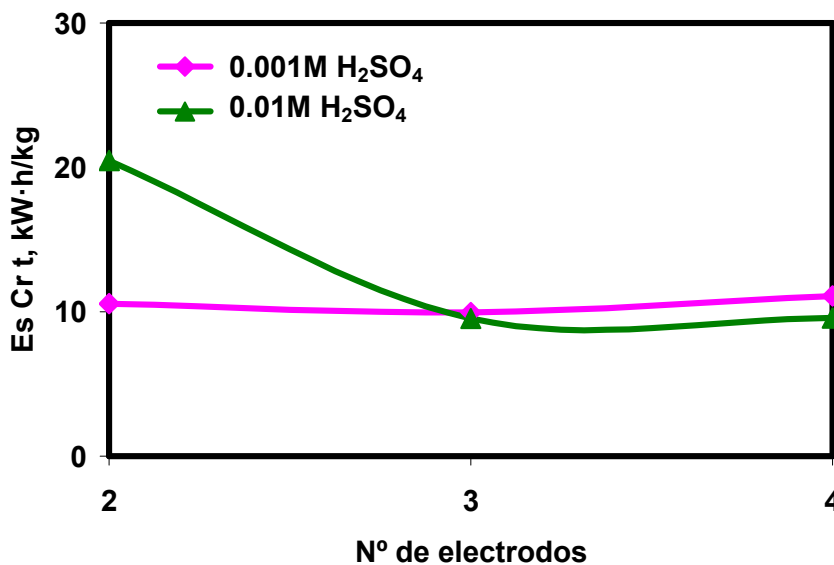
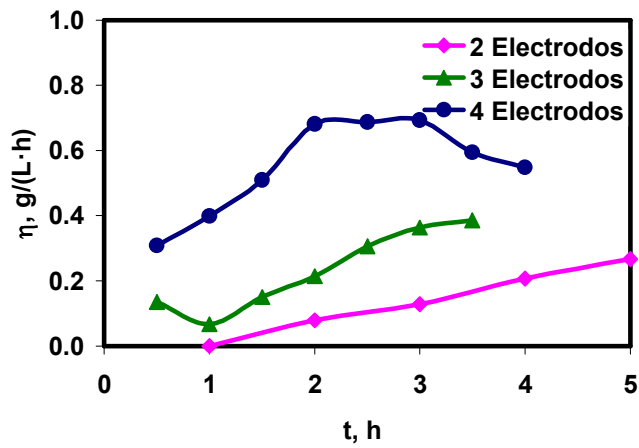


Figura 107. Efecto del número de electrodos sobre la energía específica. $[NaCl] = 0.5$ g/L.

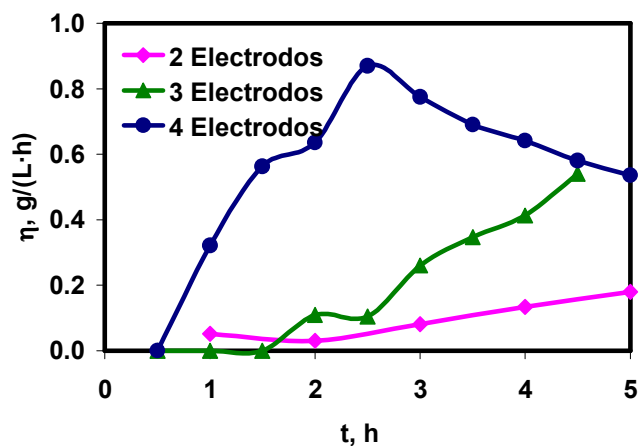
4.5.6 Efecto del número de electrodos utilizados sobre la productividad específica.

- **Evolución de la productividad específica con el tiempo.**

En la Figura 108 se representa la evolución de la productividad específica con el tiempo para diferente número de electrodos, una concentración de NaCl de 0.5 g/L y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M (Figura 108(a)) y de 0.01 M (Figura 108(b)).



(a) [H₂SO₄] = 0.001 M



(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

Figura 108. Evolución de la productividad específica con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.

En ambas figuras se observa que cuando se utilizan 2 y 3 electrodos, la productividad específica aumenta con el tiempo de forma continua hasta el final del proceso y es mayor cuanto mayor es el número de electrodos utilizados, lo que es de esperar debido a que cuanto mayor es el número de electrodos mayor es la superficie de reacción y, por lo tanto, se elimina más cromo en menor tiempo. Por otro lado, cuando se utilizan 4 electrodos en el reactor, la productividad específica es la mayor que cuando se utilizan 2 o 3 electrodos, y aumenta durante las primeras horas del proceso debido a la elevada velocidad de eliminación de cromo. A partir de la hora 3, cuando casi se ha eliminado todo el cromo, la velocidad de eliminación disminuye y la productividad específica también.

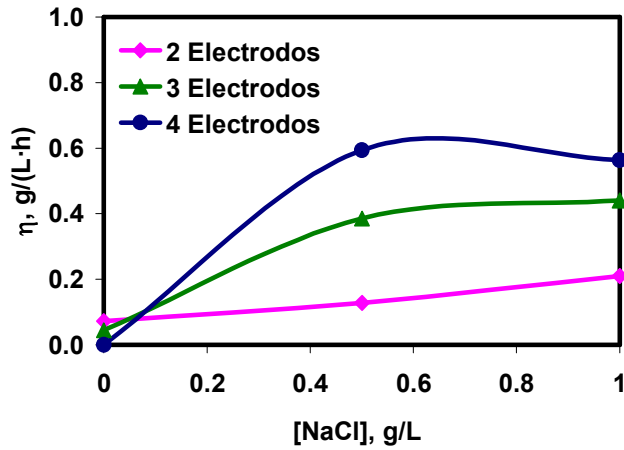
En cuanto a la influencia de la concentración de H_2SO_4 , se observa que los valores alcanzados son ligeramente superiores cuanto mayor es la concentración inicial de H_2SO_4 en la disolución.

- ***Efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad específica al final del proceso.***

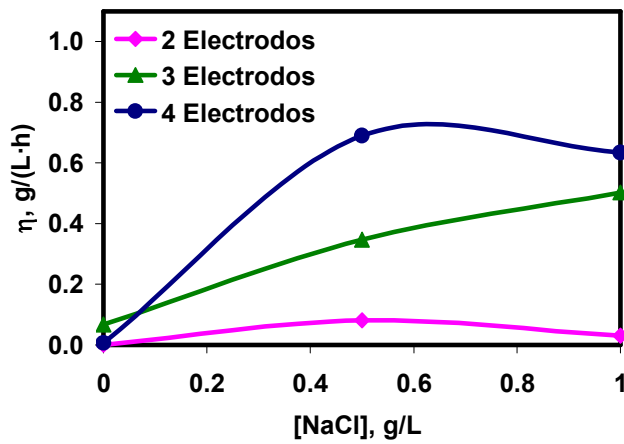
En la Figura 109(a) se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad específica alcanzada al final del proceso para diferente número de electrodos y una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M. Por otra parte, en la Figura 109(b) se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad específica alcanzada al final del proceso para diferente número de electrodos y una concentración de H_2SO_4 de 0.01 M.

En ambas figuras se observa que, en ausencia de iones cloruro, la productividad específica es muy baja o prácticamente nula, debido a que en estas condiciones la eliminación del cromo es también muy baja a causa del bajo pH alcanzado y de la pasivación del ánodo. En presencia de iones cloruro, la productividad específica es mucho mayor y se mantiene prácticamente constante con la concentración de NaCl. El valor de la productividad específica

alcanzada es mayor cuanto mayor es el número de electrodos utilizados ya que, como se ha mencionado en otros apartados, al haber más electrodos en el reactor, la superficie de reacción aumenta y al mantener la densidad de corriente constante, aumenta la velocidad global de todas las reacciones.



(a) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.001 \text{ M}$

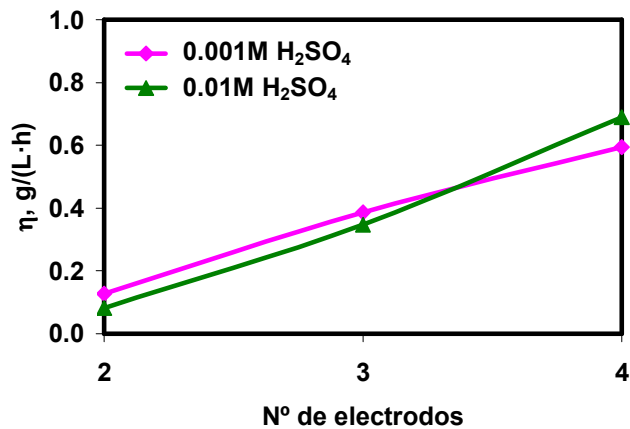


(b) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.01 \text{ M}$

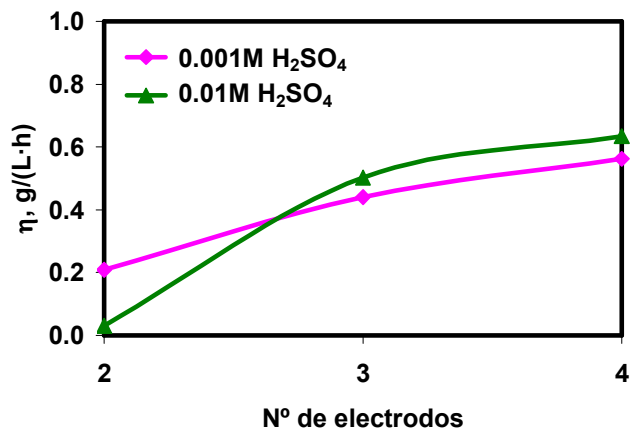
Figura 109. Efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad específica.

En la Figura 110 se representa el efecto combinado de la concentración de H_2SO_4 y del número de electrodos sobre la productividad específica alcanzada al final del proceso para dos concentraciones de NaCl de 0.5 g/L (Figura 110(a)) y 1 g/L (Figura 110(b)). En ambas figuras se observa que la

productividad específica aumenta de forma casi lineal con el número de electrodos en el reactor y la concentración inicial de H_2SO_4 no tiene una influencia significativa en la productividad específica alcanzada al final del proceso, excepto cuando se utilizan 2 electrodos y para una concentración de 1 g/L de NaCl caso en que la productividad específica es mayor para la menor concentración de H_2SO_4 ; esto es debido a que la fracción de Cr precipitado en este caso es mucho menor para la mayor concentración de H_2SO_4 , tal y como se observa en la Figura 101(b).



[NaCl] = 0.5 g/L



[NaCl] = 1 g/L

Figura 110. Efecto del número de electrodos sobre la productividad específica.

4.5.7 Conclusiones sobre el efecto del número de electrodos.

- 📖 Al aumentar el número de electrodos y mantener constante la densidad de corriente aumenta la velocidad de todas las reacciones como consecuencia del aumento de la superficie de reacción. Esto se traduce en que el pH alcanzado es mayor cuanto mayor es el número de electrodos utilizados; de igual forma, la concentración máxima de hierro en disolución se alcanza en menor tiempo cuanto mayor es el número de electrodos. La eficacia de corriente, la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III), la fracción de Cr precipitado, así como el voltaje de operación son mayores cuanto mayor es el número de electrodos utilizados.

- 📖 En cuanto a la energía específica consumida, ésta es independiente del número de electrodos cuando hay presencia de iones cloruro en la disolución y la productividad específica aumenta con el número de electrodos utilizados.

4.6 Efecto de la agitación.

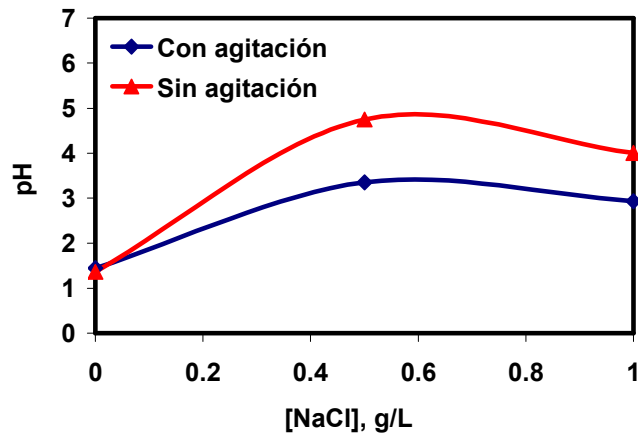
Otro de los parámetros estudiados en esta tesis doctoral ha sido el efecto de la agitación sobre el proceso de electrocoagulación. Para ello, y teniendo en cuenta los resultados de los apartados previos donde se ha analizado la influencia del pH, la concentración de NaCl, la densidad de corriente aplicada, la concentración inicial de Cr(VI), la configuración de los electrodos y el número de electrodos, se utilizan dos concentraciones de H₂SO₄ (0.001 y 0.01 M), diferentes concentraciones de NaCl (0, 0.5 y 1 g/L), una densidad de corriente de 6.25 mA/cm², una concentración inicial de Cr(VI) de 0.05 M, una configuración bipolar y 3 electrodos. Se comparan los resultados obtenidos con agitación y en ausencia de agitación. La agitación se consigue con un agitador cuyas características se describen en el apartado 3.1 de esta tesis doctoral, a una velocidad de 1000 rpm.

4.6.1 Efecto de la agitación sobre el pH.

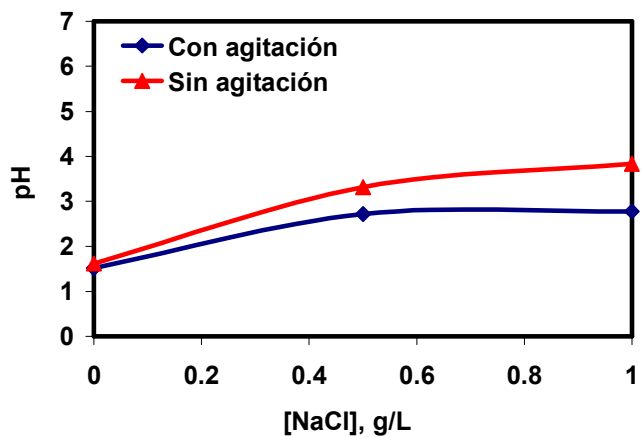
- ***pH alcanzado al final del proceso.***

En general, los ensayos realizados tuvieron una duración de 5 horas, aunque en algunos casos fue necesario detener el proceso antes de la quinta hora, por ello, la comparación de los parámetros al final del proceso, se realiza teniendo en cuenta como última hora la hora final del ensayo que dura menos (3.5 horas). En las Figuras 111(a) y 111(b) se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre el pH final alcanzado con y sin agitación para dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente. En ambas figuras se observa que en ausencia de iones cloruro en la disolución el pH es muy bajo aproximadamente 1.5 y tiene un valor muy similar, independientemente de si el reactor está agitado o no. En presencia de iones cloruro en la disolución, el pH final alcanzado es mayor que en ausencia de iones Cl⁻ y se mantiene prácticamente constante con el aumento de la concentración de iones cloruro en la disolución. Por otro lado, el pH alcanzado

es mayor cuando no existe agitación en el reactor. Las diferencias observadas en presencia y en ausencia de agitación pueden deberse al efecto que tiene la agitación sobre la homogenización de la disolución. En principio, estos resultados parecen indicar que la agitación puede ser perjudicial para el proceso de electrocoagulación debido a que el pH alcanzado es menor con agitación, y esto, puede retrasar la precipitación de los hidróxidos de hierro y cromo, pero habrá que analizar el efecto que tiene la agitación sobre los demás parámetros. En cuanto al efecto de la concentración de H_2SO_4 , si se comparan las dos figuras, puede concluirse que el pH final es mayor cuanto menor es la concentración inicial de H_2SO_4 .



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$

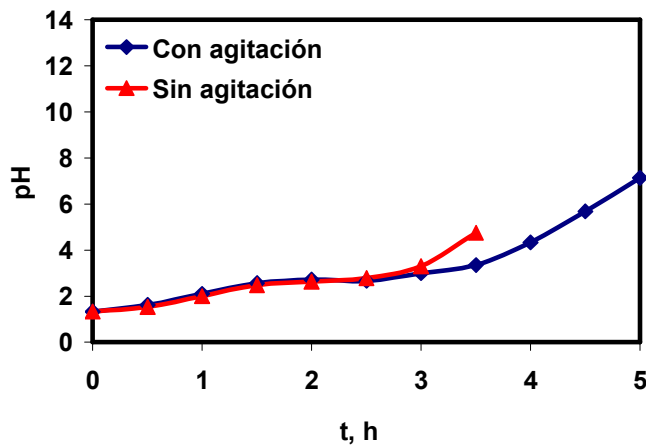


(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

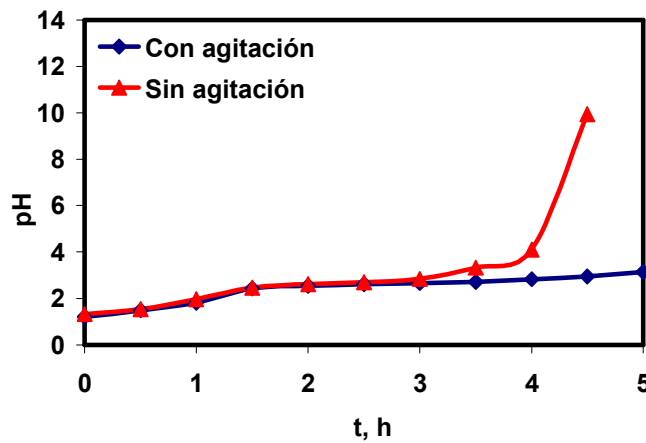
Figura 111. Efecto de la concentración de NaCl sobre el pH alcanzado al final del proceso.

- **Evolución del pH con el tiempo.**

En la Figura 112 se representa la evolución del pH con el tiempo para el reactor con agitación y sin agitación, una concentración de NaCl de 0.5 g/L y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M (Figura 112(a)) y de 0.01M (Figura 112(b)).



(a) [H₂SO₄] = 0.001 M



(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

Figura 112. Evolución del pH con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.

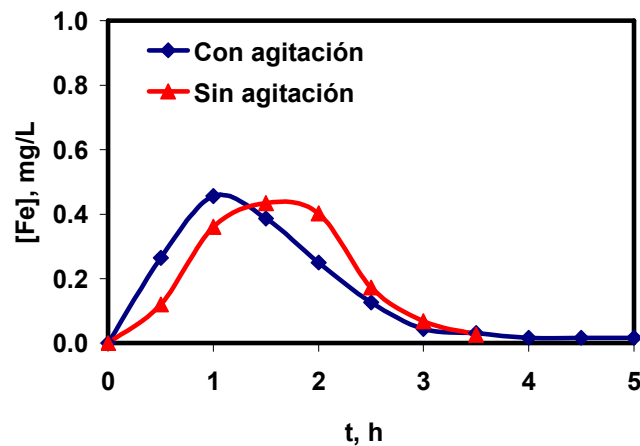
Como se observa en ambas figuras, el pH aumenta con el tiempo y durante las primeras horas del proceso los valores son muy similares, independientemente de si el reactor está agitado o no. Sin embargo, a partir de

la tercera hora el pH aumenta más rápidamente en ausencia de agitación, alcanzándose valores de 4.75 a la hora 3.5 para una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M en ausencia de agitación y de 3.35 con agitación. Para la mayor concentración de H_2SO_4 de 0.01 M se alcanzan valores de 3.32 en ausencia de agitación y de 2.72 con agitación para la misma hora. A partir del momento en que el pH alcanza un valor de 4 aproximadamente se produce un aumento brusco del pH con el tiempo, alcanzándose un valor de 7.14 al final del proceso cuando el reactor está agitado y para la menor concentración de H_2SO_4 de 0.001 M y un valor de aproximadamente 10 para la mayor concentración de H_2SO_4 de 0.01 M y en ausencia de agitación en la hora 4.5. Algunos autores [111, 179] han visto favorecidos los rendimientos de la EC gracias al efecto de la agitación, aunque ésta no afecte al pH final alcanzado. En nuestro caso, los resultados obtenidos podrían justificarse porque en ausencia de agitación se forman mejor los hidróxidos de hierro y cromo y es más fácil que se produzca la aglomeración de partículas. Al agitar, las partículas que se forman son más pequeñas y es posible que no atrapen tantos iones.

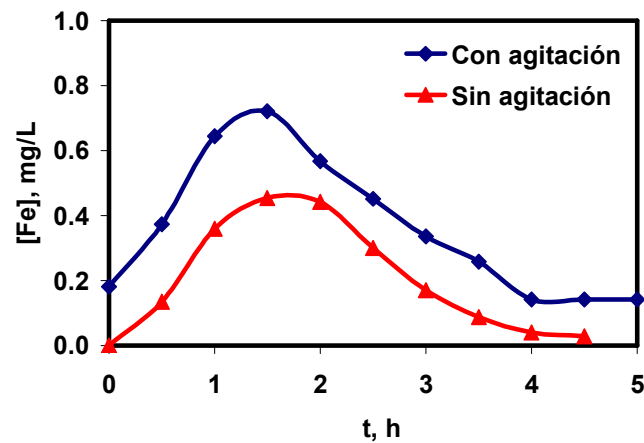
4.6.2 Efecto de la agitación sobre la oxidación del ánodo.

- ***Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo.***

En la Figura 113(a) se representa el efecto de la agitación sobre la evolución de la suma de las concentraciones de iones de Fe(II) y de Fe(III) en disolución con el tiempo para una concentración de NaCl de 0.5 g/L y una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M. Del mismo modo, en la Figura 113(b) se representa el efecto de la agitación sobre la evolución de la suma de las concentraciones de iones de Fe(II) y de Fe(III) en disolución con el tiempo, para una concentración de NaCl de 0.5 g/L y una concentración de H_2SO_4 de 0.01 M.



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$



(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

Figura 113. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo. $[NaCl] = 0.5 g/L$.

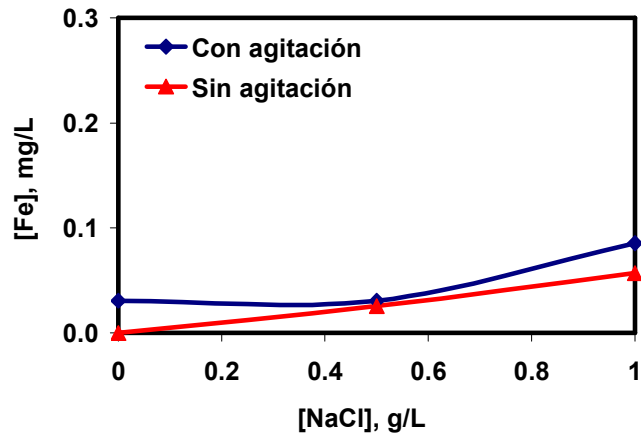
En ambas figuras se aprecia que la concentración de hierro en disolución aumenta con el tiempo, alcanza un valor máximo y luego disminuye. Cuando la concentración de H_2SO_4 es de $0.001 M$, como es el caso de la Figura 113(a), los valores que se obtienen con agitación y sin agitación son similares, pero el aumento de la concentración de hierro en disolución y el máximo obtenido se consigue con anterioridad en el tiempo cuando se agita el reactor. Sin embargo, cuando la concentración de H_2SO_4 aumenta a $0.01 M$ (Figura 113(b)), el máximo se alcanza al mismo tiempo, a la hora 1.5 del proceso, pero los valores son mayores cuando el sistema está agitado, lo que

se puede atribuir a que la agitación favorece la transferencia de materia, pero a su vez desestabiliza los flóculos [111, 179], lo que explica que haya mayor cantidad de hierro en disolución cuando se agita, mientras que cuando no se agita el hierro se aglomera formando flóculos, disminuyendo así la cantidad de hierro en disolución. Si se comparan las dos figuras, puede observarse que, al aumentar la concentración de H_2SO_4 , se produce un aumento de la concentración de hierro en disolución debido al menor pH alcanzado en todo momento.

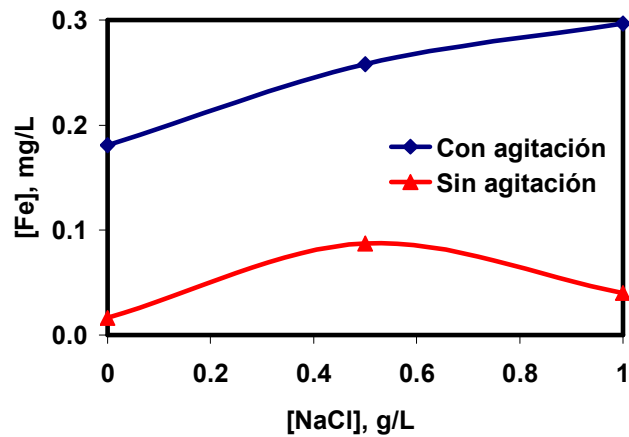
- ***Efecto de la concentración de NaCl sobre la concentración de hierro en disolución al final del proceso.***

En las Figuras 114(a) y 114(b) se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la concentración de hierro en disolución al final del proceso de electrocoagulación con agitación y sin agitación para dos concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente.

Como se observa en ambas figuras, la concentración de hierro en disolución al final del proceso aumenta con la concentración de iones cloruro en la disolución y es mayor cuando el reactor está agitado, incluso en ausencia de NaCl. El efecto de la agitación es mayor para la mayor concentración de H_2SO_4 , tal y como se observa en la Figura 114(b), mientras que para la menor concentración de H_2SO_4 de 0.001 M hay poca diferencia. Para una baja concentración de H_2SO_4 de 0.001 M la concentración de hierro en disolución al final del proceso no sobrepasa los 0.1 mg/L, mientras que para una mayor concentración de H_2SO_4 de 0.01 M, la concentración de hierro en disolución alcanza los 0.3 mg/L al final del proceso, cuando el reactor está agitado la concentración de hierro en disolución es mayor porque el pH alcanzado al final del proceso es menor, tal y como se observa en las Figuras 111(a) y 111(b).



(a) $[H_2SO_4] = 0.001\text{ M}$



(b) $[H_2SO_4] = 0.01\text{ M}$

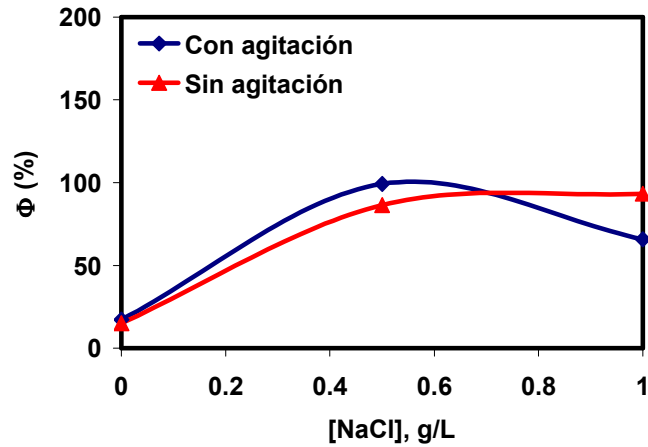
Figura 114. Efecto de la concentración de NaCl sobre la concentración de hierro en disolución.

- **Eficacia de corriente.**

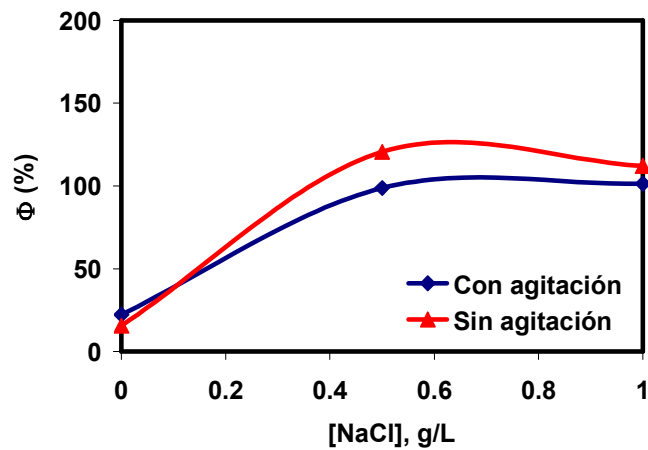
En la Figura 115 se presenta el efecto de la concentración de NaCl sobre la eficacia de corriente referida a la cantidad de hierro total oxidado, para dos concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M (Figura 115(a)) y de 0.01 M (Figura 115(b)) en presencia y en ausencia de agitación.

Como se observa en ambas figuras, la eficacia de corriente aumenta con la concentración de NaCl desde valores inferiores al 30 % en ausencia de NaCl hasta el 120 % en presencia de NaCl y la máxima concentración de H_2SO_4 . En

ausencia de NaCl la eficacia de corriente es más baja porque el ánodo de hierro se pasiva y, por lo tanto, su dilución es prácticamente nula. En general, una vez se añade NaCl a la disolución la eficacia de corriente es mayor en ausencia de agitación y es mayor cuanto mayor es la concentración de H_2SO_4 , debido a que la disolución del electrodo es mayor cuanto menor es el pH.



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$



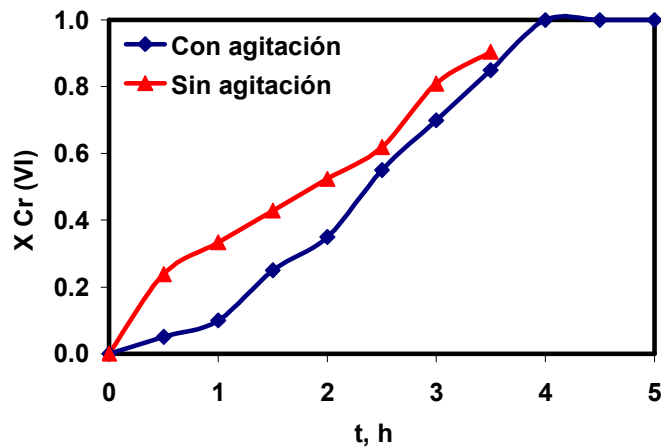
(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

Figura 115. Efecto de la concentración de NaCl sobre la eficacia de corriente.

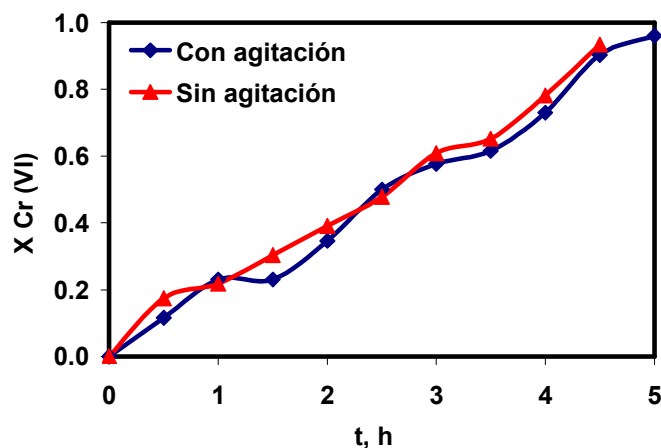
4.6.3 Efecto de la agitación sobre la electrocoagulación del Cr(VI).

- **Evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y la fracción de Cr precipitado con el tiempo.**

En la Figura 116 se muestra la evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) con el tiempo para un reactor con agitación y sin agitación, una concentración de NaCl de 0.5 g/L y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M (Figura 116(a)) y de 0.01 M (Figura 116(b)).



(a) [H₂SO₄] = 0.001 M

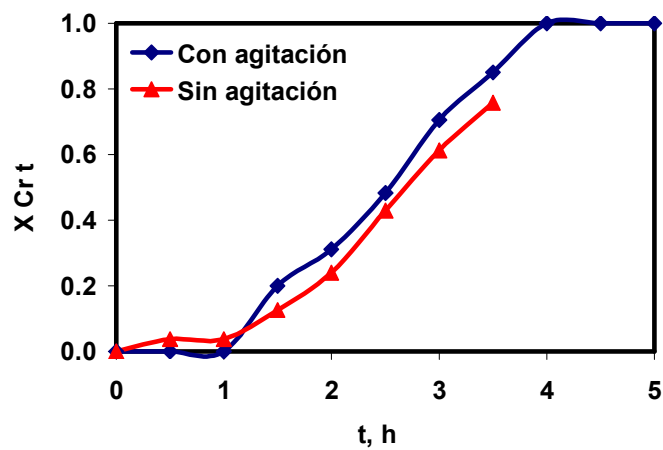


(b) [H₂SO₄] = 0.01 M

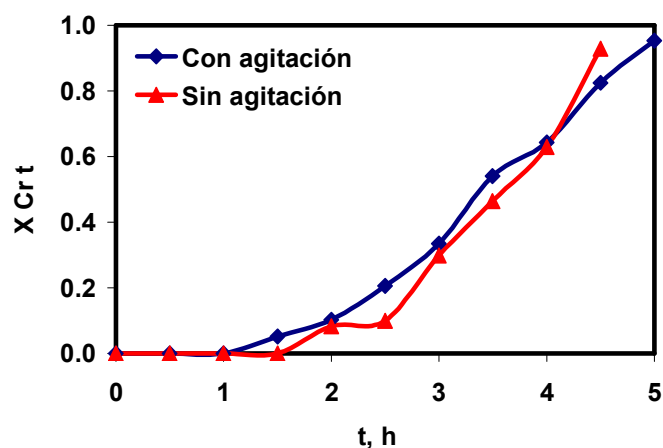
Figura 116. Evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.

En ambas figuras se observa que la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) aumenta conforme aumenta el tiempo y es ligeramente mayor cuando no hay agitación en el reactor, especialmente para la menor concentración inicial de H_2SO_4 de 0.001 M.

En las Figuras 117(a) y 117(b) se representa el efecto de la agitación sobre la evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo para una concentración de NaCl de 0.5 g/L y dos concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente.



(a) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.001 \text{ M}$



(b) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.01 \text{ M}$

Figura 117. Evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo. $[\text{NaCl}] = 0.5 \text{ g/L}$

En ambas figuras se observa que la fracción de Cr precipitado aumenta con el tiempo. Para una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M (Figura 117(a)), este aumento es mayor a partir de la hora 1 del proceso que es cuando se alcanza el pH de precipitación, como se observa en la Figura 112(a). A la hora 3.5 se alcanza el 84 % de precipitación cuando hay agitación en el reactor, mientras que sin agitación en el reactor el valor alcanzado es del 75 % a la misma hora; esto se atribuye a que la agitación mejora el contacto entre el Cr(III) y los hidróxidos de hierro y complejos formados en las vecindades de los electrodos [111].

Cuando la concentración de H_2SO_4 aumenta a 0.01 M, tal y como se muestra en la Figura 117(b), el aumento de la fracción de Cr precipitado comienza a partir de la hora 2 del proceso porque en este caso el pH de precipitación se alcanza más tarde (Figura 112(b)); sin embargo, la diferencia entre agitar o no el sistema es muy pequeña.

- ***Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y la fracción de Cr precipitado al final del proceso.***

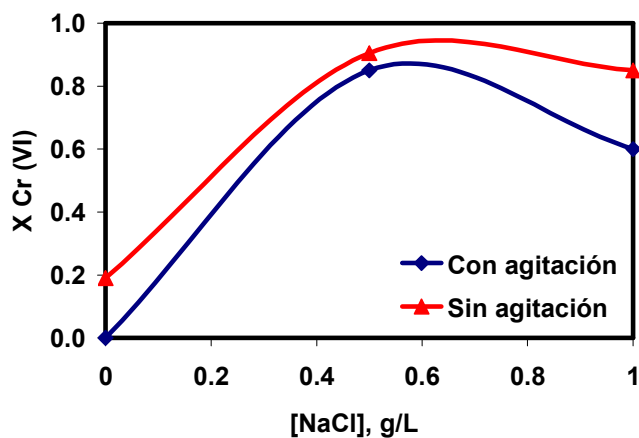
En la Figura 118 se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) al final del proceso con y sin agitación, para dos concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M (Figura 118(a)) y de 0.01 M (Figura 118(b)).

Por otro lado, en las Figuras 119(a) y 119(b) se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr precipitado al final del proceso de electrocoagulación con agitación y sin agitación, para dos concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente.

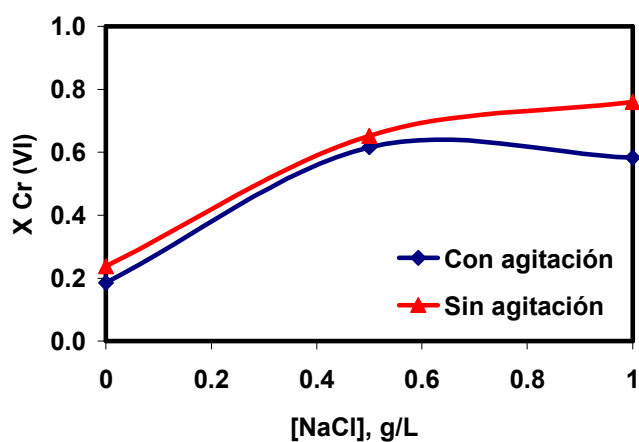
En la Figura 118 se observa que en ausencia de iones cloruro en la disolución la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es baja, llegando incluso a ser nula cuando hay agitación en el reactor y para la menor concentración de H_2SO_4 . En presencia de iones cloruro en la disolución, la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es mayor y permanece prácticamente constante con el aumento de la concentración de iones cloruro. En ambos casos, la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es ligeramente mayor cuando el sistema no está agitado. Además, en presencia de iones cloruro se observa que la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es mayor para la concentración de H_2SO_4 más baja.

En la Figura 119 se observa un comportamiento similar al anterior: en ausencia de iones cloruro en la disolución, la fracción de Cr precipitado es prácticamente nula cuando hay agitación en el reactor o muy baja en ausencia de agitación. Por otro lado, en presencia de iones cloruro en la disolución, la fracción de Cr precipitado aumenta considerablemente, alcanzando valores similares independientemente de si el sistema está agitado o no, salvo para la máxima concentración de NaCl de 1 g/L en la que la fracción de Cr precipitado es menor con agitación que sin agitación, lo que puede deberse a que en exceso de iones Cl^- el precipitado de $Cr(OH)_3$ se disuelve [111, 115]. En presencia de agitación, se mejora la transferencia de materia y el contacto de los iones de Cl^- con el precipitado, lo que facilitaría su redisolución para formar complejos entre los iones Cl^- y el Cr^{3+} . Además, en presencia de iones cloruro se observa que la fracción de Cr precipitado es mayor para la concentración inicial de H_2SO_4 más baja.

Por último si se comparan las Figuras 118 y 119, para la menor concentración de H_2SO_4 de 0.001 M prácticamente todo el cromo que se reduce precipita debido al pH alcanzado, mientras que para la mayor concentración de H_2SO_4 de 0.01 M la fracción de Cr precipitado es menor que la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III).

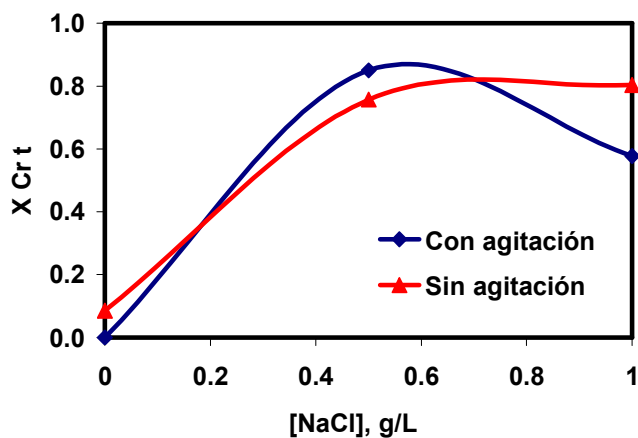


(a) $[H_2SO_4] = 0.001\text{ M}$

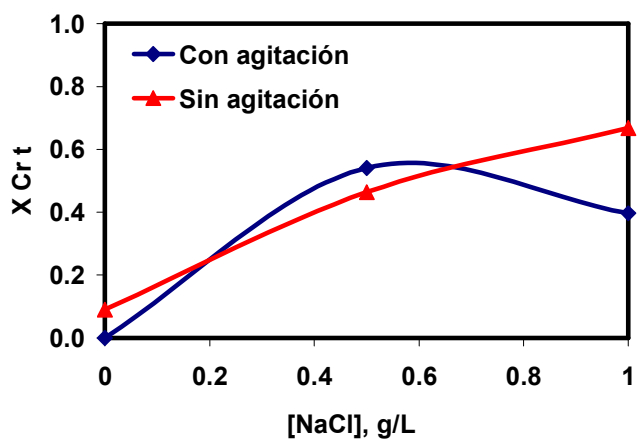


(b) $[H_2SO_4] = 0.01\text{ M}$

Figura 118. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III).



(a) $[H_2SO_4] = 0.001 M$



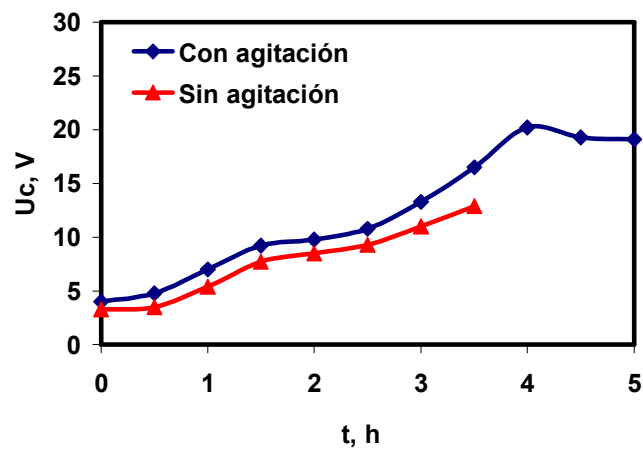
(b) $[H_2SO_4] = 0.01 M$

Figura 119. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr precipitado.

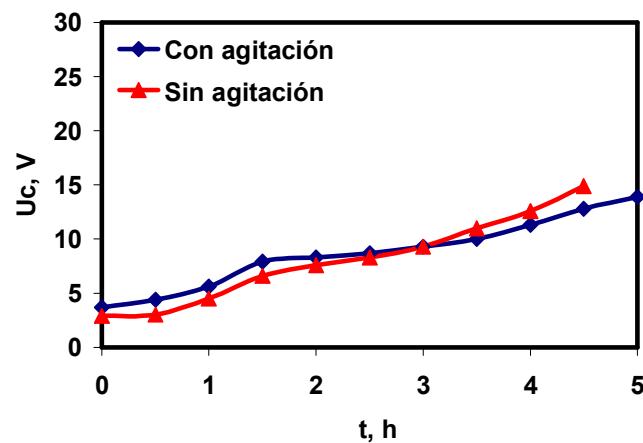
4.6.4 Efecto de la agitación sobre el voltaje de operación.

- Evolución del voltaje de operación con el tiempo.

En la Figura 120 se muestra la evolución del voltaje de operación con el tiempo para un reactor con y sin agitación, una concentración de NaCl de 0.5 g/L y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M (Figura 120(a)) y de 0.01 M (Figura 120(b)).



[H₂SO₄] = 0.001 M



[H₂SO₄] = 0.01 M

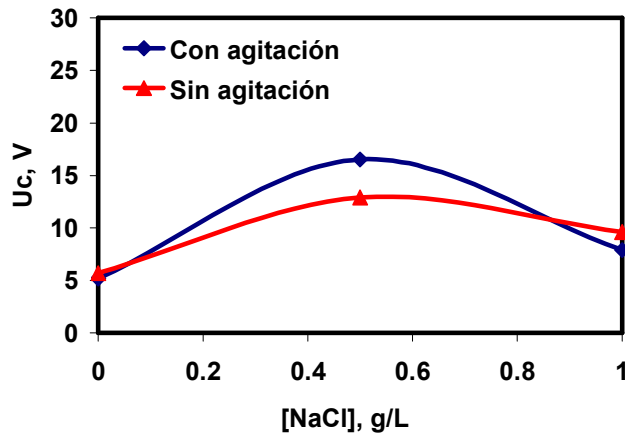
Figura 120. Evolución del voltaje de operación con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.

Como se aprecia en ambas figuras, el voltaje de operación aumenta con el tiempo, alcanzando valores máximos de 20 V cuando el sistema está agitado y para bajas concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M y de 12 V aproximadamente para la mayor concentración inicial de H_2SO_4 . El menor voltaje alcanzado para la mayor concentración de H_2SO_4 se debe a la mayor conductividad de la disolución y, tal como puede comprobarse en ambas figuras, la agitación tiene poco efecto en el voltaje alcanzado, sobre todo para la mayor concentración de H_2SO_4 de 0.01 M.

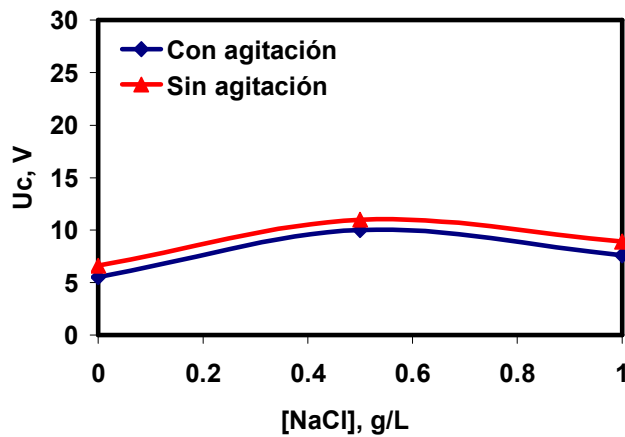
- **Efecto de la concentración de NaCl sobre el voltaje de operación al final del proceso.**

En las Figuras 121(a) y 121(b) se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre el voltaje alcanzado al final del proceso con y sin agitación para dos concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente.

En ambas figuras se observa que en ausencia de iones cloruro en la disolución el voltaje es del orden de 5 V, mientras que en presencia de iones cloruro, el voltaje de operación es mayor, alcanzando un valor máximo del orden de 15 V para la concentración intermedia de iones cloruro de 0.5 g/L y la menor concentración de H_2SO_4 de 0.001 M. La diferencia entre el voltaje de operación alcanzado con agitación y sin agitación es muy pequeña, especialmente para la mayor concentración de H_2SO_4 de 0.01 M. El hecho de que para una mayor concentración de H_2SO_4 y NaCl el voltaje disminuya se debe a que, aunque se elimina la misma cantidad de cromo, el aumento de la concentración de iones cloruro y de H_2SO_4 hace que aumente la conductividad de la disolución y, por lo tanto, disminuya el voltaje. Por otro lado, en ausencia de iones cloruro el voltaje alcanzado también es muy bajo porque en este caso la cantidad de cromo eliminado es muy pequeña y no hay variaciones importantes de la concentración de iones en disolución a lo largo del proceso.



(a) $[H_2SO_4] = 0.001\text{ M}$



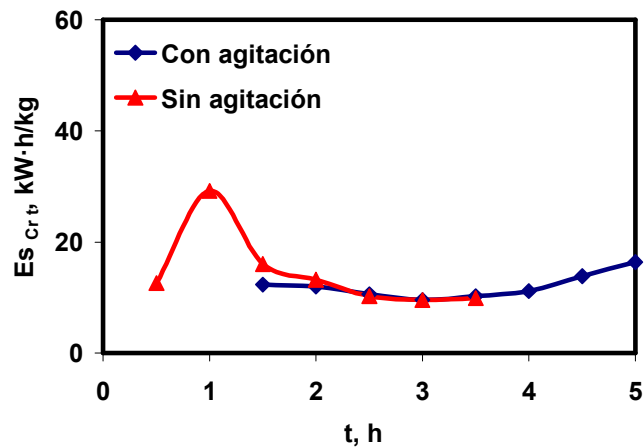
(b) $[H_2SO_4] = 0.01\text{ M}$

Figura 121. Efecto de la concentración de NaCl sobre el voltaje de operación.

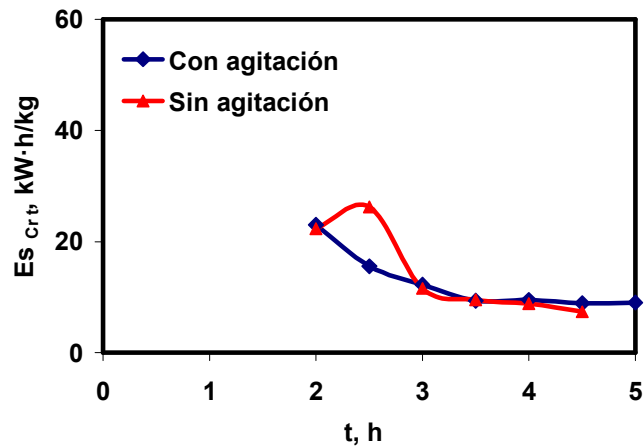
4.6.5 Efecto de la agitación sobre la energía específica.

- **Evolución de la energía específica con el tiempo.**

En la Figura 122 se representa la evolución de la energía específica referida al Cr precipitado con el tiempo para una concentración de NaCl de 0.5 g/L y dos concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M (Figura 122(a)) y de 0.01 M (Figura 122(b)) en presencia y ausencia de agitación.



(a) H₂SO₄ de 0.001 M



(b) H₂SO₄ de 0.01 M

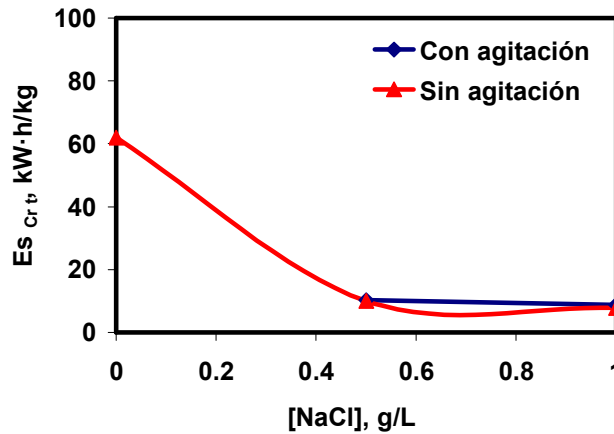
Figura 122. Evolución de la energía específica con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.

Para una concentración de H₂SO₄ de 0.001 M (Figura 122(a)), la energía específica disminuye con el tiempo hasta la hora 3.5 aproximadamente y luego aumenta debido a que en estas condiciones de trabajo el cromo llega a eliminarse totalmente, mientras que el voltaje aumenta de forma continua con el tiempo. Para una concentración de H₂SO₄ de 0.01 M no se llega a eliminar todo el cromo, tal y como se aprecia en la Figura 117(b), y aunque el voltaje aumenta, la energía específica disminuye, ya que la velocidad de eliminación de cromo es muy alta en todo momento. Por otro lado, la agitación influye poco en el valor de la energía específica, aunque otros autores han encontrado que el voltaje y el consumo energético aumentan ligeramente cuando el sistema está agitado [179]. Cabe indicar que en la Figura 122 sólo se ha estimado el

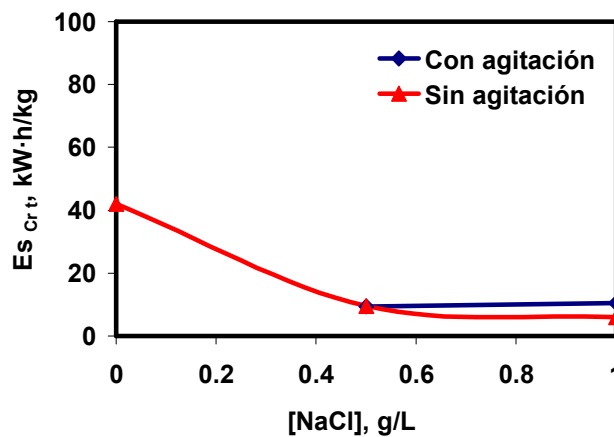
consumo energético a partir del momento en que se produce la eliminación del cromo.

- **Efecto de la concentración de NaCl sobre la energía específica al final del proceso.**

En las Figuras 123(a) y 123(b) se representa la energía específica consumida al final del proceso referida al Cr precipitado en función de la concentración de NaCl, para un reactor con agitación y sin agitación y dos concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M y de 0.01 M, respectivamente.



(a) H₂SO₄ de 0.001 M



(b) H₂SO₄ de 0.01 M

Figura 123. Efecto de la concentración de NaCl sobre la energía específica.

En ambas figuras se observa que, en ausencia de iones cloruro, la energía específica consumida al final del proceso es muy elevada. Este comportamiento se debe a que en estas condiciones el electrodo se pasiva, por lo que la eliminación de cromo es mínima o prácticamente nula, haciendo que el consumo energético se dispare. De hecho, en ausencia de iones cloruro y cuando el reactor está agitado, el cromo no llega a precipitar, de ahí que no se hayan representado los puntos correspondientes. En presencia de iones cloruro, la energía específica consumida es mucho menor debido a que aunque el voltaje alcanzado es más alto que en ausencia de NaCl, la fracción de cromo eliminado es mucho mayor que en ausencia de NaCl (Figura 121). La agitación no es un factor significativo en la energía específica consumida al final del proceso.

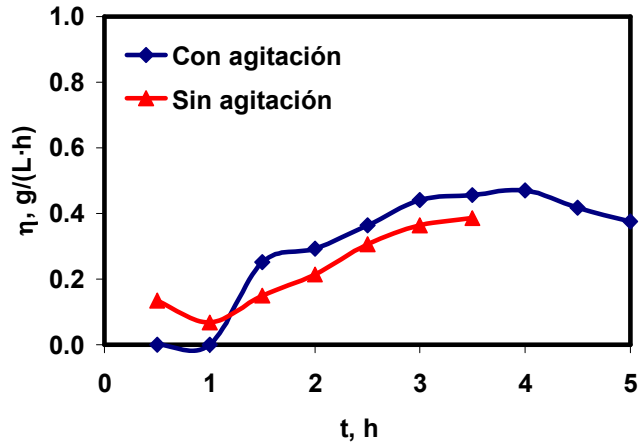
4.6.6 Efecto de la agitación sobre la productividad específica.

- ***Evolución de la productividad específica con el tiempo.***

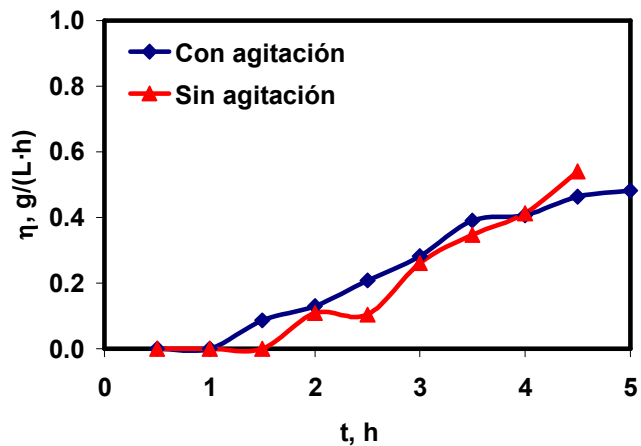
En la Figura 124(a) se representa el efecto de la agitación sobre la evolución de la productividad específica con el tiempo para una concentración de NaCl de 0.5 g/L y una concentración de H₂SO₄ de 0.001 M. De igual forma, en la Figura 124(b) se representa el efecto de la agitación sobre la evolución de la productividad específica con el tiempo para una concentración de NaCl de 0.5 g/L y una concentración de H₂SO₄ de 0.01 M.

Como se observa en ambas figuras, la productividad específica aumenta con el tiempo y es ligeramente mayor cuando el sistema está agitado, sobre todo para bajas concentraciones de H₂SO₄ de 0.001 M. En general, la concentración de H₂SO₄ no influye significativamente en la productividad específica alcanzada. Para la menor concentración de H₂SO₄ de 0.001 M y cuando el sistema está agitado, la productividad específica alcanza un valor máximo en la cuarta hora y luego disminuye debido a que en estas condiciones se consigue la eliminación completa del cromo. En los otros casos estudiados,

la productividad específica aumenta con el tiempo hasta el final del proceso porque no se consigue la eliminación completa de cromo.



(a) H₂SO₄ de 0.001 M



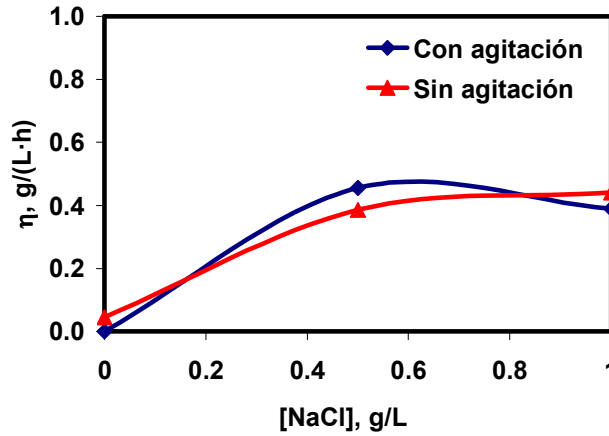
(b) H₂SO₄ de 0.01 M

Figura 124. Evolución de la productividad específica con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.

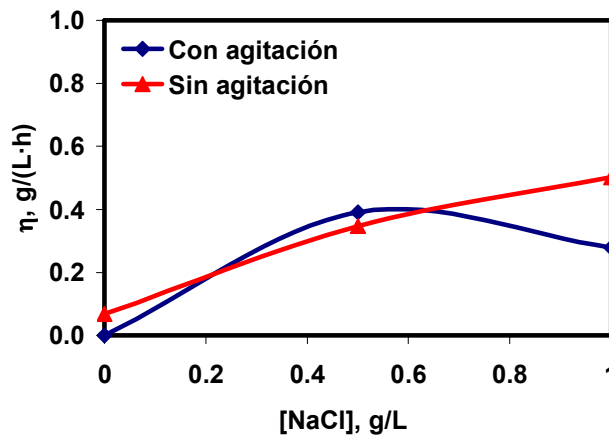
- **Efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad específica al final del proceso.**

En la Figura 125 se representa el efecto de la concentración de NaCl sobre la variación de la productividad específica alcanzada al final del proceso

con y sin agitación para dos concentraciones de H_2SO_4 de 0.001 M (Figura 125(a)) y de 0.01 M (Figura 125(b)).



(a) H_2SO_4 de 0.001 M



(b) H_2SO_4 de 0.01 M

Figura 125. Efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad específica.

En ambas figuras se observa que, en ausencia de iones cloruro, la productividad específica es muy baja o prácticamente nula. En presencia de NaCl la productividad específica es mayor que en ausencia de NaCl pero la concentración de NaCl no influye de forma significativa en la productividad final alcanzada. La agitación tampoco influye de forma significativa en la productividad final. Cuando el sistema está agitado la productividad específica obtenida para la mayor concentración de NaCl es menor que la alcanzada para

concentraciones intermedias. Esto puede deberse a que el exceso de iones cloruro hace que el precipitado se disuelva y, por lo tanto, disminuya la productividad específica. La redisolución del precipitado se vería acentuada con la agitación debido a la mejora en la transferencia de materia.

4.6.7 Conclusiones sobre el efecto de la agitación en el reactor.

- 📖 Como conclusión general se puede establecer que la agitación no tiene un efecto significativo sobre la EC del cromo hexavalente en las condiciones estudiadas.
- 📖 La agitación no influye de forma significativa en el proceso de eliminación del Cr(VI) mediante electrocoagulación. En general se puede decir que el pH es ligeramente mayor cuando el sistema no está agitado. Sin embargo, la máxima concentración de hierro en disolución se alcanza más rápidamente y el máximo alcanzado es mayor cuando el sistema está agitado. El efecto de la agitación sobre la eficacia de corriente es mínimo. En cuanto a la fracción de Cr(VI) reducido a Cr(III), es ligeramente mayor cuando el sistema no está agitado; por el contrario, la agitación tiene poco efecto sobre la fracción de Cr precipitado, salvo para la mayor concentración de NaCl en que la fracción de Cr precipitado es menor con agitación debido a que en exceso de iones Cl⁻ el precipitado Cr(OH)₃ se redisuelve.
- 📖 El voltaje alcanzado es prácticamente independientemente de la agitación. Además, la agitación no tiene un efecto significativo sobre la energía específica consumida y la productividad específica es ligeramente mayor cuando el sistema está agitado.
- 📖 Desde el punto de vista de la recuperación de los fangos generados para una posible revalorización sería recomendable no agitar, para así facilitar la extracción de dichos fangos. Además de que la agitación supondría un mayor consumo energético.

4.7 Aplicación a un reactor a escala piloto.

Después del estudio de los diferentes parámetros que afectan a la electrocoagulación en un reactor de 1 litro de capacidad, se realizaron varias pruebas en un reactor a escala piloto, utilizando el reactor R2 (Figura 9) mencionado en el apartado 3.1 de esta tesis doctoral, el cual tiene una capacidad de 7 L. Para la aplicación en el reactor a escala piloto R2, se realizaron varias pruebas; en este apartado se presentan los resultados obtenidos para 3 ensayos, denominados EP1, EP2 y EP3. Estos ensayos fueron realizados con una configuración bipolar, sin agitación y con diversas condiciones, las cuales se resumen en la Tabla 7.

Tabla 7. Condiciones utilizadas para los ensayos con el reactor a escala piloto R2.

Condiciones	[Cr (VI)] (M)	[H ₂ SO ₄] (M)	[NaCl] (g/L)	<i>i</i> (mA/cm ²)	NE*	S. E.** (cm)
Ensayo						
EP1	1	0.001	5	33.33	7	1.8
EP2	1	0.001	10	33.33	7	3.6
EP3***	1	0.001	5	33.33	7	3.6

*NE. Número de electrodos.

**S.E. Separación entre electrodos.

*** En este ensayo se cambia la polaridad de los electrodos cada 15 minutos.

La elección de estas condiciones se basa en los ensayos realizados previamente. La concentración inicial de Cr(VI) se aumenta ya que, de no ser así, la duración del ensayo sería mínima y esto limitaría la evaluación de los resultados. Por este mismo motivo se prueba un cambio de polaridad, ya que el aumento de la concentración de Cr(VI) podría aumentar la cantidad de óxido de hierro adherida a la superficie del electrodo y al cambiar la polaridad del electrodo se espera disolver las dos caras del electrodo a la misma velocidad y, además, disminuir la acumulación de óxidos sobre los electrodos. Se aumenta también la densidad de corriente aplicada debido al aumento de la concentración. La concentración de NaCl también se aumenta pues se

comprobó que al aumentar la concentración de Cr(VI) los electrodos se pasivan. Por último, debido al mayor tamaño del reactor, en este caso se puede estudiar la influencia de la separación de los electrodos. Describas las condiciones de trabajo, se procede a la explicación de los resultados obtenidos en este apartado.

4.7.1 Evolución del pH con el tiempo.

En la Figura 126 se representa la evolución del pH con el tiempo para las condiciones especificadas en la Tabla 7. Puede observarse que para esta concentración de Cr(VI) de 1 M, mayor que la de los apartados anteriores, el pH inicial es muy bajo (menor que 1), aumenta con el tiempo hasta la hora 9, en el que se alcanza un valor de aproximadamente 2 (excepto para el ensayo EP1 que se alcanza a la hora 3), valor que permanece constante hasta prácticamente la hora 48, momento a partir del cual se produce un aumento brusco del pH hasta alcanzar valores de aproximadamente 7. Este comportamiento es independiente de las condiciones de trabajo salvo que la evolución comentada se alcanza antes en la experiencia EP1 de la Tabla 7, donde la separación de los electrodos es menor.

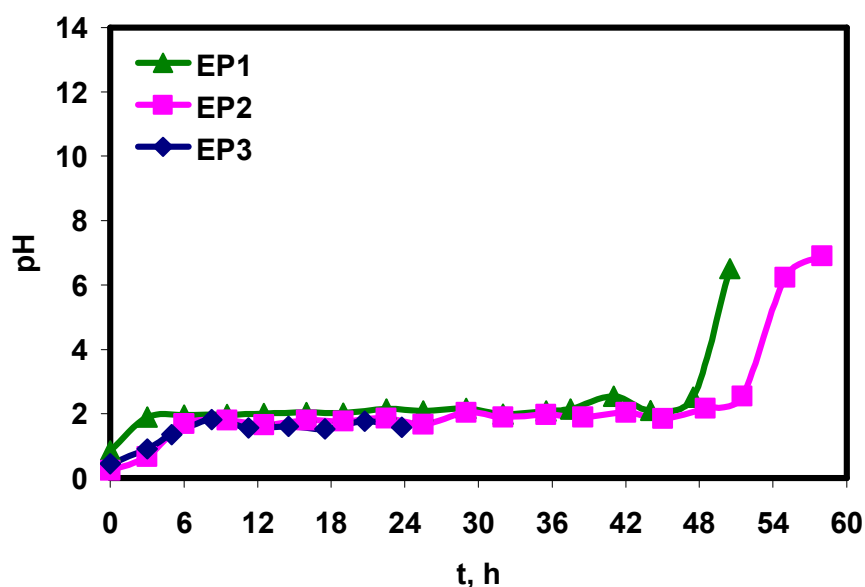


Figura 126. Evolución del pH con el tiempo.

4.7.2 Oxidación del ánodo.

En la Figura 127 se representa la evolución de la suma de las concentraciones de iones de Fe(II) y de Fe(III) en disolución con el tiempo para las condiciones descritas en la Tabla 7. Como se muestra en la Figura 127, la concentración de hierro en disolución aumenta en las primeras horas del proceso, alcanza un valor máximo sobre las 9 horas y luego disminuye con el tiempo; el valor máximo se alcanza antes, a la hora 3, cuando la separación entre electrodos es de 1.8 cm, como es el caso del ensayo EP1. Cuando existe un cambio de polaridad (EP3) y cuando hay más concentración de iones cloruro en el reactor (EP2), el valor máximo alcanzado de hierro en disolución es muy parecido (aproximadamente 7 mg/L); sin embargo, con las condiciones del ensayo EP1, aunque se alcanza un máximo de concentración de hierro en disolución más rápidamente, el valor alcanzado es el menor de todos (5.8 mg/L), lo cual puede atribuirse a la separación de los electrodos que es menor que la separación utilizada para los ensayos EP2 y EP3.

La concentración máxima de hierro en disolución coincide con los valores de pH de aproximadamente 2 alcanzados en las mismas horas, tal como se observa en la Figura 126. Si se compara la máxima concentración de hierro obtenida en el reactor R2 con la obtenida en el reactor R1 puede concluirse que en el primer caso es unas 10 veces mayor. Este resultado puede explicarse a partir de la variación de la solubilidad del hierro con el pH (Figura 2(a)), ya que la solubilidad del hierro a pH 2, que es cuando comienza la precipitación en el reactor R2, es aproximadamente 10 veces superior que a pH 3, que es cuando comenzaba la precipitación en el reactor R1.

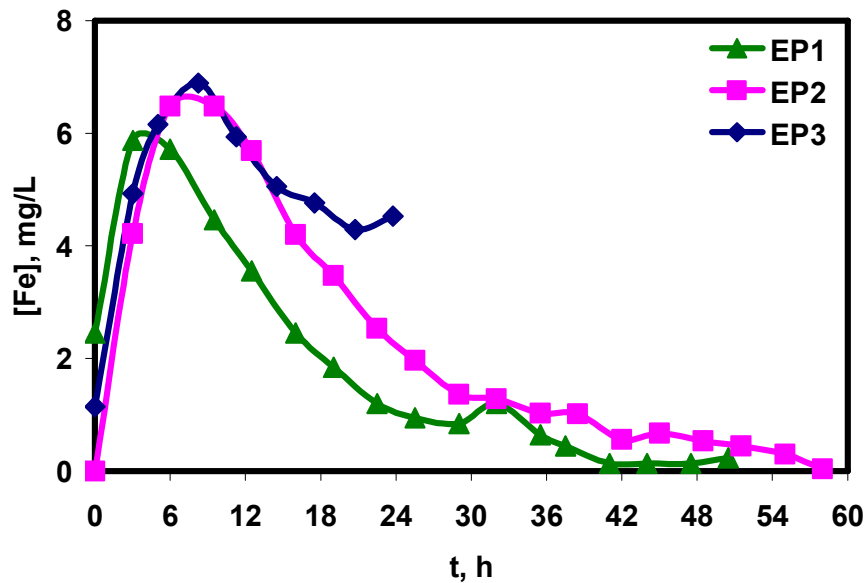


Figura 127. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo.

4.7.3 Electrocoagulación del Cr(VI).

En la Figura 128 se representa la evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) con el tiempo, para las condiciones indicadas en la Tabla 7. En dicha figura se observa que la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) aumenta conforme aumenta el tiempo, siendo mayor cuando existe una separación menor entre los electrodos, como es el caso del ensayo EP1, donde se alcanza una fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) del 93 % en 48 horas. Para la misma duración, cuando se utiliza una separación mayor entre los electrodos y mayor cantidad de NaCl en la disolución, la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) alcanza un valor del 78 %.

Por otra parte, en la Figura 129 se representa la evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo para las condiciones descritas en la Tabla 7. Como se observa en la Figura 129, la fracción de Cr precipitado aumenta con el tiempo. Además, se obtiene una mayor fracción de Cr precipitado para las condiciones de los ensayos EP1 y EP2, obteniéndose un valor del 91 % y del

89 %, respectivamente, al final del proceso. En el caso del ensayo EP1 donde la separación de los electrodos es menor, se produce antes la precipitación del cromo debido a que el pH de precipitación se alcanza antes.

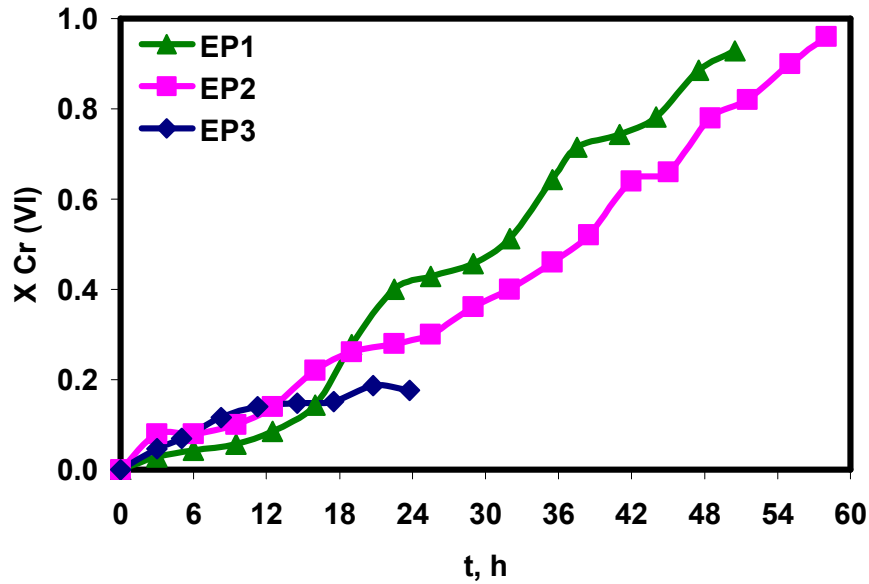


Figura 128. Evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) con el tiempo.

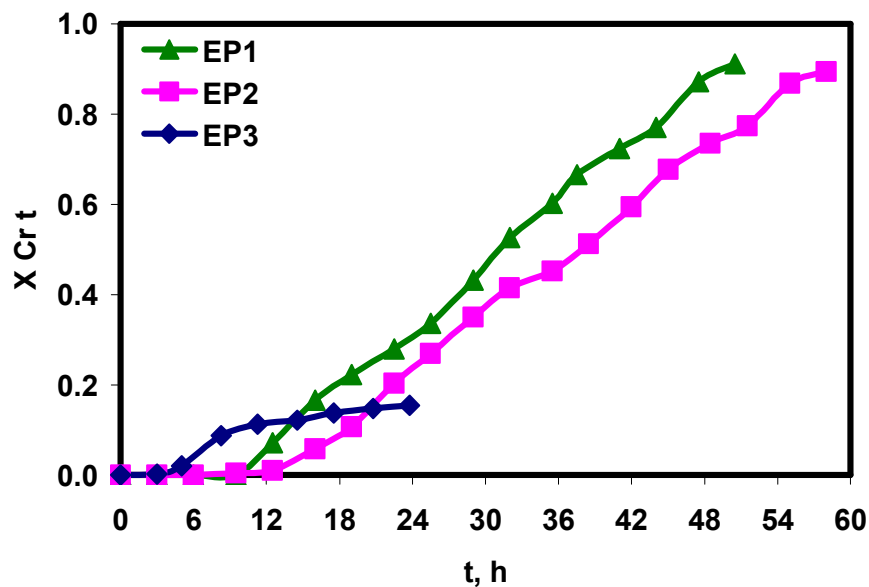


Figura 129. Evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo.

4.7.4 Voltaje de operación.

En la Figura 130 se muestra la evolución del voltaje de operación con el tiempo para las condiciones indicadas en la Tabla 7. En dicha figura se observa que el voltaje aumenta con el tiempo y que para las condiciones dadas para los ensayos EP1 y EP2, el voltaje aumenta de forma muy similar con un valor final de 38.5 V y 35 V, respectivamente. En el caso del ensayo EP3 donde se producía un cambio de polaridad en los electrodos, el voltaje aumenta más rápidamente desde las primeras horas del proceso.

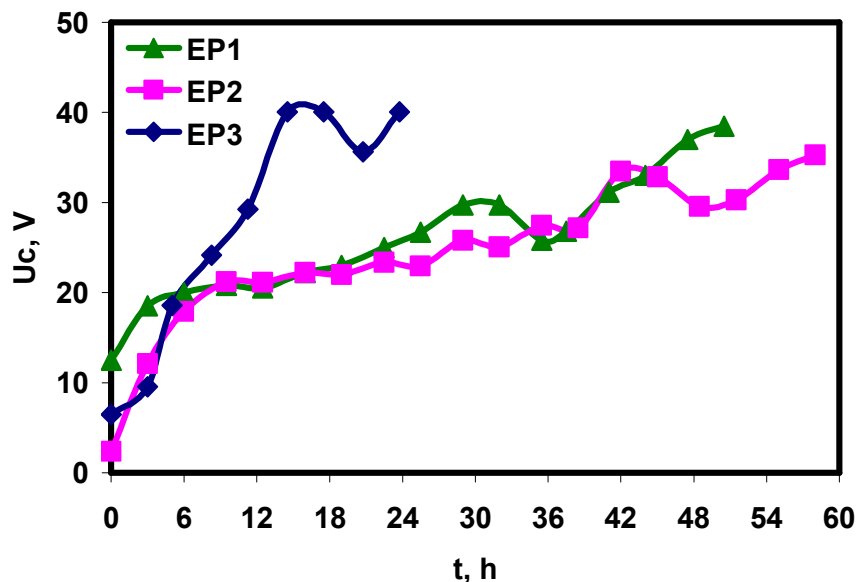


Figura 130. Evolución del voltaje de operación con el tiempo.

4.7.5 Energía específica.

En la Figura 131 se representa la evolución de la energía específica referida al Cr precipitado con el tiempo, para las condiciones indicadas en la Tabla 7. Como se observa en la Figura 131, la energía específica es muy elevada al inicio del proceso debido a la baja fracción de Cr precipitado y al alto voltaje alcanzado; luego, la energía específica disminuye con el tiempo alcanzando valores finales de 25 kW·h/kg al final del proceso para los ensayos

EP1 y EP2. En el caso del ensayo EP3, en el que existe un cambio de polaridad, la energía específica alcanza un valor de 68 kW·h/kg al final del proceso, debido a que para estas condiciones, la fracción de Cr precipitado es más baja, tal y como se muestra en la Figura 129, y el voltaje es más elevado (Figura 130). Esta experiencia se detuvo a las 24 horas debido a los malos resultados alcanzados y a la acumulación de óxidos de hierro en la superficie de los electrodos.

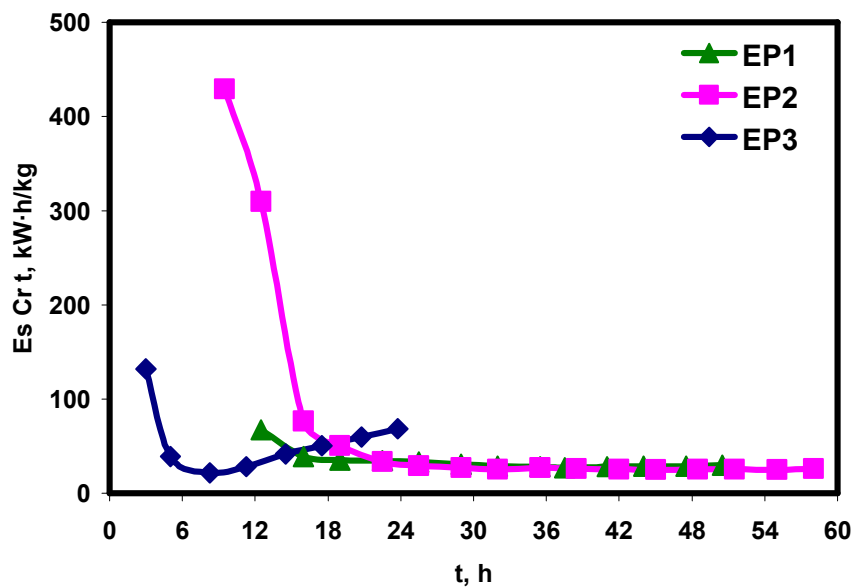


Figura 131. Evolución de la energía específica con el tiempo.

4.7.6 Productividad específica.

En la Figura 132 se representa la evolución de la productividad específica con el tiempo para las condiciones indicadas en la Tabla 7. En dicha figura se observa que la productividad específica aumenta con el tiempo de forma continua, excepto para el caso del ensayo EP3, donde la productividad específica se estabiliza en un valor de 0.12 g/(L·h). Para el ensayo EP1 la productividad específica es nula en las primeras horas del proceso, debido a que la fracción de Cr precipitado también lo es, tal y como se muestra en la Figura 129; el aumento de la productividad específica se produce a partir de la

hora 9.5 y alcanza valores de 0.67 g/(L·h) al final del proceso. Para las condiciones del ensayo EP2, el comportamiento es muy parecido al EP1: la productividad específica es nula o muy baja en las primeras horas del proceso y luego aumenta con el tiempo alcanzando valores de 0.79 g/(L·h) al final del proceso.

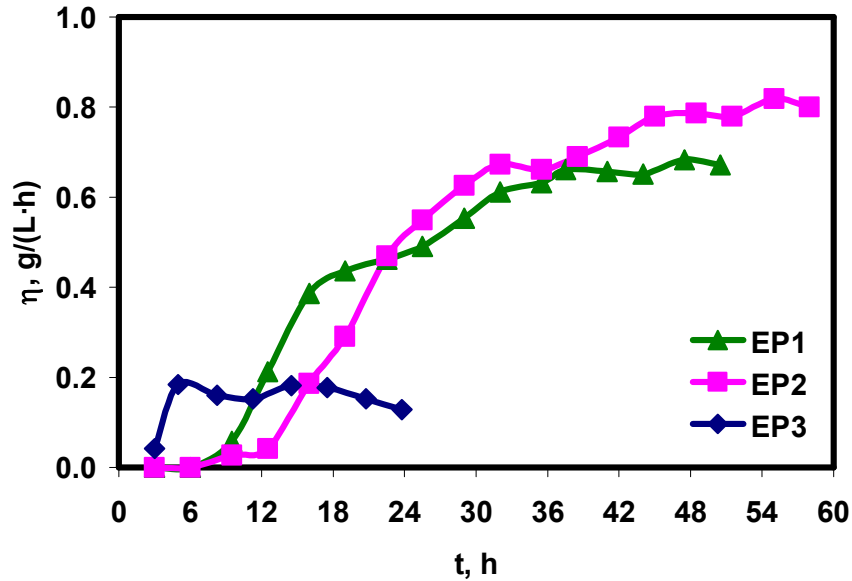


Figura 132 Evolución de la productividad específica con el tiempo.

4.7.7 Comparación de los reactores.

Para poder comparar los resultados obtenidos con los reactores R1 y R2, se calcula un factor que agrupe todos los parámetros estudiados, como son el número de electrodos utilizados, el volumen del reactor, la concentración inicial de Cr(VI) y la intensidad de corriente aplicada. En base a estos parámetros se calcula un factor que se denominará F, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$F = \frac{NE \cdot V}{m_0 \text{Cr(VI)} \cdot I} \quad (66)$$

donde NE es el número de electrodos, V el volumen del reactor (L), $m_0\text{Cr(VI)}$ es la masa inicial de Cr(VI) (g) e I es la intensidad aplicada al reactor (A).

Teniendo en cuenta el factor calculado, se compara el valor obtenido de la energía específica y la productividad específica alcanzada para cada ensayo. Se eligen estos dos parámetros debido a que la energía específica se relaciona con la viabilidad del proceso y con los costes de operación, que habrá que minimizar, y por su parte, la productividad específica está relacionada con la inversión necesaria para conseguir una determinada eliminación de cromo.

En las Figuras 133 y 134 se compara la energía específica y la productividad específica, respectivamente, con el factor calculado; esta comparación se realiza para una concentración de H_2SO_4 de 0.001 M, en presencia de NaCl y la hora a comparar es la hora en la que los valores permanecen aproximadamente constantes. En la Tabla 8 se representan las condiciones de los ensayos comparados en las Figuras 133 y 134.

Tabla 8. Condiciones utilizadas en los ensayos a comparar.

Ensayo	CONDICIONES				
	Reactor	Concentración inicial de Cr(VI)	Número de electrodos	Densidad de corriente	Configuración
1	R2	1 M	7	33.33 mA/cm ²	Bipolar
2	R2	1 M	7	33.33 mA/cm ²	Bipolar
3	R1	0.05 M	2	6.25 mA/cm ²	Bipolar
4	R1	0.05 M	3	6.25 mA/cm ²	Bipolar
5	R1	0.05 M	3	6.25 mA/cm ²	Bipolar*
6	R1	0.05 M	4	6.25 mA/cm ²	Bipolar
7	R1	0.05 M	4	6.25 mA/cm ²	Monopolar

* Con agitación

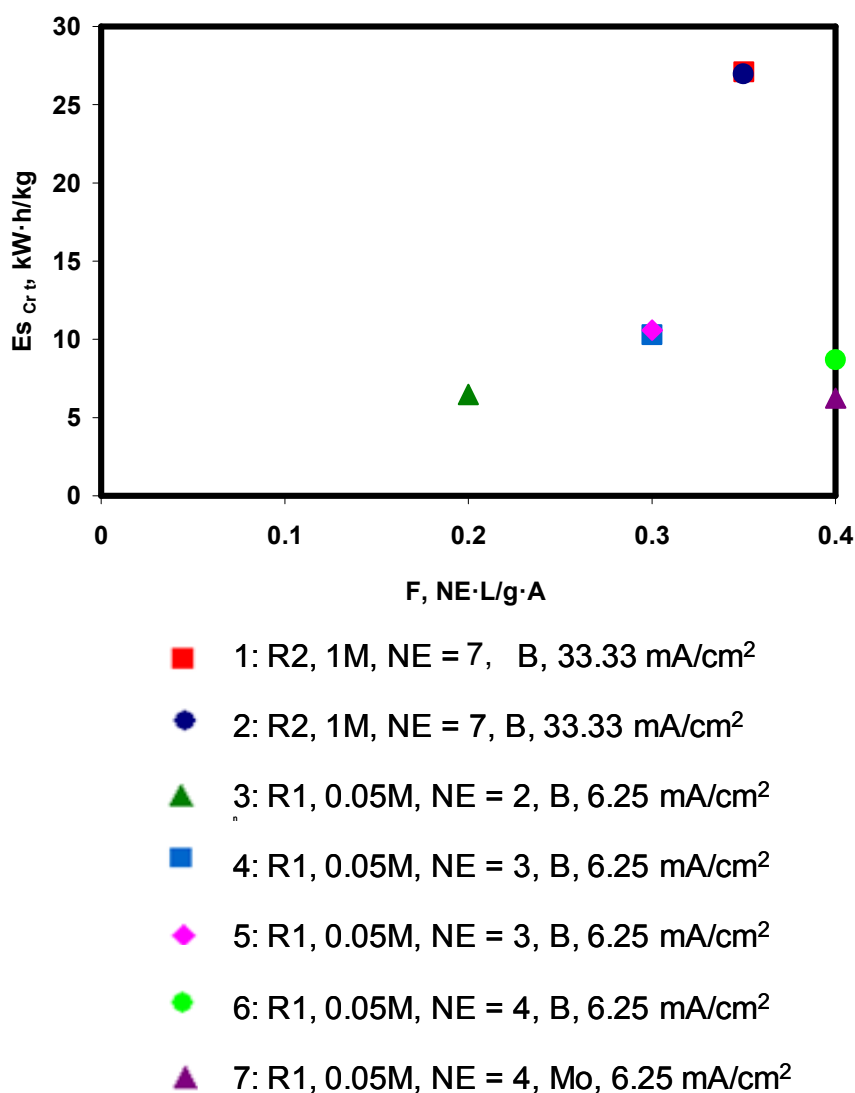


Figura 133. Variación de la energía específica con el factor. $[H_2SO_4] = 0.001 M$, R = reactor, M = Molaridad del Cr(VI), NE = número de electrodos, B = Bipolar y Mo = Monopolar.

En la Figura 133 se observa que conforme aumenta el factor la energía específica también aumenta, a excepción de cuando el reactor utilizado es el R2, como es el caso de los ensayos 1 y 2, en cuyo caso el aumento es muy drástico, lo que puede acusarse al volumen del reactor y a la elevada concentración inicial de Cr(VI); si el ensayo hubiese continuado por más tiempo muy probablemente la energía específica hubiese disminuido aún más como se observa en la Figura 131. En esta figura puede observarse también que cuando el número de electrodos es el mismo, como es el caso del ensayo 1 y 2 en los

que se utilizan 7 electrodos los valores alcanzados coinciden, de la misma forma cuando los electrodos utilizados son 3 (ensayos 4 y 5), o son muy parecidos ensayos 6 y 7 (4 electrodos), además de que el factor calculado es el mismo.

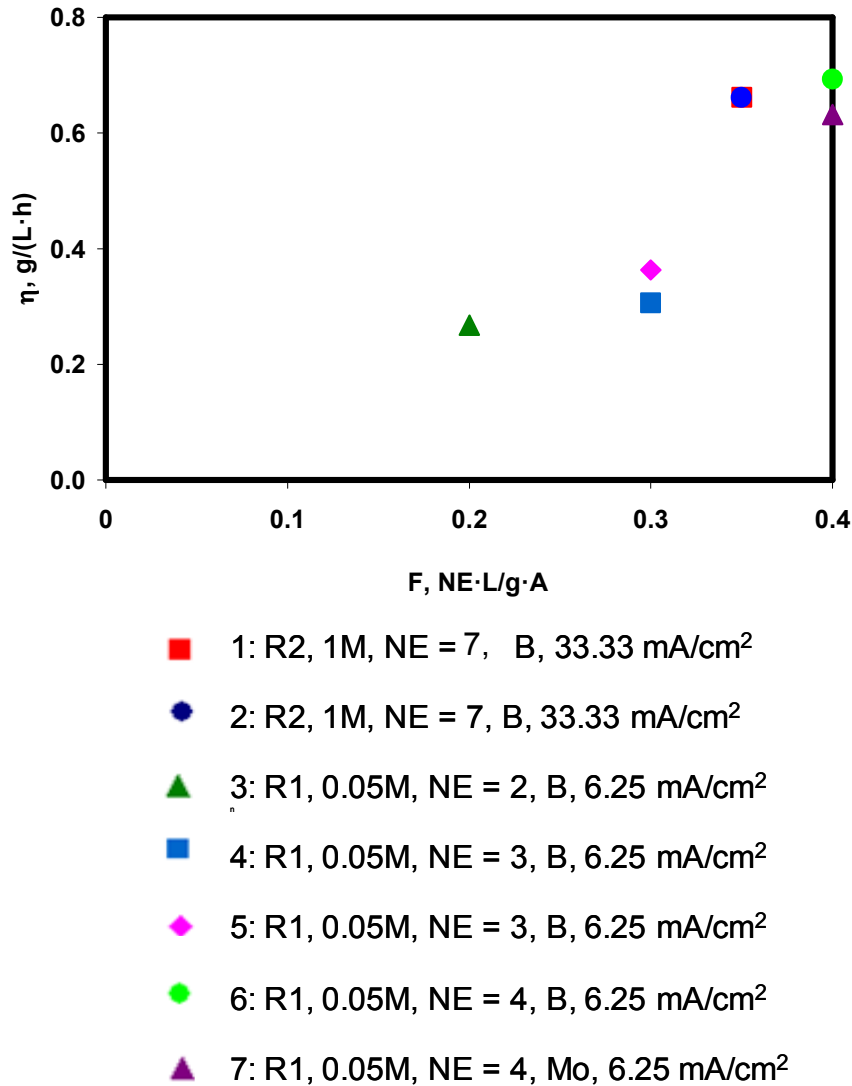


Figura 134. Variación de la productividad específica con el factor. [H₂SO₄] = 0.001 M, R = reactor, M = Molaridad del Cr(VI), NE = número de electrodos, B = Bipolar y Mo = Monopolar.

Por otro lado, en la Figura 134 se observa que cuanto mayor es el factor calculado mayor es la productividad específica alcanzada. Además, la productividad específica alcanzada cuando se utiliza el reactor R2 es muy

similar a la alcanzada cuando se utiliza el reactor R1 con 4 electrodos y una configuración bipolar.

4.7.8 Conclusiones de la aplicación a un reactor a escala piloto.


- 📖 El pH a lo largo del proceso en los distintos ensayos es muy similar, independientemente de las diversas condiciones utilizadas. La máxima concentración de hierro en disolución se alcanza antes cuando la separación de los electrodos es menor; sin embargo, el valor máximo de la concentración de hierro en disolución alcanzada es la menor de todas. Tanto la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) como la fracción de Cr precipitado son mayores para la menor separación de los electrodos.


- 📖 Tanto el voltaje alcanzado como la energía específica consumida son muy parecidos para las distintas condiciones utilizadas, excepto cuando se cambia la polaridad de los electrodos, en cuyo caso los valores alcanzados son más elevados. En cuanto a la productividad específica alcanzada, ésta mejora cuando se tiene una doble separación de los electrodos y mayor cantidad de iones cloruro.

V. CONCLUSIONES




5 CONCLUSIONES.

A partir de los resultados obtenidos en esta tesis doctoral se puede concluir que:

-  Tanto el pH como la concentración de NaCl son dos factores que tienen una gran influencia en el proceso de electrocoagulación del Cr(VI). La reducción del Cr(VI) a Cr(III) está favorecida a pH bajos, mientras que la precipitación de los hidróxidos de hierro y cromo está favorecida a pH elevados. En todos los casos estudiados la precipitación de los hidróxidos de hierro y cromo comienza a pH 3 aproximadamente. Para pH inferiores a 3, la velocidad de reducción del Cr(VI) a Cr(III) es mayor que la velocidad de precipitación, mientras que a pH mayores que 3, la velocidad de precipitación es mayor, todo el Cr(VI) que se reduce a Cr(III) acaba precipitando, y esto depende de la concentración inicial de H₂SO₄. Así, se puede concluir que para concentraciones iniciales de H₂SO₄ iguales o inferiores a 0.001 M el pH de precipitación se alcanza rápidamente, y todo el Cr(VI) que se reduce a Cr(III) precipita, mientras que para concentraciones de H₂SO₄ mayores a 0.001 M, la fracción de Cr precipitado es menor en todo momento que la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III). En cuanto a la presencia de iones Cl⁻, éstos son fundamentales para el buen funcionamiento del proceso de electrocoagulación, puesto que la ausencia de los iones Cl⁻ provoca la pasivación del ánodo impidiendo la disolución del electrodo y, por tanto, la reducción del Cr(VI) a Cr(III) y su posterior precipitación son nulas o mínimas. El incremento de la concentración de NaCl en la disolución, además de favorecer la disolución del ánodo, aumenta la conductividad de la disolución y, por tanto, disminuye el voltaje de operación derivando en un menor consumo energético.

-  La densidad de corriente aplicada es otro factor a tener en cuenta, ya que está relacionada con la velocidad de las reacciones electroquímicas, y por tanto, con la disolución del ánodo. Al aumentar la densidad de

corriente, aumenta la velocidad de reducción del Cr(VI) a Cr(III) en el cátodo y por los iones Fe^{2+} generados en el ánodo. Además, cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada, antes se alcanza el pH de precipitación, por lo que aumenta la productividad específica y disminuye el tiempo de operación necesario para eliminar una determinada cantidad de Cr(VI). Sin embargo, al aumentar la densidad de corriente aplicada disminuye la eficacia de corriente referida a la oxidación del Fe y aumenta el consumo específico de energía como consecuencia del mayor peso de las reacciones secundarias.

-  En cuanto a la concentración inicial de Cr(VI), cabe destacar que para la misma densidad de corriente aplicada y las mismas concentraciones iniciales de H_2SO_4 y de NaCl, cuanto menor es la concentración inicial de Cr(VI) más rápidamente se alcanza el pH de precipitación y antes se consigue la reducción completa del Cr(VI) a Cr(III). La cantidad de hierro en disolución disponible para reaccionar con el Cr(VI) es independiente de la concentración inicial de Cr(VI); sin embargo, cuanto mayor es la concentración inicial de Cr(VI) mayor es la productividad específica y menor es el consumo energético.
-  La configuración de los electrodos (monopolar o bipolar) no influye de forma significativa en el proceso de electrocoagulación del Cr(VI). Únicamente cabe destacar que la eficacia de corriente referida a la disolución del ánodo es ligeramente menor para la configuración bipolar, lo que se traduce en un mayor consumo específico de energía para esta configuración. Sin embargo, la configuración bipolar permite una limpieza más fácil de los electrodos y una mayor sencillez de operación, además, el uso de un mayor número de electrodos de hierro industrial que de acero inoxidable, reduce los costes del proceso.
-  El número de electrodos utilizados es un factor relevante a la hora de utilizar un reactor de EC, debido a que si se trabaja a densidad de corriente constante, al aumentar el número de electrodos se aumenta la

superficie de reacción y por tanto, la velocidad de todas las reacciones electroquímicas que tienen lugar en el reactor. Esto deriva en un mayor aumento del pH, una mayor velocidad de reducción del Cr(VI) a Cr(III), y una mayor velocidad de precipitación de los hidróxidos de hierro y cromo con el número de electrodos, mientras que el consumo específico de energía es prácticamente independiente del número de electrodos utilizados.

- 🇪🇸 La agitación es un factor que no afecta de forma significativa a los parámetros estudiados en el proceso de electrocoagulación. El consumo específico de energía y la productividad son similares, independientemente de que el sistema esté agitado o no. Sin embargo, cuando se agita el reactor se rompen los flóculos formados durante el proceso de EC, haciendo complicada su extracción, sobre todo si se pretende valorizar los fangos formados. Además, agitar el reactor implica un consumo extra de energía.
- 🇪🇸 Los resultados obtenidos con el reactor de 1L de capacidad se utilizaron para seleccionar algunas de las condiciones de operación del reactor de 7L de capacidad, en el que se trabajó con 7 electrodos y se estudió el efecto del cambio de polaridad de los electrodos y la separación de los mismos. Con respecto al cambio de polaridad de los electrodos se comprobó que el funcionamiento del reactor empeoraba al cambiar la polaridad, aumentando mucho el consumo energético con respecto a cuando no había cambio de polaridad. La separación de los electrodos no influye de forma significativa en el proceso de electrocoagulación del Cr(VI), ya que no afecta al consumo energético ni a la productividad, pero al disminuir la separación entre electrodos se podría aumentar la superficie de reacción por unidad de volumen de reactor, y por tanto, mejorar la productividad del proceso.
- 🇪🇸 Se ha determinado un factor que engloba el número de electrodos utilizados, la intensidad de trabajo, la concentración inicial de Cr(VI) y el

volumen del reactor ($F = NE \cdot V / m_0 \text{Cr(VI)} \cdot I$), de tal forma que el consumo específico y la productividad aumentan con este factor independientemente de las demás condiciones de trabajo y del reactor utilizado, por lo que este factor se podría utilizar para escalar el proceso de electrocoagulación del Cr(VI).

VI. BIBLIOGRAFÍA

6 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Parga, J.R., Cocke, D.L., Gomes, J.A.G., Valenzuela, J.L., Kesmez, M., Irwin, G., Moreno, H. y Weir, M., Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated ground water in La Comarca Lagunera México, *Journal of Hazardous Materials*, B124, pp. 247-254, 2005.
- [2] Gonsebatt, M. E., Vega, L., M. Salazar, A., Montero, R., Guzmán, P., Blas, J., Del Razo, L. M, García-Vargas, G., Albores, A., Cebrián, M. E., Kelsh, M. y Ostrosky-Wegman, P., Cytogenetic effects in human exposure to arsenic, *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 386, pp. 219-228, 1997.
- [3] Ruan, H. D., Frost, R. L., Klopogge, J. T y Duong, L., Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58, pp. 967-981, 2002.
- [4] Korolczuk, M. y Grabarczyk, M., Determination of Cr(VI) in the presence of Cr(III) and humic acid by cathodic stripping voltammetry, *Microchemical Journal*, 72, pp. 103-109, 2002.
- [5] Fukushima, M., Nakayasu, K., Tanaka, S. y Nakamura, H., Chromium(III) binding abilities of humic acids, *Analytica Chimica Acta*, 317, pp. 195-206, 1995.
- [6] Escobar, C., Soto-Salazar, C. y Toral, M.I., Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater, *Journal of Environmental Management*, 81, pp. 384-391, 2006.
- [7] Hassaine-Sadi, F. y Sadoun, L., Treatment of industrial wastes containing toxic metals (chromium), *Purification by liquid membranes. Desalination*, 185, pp. 335-340, 2005.

- [8] Bundy, K.J. y Berzins, D., Differential pulse polarographic analysis of lead and chromium content in Louisiana waters, *Environmental Geochemistry and Health*, 20, pp. 45-51, 1998.
- [9] Sadoun, L. y Hassaine-Sadi, F., Purification-concentration process. Studies on the transport mechanism of a chromium (VI)-sulfuric acid-tri-n-octylamine (TOA)-ammonium carbonate system, *Desalination*, 167, pp. 159-163, 2004.
- [10] Mohan, D. y Pittman, C.U. Jr., Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *Journal of Hazardous Materials*, B137, pp. 762-811, 2006.
- [11] http://www.mcgrawhill.es/bcv/tabla_periodica/element/elemento24.html, Mc Graw Hill. Cromo. McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A.U., Fecha: 4-28-2009.
- [12] Chen, Z., Megharaj, M. y Naidu, R., Speciation of chromium in waste water using ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry, *Talanta*, 72, pp. 394-400, 2007.
- [13] Rengaraj, S., Yeon, K. H. y Moon, S. H., Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins, *Journal of Hazardous Materials*, 87, pp. 273-287, 2001.
- [14] Kozłowski, C. A. y Walkowiak, W., Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes, *Water Research*, 36, pp. 4870-4876, 2002.
- [15] González Pérez, Y. y Aportela Gilling, P., Determinación de la toxicidad aguda del dicromato de potasio en larvas de *Artemia salina*, *Anuario Toxicología*, pp. 104-8, 2001.
- [16] Arauzo, M., Rivera, M., Valladolid, M., Noreña, C. y Cedenilla, O., Contaminación por cromo en el agua intersticial, en el agua del cauce

- y en los sedimentos del río Jarama, *Asociación Española de Limnología*, 22, pp. 87-100, 2003.
- [17] Domínguez, O. y Arcos, M.J., Simultaneous determination of chromium (VI) and chromium (III) at trace levels by adsorptive stripping voltammetry, *Analytica Chimica Acta*, 470, pp. 241-252, 2002.
- [18] Ghosh, G. y Bhattacharya, P. K., Hexavalent chromium ion removal through micellar enhanced ultrafiltration, *Chemical Engineering Journal*, 119, pp. 45-53, 2006.
- [19] Khezami, L. y Capart, R., Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, 123, pp. 223-231, 2005.
- [20] Bittner, M. y Broekaert, J. A. C., Speciation of chromium by solid-phase extraction coupled to reversed-phase liquid chromatography with UV detection, *Analytica Chimica Acta*, 364, pp. 31-40, 1998.
- [21] Posta, J., Alimonti, A., Petrucci, F. y Caroli, S., On-line separation and preconcentration of chromium species in seawater, *Analytica Chimica Acta*, 325, pp. 185-193, 1996.
- [22] Mugasavalli, D.P., Viraraghavan, T. y Jin, Y.-C., Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: Batch column studies, *Colloids and surfaces*, 301, pp. 214-223, 2007.
- [23] Veglio', F. y Beolchini, F., Removal of metals by biosorption: a review, *Hydrometallurgy*, 44, pp. 301-316, 1997.
- [24] Srinath, T., Verma, T., Ramteke, P. W. y Garg, S. K., Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria, *Chemosphere*, 48, pp. 427-435, 2002.
- [25] Yausi-Chirwa, E.M.N. y Wang, Y., Simultaneous chromium (VI) reduction and phenol degradation in a fixed-film coculture bioreactor: reactor performance, *Pergamon*, 35, pp. 1921-1932, 2000.

- [26] Chirwa, E. N. y Wang, Y. T., Simultaneous chromium(VI) reduction and phenol degradation in an anaerobic consortium of bacteria, *Water Research*, 34, pp. 2376-2384, 2000.
- [27] Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B. C., y Biswas, M. N., Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride, *Chemical Engineering Science*, 60, pp. 3049-3059, 2005.
- [28] Lalvani, S. B., Wiltowski, T., Hübner, A., Weston, A. y Mandich, N., Removal of hexavalent chromium and metal cations by a selective and novel carbon adsorbent, *Carbon*, 36, pp. 1219-1226, 1998.
- [29] Sarin, V. y Pant, K. K., Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark, *Bioresource Technology*, 97, pp. 15-20. 2006.
- [30] <http://ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/HDL/ENV/envsp/Vol320.htm>, Centre for Ecological Sciences. Cromo. Indian Institute of Science, Fecha: 4-24-2009.
- [31] Heidmann, I. y Calmano, W., Removal of CrVI from model wastewaters by electrocoagulation with Fe electrodes, *Separation purification technology* 61, pp. 15-21, 2008.
- [32] Pehlivan, E. y Altun, T., Biosorption of chromium (VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell, *Journal of Hazardous Materials*, 155, pp. 378-384, 2008.
- [33] Hunsom, M., Pruksathorn, K., Damronglerd, S., Vergnes, H. y Duverneuil, P., Electrochemical treatment of heavy metals (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+}) from industrial effluent and modeling of copper reduction, *Water Research*, 39, pp. 610-616, 2005.
- [34] Madronova, L., Kozler, J., Cezikova, J., Novak, J. y Janos, P., Humic acids from coal of the North-Bohemia coal field: III. Metal-binding

- properties of humic acids -- measurements in a column arrangement, *Reactive and Functional Polymers*, 47, pp.119-123, 2001.
- [35] Wartelle, L. H. y Marshall, W. E., Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents, *Advances in Environmental Research*, 4, pp. 1-7, 2000.
- [36] Venditti, F., Ceglie, A., Palazzo, G., Colafemmina, G. y Lopez, F., Removal of chromate from water by a new CTAB-silica gelatin composite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, pp. 353-361, 2007.
- [37] Pugazhenthii, G., Sachan, S., Kishore, N. y Kumar, A., Separation of chromium (VI) using modified ultrafiltration charged carbon membrane and its mathematical modeling, *Journal of Membrane Science*, 254, pp. 229-239, 2005.
- [38] Kobya, M., Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Technology*, 91, pp. 317-321, 2004.
- [39] Krishna, B. S., Murty, D. S. R. y Jai Prakash, B. S., Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate, *Applied Clay Science*, 20, pp. 65-71, 2001.
- [40] Gzara, L. y Dhahbi, M., Removal of chromate anions by micellar-enhanced ultrafiltration using cationic surfactants, *Desalination*, 137, pp. 241-250, 2001.
- [41] Gao, P., Chen, X., Shen, F. y Chen, G., Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter, *Separation purification technology*, 43, pp. 117-123, 2005.
- [42] Gode, F. y Pehlivan, E., Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins, *Journal of Hazardous Materials*, 119, pp. 175-182, 2005.

- [43] Gupta, V. K., Gupta, M. y Sharma S., Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud--an aluminium industry waste, *Water Research*, 35, pp. 1125-1134, 2001.
- [44] Tobin, J. M. y Roux, J. C., Mucor biosorbent for chromium removal from tanning effluent, *Water Research*, 32, pp. 1407-1416, 1998.
- [45] Galán, B., Calzada, M. y Ortiz, I., Recycling of Cr(VI) by membrane solvent extraction: Long term performance with the mathematical model, *Chemical Engineering Journal*, 124, pp. 71-79, 2006.
- [46] Korolczuk, M., Voltammetric determination of traces of Cr (VI) in the presence of Cr (III) and humic acid, *Analytica Chimica Acta*, 414, pp. 165-171, 2000.
- [47] Bhowal, A. y Datta, S., Studies on transport mechanism of Cr(VI) extraction from an acidic solution using liquid surfactant membranes, *Journal of Membrane Science*, 188, pp. 1-8, 2001.
- [48] Castillo, E., Granados, M. y Cortina, J. L., Liquid-supported membranes in chromium(VI) optical sensing: transport modeling, *Analytica Chimica Acta*, 464, pp. 197-208, 2002.
- [49] Andrie, C. M., Jakubowski, N. y Broekaert, J. A. C., Speciation of chromium using reversed phase-high performance liquid chromatography coupled to different spectrometric detection methods, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 52, pp. 189-200, 1997.
- [50] Snyder, D.L., Decorative chromium plating, *Plating and surface finishing*, 98, pp. 215-222, 2000.
- [51] Newby, K.R., Functional chromium plating, *Transactions of the metal finishers association of India*, 105, pp. 182-191, 2007.

- [52] *Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico*, Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo, 1986, España.
- [53] *Ciencia y Tecnología del Medio Ambiente*, Vol. 1, Ed. Servicio de Publicaciones, 1998, Valencia.
- [54] *NOM-002-SEMARNAT-1996*, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Norma Oficial Mexicana, 2003, México.
- [55] *NOM-001-SEMARNAT-1996*, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Norma Oficial Mexicana, 2003, México.
- [56] Erdem, M., Altundogan, H.S., Turan, M.D. y Tümen, F., Hexavalent chromium removal by ferrochromium slag, *Journal of Hazardous Materials*, B126, pp. 176-182, 2005.
- [57] Thacker, U., Parikh, R., Shouche, Y. y Madamwar, D., Hexavalent chromium reduction by *Providencia* sp. Process, *Biochemistry*, 41, pp. 1332-1337, 2006.
- [58] Kumar, P.A., Ray, M. y Chakraborty, S., Hexavalent chromium removal from wastewater using aniline formaldehyde condensate coated silica gel, *Journal of Hazardous Materials*, 143, pp. 24-32, 2007.
- [59] Zakaria, Z.A., Zakaria, Z., Surif, S. y Ahmad, W.A., Hexavalent chromium reduction by *Acinetobacter haemolyticus* isolated from heavy-metal contaminated wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 146, pp. 30-38, 2007.
- [60] Gheju, M., Iovi, A. y Balcu, I., Hexavalent chromium reduction with scrap iron in continuous-flow system, Part 1: Effect of feed solution pH, *Journal of Hazardous Materials*, 153, pp. 655-662, 2008.
- [61] Qin, G., Mcguire, M.J., Blute, N.K., Seidel, C. y Fong, L., Hexavalent Chromium Removal by Reduction with Ferrous Sulfate, Coagulation,

- and Filtration: A Pilot-Scale Study, *Environmental Science & Technology*, 39, pp. 6321-6327, 2005.
- [62] Motz, H. y Geiseler, J., Products of steel slags an opportunity to save natural resources, *Waste Management*, 21, pp. 285-293, 2001.
- [63] Beukes, J. P. y Guest, R. N., Technical note Cr(VI) generation during milling, *Minerals Engineering*, 14, pp. 423-426, 2001.
- [64] Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M. y Adrian, D. D., A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research*, 33, pp. 2469-2479, 1999.
- [65] Deng, S. y Bai, R., Removal of trivalent and hexavalent chromium with aminated polyacrylonitrile fibers: performance and mechanisms, *Water Research*, 38, pp. 2424-2432, 2004.
- [66] Sun, J.-M., Chang, S.-Y., Li, R. y Huang, J.-C., Factors affecting co-removal of chromium through copper precipitation, *Separation purification technology*, 56, pp. 57-62, 2007.
- [67] Sun, J.M., Zhao, X. H. y Huang, J. C., Characterization of adsorbent composition in co-removal of hexavalent chromium with copper precipitation, *Chemosphere*, 58, pp. 1003-1010, 2005.
- [68] Sun, J.M., Shang, C. y Huang, J.-C., Co-removal of Hexavalent Chromium through Copper Precipitation in Synthetic Wastewater, *Environmental Science & Technology*, 37, pp. 4281-4287, 2003.
- [69] Caravelli, A.H., Giannuzzi, L. y Zaritzky, N.E., Reduction of hexavalent chromium by *Sphaerotilus natans* a filamentous micro-organism present in activated sludges, *Journal of Hazardous Materials*, 156, pp. 214-222, 2008.
- [70] Selvaraj, K., Manonmani, S. y Pattabhi, S., Removal of hexavalent chromium using distillery sludge, *Bioresource Technology*, 89, pp. 207-211, 2003.

- [71] Laxman, R.S. y More, S., Reduction of hexavalent chromium by *Streptomyces griseus*, *Minerals Engineering*, 15, pp. 831-837, 2002.
- [72] Rajwade, J. M., Salunkhe, P. B. y Paknikar, K. M., Biochemical basis of chromate reduction by *Pseudomonas mendocina*, In *Process Metallurgy Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21st Century, Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium IBS'99*. (Ed. R. A. and) pp. 105-114, Elsevier, 1999.
- [73] Sen, M., Dastidar, M.G. y Roychoudhury, P.K., Biological removal of Cr(VI) using *Fusarium solani* in batch and continuous modes of operation, *Enzyme and Microbial Technology*, 41, pp. 51-56, 2007.
- [74] Muter, O., Patmalnieks, A. y Rapoport, A., Interrelations of the yeast *Candida utilis* and Cr(VI): metal reduction and its distribution in the cell and medium, *Process Biochemistry*, 36, pp. 963-970, 2001.
- [75] Morales-Barrera, L. y Cristiani-Urbina, E., Removal of hexavalent chromium by *Trichoderma viride* in an airlift bioreactor, *Enzyme and Microbial Technology*, 40, pp. 107-113, 2006.
- [76] Cheung, K. H. y Gu, J. D., Reduction of chromate (CrO₄²⁻) by an enrichment consortium and an isolate of marine sulfate-reducing bacteria, *Chemosphere*, 52, pp. 1523-1529, 2003.
- [77] Park, D., Yun, Y. S. y Park, J. M., Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium: screening and kinetics, *Process Biochemistry*, 40, pp. 2559-2565, 2005.
- [78] Barkat, M., Nibou, D., Chegrouche, S. y Mellah, A., Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions, *Chemical Engineering and Processing*, 48, pp. 38-47, 2009.

- [79] Huang, C. P. y Blankenship, D. W., The removal of mercury(II) from dilute aqueous solution by activated carbon, *Water Research*, 18, pp. 37-46, 1984.
- [80] Copello, G.J., Varela, F., Martínez Vivot, R. y Díaz, L.E., Immobilized chitosan as biosorbent for the removal of Cd(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solutions, *Bioresource Technology*, 99, pp. 6538-6544, 2008.
- [81] Pohl, P., Application of ion-exchange resins to the fractionation of metals in water, *Trends in Analytical Chemistry*, 25, pp. 31-43, 2006.
- [82] Yasar, S. B. y Güçer, S., Fractionation analysis of magnesium in olive products by atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 505, pp. 43-49, 2004.
- [83] Cavaco, S.A., Fernandes, S., Quina, M.M. y Ferreira, L.M., Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins, *Journal of Hazardous Materials*, 144, pp. 634-638, 2007.
- [84] Kocaoba, S. y Akcin, G., Removal of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solutions, *Desalination*, 180, pp. 151-156, 2005.
- [85] Kabay, N., Arda, M., Saha, B. y Streat, M., Removal of Cr (VI) by solvent impregnated resins (SIR) containing aliquat 336, *Reactive & Functional Polymers*, 54, pp. 103-115, 2002.
- [86] Quintelas, C., Fernandes, B., Castro, J., Figueiredo, H. y Tavares, T., Biosorption of Cr(VI) by *Bacillus coagulans* biofilm supported on granular activated carbon (GAC), *Chemical Engineering Journal*, 136, pp. 195-203, 2008.
- [87] Ahluwalia, S. S. y Goyal, D., Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Bioresource Technology*, 98, pp. 2243-2257, 2007.
- [88] Arthanareeswaran, G., Thanikaivelan, P., Jaya, N., Mohan, D. y Raajenthiren, M., Removal of chromium from aqueous solution using

- cellulose acetate and sulfonated poly(ether ether ketone) blend ultrafiltration membranes, *Journal of Hazardous Materials, B 139*, pp. 44-49, 2006.
- [89] Reyes Pineda, H., “Tesis doctoral”, Universidad Politécnica de Valencia (España), 2007.
- [90] Shukla, A. y Kumar, A., Separation of Cr(VI) by zeolite-clay composite membranes modified by reaction with NO_x, *Separation purification technology*, 52, pp. 423-429, 2007.
- [91] Potdar, A., Shukla, A. y Kumar, A., Effect of gas phase modification of analcime zeolite composite membrane on separation of surfactant by ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, 210, pp. 209-225, 2002.
- [92] Adhoum, N., Monser, L., Bellakhal, N. y Belgaied, J.-L., Treatment of electroplating wastewater containing Cu²⁺, Zn ²⁺ and Cr(VI) by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, B112, pp. 207-213, 2004.
- [93] Bayramoglu, M., Eyvaz, M. y Kobya, M., Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation Economical evaluation, *Chemical Engineering Journal*, 128, pp. 155-161, 2006.
- [94] Monser, L. y Adhoum, N., Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater, *Separation and Purification Technology*, 26, pp. 137-146, 2002.
- [95] Jia, J., Yang, J., Liao, J., Wang, W. y Wang, Z., Treatment of dyeing wastewater with ACF electrodes, *Water Research*, 33, pp. 881-884, 1999.
- [96] Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J.R. y Cocke, D.L., Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, B114, pp. 199-210, 2004.

- [97] Xiong, Y., Strunk, P.J., Xia, H., Zhu, X. y Karlsson, H.T., Treatment of dye wastewater containing acid orange II using a cell with three-phase three-dimensional electrode, *Water Research*, 35, pp. 4226-4230, 2001.
- [98] Abuzaid, N.S., Bukhari, A.A. y Al-Hamouz, Z.M., Ground water coagulation using soluble stainless steel electrodes, *Advances in Environmental Research*, 6, pp. 325-333, 2002.
- [99] Lambert, J., Rakib, M., Durand, G. y Avila-Rodríguez, M., Treatment of solutions containing trivalent chromium by electrodialysis, *Desalination*, 191, pp. 100-110, 2006.
- [100] Csobán, K., Párkányi-Berka, M., Joó, P., y Behra, P., Sorption experiments of Cr(III) onto silica, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 141, pp. 347-364, 1998.
- [101] Inglezakis, V.J., Loizidou, M.D. y Grigoropoulou, H.P., Ion exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , and Cr^{3+} on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake, *Journal of Colloid and Interface Science*, 261, pp. 49-54, 2003.
- [102] Hafez, A.I., El-Manharawy, M.S. y Khedr, M.A., RO membrane removal of unreacted chromium from spent tanning effluent. A pilot-scale study, Part 2, *Desalination*, 144, pp. 237-242, 2002.
- [103] Larue, O., Vorobiev, E., Vu, C. y Durand, B., Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions, *Separation and Purification Technology*, 31, pp. 177-192, 2003.
- [104] Lo, S.L. y Shiue, S.F., Recovery of Cr(VI) by Quaternary Ammonium Compounds, *Water Research*, 32, pp. 174-178, 1998.
- [105] İrdemez, S., Demircioglu, N. y Yildiz, Y.S., The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron

- plate electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, B137, pp. 1231-1235, 2007.
- [106] Yilmaz, A.E., Boncukcuoglu, R., Kocakerim, M.M. y Keskinler, B., The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method, *Journal of Hazardous Materials*, B125, pp. 160-165, 2005.
- [107] Khemis, M., Leclerc, J.P., Tanguy, G., Valentin, G. y Lopicque, F., Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: Experimental investigations and an overall interpretation model, *Chemical Engineering Science*, 61, pp. 3602-3609, 2006.
- [108] Barth, S., Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in groundwater, *Water Research*, 32, pp. 685-690, 1998.
- [109] Ugurlu, A. y Salman, B., Phosphorus removal by fly ash, *Environment International*, 24, pp. 911-918, 1998.
- [110] Parga, J.R., Cocke, D.L., Valverde, V., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Moreno, H., Weir, M. y Mencer, D., Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic, *Chemical Engineering Technology*, 28, pp. 605-612, 2005.
- [111] Golder, A.K., Samanta, A.N. y Ray, S., Removal of trivalent chromium by electrocoagulation, *Separation purification technology*, 53, pp. 33-41, 2007.
- [112] Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R. y Cocke, D.L., Electrocoagulation (EC) --- science and applications, *Journal of Hazardous Materials*, B84, pp. 29-41, 2001.
- [113] Tsai, C.T., Lin, S.T., Shue, Y.C. y Su, P.L., Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills, *Water Research*, 31, pp. 3073-3081, 1997.

- [114] Kovatcheva, V.K. y Parlapanski, M.D., Sono-electrocoagulation of iron hydroxides, *Colloids and surfaces*, 149, pp. 603-608, 1999.
- [115] Chen, G., Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation purification technology*, 38, pp. 11-41, 2004.
- [116] Chen, X., Chen, G. y Yue, P.L., Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, *Separation purification technology*, 19, pp. 65-76, 2000.
- [117] Lin, S.H. y Chen, M.L., Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse, *Water Research*, 31, pp. 868-876, 1997.
- [118] Vik, E.A., Carlson, D.A., Eikum, A.S. y Gjessing, E.T., Electrocoagulation of potable water, *Water Research*, 18, pp. 1355-1360, 1984.
- [119] Yilmaz, A.E., Boncukcuoglu, R. y Kocakerim, M.M., An empirical model for parameters affecting energy consumption in boron removal from boron-containing wastewaters by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 144, pp. 101-107, 2006.
- [120] Öztürk, N. y Kavak, D., Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials*, 127, pp. 81-88, 2005.
- [121] Modirshahla, N., Behnajady, M.A. y Kooshaiian, S., Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of Tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation, *Dyes and pigments*, 74, pp. 249-257, 2007.
- [122] Modirshahla, N., Behnajady, M.A. y Mohammadi-Aghdam, S., Investigation of the effect of different electrodes and their connections on the removal efficiency of 4-nitrophenol from aqueous solution by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 154, pp. 778-786, 2008.

- [123] Gomes, J.A.G., Daida, P., Kesmez, M., Weir, M., Moreno, H., Parga, J.R., Irwin, G., McWhinney, H., Grady, T., Peterson, E. y Cocke, D.L., Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products, *Journal of Hazardous Materials*, B139, pp. 220-231, 2007.
- [124] Stum y O'Melia, Stoichiometry of coagulation, *J Am Water Works ASS*, 60, pp. 514-539, 1968.
- [125] Packham, R.F., Some studies of the coagulation of dispersed clays with hydrolyzing salts, *Journal of Colloid Science*, 20, pp. 81-92, 1965.
- [126] Duan, J. y Gregory, J., Influence of soluble silica on coagulation by aluminium sulphate, *Colloids and surfaces*, 107, pp. 309-319, 1996.
- [127] Krauskopf, K.B., Dissolution and precipitation of silica at low temperatures, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 10, pp. 1-26, 1956.
- [128] Bernhardt, H. y Schell, H., Control of flocculants by use of a streaming current detector (SCD), *Journal Water SRT-Aqua*, 42, pp. 239-251, 1993.
- [129] Jiang J.Q. y Graham N., Clearly Cleaner, *CHEM BRIT*, 34, pp. 38-41, 1998.
- [130] İrdemez, S., Demircioglu, N., Yildiz, Y.S. y Bingül, Z., The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes, *Separation purification technology*, 52, pp. 218-223, 2006.
- [131] Zhu, B., Clifford, D.A. y Chellam, S., Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation pretreatment for enhanced virus removal using microfiltration membranes, *Water Research*, 39, pp. 3098-3108, 2005.
- [132] Golder, A.K., Samanta, A.N. y Ray, S., Removal of Cr³⁺ by electrocoagulation with multiple electrodes: Bipolar and monopolar

- configurations, *Journal of Hazardous Materials*, 141, pp. 653-661, 2007.
- [133] Cassano, A., Molinari, R., Romano, M. y Drioli, E., Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes: A review, *Journal of Membrane Science*, 181, pp. 111-126, 2001.
- [134] Wang, T. y Li, Z., High-temperature reduction of chromium (VI) in solid alkali, *Journal of Hazardous Materials*, 112, pp. 63-69, 2004.
- [135] Lazaridis, N.K. y Charalambous, C., Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solutions by composite alginate-goethite beads, *Water Research*, 39, pp. 4385-4396, 2005.
- [136] Ortega L.M., Lebrun R., Noël I.M. y Hausler R., Application of nanofiltration in the recovery of chromium (III) from tannery effluents, *Separation and Purification Technology*, 44, pp. 45-52, 2005.
- [137] Daneshvar, N., Shassi-Sorkhabi, H. y Tizpar, A., Decolorization of orange II by electrocoagulation method. *Separation and Purification Technology*, 31, pp. 153-162, 2003.
- [138] Bayramoglu, M., Kobya, M., Can, O.T. y Sozbir, M., Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater, *Separation and Purification Technology*, 37, pp. 117-125, 2004.
- [139] Matteson, M.J., Dobson, R.L., Glenn, R.W., Kukunoor, N.S., Waits, W.H. y Clayfield, E.J., Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 104, pp. 101-109, 1995.
- [140] Koparal, A.S. y Ögütveren, Ü.B., Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 89, pp. 83-94, 2002.
- [141] Pourbaix, M., *Lectures on electrochemical corrosion*, 1973.

- [142] Beverskog, B. y Puigdomenech, I., Revised pourbaix diagrams for iron at 25-300°C, *Corrosion Science*, 38, pp. 2121-2135, 1996.
- [143] Duan, J. y Gregory, J., Coagulation by hydrolysing metal salts, *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, pp. 475-502, 2003.
- [144] *Chem Graph, Estudio de los equilibrios químicos, tratamiento gráfico por ordenador*, Ed. REPROVAL, S.L., 2001, Valencia.
- [145] ASM International, *ASM Handbook, Volume 13: Corrosión*. In vol. 13. 1987.
- [146] *Química de las disoluciones: diagramas y cálculos gráficos*, Ed. Alambra, 1979, Madrid.
- [147] Wesolowski, D.J. y Palmer, D.A., Aluminum speciation and equilibria in aqueous solution: V. Gibbsite solubility at 50°C and pH 3-9 in 0.1 molal NaCl solutions (a general model for aluminum speciation; analytical methods). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, pp. 2947-2969, 1994.
- [148] Welham, N.J., Malatt, K.A. y Vukcevic, S., The stability of iron phases presently used for disposal from metallurgical systems - a review, *Minerals Engineering*, 13, pp. 911-931, 2000.
- [149] Gregory, J. y Duan, J., Hydrolyzing metal salts as coagulants, *Pure Appl Chem*, 73, pp. 2017-2026, 2001.
- [150] *Standar Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing*, ASTM G., 2009.
- [151] *Pourbaix, M. Lecciones de Corrosión Electroquímica*, Instituto Español de Corrosión y Protección. In., 1987, Madrid.

- [152] Gonzáles Fernández, J.A., Control de la corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas, *Consejo Superior de Investigaciones Científicas*, 1989.
- [153] Otero Huerta, E., Corrosión y degradación de materiales, Madrid, 1997.
- [154] Kesavan, S., Mozhi, T.A. y Wilde, B.E., Potential-pH Diagrams for the Fe-Cl⁻-H₂O system at 25 to 150°C, *Corrosion*, 45, pp. 213, 1989.
- [155] Tromans, D. y Sun, R.H., Anodic Polarization Behavior of Copper in Aqueous Chloride/Benzotriazole Solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 138, pp. 3235, 1991.
- [156] Aben, T. y Tromans, D., Anodic Polarization Behavior of Copper in Aqueous Bromide and Bromide/Benzotriazole Solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 142, pp. 398, 1995.
- [157] Anderko, A., Sanders, S.J. y Young, R.D., Real-solution stability diagrams : A thermodynamic tool for modeling corrosion in wide temperature and concentration ranges, *Corrosion*, 53, pp. 43, 1997.
- [158] Tromans, D. y Silva, J.C., Behavior of copper in acidic sulfate solution : Comparison with acidic chloride, *Corrosion*, 53, pp. 171, 1997.
- [159] Kurov, O.V., Plotting alloy corrosion state diagrams, *Corrosion*, 57, pp. 502, 2001.
- [160] Muñoz Portero, M.J.: “Tesis Doctoral”, Universidad Politécnica de Valencia (España), 2002.
- [161] ASTM. *Standard practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. G1*, 1999.
- [162] Lazaridis, N.K. y Asouhidou, D.D., Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite, *Water Research*, 37, pp. 2875-2882, 2003.

- [163] Kolthoff, *Métodos que utilizan Permanganato, Cerio(IV) y Dicromato*. In *Análisis químico cuantitativo*. pp. 867-868, 1972.
- [164] Skoog, D.A. y West, D.N., *Fundamentos de Química Analítica.*, pp. 739-761, 1981.
- [165] Kumar, P.R., Chaudhari, S., Khilar, K.C. y Mahajan, S.P., Removal of arsenic from water by electrocoagulation, *Chemosphere*, 55, pp. 1245-1252, 2004.
- [166] Bose, P. y Sharma, A., Role of iron in controlling speciation and mobilization of arsenic in subsurface environment, *Water Research*, 36, pp. 4916-4926, 2002.
- [167] Sengil, Í.A. y Özacar, M., Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, B137, pp. 1197-1205, 2006.
- [168] Demirel, B., Yenigun, O. y Onay, T.T., Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review, *Process Biochemistry*, 40, pp. 2583-2595, 2005.
- [169] Liu, X. y Millero, F.J., The solubility of iron hydroxide in sodium chloride solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, pp. 3487-3497, 1999.
- [170] Gledhill, M. y Van den B., C.M.G., Determination of complexation of iron(III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry, *Marine Chemistry*, 47, pp. 41-54, 1994.
- [171] Mameri, N., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Piron, D.L. y Yahiat, Y., Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes, *Separation and Purification Technology*, 24, pp. 113-119, 2001.

- [172] Hu, C.Y., Lo, S.L. y Kuan, W.H., Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes, *Water Research*, 37, pp. 4513-4523, 2003.
- [173] Arthanareeswaran, G., Thanikaivelan, P., Jaya, N., Mohan, D. y Raajenthiren, M., Removal of chromium from aqueous solution using cellulose acetate and sulfonated poly(ether ether ketone) blend ultrafiltration membranes, *Journal of Hazardous Materials*, B 139, pp. 44-49, 2007.
- [174] Kongsricharoern, N. y Polprasert, C., Chromium removal by a bipolar electro-chemical precipitation process, *Water Science Technology*, 34, pp. 109-116, 1996.
- [175] Mameri, N., Yeddou, A.R., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H. y Bariou, B., Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes, *Water Research*, 32, pp. 1604-1612, 1998.
- [176] Pouet, M.F. y Grasmick, A., Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation, *Water Science and Technology*, 31, pp. 275-283, 1995.
- [177] Pretorius, WA, Johannes, WG y Lempert, GG, Electrolytic iron flocculant production with a bipolar electrode in series arrangement, *Water SA*, 17, pp. 133, 1991.
- [178] Barrera-Díaz, C., Lugo-Lugo, V., Roa-Morales, G., Natividad, R. y Martínez-Delgadillo, S.A., Enhancing the electrochemical Cr(VI) reduction in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 185, pp. 1362-1368, 2011.
- [179] Can, O.T., Bayremoglu, M. y Kobya, M., Decolorization of reactive Dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes, *Ind Engineering Chemical Res*, 42, pp. 3391-3396, 2003.

TABLAS Y FIGURAS

INDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Límites máximos permitidos en el vertido al dominio público hidráulico y en el vertido a la red municipal de alcantarillado de Valencia (legislación española).	- 12 -
Tabla 2. Límites máximos permisibles para contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal (legislación mexicana).	- 15 -
Tabla 3. Límites máximos permitidos para metales pesados y cianuros en la descarga de aguas residuales a aguas y bienes nacionales (legislación mexicana).	- 16 -
Tabla 4. Comparación de la legislación española y mexicana en relación a los vertidos de cromo.	- 17 -
Tabla 5. Posibles especies del hierro en un sistema agua - hierro.	- 39 -
Tabla 6. Constantes globales de formación (β), productos de solubilidad (K_s) y potenciales normales de reducción (E^0) para Fe^{3+} y Fe^{2+} a 25°C [141, 145, 146].	- 41 -
Tabla 7. Condiciones utilizadas para los ensayos con el reactor a escala piloto R2.	- 263 -
Tabla 8. Condiciones utilizadas en los ensayos a comparar.	- 271 -

INDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Etapas principales implicadas en el proceso de electrocoagulación.	- 33 -
Figura 2. Diagramas logarítmicos de concentraciones para el Fe(III) (a) y para el Fe(II) (b).	- 44 -
Figura 3. Diagramas de distribución para el Fe(III) (a) y para el Fe(II) (b).....	- 45 -
Figura 4. Cuadro de predominio de las especies de Fe(III).	- 50 -
Figura 5. Cuadro de predominio de las especies de Fe(II).	- 50 -
Figura 6. Diagrama de zonas de predominio de las especies del hierro (a) [Fe] = 10⁻⁶ M y (b) [Fe] = 1 M.....	- 51 -
Figura 7. Diagrama de Pourbaix para el hierro.....	- 56 -
Figura 8. Esquema del montaje experimental empleado para el reactor R1. (1) Fuente de alimentación, (2) multímetro, (3) reactor, (4) ánodo, (5) cátodo.	- 67 -
Figura 9. Esquema del montaje experimental empleado para el reactor R2. (1) Fuente de alimentación, (2) multímetro, (3) reactor, (4) ánodo, (5) cátodo.	- 67 -
Figura 10. Configuración de los electrodos: Configuración Bipolar (a) y Configuración Monopolar (b).	- 69 -
Figura 11. Resumen de las condiciones de las experiencias realizadas con el reactor R1(a) y con el reactor R2(b).....	- 70 -
Figura 12. Curvas patrón del hierro y del cromo obtenidas mediante espectrofotometría de absorción atómica.....	- 77 -
Figura 13. Efecto de la concentración de NaCl sobre el pH alcanzado al final del proceso.....	- 84 -
Figura 14. Evolución del pH con el tiempo.	- 87 -

Figura 15. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo.	- 89 -
Figura 16. Evolución de la concentración de hierro en disolución y del pH con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.	- 92 -
Figura 17. Efecto de la concentración de NaCl sobre la masa de hierro total oxidado.....	- 93 -
Figura 18. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de hierro adherido a la superficie del electrodo (a), precipitado (b) y en disolución (c).....	- 96 -
Figura 19. Efecto de la concentración de NaCl sobre la eficacia de corriente.....	- 98 -
Figura 20. Evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) con el tiempo.	- 100 -
Figura 21. Evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo..	- 101 -
Figura 22. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) (a) y la fracción de Cr precipitado (b).....	- 104 -
Figura 23. Efecto de la concentración de H₂SO₄ sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) (a) y la fracción de Cr precipitado (b).....	- 106 -
Figura 24. Evolución del voltaje de operación.....	- 107 -
Figura 25. Evolución de la energía específica referida a la reducción del Cr(VI) a Cr(III) con el tiempo.	- 110 -
Figura 26. Evolución de la energía específica referida al Cr precipitado con el tiempo.	- 111 -
Figura 27. Efecto de la concentración de NaCl sobre la energía específica referida al Cr(VI) que se reduce a Cr(III) (a) y al Cr precipitado (b).-	- 113 -
-	
Figura 28. Evolución de la productividad específica referida al Cr precipitado con el tiempo.....	- 116 -

Figura 29. Efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad específica referida al Cr precipitado.	- 117 -
Figura 30. Efecto de la concentración de NaCl sobre el pH alcanzado al final del proceso.....	- 122 -
Figura 31. Evolución del pH con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.	- 124 -
Figura 32. Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre el pH alcanzado al final del proceso. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 125 -
Figura 33. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.	- 126 -
Figura 34. Efecto de la concentración de NaCl sobre la concentración de hierro en disolución al final del proceso.....	- 128 -
Figura 35. Efecto de la densidad de corriente sobre la concentración de hierro en disolución al final del proceso. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 130 -
Figura 36. Efecto de la concentración de NaCl sobre la eficacia de corriente.....	- 131 -
Figura 37. Evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.	- 134 -
Figura 38. Evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.	- 135 -
Figura 39. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III).....	- 138 -
Figura 40. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr precipitado.....	- 139 -
Figura 41. Efecto de la densidad de corriente sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III). [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 140 -
Figura 42. Efecto de la densidad de corriente sobre la fracción de Cr precipitado. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 141 -
Figura 43. Evolución del voltaje de operación con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 142 -

Figura 44. Evolución del voltaje de operación con el tiempo. [H ₂ SO ₄] = 0.001 M, $i = 12.5 \text{ mA/cm}^2$	- 144 -
Figura 45. Efecto de la concentración de NaCl sobre el voltaje de operación. [H ₂ SO ₄] = 0.001 M.	- 144 -
Figura 46. Evolución de la energía específica con el tiempo. [NaCl] = 0.5g/L.....	- 145 -
Figura 47. Efecto de la concentración de NaCl sobre la energía específica.-	147 -
Figura 48. Efecto de la densidad de corriente sobre la energía específica al final del proceso. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 148 -
Figura 49. Evolución de la productividad específica con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L	- 150 -
Figura 50. Evolución de la productividad específica con el tiempo. [H ₂ SO ₄] = 0.01 M, $i = 12.5 \text{ mA/cm}^2$	- 151 -
Figura 51. Efecto de la densidad de corriente sobre la productividad específica. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 152 -
Figura 52. Efecto de la concentración de NaCl sobre el pH alcanzado al final del proceso.....	- 155 -
Figura 53. Evolución del pH con el tiempo. [Cr(VI)] = 0.01 M, [H ₂ SO ₄] = 0.01 M.	- 156 -
Figura 54. Evolución del pH con el tiempo. [Cr(VI)] = 0.025 M, [H ₂ SO ₄] = 0.001 M.	- 156 -
Figura 55. Evolución del pH con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.	- 157 -
Figura 56. Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre el pH alcanzado al final del proceso. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 159 -
Figura 57. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.	- 160 -
Figura 58. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo. [H ₂ SO ₄] = 0.001 M.....	- 163 -

Figura 59. Efecto de la concentración de NaCl sobre la eficacia de corriente.....	- 164 -
Figura 60. Evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.	- 166 -
Figura 61. Evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo. [NaCl] = 0.5g/L.	- 167 -
Figura 62. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III).....	- 170 -
Figura 63. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr precipitado.....	- 171 -
Figura 64. Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) al final del proceso. [NaCl] = 0.5 g/L.-	172
-	-
Figura 65. Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre la fracción de Cr precipitado al final del proceso. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 173 -
Figura 66. Evolución del voltaje de operación con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 174 -
Figura 67. Efecto de la concentración de NaCl sobre el voltaje de operación.....	- 175 -
Figura 68. Evolución de la energía específica con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 177 -
Figura 69 . Evolución de la energía específica con el tiempo. [H₂SO₄] = 0.01 M.	- 179 -
Figura 70. Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre la energía específica al final del proceso. [NaCl] = 0.5 g/L.	- 180 -
Figura 71. Efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad específica.....	- 181 -
Figura 72. Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre la productividad específica al final del proceso. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 182 -

Figura 73. Efecto de la concentración de NaCl sobre el pH alcanzado al final del proceso.....	- 184 -
Figura 74. Evolución del pH con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.	- 186 -
Figura 75. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.	- 188 -
Figura 76. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo. [H₂SO₄] = 0.001 M.....	- 190 -
Figura 77. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo. [H₂SO₄] = 0.01 M.....	- 191 -
Figura 78. Efecto de la concentración de NaCl sobre la eficacia de corriente.....	- 192 -
Figura 79. Evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.	- 194 -
Figura 80. Evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo. [NaCl] = 0.5g/L.	- 195 -
Figura 81. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III).....	- 198 -
Figura 82. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr precipitado.....	- 199 -
Figura 83. Evolución del voltaje de operación con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 200 -
Figura 84. Evolución del voltaje de operación con el tiempo. [H₂SO₄] = 0.01 M, [NaCl] = 0.5 g/L.	- 202 -
Figura 85. Evolución de la potencia consumida con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 203 -
Figura 86. Efecto de la concentración de NaCl sobre el voltaje de operación.....	- 204 -
Figura 87. Evolución de la energía específica con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 206 -

Figura 88. Efecto de la concentración de NaCl sobre la energía específica.-	207 -
Figura 89. Evolución de la productividad específica con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 209 -
Figura 90. Efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad específica.....	- 210 -
Figura 91. Efecto de la concentración de NaCl sobre el pH alcanzado al final del proceso.....	- 213 -
Figura 92. Evolución del pH con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.	- 214 -
Figura 93. Efecto del número de electrodos sobre el pH. [NaCl] = 0.5 g/L.-	215 -
Figura 94. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.	- 217 -
Figura 95. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo. [H₂SO₄] = 0.01 M.....	- 218 -
Figura 96. Efecto del número de electrodos sobre la concentración de hierro en disolución al final del proceso. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 219 -
Figura 97. Efecto de la concentración de NaCl sobre la eficacia de corriente.....	- 220 -
Figura 98. Evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.	- 222 -
Figura 99. Evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.	- 223 -
Figura 100. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III).....	- 225 -
Figura 101. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr precipitado.....	- 226 -
Figura 102. Efecto del número de electrodos sobre la fracción de Cr precipitado. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 227 -

Figura 103. Evolución del voltaje con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 228 -
Figura 104. Efecto de la concentración de NaCl sobre el voltaje de operación.....	- 230 -
Figura 105. Evolución de la energía específica con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 231 -
Figura 106. Efecto de la concentración de NaCl sobre la energía específica.....	- 233 -
Figura 107. Efecto del número de electrodos sobre la energía específica. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 234 -
Figura 108. Evolución de la productividad específica con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 235 -
Figura 109. Efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad específica.....	- 237 -
Figura 110. Efecto del número de electrodos sobre la productividad específica.....	- 238 -
Figura 111. Efecto de la concentración de NaCl sobre el pH alcanzado al final del proceso.....	- 241 -
Figura 112. Evolución del pH con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 242 -
Figura 113. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 244 -
Figura 114. Efecto de la concentración de NaCl sobre la concentración de hierro en disolución.....	- 246 -
Figura 115. Efecto de la concentración de NaCl sobre la eficacia de corriente.....	- 247 -
Figura 116. Evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 248 -
Figura 117. Evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 249 -

Figura 118. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III).....	- 252 -
Figura 119. Efecto de la concentración de NaCl sobre la fracción de Cr precipitado.....	- 253 -
Figura 120. Evolución del voltaje de operación con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 254 -
Figura 121. Efecto de la concentración de NaCl sobre el voltaje de operación.....	- 256 -
Figura 122. Evolución de la energía específica con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.....	- 257 -
Figura 123. Efecto de la concentración de NaCl sobre la energía específica.....	- 258 -
Figura 124. Evolución de la productividad específica con el tiempo. [NaCl] = 0.5 g/L.	- 260 -
Figura 125. Efecto de la concentración de NaCl sobre la productividad específica.....	- 261 -
Figura 126. Evolución del pH con el tiempo.	- 264 -
Figura 127. Evolución de la concentración de hierro en disolución con el tiempo.	- 266 -
Figura 128. Evolución de la fracción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) con el tiempo.	- 267 -
Figura 129. Evolución de la fracción de Cr precipitado con el tiempo.-	267
-	-
Figura 130. Evolución del voltaje de operación con el tiempo.....	- 268 -
Figura 131. Evolución de la energía específica con el tiempo.	- 269 -
Figura 132 Evolución de la productividad específica con el tiempo. ..	- 270 -
Figura 133. Variación de la energía específica con el factor. [H₂SO₄] = 0.001 M, R = reactor, M = Molaridad del Cr(VI), NE = número de electrodos, B = Bipolar y Mo = Monopolar.....	- 272 -

Figura 134. Variación de la productividad específica con el factor. [H₂SO₄] = 0.001 M, R = reactor, M = Molaridad del Cr(VI), NE = número de electrodos, B = Bipolar y Mo = Monopolar. - 273 -

RESUMEN

RESUMEN

Los residuos de cromo hexavalente y sus compuestos se originan en industrias tales como la fabricación de coches, el refinado del petróleo, el tratamiento de superficies, la preparación de cromatos, las industrias de fertilizantes y las industrias que emplean componentes de Cr(VI) como inhibidores de la corrosión. Los compuestos derivados del Cr(VI) son muy contaminantes, tienen un efecto altamente oxidante y facilidad para penetrar en membranas biológicas, además de ser cancerígenos para los seres humanos y los animales.

La presente Tesis Doctoral que tiene por título **“Tratamiento de disoluciones que contienen cromo hexavalente mediante electrocoagulación con ánodos de hierro”** se centra en la posibilidad de eliminar el cromo hexavalente de aguas residuales mediante el proceso de electrocoagulación.

La electrocoagulación (EC) es un método electroquímico eficaz y simple para tratar agua contaminada de varios orígenes por sus diversos beneficios, incluyendo la compatibilidad ambiental, la versatilidad, el rendimiento, la seguridad y los bajos costes. En este proceso, los agentes coagulantes son generados por electro-oxidación del ánodo de sacrificio, el cual se disuelve debido a la aplicación de una diferencia de potencial, produciendo precursores activos de coagulante. El tratamiento se lleva a cabo sin la adición de ningún coagulante o floculante químico.

El objetivo fundamental de la presente tesis doctoral es estudiar, de forma detallada, los parámetros que influyen en el proceso de eliminación de cromo hexavalente (Cr(VI)) mediante la técnica de electrocoagulación (EC) con ánodos de hierro. En concreto se estudia el efecto del pH, la concentración de NaCl, la agitación del reactor, la densidad de corriente aplicada, la concentración inicial de Cr(VI), la configuración de los electrodos y el número de electrodos utilizados para la eliminación del cromo hexavalente procedente de aguas de lavado de industrias de tratamiento de superficies mediante

electrocoagulación utilizando dos reactores de 1 L de capacidad y de 7 L de capacidad.

En base a los resultados obtenidos se puede concluir que la presencia de iones Cl^- es necesaria para llevar a cabo la eliminación del Cr(VI) mediante electrocoagulación, ya que además de aumentar la conductividad de la disolución y, por tanto, disminuir el consumo energético, impide la pasivación del ánodo por el cromo hexavalente y facilita su disolución debido a la corrosión por picaduras. Una vez se añaden iones Cl^- a la disolución, su concentración no influye de forma significativa en el proceso de electrocoagulación del Cr(VI) . Otra variable que tiene gran influencia en el proceso de electrocoagulación del Cr(VI) es el pH, ya que la reducción del Cr(VI) a Cr(III) se ve favorecida a pH bajos, mientras que la coprecipitación de los hidróxidos mixtos de hierro y cromo tiene lugar a pH elevados. La concentración de iones de hierro en disolución, obtenidos por oxidación del ánodo, aumenta hasta que se alcanza el pH de precipitación (aproximadamente 3), a partir de cuyo valor el pH sigue aumentando, mientras que la concentración de hierro y de cromo disminuye debido a la coprecipitación de los hidróxidos mixtos de hierro y cromo. En cuanto a las demás variables estudiadas, la agitación y la configuración de los electrodos no influyen de forma significativa en el proceso de electrocoagulación, mientras que al aumentar la densidad de corriente aplicada aumenta la productividad específica, aunque con un mayor consumo energético y una eficacia de corriente referida a la disolución del ánodo menor. La concentración inicial de Cr(VI) sólo tiene una influencia destacable en el consumo energético, que es menor cuanto mayor es la concentración de la disolución a tratar. Finalmente, al aumentar el número de electrodos se produce un aumento de la productividad; además, el consumo energético disminuye y la eficacia de corriente referida a la disolución del ánodo aumenta.

RESUM

Els residus de crom hexavalent i els seus compostos s'originen en indústries tals com la fabricació de cotxes, el refinament del petroli, el tractament de superfícies, la preparació de cromat, les indústries de fertilitzants i les indústries que utilitzen components de Cr(VI) com a inhibidors de la corrosió. Els compostos derivats del Cr(VI) són molt contaminants, tenen un efecte altament oxidant i facilitat per a penetrar en membranes biològiques, a més de ser cancerígens per als éssers humans i els animals.

Aquesta tesi doctoral, el títol de la qual és "**Tractament de dissolucions que contenen crom hexavalent mitjançant electrocoagulació amb ànodes de ferro**", se centra en la possibilitat d'eliminar el crom hexavalent d'aigües residuals mitjançant el procés d'electrocoagulació.

L'electrocoagulació (EC) és un mètode electroquímic eficaç i simple per a tractar aigua contaminada de diferents orígens gràcies a diversos beneficis, on s'inclouen la compatibilitat ambiental, la versatilitat, el rendiment, la seguretat i els baixos costos. En aquest procés, els agents coagulants són generats per electrooxidació de l'ànode de sacrifici, el qual es dissol a causa de l'aplicació d'una diferència de potencial, i així es produeixen precursors actius de coagulant. El tractament es duu a terme sense afegir-hi cap coagulant o floculant químic.

L'objectiu fonamental d'aquesta tesi doctoral és estudiar, de forma detallada, els paràmetres que influeixen en el procés d'eliminació de crom hexavalent (Cr(VI)) mitjançant la tècnica d'electrocoagulació (EC) amb ànodes de ferro. En concret s'estudia l'efecte del pH, la concentració de NaCl, l'agitació del reactor, la densitat de corrent aplicada, la concentració inicial de Cr(VI), la configuració dels elèctrodes i el nombre d'elèctrodes utilitzats per a l'eliminació del crom hexavalent procedent d'aigües de rentatge d'indústries de tractament de superfícies mitjançant electrocoagulació, per a la qual cosa s'utilitzen dos reactors d'1 L i de 7 L de capacitat cadascun.

D'acord amb els resultats obtinguts, es pot concloure que la presència de ions Cl^- és necessària per dur a terme l'eliminació del Cr(VI) mitjançant electrocoagulació, ja que a més d'augmentar la conductivitat de la dissolució i, per tant, disminuir el consum energètic, impedeix la passivació de l'ànode per part del crom hexavalent i facilita la dissolució d'aquest gràcies a la corrosió per picadures. Una vegada s'afegeixen ions Cl^- a la dissolució, la concentració d'aquests no influeix de forma significativa en el procés d'electrocoagulació del Cr(VI) . Una altra variable amb gran influència en el procés d'electrocoagulació del Cr(VI) és el pH, ja que la reducció del Cr(VI) a Cr(III) es veu afavorida a pH baixos, mentre que la coprecipitació dels hidròxids mixtos de ferro i crom té lloc a pH elevats. La concentració de ions de ferro en dissolució, obtinguts per oxidació de l'ànode, augmenta fins que s'arriba al pH de precipitació (aproximadament 3) i a partir d'aquest valor el pH segueix augmentant, mentre que la concentració de ferro i de crom disminueix a causa de la coprecipitació dels hidròxids mixtos de ferro i crom. Amb relació a les altres variables estudiades, cal dir que l'agitació i la configuració dels elèctrodes no influeixen de forma significativa en el procés d'electrocoagulació, mentre que en augmentar la densitat de corrent aplicada augmenta la productivitat específica, encara que es produeix un major consum energètic i l'eficàcia de corrent referida a la dissolució de l'ànode és menor. La concentració inicial de Cr(VI) només té una influència destacable en el consum energètic, el qual és menor quan major és la concentració de la dissolució a tractar. Finalment, en augmentar el nombre d'elèctrodes es produeix un augment de la productivitat; a més, el consum energètic disminueix i l'eficàcia de corrent referida a la dissolució de l'ànode augmenta.

SUMMARY

The residues of hexavalent chromium and their compounds are originated in industries such as car manufacturing, petroleum refining, surface treatment, chromat preparation, fertilizer industries and those industries which use compounds of Cr(VI) as a corrosion inhibitor. The compounds derived from Cr(VI) are very pollutant, they have an highly oxidizing effect and they are easy to penetrate biological membranes, in addition to being carcinogenic to humans and animals.

This doctoral thesis which is entitled **“Treatment of solutions containing hexavalent chromium through electrocoagulation with iron anodes”** is focused on the possibility of removing the hexavalent chromium from wastewaters by electrocoagulation process.

Electrocoagulation (EC) is an electrochemical method that is simple and effective to the treatment of contaminated wastewaters from several origins presents different advantages, including environmental compatibility, versatility, performance, safety and low cost. In this process, the coagulations agents are generated because of the electro-oxidation of the Sacrificial anode, which gets dissolved due to the application of a difference of pottencial, producing active coagulations precursors. The treatment is carried out without adding any chemical coagulant or chemical flocculant.

The esencial purpose of this doctoral thesis is studying in detail the parameters which have an influence on the process of hexavalent chromium (Cr(VI)) removal by means of the electrocoagulation technique (EC) with iron anodes.

Specifically, it is studied the effect of pH, the NaCl concentration, the reactors agitation, the applied current density, the initial Cr(VI) concentration, the electrode configuration and the number of electrodes that were used in order to remove the hexavalent chromium from wastewaters of surface

treatment industries through electrocoagulation using two reactors of 1 L and 7 L capacity.

On the basis of the obtained results, it can be concluded that the presence of Cl^- ions is necessary to carry on the removal of Cr(VI) through electrocoagulation, since apart from increasing the conductivity of the solution and, therefore, decreasing the energy, it prevents the anode passivation by hexavalent chromium and facilitates their dissolution due to pitting corrosion. Once Cl^- ions are added to the solution, its concentration does not significantly influence the process of electrocoagulation of Cr(VI) . Another variable that has great influence in the electrocoagulation process of Cr(VI) is pH, since the reduction of Cr(VI) to Cr(III) is favored at low pH, while the co-precipitation of iron and chromium mixed hydroxides occurs at high pH. The concentration of iron ions in solution, obtained by oxidizing the anode, increases until it reaches the pH of precipitation (approximately 3), from which the pH value continues to increase, while the concentration of iron and chromium decreases due the co-precipitation of mixed hydroxides of iron and chromium. As for the other variables, the agitation and the configuration of the electrodes do not significantly influence the electrocoagulation process, while the increase of the current density increases the specific productivity, but with more energy and lower current efficiency associated to the anode dissolution. The initial concentration of Cr(VI) only has a notable influence: the higher the concentration of the solution to be treated is, the lower the energy consumption is. Finally, the increase of the number of electrodes causes an increase in productivity; it also reduces energy consumption and increases current efficiency related to the anode dissolutions.

