ingeniería hidráulica en méxico, vol. XIX, núm. 4, pp. 97-103, octubre-diciembre de 2004

Evaluación del desempeño de reactores electroquímicos para la remoción de Cr (VI) de aguas residuales

Sergio A. Martínez-Delgadillo
Miriam G. Rodríguez-Rosales
Ricardo Aguilar-López
Gabriel Soto-Cortés

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México

En México existen cerca de 600 industrias dedicadas al ramo de la galvanoplastia que generan, entre otros residuos, aguas residuales con altas concentraciones de cromo hexavalente, Cr (VI), compuesto altamente tóxico. Hasta hoy, las aguas residuales de esta industria en la mayoría de los casos son desechadas al drenaje municipal sin tratamiento alguno. En algunos casos se les aplican sólo tratamientos de neutralización y en muy pocos casos se tratan mediante tratamientos convencionales (como, por ejemplo, sulfato ferroso, con bisulfito de sodio y evaporación), los cuales generan grandes cantidades de lodos, considerados como residuos peligrosos, además de que son costosos. En este trabajo se exponen los resultados de un tratamiento alternativo para remover el Cr (VI) mediante procesos electroquímicos, los cuales presentan ventajas sobre los tratamientos convencionales, ya que se genera una menor cantidad de lodos. Por otra parte, el agua tratada puede ser reciclada para el proceso de enjuague. Fue evaluado el comportamiento de diferentes reactores de mezcla completa y flujo pistón con base en un modelo cinético obtenido y validado experimentalmente, lo que permite predecir y evaluar el comportamiento de los diferentes tipos de reactores electroquímicos a diferentes condiciones, para encontrar las condiciones de operación más adecuadas (bajos consumos de energía y tiempos de tratamiento), con la finalidad de reducir el cromo hexavalente de 130 mg/l hasta concentraciones menores a 0.5 mg/l, límite permitido por la reglamentación mexicana.

Palabras clave: reactor electroquímico, cromo hexavalente, galvanoplastia, agua residual.

Introducción

Actualmente en México existen cerca de 600 industrias dedicadas al ramo de la galvanoplastia (Comisión Ambiental Metropolitana, 1998). Durante los procesos de acabados metálicos se generan, entre otros residuos, aguas residuales con altas concentraciones de cromo hexavalente, Cr (VI), que, por su alta toxicidad, debe ser removido previamente hasta concentraciones menores a 0.5 mg/l, según la reglamentación mexicana (Semarnap, 1997), antes de disponerlas a los cuerpos receptores.

Hasta hoy, las aguas residuales de esta industria, en la mayoría de los casos son desechadas al drenaje municipal sin tratamiento alguno. En algunos casos se les aplica sólo tratamiento de neutralización y en muy pocos casos se tratan mediante tratamientos convencionales (como, por ejemplo, sulfato ferroso, con bisulfito de sodio y evaporación), los cuales generan grandes cantidades de lodos, considerados como residuos peligrosos, además de que son costosos. En este trabajo se exponen los resultados de un tratamiento alternativo para remover el Cr (VI) mediante procesos electroquímicos, basado en la ecuación 1, obtenida con base en los potenciales de electrodo estándar en soluciones acuosas a 25 °C *versus* NHE reportados (Bard, 2001) para las reacciones de hierro y cromo:

$$6Fe^{2+}{}_{(aq)} + Cr_2O_7{}^{2-}{}_{(aq)} + 14H^+{}_{(aq)} \Longleftrightarrow 6Fe^{3+}{}_{(aq)} + 2Cr^{2+} + 7H_2O_{(1)} \qquad E_e^{\varnothing} = 0.589\,V \tag{1}$$

En el proceso se lleva a cabo la reducción del Cr^{6+} a su forma Cr^{3+}, misma que es menos tóxica y se puede separar mediante precipitación a un pH básico, condiciones a las cuales también se precipita el ión férrico, produciéndose un agua que puede ser reutilizada. Asimismo, este proceso presenta ventajas sobre los tratamientos convencionales, ya que se genera una menor cantidad de lodos, además de que éstos contienen compuestos de interés industrial, tales como la cromita (Kongsrichroern y Polprasert, 1995), por lo que pueden ser atractivos para su utilización. Por otra parte, el agua tratada, debido a su calidad, puede ser reciclada para el proceso de enjuague, con lo que se disminuiría el agua de suministro, así como los desechos generados. La infraestructura para aplicar este proceso es similar a la que actualmente se utiliza en estas industrias, por lo que su aplicación no requeriría de modificaciones sustanciales y grandes gastos para su implantación. En este trabajo se evaluó el comportamiento de diferentes reactores de mezcla completa y flujo pistón con base en un modelo cinético obtenido, el cual fue validado experimentalmente, lo que permite predecir y evaluar el comportamiento de los diferentes tipos de reactores electroquímicos a diferentes condiciones para encontrar las condiciones de operación más adecuadas (bajos consumos de energía y tiempos de tratamiento), con la finalidad de reducir el cromo hexavalente de 130 mg/l hasta concentraciones menores a 0.5 mg/l.

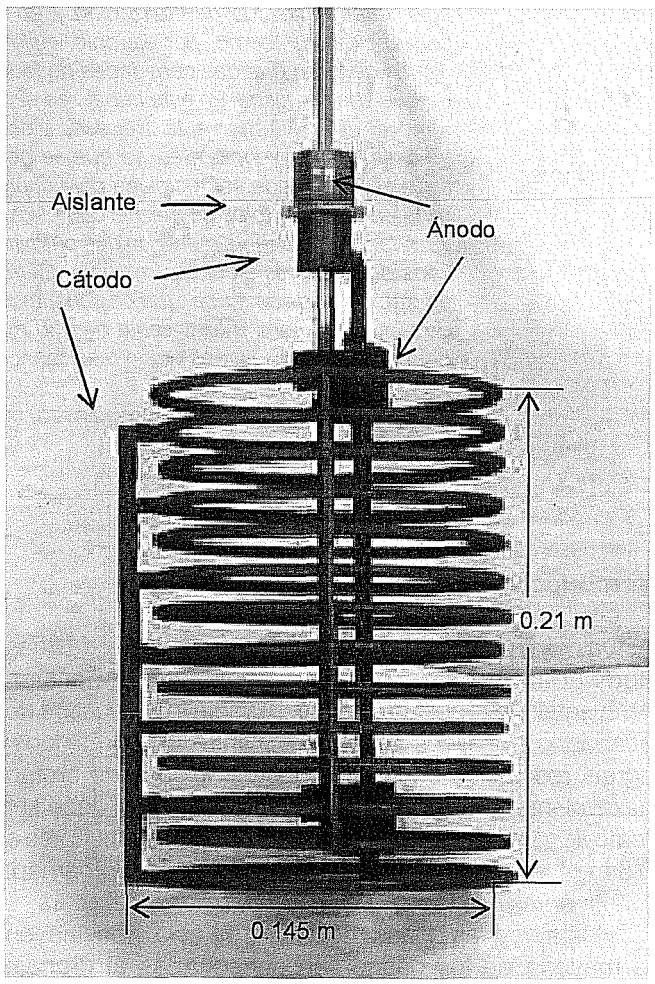
Materiales y métodos

El estudio experimental se realizó en un reactor electroquímico de 16 litros de volumen de operación, con electrodos rotatorios de acero al carbón. Los electrodos se muestran en la fotografía 1, y son una serie de anillos que están dispuestos alternativamente: un ánodo seguido de un cátodo y así sucesivamente. Éstos rotaban a 150 revoluciones por minuto (rpm), debido a que a mayores revoluciones por minuto no se incrementa la velocidad de reducción de cromo hexavalente para este tipo de electrodos (Martínez *et al.*, 2003), y se conectaron a una fuente de corriente directa variable, en la cual se ajustaba el amperaje con la finalidad de obtener diferentes densidades de corriente (A/m^2); el voltaje aplicado varió desde 1.1 V hasta 9.07 V, dependiendo de la densidad de corriente.

La energía (kWh) consumida se calculó con base en el voltaje (V) y el amperaje (A) aplicado mediante la fuente de corriente directa, así como con el tiempo de tratamiento. Además, a este consumo se le adicionó la energía que se consumió en el motor que hacía girar electrodos, la cual fue calculada con base en el amperaje, voltaje y tiempo de operación del mismo.

El tratamiento electroquímico se realizó con agua residual sintética (preparada con dicromato de potasio) y con agua residual industrial, la cual se obtuvo del proceso de enjuague de una industria de acabados metálicos. A las muestras tomadas a diferentes tiempos de tratamiento se les ajustó el pH a 7.5, con la finalidad de precipitar el Cr (III) y el Fe (III); al sobrenadante se le evaluó la cantidad de Cr (VI) residual. La medición de cromo hexavalente se realizó mediante la técnica colorimétrica de la difenilcarbazida (APHA, AWWA, WPCF, 1995). También se realizaron pruebas de composición de los lodos mediante microscopía electrónica de barrido.

Fotografía 1. Electrodos rotatorios utilizados en el reactor electroquímico.



Con la finalidad de evaluar el comportamiento del reactor continuo se realizaron pruebas de dispersión mediante pulsos (Levenspiel, 1999), utilizando un trazador (glucosa), evaluando su concentración mediante la medición de la demanda química de oxígeno (DQO) (APHA, AWWA, WPCF, 1995), a la salida del reactor en función del tiempo para 150 rpm de velocidad de rotación del electrodo, como se muestra en la ilustración 1.

Se puede observar que los datos experimentales se ajustan satisfactoriamente a un reactor continuo de mezcla completa (RMC) al trabajar a 150 rpm, lo que valida la suposición previa de que el reactor se comporta como un RMC.

Se llevaron a cabo pruebas por lote en el reactor para obtener el modelo cinético, que describe la velocidad de remoción de cromo hexavalente (r_{Cr}) en función de la concentración (C_{Cr}) y de la densidad de corriente (I), como se muestra en los resultados experimentales en la ilustración 2. La ecuación 2 fue obtenida experimentalmente para describir la dependencia de (r_{Cr}) de I (A/m²) y de C_{Cr} (mg/l).

$$r_{Cr} = \frac{(0.7483e^{0-001*I})C_{Cr}}{1+(0.1772e^{-0.003*I})C_{Cr}} \qquad (2)$$

El modelo cinético obtenido y validado experimentalmente muestra que la cinética de remoción es de orden cero a altas concentraciones de Cr (VI) y cambia gradualmente a orden uno a bajas concentraciones.

Se realizó un balance de masa basándose en el modelo cinético obtenido (ecuación 2), considerando el reactor de mezcla completa para obtener el comportamiento dinámico a diferentes condiciones de operación del proceso, utilizando el método de Runge Kutta de cuarto orden. Con base en el modelo experi-mentalmente validado, se obtuvo el comportamiento de un reactor, dos, tres, cuatro y cinco reactores de mezcla completa en cascada y un reactor de flujo pistón a diferentes condiciones de operación.

Ilustración 1. Comportamiento del trazador en el reactor continuo con un tiempo de residencia de 18.8 minutos y con electrodos rotatorios a 150 rpm, midiendo demanda química de oxígeno (DQO).

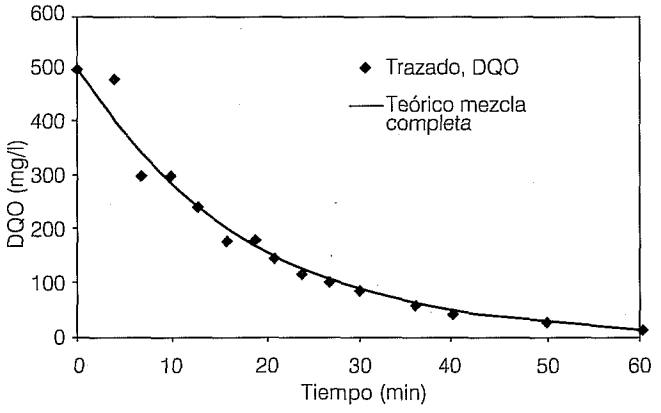
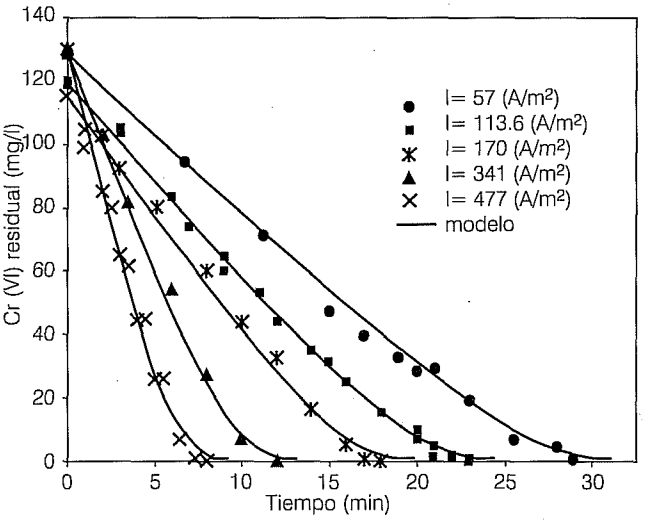


Ilustración 2. Resultados experimentales y del modelo de la variación de la remoción de Cr (VI) en función del tiempo a diferentes densidades de corriente.



Con base en lo anterior, se plantea el modelo dinámico de Cr (VI) en el reactor según la ecuación 3:

$$r_{Cr} = \frac{dC_{Cr}}{dt} = \frac{Q}{V}\left(C_{Crf} - C_{Cr}\right) - \frac{(0.7483e^{0-001*I})C_{Cr}}{1+(0.1772e^{-0.003*I})C_{Cr}} \qquad (3)$$

donde:

C_{Cr} = concentración de Cr (VI) en el reactor (mg/l).
C_{Crf} = concentración de Cr (VI) en la entrada (mg/l).
I = densidad de corriente (A/m²).
K_1 = $0.7483e^{0.001*I}$ = constante uno de velocidad en función de I (min⁻¹).
K_2 = $0.1772e^{-0.003*I}$ = constante dos de velocidad en función de I (l/mg).
Q = flujo volumétrico (l/min).
r_{Cr} = velocidad de reducción de Cr (VI) (mg/l min).
t = tiempo (min).
V = volumen del reactor (l).

El modelo fue validado en el reactor operado en continuo utilizando agua sintética y agua residual de la industria de galvanoplastia, como se muestra en la

ilustración 3. Se realizó la validación experimental del modelo dinámico en el reactor electroquímico continuo de mezcla completa con base en la ecuación 3, con un tiempo de residencia de 18.82 minutos. La ilustración 3 muestra el comportamiento de los datos experimentales y del modelo dinámico propuesto para el Cr (VI) con agua residual sintética con 130 mg/l de Cr (VI) y con agua residual industrial con 273 mg/l de Cr (VI). La concentración de Cr (VI) que se alcanza en el estado estacionario es de 47 y 181 mg/l, respectivamente.

Los datos experimentales se ajustan al modelo con un 99% de confianza en ambos casos. Por otra parte, esto quiere decir que el modelo propuesto describe el comportamiento del proceso para los dos diferentes tipos de aguas y diferentes concentraciones de Cr (VI).

Resultados y discusión

Con base en lo anterior, se evaluó el desempeño de reactores de mezcla completa (desde uno hasta cinco reactores conectados en serie) y un reactor de flujo pistón. En todos los reactores se evaluó el consumo de energía en kWh/kg de Cr (VI) removido, así como el tiempo de residencia para diferentes densidades de corriente aplicadas. La ilustración 4 muestra que al aumentar la densidad de corriente se incrementa el consumo de energía por kg de Cr (VI) removido en todos los casos. También se observa que este efecto es más importante en reactores de mezcla que en el caso del reactor de flujo pistón, y disminuye a medida que se incrementa el número de reactores de mezcla conectados en serie hasta disminuirlo al máximo al alcanzar el comportamiento del reactor de flujo pistón.

Ilustración 3. Comportamiento del modelo dinámico propuesto para describir la remoción de Cr (VI) en el reactor electroquímico continuo.

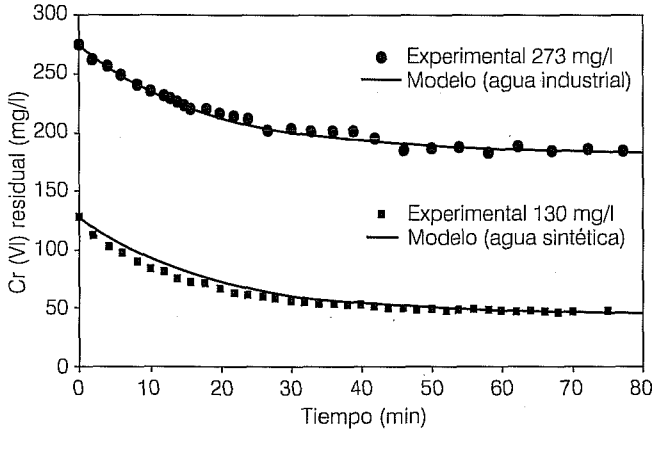
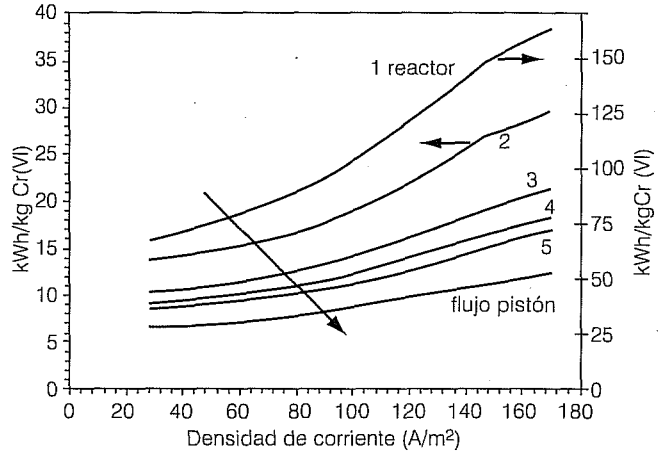


Ilustración. 4. Variación del consumo de energía para remover cromo hexavalente en función de la densidad de corriente, en reactores electroquímicos de mezcla completa en cascada y flujo pistón.



La ilustración 5 muestra que el tiempo de tratamiento para los diferentes reactores disminuye hasta alcanzar un mínimo en el reactor de flujo pistón. Es importante señalar que al aumentar la densidad de corriente baja también la energía de agitación; sin embargo, el efecto de consumo de energía para el tratamiento electroquímico se impone sobre el efecto de disminución del consumo de energía de agitación, por lo que el resultado es el aumento global del consumo de energía.

La ilustración 6 muestra la comparación del gasto de energía entre los reactores electroquímicos de mezcla completa en cascada y el reactor de flujo pistón para diferentes tiempos de tratamiento. Se puede ver que para reducir el tiempo de tratamiento en el reactor se requiere incrementar el amperaje utilizado, por lo que se produce un mayor consumo de energía (kWh/kgCr). Por otro lado, se observa que al acercarse al comportamiento del reactor de flujo pistón, es decir, incrementando el número de reactores de mezcla conectados en serie, se reducen el consumo de energía y el tiempo de residencia, hasta minimizarse cuando el reactor se comporta como un reactor de flujo pistón.

Como se observa, el reactor de flujo pistón presenta el mejor desempeño, sin embargo es importante notar que en este proceso la transferencia de masa es muy importante debido a que se requiere que los iones Fe (II) pasen de la superficie del ánodo hacia el seno del líquido para que reaccione con el Cr (VI) y lo reduzcan, lo que se favorece por las condiciones de agitación en los reactores de mezcla completa provocadas por la rotación de los electrodos. También con la alta dispersión de los reactores de mezcla se aumenta la velocidad de remoción de Cr

Ilustración 5. Variación del tiempo de tratamiento para remover cromo hexavalente en función de la densidad de corriente, en electroquímicos de mezcla completa en cascada y flujo pistón.

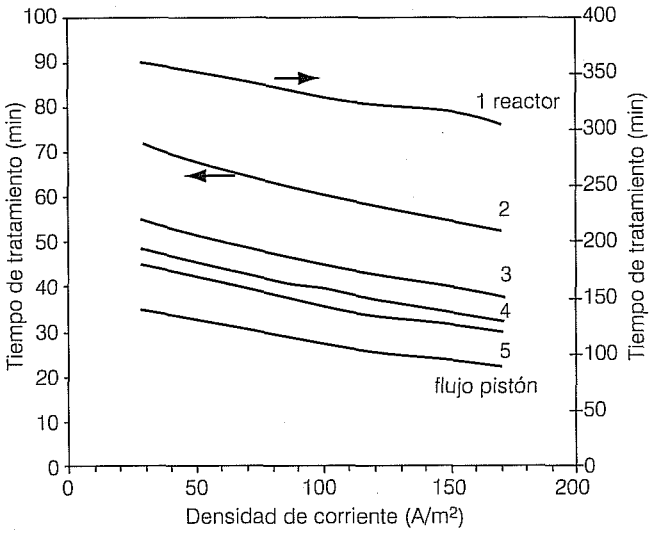
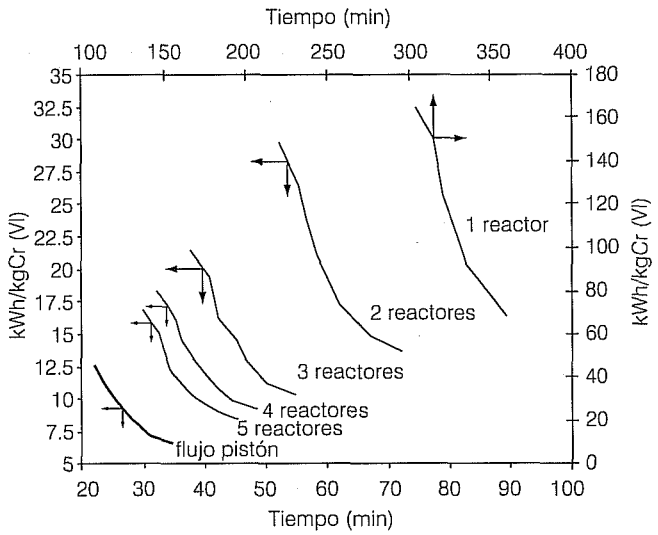


Ilustración 6. Comparación del gasto de energía de reactores electroquímicos de mezcla completa en cascada y flujo pistón, en función del tiempo de tratamiento.



(VI), puesto que provoca que el espesor la película de Nernst disminuya (Coeuret, 1992), incrementado la transferencia de Fe (II) y evitando que se acumule sobre el ánodo para reducir el efecto de pasivación. Además, se favorece la transferencia de los iones de Cr (VI) hacia el cátodo y su reducción por la misma razón. Lo anterior sugiere que sea necesaria una alta dispersión en el reactor durante el proceso electroquímico, lo que no es posible en reactores de flujo pistón (dispersión cero). Con base en esto, la alternativa para mejorar el desempeño del proceso es la de utilizar reactores de mezcla completa (máxima dispersión) en serie, con lo que se mantiene una alta transferencia de masa y un acercamiento al comportamiento a un reactor de flujo pistón, como se observa en las ilustraciones 4, 5 y 6, al utilizar dos, tres, cuatro y cinco reactores. Otro factor importante a considerar es que al aumentar la densidad de corriente en el ánodo a valores cercanos a 200 A/m^2, se produce hidrógeno, con lo que se reduce la eficiencia de proceso (Núñez y Peláez, 1997); por tal razón, el proceso debe trabajar a densidades menores a este valor, a fin de evitar que disminuya la eficiencia de la corriente.

Es importante señalar que los consumos de energía reportados para la remoción de Cr (VI) mediante este tipo de proceso es de 11 kWh/kg de cromo hexavalente removido (Pletcher y Walsh, 1993), sin embargo, según ese reporte, se trataron aguas residuales con concentraciones de cromo hexavalente de 20 mg/l. En el presente trabajo se alcanzan esos gastos de energía, por ejemplo, con una densidad de corriente de 85 A/m^2 y con cuatro reactores en serie, pero con la ventaja de que se tratan aguas residuales con concentraciones seis veces mayores (hasta 130 mg de Cr (VI)/l); este consumo de energía puede bajarse solamente si se reduce la densidad de corriente.

Los análisis de los lodos mediante microscopía electrónica de barrido mostraron que la relación de Fe/Cr contenida en los lodos generados es, en promedio, de 1.5, menor a la relación estequiométrica de 3.22, basada en la reacción (1). Con base en este resultado se observa que el Fe (II) liberado durante el proceso no es suficiente para reducir el cromo hexavalente presente en el agua residual. Lo anterior muestra que la reducción del Cr (VI) se lleva a cabo no solamente por el ión ferroso liberado del ánodo por el paso de corriente, sino también por otros mecanismos homogéneos y heterogéneos (Martínez *et al.*, 2000). Ocurre otro tipo de reacciones de reducción del Cr (VI), tales como la reducción sobre el cátodo, favorecida por el régimen turbulento; la reducción por corrosión debida al ión Fe (II), liberado por el medio ácido; y la reducción debida al Fe (II), que se regenera en el cátodo a partir del Fe (III) producido después de la reducción del Cr (VI), la que, según la ecuación 4, es termodinámicamente posible.

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \quad E_e^{\varnothing} = 0.77\ V \qquad (4)$$

Debido a que se desarrollan estas reacciones alternas de reducción al precipitar el Cr (III) y el Fe (III) producido

después del tratamiento electroquímico, se obtiene una menor cantidad de lodos. Asimismo, el tiempo de tratamiento es menor que en el caso de que la reducción fuera llevada a cabo solamente por el Fe (II) liberado del ánodo al pasar la corriente.

Es importante señalar que los análisis a los lodos generados muestran que no son residuos peligrosos (CRETIB negativo). También el contenido de cromita en los lodos (Kongsrichroern y Polprasert, 1995) puede ser un elemento para considerarlo en el manejo y disposición de estos lodos, puesto que pueden ser utilizados en la industria de la fundición o en la elaboración de materiales refractarios. Por otra parte, los resultados del análisis del agua obtenida después del tratamiento electroquímico y la clarificación muestran que las concentraciones de hierro (2.21 mg/l) y cromo hexavalente (<0.5 mg/l) están dentro del límites permisibles por las normas mexicanas de calidad de agua, por lo que pueden ser descargadas a los cuerpos receptores o, en su caso, la calidad del agua es tal que puede volver a ser utilizada en el proceso de enjuague de piezas, con lo que las industrias podrían disminuir los costos por consumo de agua.

Conclusiones

El modelo cinético, obtenido y validado experimentalmente, muestra que la cinética de remoción es de orden cero a altas concentraciones de Cr (VI) y cambia gradualmente a orden uno a bajas concentraciones.

En el proceso electroquímico se incrementa el consumo de energía al aumentar la densidad de corriente. Por otro lado, el tiempo de tratamiento disminuye al aumentar la densidad de corriente. Aunque la evaluación del desempeño del proceso electroquímico en diferentes tipos de reactores muestra que el reactor de flujo pistón es más eficiente que el de mezcla completa, se requiere de una alta dispersión en el reactor para mantener una alta trasferencia de masa con la finalidad de favorecer las diferentes reacciones de reducción de Cr (VI). Por tal razón es necesario utilizar reactores de mezcla completa en serie o cascada, con lo que se podría tener un acercamiento al comportamiento del reactor de flujo pistón, pero con alta dispersión. Mediante este proceso es posible tratar aguas residuales con concentraciones seis veces mayores a las reportadas, con iguales o menores consumos de energía por kg de Cr (VI) removido.

Recibido: 27/05/3003
Aprobado: 16/12/2003

Referencias

APHA, AWWA, WPCF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19th Washington, D.C.: American Public Health Association, 1995.

BARD, A.J. y FAULKNER, L.R. Electrochemical methods. *Fundamentals and applications*. Segunda edición. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

COEURET, F. *Introducción a la ingeniería electroquímica*. Segunda edición. Barcelona: Reverté, 1992.

COMISIÓN AMBIENTAL METROPOLITANA. Concepto de manejo de residuos peligrosos e industriales para el giro de galvanoplastia. *Manual de minimización, tratamiento y disposición*. México, D.F.: Comisión Ambiental Metropolitana, 1998.

LEVENSPIEL, O. *Chemical reaction engineering*. Tercera edición. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999.

MARTÍNEZ, S.A., RODRÍGUEZ, M.G. y BARRERA, C. A kinetic model that describes removal of chromium VI from rinsing waters of the metal finishing industry by electrochemical processes. *Water science and technology*. Vol. 42, núms. 5-6, 2000, pp. 55-61.

MARTÍNEZ, S.A., RODRÍGUEZ, M.G. y AGUILAR, R. *Electrochemical process to remove hexavalent chromium from industrial wastewater in a rotating electrode reactor*. Water Intelligence Online, septiembre, 2003.

NÚÑEZ, C. y PELÁEZ, E. *Electroquímica iónica: estudio de los electrolitos en equilibrio*. Tomo I. México: Instituto Politécnico Nacional, 1997.

KONGSRICHROERN, N. y POLPRASERT, C. Electrochemical precipitation of Chromium (Cr VI) from an electroplating wastewater. *Water science and technology*. Vol. 31, 1995, pp. 109-117.

PLETCHER, D. y WALSH, F. *Industrial electrochemistry*. Segunda edición. Glasgow, Reino Unido: Blackie Academic & Professional, 1993.

SEMARNAP. NOM-001-ECOL-1996. *Diario oficial de la federación*, México, 1997.

Abstract

MARTÍNEZ-DELGADILLO, S.A., RODRÍGUEZ-ROSALES, M.G., AGUILAR-LÓPEZ, R & SOTO-CORTÉS, G. Performance evaluation of electrochemical reactors for the removal of Cr (VI) from wastewater. Hydraulic engineering in Mexico *(in Spanish). Vol. XIX, no. 4, October-December, 2004, pp. 97-103.*

In Mexico, there are about 600 plating industries that produce wastewaters with high concentrations of Cr(VI), a toxic heavy metal. These wastewaters are discharged to the municipal sewage without treatment. In some cases, the neutralization treatment is applied and, in fewer cases, conventional treatments (i.e. ferrous sulfate, sodium bisulphate, and evaporation) are used. This kind of treatments produce high amounts of sludge as residue, which is classified as hazardous solid waste. This implies high management and disposal costs. This work presents the results obtained from the electrochemical treatment of waters for the removal of Cr(VI). The electrochemical treatment has several advantages, since less sludge is generated in comparison with conventional treatments. The treated water can be reused for the rinsing process. To predict the behavior at different operation scenarios, a performance evaluation of electrochemical reactors (plug flow and complete stirred tank reactors) to remove Cr(VI) from wastewaters was done in order to find the optimal operation conditions (low power consumption and low time treatment). By means of the electrochemical treatment, it was possible to reduce the Cr(VI) from 130 mg/L to 0.5 mg/L, the concentration limit permitted by the Mexican environmental legislation.

Keywords: *electrochemical reactor, hexavalent chromium, plating industry, wastewater.*

Dirección institucional de los autores:

Dr. Sergio A. Martínez-Delgadillo

Profesor-investigador, titular C.
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco,
Departamento de Energía,
Avenida San Pablo 180, colonia Reynosa Tamaulipas,
Azcapotzalco México, D.F., 02200,
teléfono: + (52) 5318 9044,
fax: + (52) 5394 7378
samd@correo.azc.uam.mx

M. en C. Miriam G. Rodríguez-Rosales

Profesora-investigadora, asociado D.
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco,
Avenida San Pablo 180, colonia Reynosa Tamaulipas,
Azcapotzalco México, D.F., 02200,
teléfono: + (52) 5318 9044,
fax: + (52) 5394 7378,
mgrr@correo.azc.uam.mx

Dr. Ricardo Aguilar-López

Profesor-investigador, titular C.
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco,
Avenida San Pablo 180, colonia Reynosa Tamaulipas,
Azcapotzalco México, D.F., 02200,
teléfono: + (52) 5318 9044,
fax: + (52) 5394 7378,
raguilar@correo.azc.uam.mx

Dr. Gabriel Soto-Cortés

Profesor-investigador, titular C.
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco,
Avenida San Pablo 180, colonia Reynosa Tamaulipas,
Azcapotzalco México, D.F., 02200,
teléfono: + (52) 5318 9044,
fax: + (52) 5394 7378,
gsc@correo.azc.uam.mx