

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



DISEÑO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE UN PROTOTIPO A NIVEL LABORATORIO PARA TRATAR UN EFLUENTE INDUSTRIAL DEL CURTIDO DE LA PIEL MEDIANTE UN PROCESO DE ELECTROCOAGULACIÓN.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO
DE

**DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
QUÍMICA**

P R E S E N T A:

M.I.Q ALAN DANIEL VILLALOBOS LARA

Directores de Tesis:

**Dr. Tzayam Pérez Segura
Dr. Agustín Ramón Uribe Ramírez
Dra. Rosalba Fuentes Ramírez**

Guanajuato, Gto., enero 2021

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradezco a Dios el permitirme llegar hasta esta etapa de mi vida.

A mi director de tesis el Dr. Tzayam, por toda su guía a lo largo de estos años, muchas gracias por todo el apoyo, las críticas constructivas y su paciencia. Pero, por, sobre todo, por motivarme tanto en el desarrollo de este y otros proyectos. Ojalá la vida nos permita continuar trabajando porque queda bastante por hacer y mucho por descubrir.

A la Dra. Rosalba Fuentes y al Dr. Agustín Uribe por su codirección en este proyecto, muchas gracias por su apoyo, sus aportaciones y por toda la confianza que me otorgaron.

Al Dr. Francisco Álvarez por toda su gestión en la vinculación con la industria es usted parte indiscutible de los resultados de este trabajo.

Al Dr. Zeferino Gamiño, por el apoyo que brindo a través de su laboratorio, sus equipos y sus consejos.

Al Dr. Jesús Minchaca, Dr. Jesús Minguela, Dr. Arturo Alfaro, Dr. Carlos Alvarado y en general a todo el cuerpo académico de simulación de operaciones unitarias, por sus aportaciones en el desarrollo de los estudios numéricos de este trabajo.

Al Dr. José Luis Nava por brindarme la confianza para utilizar su laboratorio y colaborar también en sus proyectos. Al igual que por sus consejos y sus críticas constructivas.

Al Dr. Felipe Fernando Rivera (FF) por sus aportaciones y sus puntos de vista como asesor externo. En el mismo sentido al Dr. Miguel Ángel Sandoval por su asesoría.

A la Universidad de Guanajuato por abrirme sus puertas una vez más para continuar con mi desarrollo profesional y personal. En particular al departamento de ingeniería química.

Al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) por la beca de estudios de doctorado otorgada.

A mis compañeros de generación: Mayra, Ramón y Jesús por los buenos momentos vividos.

A mi familia por todo el apoyo que me brindo durante estos años tanto la que vive en León como la que vive en Huanímaro. Especialmente a mi tía, Martha Lara Huerta, por ser una de las personas más maravillosas que la vida me pudo dar.

Finalmente, le agradezco de todo corazón a mi esposa Tania, por apoyarme tanto durante estos años. Estoy convencido que eres la motivación más fuerte que tengo para salir adelante en la vida.

DECLARATORIA.

Por medio de la presente me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del presente trabajo de tesis titulado:

“DISEÑO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE UN PROTOTIPO A NIVEL LABORATORIO PARA TRATAR UN EFLUENTE INDUSTRIAL DEL CURTIDO DE LA PIEL MEDIANTE UN PROCESO DE ELECTROGACULACIÓN”.

Este trabajo de tesis de doctorado se llevó a cabo en el laboratorio de tecnologías de calidad del agua de la división de ciencias naturales y exactas bajo la dirección del Dr. Tzayam Pérez Segura, profesor-investigador del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Guanajuato.

M.I.Q. Alan Daniel Villalobos Lara
Autor de la tesis

Contribuciones científicas y participación en congresos

Publicaciones en revistas indexadas:

Villalobos-Lara A.D., Pérez-Segura T., Uribe-Ramírez A.R., Alfaro-Ayala J.A., Ramírez-Minguela J.J., Minchaca-Mojica J.I., 2019. *CFD simulation of biphasic flow, mass transport and current distribution in a continuous rotating cylinder electrode reactor for electrocoagulation process*. Journal of electroanalytical chemistry. 858, 113807. (ISSN: 1572-6657).

Villalobos-Lara A.D., Alvarez F., Gamiño-Arroyo Z., Navarro R., Perlata-Hernández M., Fuentes R., Pérez T., 2020. *Electrocoagulation treatment of industrial tannery wastewater employing a modified rotating cylinder electrode reactor*. Chemosphere, 264, 128491. (ISSN 0045-6535).

Participación en congresos:

Villalobos-Lara A.D., Pérez-Segura T, Uribe-Ramírez A.R and Fuentes-Ramírez R. "Numerical Analysis of Hydrodynamics, Potential and Current Distribution, and Mass Transfer of Aluminum Ions in an Electrocoagulation Reactor Using CFD" The Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science (Cancún, Q. Roo., Octubre de 2018). Presentación Oral.

Villalobos-Lara A.D., Pérez-Segura T, Uribe-Ramírez A.R., Alfaro-Ayala J.A, Ramírez-Minguela J.J., Minchaca-Mojica J.I. "Análisis teórico-experimental de la generación de aluminio e hidrógeno en un reactor continuo utilizando un electrodo de cilindro rotatorio para el proceso de electrocoagulación empleando simulación de flujo bifásico turbulento" XXXIV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 12th Meeting of the Mexican Selection of Electrochemical Society (Querétaro, QRO., Junio 2019). Presentación Oral.

Villalobos-Lara A.D., Pérez-Segura T, Uribe-Ramírez, Gamiño-Arroyo Z. "Análisis teórico-experimental de un reactor de electrocoagulación para tratar agua residual de una industria curtidora" XXXV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 12th Meeting of the Mexican Selection of Electrochemical Society (Juarez, CHH., octubre 2020). Presentación Oral.

Miembros del honorable jurado asignado para evaluar el trabajo titulado:

“DISEÑO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE UN PROTOTIPO A NIVEL LABORATORIO PARA TRATAR UN EFLUENTE INDUSTRIAL DEL CURTIDO DE LA PIEL MEDIANTE UN PROCESO DE ELECTROGACULACIÓN”.

Dr. Zeferino Gamiño Arroyo
Presidente

Dr. Jesús Issac Minchaca Mojica
Secretario

Dra. Beatriz Ruíz Camacho
Vocal

Dr. Felipe Fernando Rivera Iturbe
Vocal

Dr. José de Jesús Ramírez Mínguela
Vocal

Dr. Miguel Ángel Sandoval López
Vocal

Índice de figuras

Figura 1. (a) Tambores comúnmente utilizados en el proceso de transformación de la piel, (b) diagrama general del proceso de la transformación de piel.

Figura 2. Esquema general del proceso de electrocoagulación

Figura 3. Tipos de arreglos de electrodos utilizados en el proceso de electrocoagulación

Figura 4. Diagrama de pourvaix de la generación de especies de aluminio

Figura 5. Tipos de reactores utilizados en el proceso de electrocoagulación

Figura 6. (a) Sistema a escala laboratorio de EC, (b) Arreglo de los electrodos (c) Dominio computacional 3D del sistema.

Figura 7. Caudal de salida en la simulación en función del número de elementos

Figura 8. (a) Tratamiento del agua residual, y (b) circuito de flujo del sistema: 1-reservoiro, 2-bomba, 3-flujometro, 4-electrodos, 5-primer sedimentador, 6-segundo sedimentador, 7-RCE, 8,9-purgas de limpieza.

Figura 9. Distribución de densidad de corriente normalizada (a) en la superficie RCE, y (b) en la superficie de las placas de electrodo de trabajo para $j_{ave} = 16 \text{ A m}^{-2}$.

Figura 10. Perfiles de distribución de densidad de corriente normalizados en función de la longitud normalizada en $j_{ave} = 8$ (línea continua), 16 (línea de trazos) y 32 (línea de puntos) A m^{-2} (a) en la superficie del RCE, y (b) en la superficie central del electrodo de trabajo desde la parte inferior ($z = 0$) hasta la parte superior del reactor ($z = L$).

Figura 11. Fracción volumen de la fase dispersa en el plano zy para $j_{ave} = 32 \text{ A m}^{-2}$ a 100rpm y un flujo de entrada de 0.4 L min^{-1} .

Figura 12. a) Distribución de magnitud de velocidad de la fase continua en el medio del dominio en el plano z-y y b) patrones de líneas de flujo del sistema para 100 rpm con un flujo de entrada de 0.4 L min^{-1} .

Figura 13. Concentraciones de iones de aluminio en el medio del dominio en el plano zy a diferentes tiempos: a) 5s, b) 50s, c) 200s y d) 500s para $J_{ave} = 32 \text{ A m}^{-2}$ a 100 rpm con un flujo de entrada de 0.4 L min^{-1} .

Figura 14. (a) Comparaciones de la concentración estacionaria de Al^{3+} y (b) fracción de volumen de fase dispersa entre los datos experimentales (\bullet), la ley de Faraday (\blacksquare) y el modelo numérico (\blacktriangle) a diferentes densidades de corriente promedio.

Figura 15. Efecto de la densidad de corriente en la concentración normalizada de: a) DQO, b) SS, c) SD, d) Turbidez, e) Cr y f) de pH versus tiempo de EC (min) para (\blacklozenge) 3, (\blacksquare) 6 and (\blacktriangle) 9 mA cm^{-2} a 3 L min^{-1} y 100 rpm.

Figura 16. Aspecto del agua residual durante el tratamiento de EC

Figura 17. Efecto de la velocidad de rotación en el RCE: a) DQO, b) SS, c) SD, d) Turbidez, e) Cr y f) de pH versus tiempo de EC(min) para (\blacklozenge) 60, (\blacksquare) 100 and (\blacktriangle) 140 rpm. 6 mA cm^{-2} y 3 L min^{-1}

Figura 18. (a) Micrografía SEM y (b) gráfico de composición elemental EDS de flóculos de aluminio obtenidos al final del proceso EC a 6 mA cm^{-2} y 100 rpm.

Figura 19. (a) Depósito típico obtenido en el cátodo giratorio, (b) micrografía SEM y (c) gráfico de composición elemental EDS del depósito catódico obtenido a 6 mA cm^{-2} y 100 rpm.

Figura 20. Instrumentación básica de un equipo de absorción atómica

Figura 21. Diagrama esquemático de lámpara de cátodo hueco

Figura 22. Diagrama esquemático del quemador.

Figura 23. Diagrama de algunas de las señales que se generan en un microscopio electrónico de barrido.

Índice de tablas

Tabla 1. Parámetros geométricos del reactor

Tabla 2. Parámetros del electrolito y del gas

Tabla 3. Características promedio de la mezcla

Tabla 4. Concentración promedio residual de: DQO, SDT, SST, Cr(III), Turbidez y Al(III), y valores de: I_{cell} , E_{cell} , E_{cons} , $F_{Al(III)}$, $\$_{Al(III)}$ para 3, 6 and 9 mA cm⁻². Con un caudal constante de 3 L min⁻¹ and una velocidad de rotación de 100 rpm.

INDICE GENERAL

Página

RESUMEN

ABSTRACT

INDICE DE FIGURAS

INDICE DE TABLAS

Introducción y justificación del trabajo de tesis.....	1
Hipótesis	3
Objetivo general	4
Objetivos particulares.....	4
CAPITULO 1. Antecedentes	5
1.1. Historia del curtido de la piel en la ciudad de León Guanajuato.	5
1.2. Generalidades del proceso de transformación del cuero.....	6
1.3. Etapas del proceso de transformación del cuero.....	9
1.3.1 Operaciones de ribera.....	9
1.3.2 Operaciones de curtido.....	11
1.3.3 Operaciones de: re-curtido, teñido y engrase.....	13
1.4. Problemática ambiental causada por la industria de la curtiduría.....	14
1.5. Tecnologías utilizadas para tratar el agua residual de la industria de la curtiduría.....	16
1.5.1 Métodos fisicoquímicos.....	17
1.5.2 Métodos biológicos.....	18
1.5.3 Tratamiento mediante membranas.....	20
1.5.4 Métodos de oxidación avanzada.....	21
1.6 Proceso de electrocoagulación (EC)	23

1.6.1	Fundamento y reacciones principales en el proceso de EC.....	24
1.6.2	Ventajas y limitaciones en el proceso de EC.....	26
1.7	Variables que afectan el proceso de electrocoagulación.....	28
1.7.1	Efecto del elemento utilizado como electrodo.....	28
1.7.2	Efecto del tipo de arreglo de electrodos utilizado.....	28
1.7.3	Efecto del pH.....	30
1.7.4	Efecto de la densidad de corriente.....	31
1.7.5	Efecto del tiempo de electrólisis.....	32
1.7.6	Efecto de la agitación.....	33
1.7.7	Efecto del espacio inter-electródico.....	34
1.7.8	Efecto de la fracción dispersa (gas).....	35
1.8	Reactores electroquímicos comúnmente utilizados para el proceso de EC	36
 CAPITULO 2. Modelos matemáticos y simulación numérica		39
2.1	Diseño computacional del reactor de EC	39
2.2	Modelo de distribución de corriente secundaria	41
2.3	Modelo de transporte de momento de turbulencia bifásico	43
2.4	Modelo de transporte de masa.....	48
2.5	Simulación mediante elemento finito (FEM).....	50
2.6	Análisis de sensibilidad de la malla.....	50
 CAPITULO 3. Metodología experimental.....		53
3.1	Estrategia de validación de los modelos matemáticos	53
3.2	Mezcla compuesta del proceso total del tratamiento de la piel.....	54
3.3	Caracterización fisicoquímica de la mezcla	55

3.4 Estudios de macro electrólisis	56
3.5 Caracterización estructural por microscopía EDS de los productos de la EC	57
CAPITULO 4. Resultados y discusión	58
4.1 Distribución de corriente	58
4.2 Efecto de la fase dispersa en la distribución de corriente y transporte de momento.....	60
4.3 Transporte de masa del ion Al^{3+} y validación del modelo	63
4.4 Efecto de la densidad de corriente en la mezcla de curtido	66
4.5 Efecto de la velocidad de rotación en el RCE en la remoción de contaminantes	71
4.6 Caracterización de los flóculos y depósitos catódicos obtenidos.....	74
4.7 Consumo energético, costo del consumo de aluminio y resumen del proceso	77
CAPITULO 5. Conclusiones	80
CAPITULO 6. Perspectivas y trabajo a futuro.....	82
6.1 Estudio numérico mediante técnicas de CFD	82
6.2 Estudio del tratamiento mediante EC de la mezcla compuesta.....	84
CAPITULO 7. Bibliografía	86
ANEXOS	98
Anexo 1 Principio de operación del espectrofotómetro de absorción atómica.	98
Anexo 2 Principio de operación del análisis por microscopía SEM-EDS.	103
Anexo 3 Publicaciones.	106

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis doctoral se muestran los resultados del estudio teórico-experimental de un reactor de electrodo de cilindro rotatorio acoplado con dos sedimentadores, el cual fue utilizado para tratar un efluente real de la industria de la curtiduría por medio de electrocoagulación. A partir de una búsqueda exhaustiva en la literatura se diseñó un prototipo novedoso en el cual se llevó a cabo un análisis de fenómenos de transporte y cinética electroquímica que ocurre en el proceso de electrocoagulación. Se analizó el efecto del transporte de momento de la fase continua (fluido) y el transporte de momento de la fase dispersa (gas), mediante un modelo de turbulencia del tipo RANS de la forma kappa-épsilon. A partir de la ecuación de convección-difusión, se estudió el efecto de la transferencia de masa del ion aluminio (Al (III)). También se estudió el efecto de la distribución de corriente y potencial de la celda mediante un modelo de distribución de corriente secundaria basado en una cinética electroquímica tipo Butler-Volmer. Los modelos matemáticos empleados se resolvieron empleando técnicas de simulación de dinámica de fluidos computacional, mediante el método de elemento finito utilizando el paquete comercial COMSOL multiphysics® versión 4.3. El diseño propuesto mostró tener las características necesarias para que el proceso de electrocoagulación se llevara a cabo en las condiciones adecuadas desde el punto de vista de los conceptos de operación. La validación de dichos modelos mostró una buena correlación entre los datos experimentales y los obtenidos por la simulación. También, los materiales empleados en la construcción del reactor fueron materiales comerciales y de fácil acceso. Una vez que el reactor ya estaba en operación se examinó la remoción de contaminantes seleccionados en una mezcla representativa del proceso global del curtido de la piel. Las muestras de cada etapa fueron obtenidas directamente de los efluentes generados de una empresa ubicada en la ciudad de León, Guanajuato. Se estudió experimentalmente el efecto de la densidad de corriente aplicada y la velocidad de rotación sobre la eficiencia de remoción de contaminantes criterio. La demanda química de oxígeno se redujo en un 70%, mientras que los sólidos suspendidos totales, el cromo (III) y la turbidez casi se abatieron (> 90%) empleando 6 mA cm^{-2} de densidad de corriente. Además, se obtuvo un depósito catódico homogéneo al final de cada experimento. Estos depósitos catódicos y los flóculos sedimentados fueron analizados por SEM-EDS. Los cálculos del consumo de energía de la celda y el costo del aluminio consumido se estimaron, por ejemplo, para 6 mA cm^{-2} y 100 rpm, se obtuvo $1,98 \text{ kWh m}^{-3}$ y $\$ 0,7 \text{ USD m}^{-3}$, respectivamente.

ABSTRACT

The present doctoral thesis work shows the results of the theoretical-experimental study of a rotary cylinder electrode reactor coupled with two settlers, which was used to treat a real effluent from the tanning industry by means of electrocoagulation. Based on an exhaustive search in the literature, a novel prototype was designed in which, an analysis of transport phenomena and the electrochemical kinetics that occur in the electrocoagulation process was carried out. The effect of the moment transport of the continuous phase (fluid) and the moment transport of the dispersed phase (gas) were analyzed, solving the Reynolds-averaged Navier-Stokes (RANS) equations with the $kappa - \epsilon$ turbulence model. From the diffusion convection equation, the effect of the mass transfer of the aluminum ion (Al (III)) was studied. Also the effect of the current and potential distribution of the cell were studied by means of a secondary current distribution model based on a Butler-Volmer electrochemical kinetics. The mathematical models used were solved using computational fluid dynamics simulation techniques, the finite element method was employed. The commercial software used was COMSOL multiphysics® version 4.3. The proposed design was shown to have the necessary characteristics for the electrocoagulation process to be carried out under the appropriate conditions from the operational viewpoint. The validation of these models showed a good correlation between the experimental and numerical data. The materials used in the construction of the reactor were commercial and easily accessible materials. Once the reactor was in operation, the removal of selected contaminants in a mixture representative of the overall skin treatment process was examined. The samples of each stage were obtained directly from the generated wastewater from a company located in the city of León Guanajuato. Experimentally, the effect of the applied current density and the rotation speed on the criterion pollutant removal efficiency was studied. Chemical oxygen demand was reduced by 70%, while total suspended solids, chromium (III), and turbidity were almost lowered (> 90%) with 6 mA cm⁻² current density. Furthermore, a homogeneous cathodic deposit was obtained at the end of each experiment. These cathode deposits and sedimented flocs were analyzed by SEM-EDS. The calculations of the energy consumption of the cell and the cost of the aluminum produced were estimated, for example for 6 mA cm⁻² and 100 rpm, was obtained 1.98 kWh m⁻³ and \$ 0.7 USD m⁻³, respectively

Introducción y justificación del trabajo de tesis

La curtiduría es una actividad tradicional en la ciudad de León, Guanajuato, la proliferación de pequeñas empresas artesanales del sector tiene antecedentes desde el siglo XVII operando hasta el siglo XIX solo para el autoconsumo. Para el año de 1900 se estima que ya existían alrededor de 30 empresas familiares de la curtiduría con una producción muy baja. Actualmente la industria de la curtiduría es la más importante en esta ciudad, genera el 86% del PIB local. En los últimos años la presencia de grandes empresas en este sector ha modificado el escenario y han surgido acciones del gobierno estatal y una serie de normas federales y locales que tratan de regular los daños ambientales que se provocan por la misma dimensión de la actividad en la zona. De la piel que se está produciendo en León, más del 60% se destina a la industria automotriz, y menos de 40% va para el sector muelero y del zapato (Carrillo-Gonzalez et al., 2017).

Según cifras de la Cámara de la Industria de Curtiduría (CICUR), en León se producen al día 50,000 cueros, de éstos 30,000 van exclusivamente al sector automotriz. La industria automotriz requiere piel para asientos, tapicería, tableros y todos aquellos accesorios que revisten con este material.

El consumo de agua en las industrias curtidoras es muy elevado, se estima un gasto promedio de 35 L de agua por kg de cuero tratado (Deghles and Kurt, 2016). En León, son procesados alrededor de 5 millones de cueros anualmente, lo cual implica un gasto promedio de 1,254,750 L agua/año por la industria curtidora (Álvarez et al., 2004).

En este sentido, el agua es un recurso vital, sin ésta la vida en el planeta no podría ser posible. Los seres humanos la consumen y utilizan de distintas formas en la vida diaria. Una de ellas es en el sector industrial, para la producción de bienes y servicios.

Distintos reactivos son añadidos al agua para llevar a cabo esta transformación. Debido a la naturaleza de los compuestos empleados, se generan efluentes altamente contaminados con aquellos componentes que no reaccionaron o que resultaron de la acción sobre la piel en las diferentes operaciones unitarias del proceso. En este contexto, las aguas residuales de este tipo de industria poseen altas cargas de contaminantes, que incluyen: materia orgánica, sales, agentes curtientes como el cromo, sólidos y otras sustancias que representan impactos negativos a los seres vivos y al medio ambiente (Salas, 2005). Diferentes trabajos en la literatura muestran que la electrocoagulación (EC) es un método eficaz para reducir o incluso abatir un amplio rango de contaminantes, presentes en el agua residual de la industria curtidora (Espinoza-Quñones et al., 2009; Deghles and Kurt, 2016; Elabbas et al., 2016; Moradi and Moussavi, 2019; Ali et al., 2020).

Sin embargo, la EC ha sido empleada principalmente en el agua residual que se genera solamente en la etapa de curtido. Es decir, no se consideran las etapas adicionales del proceso de tratamiento de la piel. Además, los equipos donde se lleva a cabo la EC son diseñados de manera empírica o semiempírica y por lo regular para un volumen de operación limitado (1-5 L). Se pueden encontrar diferentes trabajos en la literatura en los cuales, se demuestra que la eficiencia del proceso electroquímico dependerá del adecuado diseño del reactor; en función de las diferentes variables y los distintos parámetros de operación (Dubrawski et al., 2015; Low et al., 2007; Rivero et al., 2010; Pérez and Nava, 2014). Esto se debe a que un diseño adecuado del reactor electroquímico

promueve que el fluido sea tratado de manera uniforme sin dejar zonas muertas, regiones de velocidad demasiado elevada (jet flows) cortocircuitos, gradientes de concentración, zonas de baja distribución de corriente, entre otros. El control adecuado de estos fenómenos y las variables que los rigen (flujo volumétrico, tiempo de electrólisis, espacio interelectródico, etc) es fundamental para lograr la mayor eficiencia de remoción en el menor tiempo posible de electrólisis en el proceso de EC. También, un diseño y control adecuado en dichas variables impacta directamente en los costos de operación del proceso, y en este sentido en la factibilidad del uso de esta tecnología como método de tratamiento de agua residual (Al-Raad et al., 2020; López et al., 2019; Sandoval et al., 2019).

Con base a los puntos antes mencionados, el incorporar herramientas de diseño y simulación permitirá un diseño más eficiente del reactor electroquímico para llevar a cabo el proceso de EC, que permita tratar agua residual real que considere todas las etapas del proceso de curtido con un mayor volumen de operación (20-30 L) a los comúnmente reportados.

Hipótesis

Partiendo de un diseño y un análisis teórico riguroso, es posible construir un reactor de EC que pueda tratar un efluente real de todas las etapas del proceso de curtido de la piel, permitiendo considerarlo como una opción viable para su posterior escalamiento e implementación a nivel industrial.

Objetivo general

Diseñar y caracterizar de forma teórico-experimental un prototipo de laboratorio que utilice el proceso de EC para tratar agua residual proveniente de una industria curtidora de la ciudad de León, Gto.

Objetivos particulares

- Diseñar mediante modelado matemático y simulación computacional un prototipo de un reactor de EC
- Construir el prototipo a escala de laboratorio con materiales comerciales.
- Validar el diseño teórico con resultados experimentales
- Caracterizar el agua residual de una mezcla de los diferentes efluentes generados de una tenería de la ciudad de León, Gto.
- Estudiar y analizar el efecto de la densidad de corriente sobre la remoción de los contaminantes criterio.
- Estudiar y analizar el efecto de la velocidad de agitación sobre la remoción de los contaminantes criterio.
- Realizar una caracterización estructural de los flóculos y los depósitos obtenidos en la EC.
- Realizar un análisis de consumo energético y de costos de consumo de aluminio.

CAPITULO 1. Antecedentes

1.1 Historia del curtido de la piel en la ciudad de León Guanajuato

De acuerdo con la secretaría de economía, cuatro entidades de la República concentran el 94% del valor de la producción de calzado: Guanajuato 70%, Jalisco 15%, el Estado de México 5%, y el Distrito Federal 3%. La industria del calzado es el principal eslabón de la cadena cuero-calzado-marroquinería. En este contexto, la ciudad de León, Gto., es una de las urbes industriales más importantes de la región del bajío y del país, siendo el proceso del curtido de la piel una de las actividades más históricas y relevantes en la actividad económica de la ciudad. De acuerdo con la cámara de la industria de la curtiduría del estado de Guanajuato, el estado es el mayor productor a nivel nacional ya que genera alrededor del 60% del curtido y acabado de cuero, concentrándose el 48.1% de empresas asentadas mayoritariamente en la ciudad de León según el programa para la competitividad de la industria del cuero. Además, la actividad de la tenería representa el 59% de aportación del PIB del estado y el 0.22% a nivel nacional.

La disponibilidad de materia prima, la mano de obra y la tradición artesanal, han propiciado el desarrollo de la industria del curtido en la República Mexicana. Actualmente, nuestro país se ubica entre los diez mayores productores de pieles a nivel mundial, generando un aproximado del 4% de la producción a nivel global (Álvarez-Castañón., 2014).

La industria de la curtiduría en León, Guanajuato, tiene su mayor auge en el siglo XIX, cobrando importancia por su expansión en talleres familiares en el municipio, que poco a poco fueron incrementándose hasta alcanzar la proporción industrial que continua hasta la actualidad

(Hernández., 2005). El sector curtidor se encuentra fuertemente ligado con el del calzado, por lo que se conoce a la ciudad de León como la “capital mundial del calzado” (Álvarez-Castañón, 2014). Sin embargo, esta industria se ha adaptado a los cambios en la economía de la región. Actualmente en el estado de Guanajuato la industria automotriz se ha convertido en uno de los sectores más fuertes en materia de inversión. El uso de la piel curtida en asientos para vehículos ha brindado otra área de oportunidad para el sector de la curtiduría.

La industria de la curtiduría en la ciudad de León aporta el 60% de la producción de cuero a nivel nacional, contando con 793 empresas que representan el 75% del total de las pertenecientes al ramo en el país y genera, dentro del sector cuero-calzado, un aproximado de 266,000 empleos directos (Álvarez-Castañón, 2014).

Esta actividad económica representa el 1% del PIB de manufactura nacional, 30% del estatal y 60% del municipal. En el sector del calzado, las pieles representan dos tercios del costo del zapato que se elabora, lo que reitera su importancia en esta actividad productiva. (Hernández-Castañeda, 2006).

1.2 Generalidades del proceso de transformación del cuero

El proceso de curtido implica la transformación de pieles provenientes de animales. Esta transformación se lleva a cabo por medio de la estabilización de las fibras de colágeno presentes en la piel. Existen diferentes agentes curtientes que son utilizados como, por ejemplo: sales de cromo, aluminio, circonio o extractos vegetales. Estos agentes evitan la descomposición de la piel y propician su uso de manera sencilla. Dependiendo del producto que se desea generar, el agente

curtiente es seleccionado. Existe una gama muy amplia de productos elaborados con cuero que van desde prendas de vestir, calzado, marroquinería, talabartería y otros accesorios (Morera, 2004).

En este contexto la principal materia prima (piel en bruto) puede provenir de distintos animales. De acuerdo con la finalidad que tendrá el producto y el proceso aplicado. Siendo los más comúnmente utilizados el bovino, equino, porcino etc. Sin embargo, es importante mencionar que son utilizados otros tipos de pieles provenientes de otros animales como, por ejemplo: los peces, reptiles, y también algunos mamíferos como zorros, conejos, etc.

La estructura de la piel posee diversos componentes como la epidermis y la dermis. En esta última se encuentran la flor y el corium. Otros constituyentes son el pelo, glándulas sudoríparas y sebáceas, así como grasa del tejido subcutáneo. De todos los anteriores, el más importante para la transformación de la piel y en la que se centra el proceso, es la flor. Debido a que es la que le brindará las características necesarias para su empleo en otros procesos, que finalmente la convertirán en un producto comercial.

Las etapas del proceso general para convertir una piel en cuero son cuatro: Ribera, curtido, re-curtido-teñido-engrase (RTE) y acabado. En estas, se concentra prácticamente toda el agua que utilizada en el proceso. En este sentido, el agua residual del proceso proviene principalmente de estas cuatro etapas (Salas, 2005). De hecho, en promedio por cada kg de cuero generado, se emplean 35 L de agua (Deghles and Kurt, 2016).

Las diferentes etapas de proceso son realizadas en lo que se denomina tambores. El uso de este tipo de equipos se debe a que es posible realizar un mezclado de los productos empleados para el proceso y la piel mediante la rotación de estos. La figura 1(a) muestra un típico tambor utilizado en el proceso; suele usarse un tambor independiente para cada una de las cuatro etapas descritas anteriormente. Por otro lado, la figura 1(b) muestra el diagrama general del proceso de transformación de la piel, este diagrama es un proceso global y es importante mencionar que cada empresa puede modificar estas operaciones.

Los tambores suelen ser de madera (aunque los hay también de metal). Por lo regular hay de diferentes tamaños desde escala laboratorio (20 L) hasta industrial (3600 L). Su uso no se limita solo a el proceso de transformación de la piel en cuero. Es posible también utilizarlos en las etapas de acabado para dar textura y forma a la piel ya terminada.

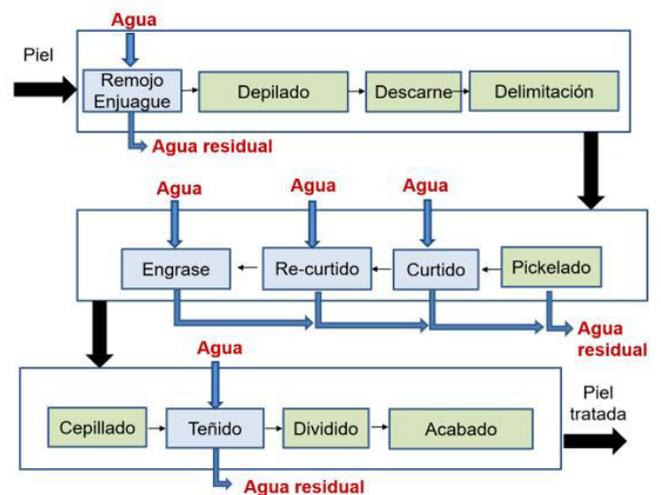


Figura 1. (a) Tambores comúnmente utilizados en el proceso de transformación de la piel, (b) diagrama general del proceso de transformación de la piel.

1.3 Etapas del proceso de transformación del cuero

1.3.1 Operaciones de Ribera

Toman su nombre debido a que se llevan a cabo en presencia de agua. El objetivo de esta etapa es deshacerse de la materia que no es deseable en los procesos posteriores. También, darle las condiciones físicas y químicas necesarias para el proceso siguiente. Es importante mencionar que también, durante la etapa de ribera existen operaciones mecánicas que suelen utilizarse.

La etapa fundamental en la ribera es el remojo. El cual tiene como objetivo humectar la piel a niveles de humedad similares a cuando se encontraba en el animal. Así, como limpiar la piel de restos de sangre, grasas y productos de conservación adicionados para mantener la piel en buen estado. Dependiendo del tipo de conservación de la piel, se definirá el tipo de proceso y el tiempo de este. Es decir, el grado de efecto mecánico sobre las pieles (rotación del tambor) así como la necesidad de agregar productos químicos adicionales durante la etapa de remojo (Salas, 2005).

Dentro de la etapa de remojo se pueden definir tres subetapas que son: lavado, pre-remojo y el remojo principal.

El lavado se utiliza en pieles donde se necesita eliminar el polvo, sangre y demás materia orgánica. Así como eliminar el exceso de sal utilizada como conservador.

El Pre-remojo es esencial para pieles secas o saladas con baja humedad. Es decir, aquellas que tienen mucho tiempo de haber sido conservadas en sal y por lo tanto, necesitan una rehidratación

antes de someterlas a esfuerzos mecánicos que podrían dañar la piel. En este remojo, se suele utilizar tensoactivos y bactericidas, debido a que suele tener una mayor duración que el lavado.

El remojo principal se puede utilizar tanto para pieles frescas como para pieles secas o saladas. En el caso de pieles frescas (humectadas) suele ser de corta duración; para las pieles secas o muy saladas su tiempo es mayor. Durante el remojo principal también se suelen utilizar otro tipo de compuestos como, por ejemplo: ácidos o enzimas.

Durante la etapa de rivera dependiendo del tipo de piel, las condiciones en las que llega y el tipo de producto que se desea obtener, existen operaciones adicionales que son utilizadas. Todas en presencia de agua (Morera, 2004; Soler, 2002). Algunas de las más comunes son:

a) Pelambre/depilado

El cual consiste en la eliminación de la epidermis y el pelo de la piel. Se utilizan compuestos que permiten romper los puentes disulfuro de la queratina (proteína que constituye el pelo) y también, los puentes de hidrógeno que existen entre las fibras de colágeno. Así, se facilita el contacto de los reactivos utilizados en etapas posteriores. Los reactivos más comúnmente utilizados son: el hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), sulfhidrato de sodio (NaHS), sulfuro de sodio (NaS).

b) Descarnado

Consiste en limpiar los restos de carne y grasa que puede tener la piel. Esta operación se puede realizar de manera manual o con ayuda de una máquina. Finalmente se enjuaga la piel.

c) Desengrase

Mediante el desengrase se evita la formación de jabones de cromo o depósitos grasos en los procesos posteriores. Para desengrasar la piel se utilizan tensoactivos. Los cuales, emulsionan la grasa, y posteriormente mediante lavados con agua, se elimina la grasa emulsificada.

d) Píquelado

Es utilizado para adaptar el pH de la piel, llevándola de un pH neutro o ligeramente alcalino a un valor entre 2 y 4. Con lo cual, se facilita la acción de los curtientes. Para este proceso son comúnmente utilizados los ácidos: sulfúrico (H_2SO_4), clorhídrico (HCl), acético (HCH_2-COOH) o fórmico (H-COOH). Que pueden ser adicionados de manera independiente o como una mezcla de ácidos.

1.3.2 Operaciones de curtido

La etapa de curtido es, el corazón de todo el proceso del tratamiento de la piel. La elección del tipo de proceso de curtido va en función de las características del producto comercial que se desea obtener. Las técnicas utilizadas comúnmente son: el curtido mineral y el curtido vegetal. Las sustancias minerales pueden ser sales de cromo (Cr), aluminio (Al) y circonio (Zr); mientras que las vegetales utilizan extractos a partir de mimosa, quebracho, castaño, entre otras. El curtido logra la estabilización del colágeno de la piel, proteína que forma enlaces covalentes, coordinados, puentes de hidrógeno, etc. Dependiendo del tipo de curtiente aplicado, otorgándole la resistencia a

microorganismos y a altas temperaturas. El pH óptimo de esta etapa se encuentra en el intervalo de 2-2.3. Manteniéndose similar al del piquelado debido a la diversa gama de curtientes que se tiene. El curtido al cromo representa el método más utilizado por las industrias de este giro, de todo el mundo. En éste, se utiliza comúnmente el sulfato básico de cromo ($\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$). El cual, es una sal de cromo trivalente. Mediante el movimiento mecánico del tambor se favorece el contacto de las sales de cromo a través de las fibras de la piel (Espinoza-Quiñonez et al., 2009; Elabbas et al., 2016).

Una vez transcurrido el tiempo necesario, se lleva a cabo la basificación del medio. Es decir, se va incrementando gradualmente el pH del baño propiciando la fijación de las sales de cromo aplicadas en la piel. Esto se logra mediante la adición de diferentes compuestos como, por ejemplo: carbonato de sodio (Na_2CO_3), bicarbonato de sodio (NaHCO_3), carbonato de calcio (CaCO_3) y oxido de magnesio (MgO). Finalmente, este método de curtido produce cueros de color verde-azulado, denominados como wet blue (Morera, 2004; Soler, 2002).

Sin embargo, es importante mencionar que solamente la etapa de curtido no suele ser suficiente para brindar las características suficientes y necesarias a la piel. Por lo anterior, al termino de esta etapa se lleva a cabo la operación de recurtido, teñido y engrase (RTE) que se describe a continuación.

1.3.3 Operaciones de: recurtido, teñido y engrase (RTE)

Mediante la operación de recurtido se modifican ciertas propiedades del cuero que fue previamente curtido. Con lo cual, se logran obtener características específicas del artículo que se desea producir. En esta etapa son utilizados materiales curtientes al igual que en la etapa anterior. Comúnmente los productos recurtientes más utilizados son: sales de cromo de diferente basicidad, sales de aluminio, extractos vegetales, aldehídos, resinas, etc. Algunas de las propiedades que la operación de recurtido puede conferir al cuero son: aumento de grosor, firmeza, elasticidad, permeabilidad al agua, entre otras.

Una vez verificadas las propiedades necesarias en el cuero se pasa al proceso de teñido. En esta etapa, se añaden al cuero los colorantes necesarios para darle el matiz y la apariencia deseada (Alcocer et al., 2018). Si bien, el color final de la superficie del cuero se logra en la etapa de acabado; la etapa de teñido busca obtener un color lo más cercano posible al que tendrá al final el cuero. Como se ha explicado con anterioridad, dependiendo de las especificaciones del producto, el teñido puede ser superficial o atravesado. Esto se logra mediante la fijación de compuestos conocidos como anilinas. Dependiendo del tipo de anilina utilizada, productos adicionales empleados, la concentración de estos, el pH y la temperatura a la que se lleva a cabo el teñido; este tendrá una acción superficial o completa sobre el cuero. Por lo regular, la fijación de las anilinas se lleva a cabo en medio ácido, adicionando ácido fórmico (H-COOH) (Morera, 2004; Soler, 2002).

Al término del proceso de teñido, el cuero es sometido al proceso de engrase. El cual, le confiere lubricación y con esto, evitar que se rompa al secarlo. Además, que presente la flexibilidad al igual que el tacto deseados. La etapa de engrase influye también en otras propiedades como, por ejemplo:

extensibilidad, resistencia a la tensión, impermeabilidad, etc. La operación de engrase consiste en colocar los cueros en un tabor específicamente para este proceso. Se aplica un baño caliente y enseguida se adicionan las grasas previamente emulsionadas con agua caliente. Como se ha mencionado en las otras etapas, la mezcla de grasas debe corresponder a las características que se desean obtener en el producto terminado. Una vez transcurrido el tiempo necesario, se fijan las grasas al cuero mediante la acidificación del medio. Esto se logra con la incorporación de ácido fórmico. Las grasas empleadas son grasas que han recibido tratamiento químico por medio de sulfitación, sulfatación, sulfonación para hacerlas solubles en agua (Morera, 2004; Soler, 2002).

Una vez concluida la etapa de RTE, se lleva a cabo el proceso de secado. El cual puede ser por diferentes métodos, de los cuales comúnmente se encuentran: secado al aire libre, por túnel, vacío, entre otros. Finalmente se destinan los cueros al proceso de acabado. Y en este, se termina el producto para su posterior distribución y finalmente, su comercialización.

1.4 Problemática ambiental causada por la industria de la curtiduría

Como se ha mostrado, la tradicional industria de curtiduría es un sector industrial importante para el estado de Guanajuato, en particular en la ciudad de León. En este contexto, la economía de muchas familias depende de este tipo de empresas. Sin embargo, como se ha explicado, en el proceso del tratamiento de la piel existen muchas etapas que requieren grandes cantidades de agua. Por lo cual, este giro industrial genera grandes cantidades de aguas residuales. Como se describió anteriormente, en promedio por cada kg de cuero generado, se emplean 35 L de agua (Deghles and Kurt, 2016).

Debido a la naturaleza de los compuestos utilizados en el proceso, las aguas residuales de este tipo de industria poseen altas cargas de contaminantes, que incluyen: materia orgánica, sales, agentes curtientes como el cromo, sólidos (suspendidos, disueltos y sedimentables) y otras sustancias que representan impactos negativos a los seres vivos y al medio ambiente en general (Elabbas et al., 2016).

Muchas industrias en la ciudad de León realizan las descargas de agua residual directamente a los sistemas de alcantarillado municipal (Pardo et al., 2015). Con lo cual, estos efluentes altamente contaminados terminan mezclándose con los residuos domésticos y de otro tipo de empresas. Esto impacta en el desgaste y corrosión de los materiales como el concreto y el acero de las tuberías del drenaje. Posteriormente al llegar a las plantas tratadoras, la presencia de compuestos tóxicos como el cromo, desestabilizan los sistemas biológicos. Por lo tanto, pueden afectar el funcionamiento general de la planta y la calidad del agua de tratamiento, debido a que el proceso más habitual en las plantas de tratamiento es el tradicional método por lodos activados. También, generan un mal olor en la ciudad de León en la noche debido al cambio de temperatura y la volatilización de algunos de estos compuestos contaminantes. Lo cual afecta la calidad del aire en la ciudad y la imagen de ésta.

El impacto ambiental negativo se ha incrementado por los prolongados periodos en los que el manejo de los desechos de la industria del curtido ha sido inadecuado. Además, la implementación de sistemas de control de la contaminación se ha obstaculizado por las condiciones económicas, sociales e incluso políticas que han prevalecido.

Recientemente, el organismo encargado del saneamiento de las aguas residuales de la ciudad, el Sistema de Agua Potable y Alcantarillado de León (SAPAL), reconoció la necesidad de intervenir ante esta problemática, por lo que ha generado estrategias para atender la situación y disminuir los impactos al ambiente y la salud, incentivando a los curtidores al tratamiento de los efluentes y la mejora de sus procesos. Sin embargo, debido a la cantidad de empresas que existen y que continúan desarrollándose, la tarea de que solamente SAPAL logre solucionar la problemática ambiental causada por el efecto de estas aguas residuales, es compleja. En este sentido las tecnologías de saneamiento o pre-saneamiento necesarias para estos efluentes también deben ser desarrolladas o implementadas por las empresas en cuestión.

1.5 Tecnologías utilizadas para tratar el agua residual de la industria de la curtiduría

Debido a la diferente gama de contaminantes presentes en estas aguas residuales, se han propuesto a lo largo de la historia diferentes tecnologías para su saneamiento. Es importante mencionar que ninguna de ellas es una solución definitiva que permita abatir en su totalidad todos los contaminantes. Sin embargo, cada método de tratamiento que se ha empleado tiene sus beneficios como también, sus limitaciones. Entre los procesos de tratamiento que se pueden encontrar en la literatura para este tipo de efluentes, destacan los métodos: químicos, físicos y biológicos. Que han sido explorados de manera independiente y también, de forma combinada (Dantas et al., 2018; Krishnamoorthy et al., 2012). Al igual que las tecnologías emergentes que han comenzado a producir resultados interesantes desde el punto de vista de la eficiencia de remoción.

1.5.1 Métodos fisicoquímicos

Entre los más destacados para este tipo de aguas residuales se encuentran: la coagulación/floculación y la remoción por adsorción.

La coagulación se define como, la desestabilización de los coloides debido a la neutralización de las fuerzas que mantienen a estos suspendidos. Por lo regular esto se logra mediante la utilización de coagulantes que proveen cargas positivas que permiten neutralizar las cargas negativas y reducir el potencial zeta de la suspensión coloidal. El resultado de esto es que las partículas coloidales se aglomeran en partículas de mayor tamaño conocidas como flóculos. Los cuales continúan aglomerándose e incrementado su tamaño hasta volverse largas cadenas de mayor densidad (proceso de floculación). Hay una serie de coagulantes como el sulfato de aluminio (Al_2SO_4), el cloruro férrico (FeCl_3), el sulfato ferroso (FeSO_4), que se utilizan para reducir la carga orgánica (DQO) y los sólidos en suspensión (SS), así como para eliminar los metales tóxicos, principalmente el cromo de las aguas residuales de la curtiduría (Lofrano et al. 2013). En este contexto se pueden mencionar diferentes trabajos donde se ha llevado a cabo estudios de tratabilidad de aguas de curtiduría por medio de coagulantes. (Ates et al., 1997) reportaron una remoción del 70% para la DQO inicial de 5000 mg L^{-1} y menos de 5 ppm del cromo total que inicialmente era de 115 mg L^{-1} de un efluente de la curtiduría utilizando FeCl_3 como coagulante. En los resultados obtenidos por (Song et al., 2004) se reporta una remoción de hasta un 37% de la DQO que originalmente era de 3300 mg L^{-1} , 99% del cromo total que contaba con una concentración inicial de 16 mg L^{-1} y un 46% de remoción de los sólidos suspendidos que inicialmente eran de 260 mg L^{-1} utilizando 800 ppm de sulfato de aluminio, a un pH de 7.5. (Chowdhury et al., 2013) reportaron un 92% de remoción para la DQO que al inicio del tratamiento era de 4000 mg L^{-1} y un 96% para los sólidos

suspendidos que inicialmente eran de 6800 mg L⁻¹ respectivamente; utilizando FeCl₃ como coagulante con una concentración de 150 ppm a un pH de 7. (Shegani, 2014) encontró un 81,60%, 98,34%, 92%, 75,00%, 70,00%, 69,20% y 50% de remoción de DQO, amoníaco, nitrato, cromo hexavalente, fosfato, cloruro y H₂S, respectivamente, mediante el uso de coagulantes de Ca(OH)₂ y FeSO₄•7H₂O para el efluente final del proceso de curtido de la piel. Se observó una baja reducción de sulfatos (19,00%) y sólidos suspendidos (13,00%). Sin embargo, se encontró que con estos coagulantes se producía un aumento de los sólidos disueltos (15,60%).

La adsorción se usa típicamente para la eliminación de metales tóxicos, especialmente el cromo de las aguas residuales de la industria de la curtiduría. Pueden encontrarse diferentes estudios disponibles sobre el uso de adsorbentes como: arcilla, bentonita, polvo de hornos de cemento, carbón activado, etc, para el tratamiento de este tipo de efluentes (Fadali et al., 2004; Fahim et al., 2006; Tahir y Naseem, 2007). Además, se ha reportado del uso de conchas de camarón molidas a base de quitina como adsorbente para la eliminación significativa de Cr (III) (Santosa et al., 2008; Fabricino et al., 2013). En este sentido, también se sugiere el uso de coagulantes a base de cal y carbón activado como tratamiento terciario de estas aguas residuales (Ayoub et al., 2011).

1.5.2 Métodos biológicos.

Estos procesos tienen en común la utilización de una amplia variedad de microorganismos, principalmente bacterias. Los cuales, tienen la capacidad de asimilar la materia orgánica y los nutrientes (nitrógeno y fósforo) disueltos en el agua residual para su propio crecimiento. Dichos microorganismos convierten la materia orgánica biodegradable, por absorción de las sustancias disueltas o en suspensión presentes en las aguas residuales, en compuestos simples. Tales como el

dióxido de carbono, biomasa adicional (lodos), nitrato y nitrógeno gaseoso, siempre que se cumplan las condiciones requeridas. Los microorganismos pueden asimilar la materia orgánica consumiendo oxígeno, o bien en completa ausencia de éste, lo que nos lleva a disponer de 2 sistemas de tratamiento biológico de aguas residuales: sistemas aerobios y anaerobios.

Los sistemas aeróbicos de tratamiento de aguas residuales aprovechan la capacidad de los microorganismos de asimilar materia orgánica y nutrientes (nitrógeno y fósforo) disueltos en el agua residual para su propio crecimiento, en presencia de oxígeno, que actuará como aceptor de electrones en el proceso de oxidación de la materia orgánica. En un proceso de tratamiento aeróbico, la tasa de descomposición de los desechos es rápida, sin embargo, se genera una gran cantidad de lodos. Uno de estos procesos es el método de lodos activados. Del cual, existen diferentes estudios sobre el tratamiento del agua residual de la industria de curtiduría (Eckenfelder, 2002; Hayder et al. 2007; Jawahar et al. 1998; Ramteke et al. al. 2010; Tare et al. 2003; Vidal et al. 2004).

El agua residual de la industria curtidora es de naturaleza altamente salina debido a la alta carga de sales, que se utilizan para la conservación de la piel en bruto (Sundarapandiyan et al., 2010). Por lo tanto, provoca algunos problemas graves en el tratamiento biológico por lodos activados. Los principales problemas que se han reportado debido a esto incluyen: i) Adaptación limitada de cultivos convencionales debido a una mayor concentración de sal, que por lo tanto no podría tratar de manera efectiva los lodos activados, ii) los cambios en la fuerza iónica provocan la rotura celular incluso con los cultivos aclimatados y finalmente conducen a fallas en el sistema lo que también limita el tratamiento por esta técnica. Además, el uso de compuestos altamente no biodegradables

limita la eficiencia de los procesos biológicos aerobios en el tratamiento de este tipo de efluentes. Un ejemplo de esto son los compuestos curtientes como sales de cromo, zirconio, entre otros. Los cuales, inhiben el crecimiento de heterótrofos, así como de bacterias nitrificantes / desnitrificantes (Farabegoli et al., 2004; Stasinakis et al., 2002).

Por otro lado, el uso de procesos de tratamiento anaeróbico para tratar los efluentes generados por la curtiduría es una opción interesante en comparación con el proceso de tratamiento aeróbico debido al bajo consumo de energía y producción de lodos. Sin embargo, su aplicación a gran escala actualmente aún es limitada, además cuenta con varios inconvenientes, como por ejemplo: i) producción continua de sulfuro (a partir de la reducción de sulfato) en ausencia de aceptores de electrones alternativos como oxígeno y nitrato; ii) el alto contenido de proteínas afecta la selección de la biomasa, ralentiza la cinética de la hidrólisis y también inhibe la formación de lodos, y iii) el requisito de un tratamiento aeróbico adicional para cumplir con una adecuada remoción de la DQO (Mannucci et al., 2010).

1.5.3 Tratamiento mediante membranas

Las tecnologías de membranas se utilizan para la separación/purificación mecánica de aguas residuales. El uso de estas tecnologías en los efluentes provenientes de la industria curtidora se está volviendo una alternativa interesante, debido a que es un proceso no selectivo. Es decir, puede remover un amplio rango de contaminantes a diferentes concentraciones.

El uso de membranas para el tratamiento de este tipo de aguas residuales ha sido reportado en diferentes trabajos. Los resultados obtenidos por (Lawanda et al.2009; Ranganathan y Kabadgi

2011), muestran que mediante el uso de membranas lograron recuperar cromo en el agua residual del proceso de curtido. Se ha reportado una reducción de la carga contaminante generada en las etapas de depilado y engrase, mediante el uso de membranas (De Pinho 2009; Wang et al.2011). Además, diferentes tecnologías basadas en membranas, como, por ejemplo: microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y la ósmosis inversa, se pueden utilizar para la eliminación de diferentes contaminantes del agua residual de la industria curtidora (Lofrano et al. 2013; Dixit et al.2015). Sin embargo, los principales inconvenientes de la aplicación de membranas son el significativo ensuciamiento generado por la gran cantidad de contaminantes presentes en este tipo de agua residual. Lo cual, genera capas de obstructivas sobre la superficie de las membranas, con lo que su eficiencia se ve severamente afectada y, por lo tanto, deban ser sustituidas constantemente. También, en los procesos de tratamiento de agua por medio de membranas suelen utilizarse bombas de presión, por lo que al incrementarse la concentración de contaminantes en la membrana es necesario incrementar la caída de presión y por consecuente la potencia hidráulica; lo que incrementa el costo al utilizar este tipo de tecnologías para el saneamiento del agua (Keerthi et al., 2013; Srinivasan et al. 2012; Stoller et al. 2013).

1.5.4 Procesos de oxidación avanzada

Una alternativa más que se ha explorado en los últimos años para el tratamiento del agua residual de este tipo de industria, es el uso y la generación in-situ de agentes altamente oxidantes (UV, H_2O_2 , O_3 , OH^\bullet , ClO^-) que permitan la remoción de los contaminantes. Estos métodos se conocen como procesos de oxidación avanzada. Mediante esta tecnología, se oxidan de forma rápida y no selectiva una amplia gama de contaminantes orgánicos recalcitrantes como: benzoquinona, benceno, fenoles, clorofenoles, colorantes y formaldehído (Dixit et al.2015 ; Lofrano et al. 2013).

Existen varios tipos de procesos de oxidación avanzada, los más utilizados son: el proceso fenton, foto-electrofentón y la ozonización. En la literatura pueden encontrarse diferentes trabajos de este tipo de procesos para el agua residual proveniente de la etapa de curtido en las tenerías. (Modenes et al. 2012) mediante el uso del proceso de foto-electrofentón en combinación con la EC, lograron una remoción del 90% en la DQO, 50% en los sólidos suspendidos en un tiempo de 540 min; para el efluente final real de una industria curtidora. Los resultados reportados por (Houshyar et al. 2012), muestran que mediante la ozonización se logró alcanzar una remoción del 50% en la DQO; utilizando agua de la etapa de curtido previamente alcalinizada para precipitar al cromo. (Sundarapandiyan et al. 2010) lograron una remoción del 90% en la DQO con un pH de 9 en un tiempo de 120 min, mediante el uso de cloro activo como agente oxidante; para un agua sintética con las características del agua de tenería del proceso de pickelado.

Sin embargo, existen aspectos que deben ser considerados para utilizar esta clase de procesos para tratar este tipo de agua residual. El hecho de que existan compuestos que capten el H_2O_2 , puede generar un exceso de este, y en lugar de actuar como fuente de radicales hidroxilo, actuaría como un captador de los radicales. Esto, reduce la capacidad de remoción del proceso. Además, la alta concentración de oxidantes que no están reaccionando, puede generar interferencias en la cuantificación de la DQO. Por otro lado, el agua residual del proceso de curtido contiene una cantidad significativa de cromo, que puede oxidarse de forma trivalente a hexavalente, una forma más tóxica, durante el tratamiento de oxidación y, por lo tanto, es muy recomendable evaluar los posibles efectos del uso de agentes oxidantes, en los diferentes estados de oxidación del cromo (De Laat et al. 2004; Dogruel et al. 2004; Rameshrajya y Suresh 2011).

1.6 Proceso de electrocoagulación

La electrocoagulación (EC) es una técnica alternativa a la coagulación-floculación química convencional. La cual, consiste en la generación in-situ del coagulante por una electrodisolución de un ánodo de sacrificio, siendo el hierro y el aluminio los más utilizados. La corriente eléctrica proporciona la fuerza electromotriz que provoca una serie de reacciones químicas las cuales causan la desestabilización de las formas en las que los contaminantes se encuentran presentes. Es así, como los contaminantes presentes en el medio acuoso forman agregados hidrofóbicos que flotan o precipitan, lo que permite removerlos de manera simple, mediante en una operación secundaria de separación como sedimentación o flotación (Holt et al., 1999; Mollah et al., 2004).

Diferentes trabajos muestran la alta capacidad de remoción que tiene la EC para diferentes tipos de contaminantes presentes en el agua residual de la industria de la curtadura. (Espinoza-Quiñones et al., 2019) usando un arreglo monopolar de dos electrodos de hierro y mediante un análisis de superficie de respuesta, lograron una remoción del 90% de cromo y la turbidez, así como 70% de DQO. (Deghles et al., 2016) utilizando un reactor EC de 5 pares de electrodos de aluminio, lograron eliminar más del 90% del cromo, 80% de color y 50% de DQO. (De la Luz et al., 2019) emplearon un arreglo de electrodos paralelos y lograron eliminar en más del 70% para el COT y el DQO respectivamente. (Elabbas et al., 2016) estudiaron el efecto del tipo de aluminio utilizado en un reactor EC en operación de recirculación con un arreglo monopolar en paralelo, alcanzando una remoción de más del 90% de la DQO y el cromo presente en el agua residual de la etapa de curtido. (Moradi et al., 2019) utilizaron un reactor de EC de dos electrodos de aluminio como pretratamiento para posteriormente utilizar un sistema de oxidación avanzada; obtuvieron una remoción del 40% del Cr (VI), más del 90% para los sulfuros y 50% para los sulfatos.

Si bien estos y otros trabajos presentes en la literatura muestran la capacidad de la EC para el saneamiento del agua residual de la industria curtidora, existen muchas variables y parámetros que deben estudiarse cuidadosamente; ya que la eficiencia de remoción y el desempeño del proceso dependen de manera importante de estos aspectos. Los cuales, serán explicados a continuación.

1.6.1 Fundamento, mecanismos y reacciones principales en el proceso de EC

Como se ha descrito el aluminio es, por lo general, el elemento de elección cuando de sistemas de EC se trata. Por lo regular tanto el electrodo de trabajo como el contra-electrodo suelen ser del mismo elemento. En este sentido, la reacción de oxidación y reducción correspondiente al utilizar electrodos de aluminio se muestran en las ecuaciones (1) y (2) respectivamente.



El ion Al^{3+} producto de la oxidación anódica, se transfiere hacia el seno de la solución, y posteriormente, reacciona con el OH^{-} dando lugar a la formación de hidróxidos y poli-hidróxidos de aluminio (Lu et al., 2015; Lu et al., 2017). Algunos de los compuestos que se generan durante la electrolisis son: $\text{Al}(\text{OH})^{+}$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{4+}$, y $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{4+}$. Sin embargo muchas de estos compuestos son inestables, y finalmente tienden a transformarse en su forma más estable, es decir, $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Los hidróxidos de aluminio presentes en la solución son los que se encargan de desestabilizar y remover a los contaminantes. La figura 2 muestra un esquema general del proceso de EC.

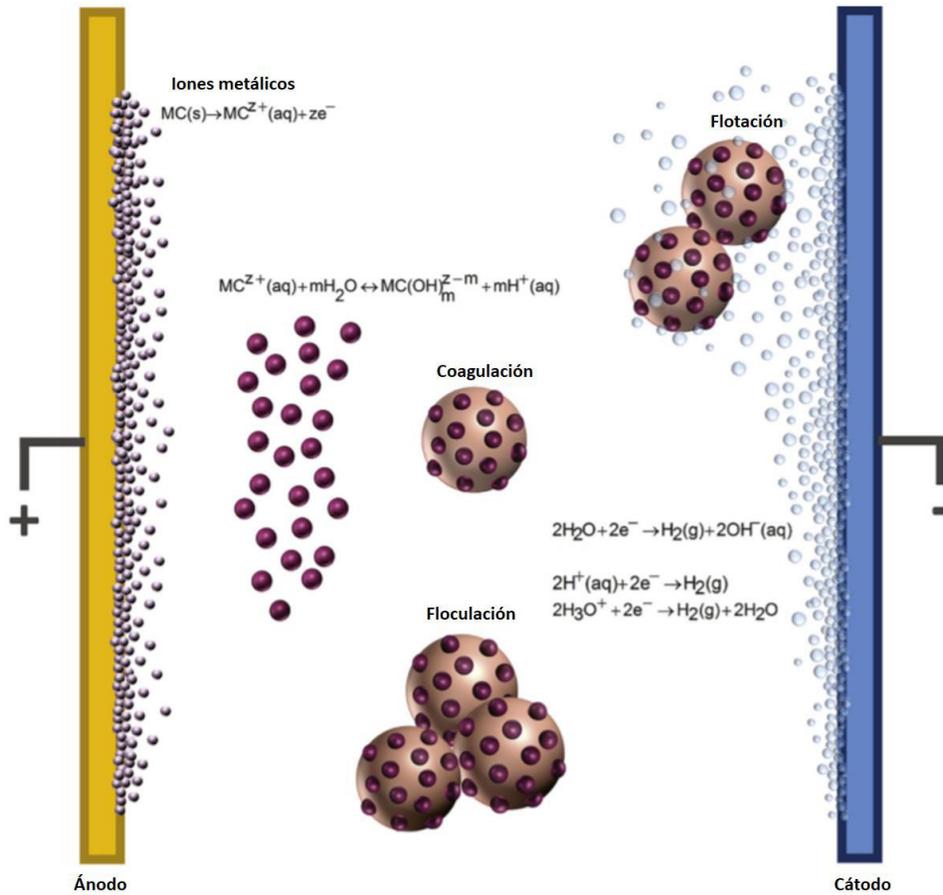


Figura 2. Esquema general del proceso de electrocoagulación

En términos generales se puede definir que la electrocoagulación consta de 3 etapas (Khandegar and Saroha, 2013; Garcia-Segura et al., 2017):

- a) Compresión de la doble capa difusiva alrededor de las especies cargadas por la interacción de los iones generados por la oxidación del ánodo de sacrificio.

-
- b) Neutralización de las cargas negativas de las especies iónicas presentes en el agua residual ocasionada por los iones producidos por disolución electroquímica del ánodo de sacrificio, los cuales reducen la repulsión electrostática entre partículas lo que causa la coagulación y de este proceso resulta una carga neta igual a cero.

 - c) Los flóculos que se forman como resultado de la coagulación crean una capa de lodos que atrapan a los contaminantes que permanecen en el medio acuoso. En donde finalmente los flóculos generados decantaran por diferencia de densidad con el medio o flotarán por la generación de gas producto de la electrólisis

1.6.2 Ventajas y limitaciones en el proceso de EC

Existen diferentes ventajas que se han reportado del uso de la EC respecto a otro tipo de procesos de tratamiento de agua (Khandegar and Saroha, 2013), algunas de las más destacadas son:

- a) No requiere el empleo de compuestos químicos para la generación de los coagulantes.
- b) En comparación con la coagulación química la EC puede remover compuestos que la coagulación química no. Esto también se debe a que existen procesos adicionales durante la electrólisis en la EC como los procesos de oxidación directos e indirectos.
- c) La generación de lodos en la EC es menor a la que se obtiene durante a la coagulación química, por lo tanto, el costo del almacenamiento y traslado de lodos será menor.

-
- d) Los equipos en los que se puede llevar a cabo la EC resultan más simples desde el punto de vista de operación en comparación, por ejemplo, con los sistemas biológicos.
 - e) Es un proceso no selectivo, es decir, todo lo que pueda removerse por EC será removido en comparación con los sistemas de adsorción.
 - f) Al igual que en otras tecnologías de saneamiento de efluentes, es posible utilizar fuentes de energía renovables, por ejemplo, celdas solares o de combustible.

Por otro lado, existen limitaciones que deben ser tomadas en cuenta si se desea explorar a la EC como método de tratamiento de agua residual (Mollah et al., 2001; Mollah et al., 2004). Algunas de las que se han reportado en la literatura son:

- a) Debido al efecto de la electrodisolución de los electrodos, éstos deben ser reemplazados periódicamente.
- b) Se requiere un espacio inter-electródico adecuado que permita que la corriente pueda mantenerse durante el tiempo de electrolisis.
- c) La formación de óxidos en los electrodos de trabajo debido a la reacción parasita de generación de oxígeno (pasivación) genera resistencia al flujo de corriente y a la generación de iones metálicos. Con lo que se incrementa el costo de operación debido a que la dosis de coagulante disminuye y el tiempo de electrólisis se incrementa.
- d) Dependiendo de la región donde se encuentre, los costos de la electricidad pueden ser más altos.

1.7 Variables que afectan el proceso de electrocoagulación

1.7.1 Efecto del elemento utilizado como electrodo

La elección del material del electrodo es uno de los parámetros de control de la EC que no solo impacta en el rendimiento y la eficiencia del proceso, sino que también está asociado con el costo. En el caso de la eficiencia de la EC, la disolución anódica, el porcentaje de contaminantes eliminados al igual que la dosis de coagulante requerido son parámetros importantes que juegan un papel fundamental. Estos están directamente asociados a las especies metálicas iónicas que se generan durante la electrólisis. En este sentido, se prefieren los coagulantes iónicos metálicos de valencia de carga más alta debido a su mayor compresión eléctrica de doble capa que mejora la coagulación de los contaminantes (Pearse, 2003)

Si bien en la literatura se considera que el aluminio y el hierro, son los elementos que mejores resultados brindan para la EC desde los puntos de vista de eficiencia de remoción y costos respectivamente; se puede destacar que existen otros elementos que han mostrado tener potencial para ser utilizados también como electrodos de trabajo. Entre estos elementos adicionales a los anteriormente mencionados, destacan el magnesio, el plomo y el cobre (Khandegar and Saroha, 2013; Garcia-Segura et al., 2017).

1.7.2 Efecto del tipo de arreglo de electrodos utilizado

En la práctica, existen dos configuraciones que suelen ser utilizadas en el proceso de EC. El arreglo de electrodos monopolar y el arreglo bipolar. La figura 3 muestra un esquema de como son las conexiones en ambos tipos de arreglos.

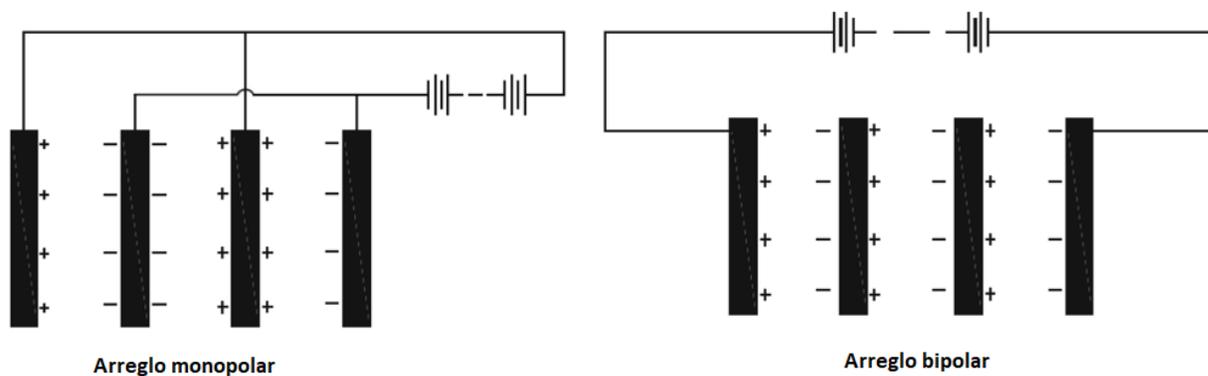


Figura 3. Tipos de arreglos de electrodos utilizados en el proceso de electrocoagulación

En el arreglo de tipo monopolar, los electrodos de trabajo (ánodos) se encuentran conectados entre sí; de igual manera los electrodos que actúan como contra-electrodos (cátodos).

En el caso del arreglo bipolar, solamente los electrodos de los extremos cuentan con conexiones hacia la fuente de poder. Cuando la corriente pasa a través de los electrodos; la superficie de los electrodos que no cuenta con conexión es polarizada de forma positiva y negativa respectivamente. Si bien no está claro cuál es el arreglo más adecuado para el proceso de EC, el arreglo de tipo monopolar, en algunos estudios, ha resultado más adecuado desde el punto de vista de consumo de energía y eficiencia de remoción (García-Segura et al., 2017). Sin embargo, el arreglo de tipo bipolar permite un mantenimiento más sencillo (Liu et al., 2010) pero debido a la polarización de los electrodos que no tienen una conexión directa, la distribución de corriente se incrementa lo que afecta la generación homogénea de iones metálicos y de coagulantes respectivamente dentro del sistema.

1.7.3 Efecto del pH.

El pH de la solución juega un papel importante en los mecanismos que involucran la coagulación química y EC de los contaminantes. Los mecanismos principales que ocurren en la eliminación de los contaminantes son: complejación, neutralización de carga, atrapamiento, adsorción y / o la combinación de ellos. El predominio de cada mecanismo depende de la naturaleza contaminante, el tipo de coagulante y su dosis. Sin embargo, el pH y otros efectos pueden influenciar de manera representativa en el rendimiento de la EC. El coagulante en solución presenta diferentes especies en equilibrio dependiendo del pH; la especie iónica del metal, los complejos de hidróxido monoméricos y los complejos de hidróxido poliméricos. La distribución de estas especies en función del pH suele presentarse al utilizar la relación entre el valor negativo de la expresión de la concentración del logaritmo en función del pH, lo que proporciona información valiosa sobre la distribución de estas especies en equilibrio (Caziñares et al., 2009).

En el caso específico del uso de ánodos de aluminio, el efecto de los iones de Al^{3+} tiene una influencia significativa sobre el mecanismo de remoción de los contaminantes. Es decir, el pH es un factor clave en la formación del coagulante $\text{Al}(\text{OH})_3$. La formación de especies de $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ ocurre a pH entre 6 y 8, mientras que a pH de 9 predomina la especie de $\text{Al}(\text{OH})_4$ (Kim et al., 2002). En la Figura 4, se muestra un diagrama de potencial en función del pH para la de formación de especies utilizando electrodos de aluminio. Se ha reportado que la eficiencia de remoción de los contaminantes puede decrecer de 90 a 75% cuando el pH final es mayor a 9. Esto es atribuido primeramente a la formación de AlO_2 soluble que se obtiene a pH altos (Emamjomeh y Sivakumar, 2009).

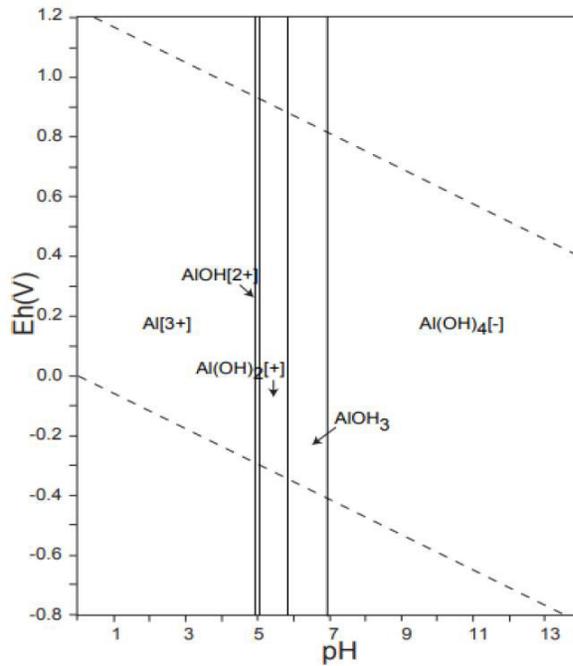


Figura 4. Diagrama de pourvaix de la generación de especies de aluminio

1.7.4 Efecto de la densidad de corriente

La densidad de corriente es un parámetro muy importante en la EC, ya que determina la tasa de dosificación del coagulante, la tasa de producción de burbujas, el tamaño y el crecimiento de los flóculos, lo que afecta la eficiencia de la EC. Con un aumento en la densidad de corriente, aumenta la velocidad de disolución del ánodo. Esto conduce a un incremento en la cantidad de coagulante generado y, por lo tanto, en el número de flóculos de hidróxido metálico que resulta en un aumento en la eficiencia de remoción de contaminantes. Un aumento en la densidad de corriente por encima de la densidad de corriente óptima no da como resultado un aumento en la eficiencia de remoción de los contaminantes.

La dosis de coagulantes producido por electrólisis puede ser calculado a partir de la primera ley de Faraday cuando la densidad de corriente y tiempo de tratamiento dentro de la celda electroquímica

son conocidos. Sin embargo, los resultados de la primera ley de Faraday no consideran reacciones parásitas como, por ejemplo, la generación de oxígeno en la oxidación del agua. De acuerdo con la literatura, se ha reportado que, un aumento en la densidad de corriente incrementa la concentración de aluminio en la solución a flujo constante, es decir, que la densidad de corriente es directamente proporcional a la concentración de aluminio generada por la electrodisolución del ánodo de sacrificio (Emamjomeh y Sivakumar, 2009).

1.7.5 Efecto del tiempo de electrólisis

La eficiencia de remoción de contaminantes también es función del tiempo de electrólisis. Es decir, eficiencia de remoción de los contaminantes aumenta con el aumento del tiempo de electrólisis. Pero más allá del tiempo óptimo de electrólisis, la eficiencia de remoción de contaminantes se vuelve estacionaria. Es decir, no aumenta con un incremento del tiempo. Los coagulantes generados por la disolución de los electrodos aumentan también con el tiempo de electrólisis. Sin embargo, una vez que se ha alcanzado la remoción estacionaria para los contaminantes, y en este sentido la cantidad necesaria de hidróxidos metálicos; ni el aumento de coagulantes ni del tiempo tiene un aumento en la remoción.

Excederse en el tiempo de electrólisis puede ser perjudicial para el tiempo de vida de los electrodos, debido a la disolución. En este sentido la pasivación de los electrodos se ve disminuida si el tiempo de electrólisis se reduce. Además, debido a la reducción del agua, demasiado tiempo de electrólisis puede favorecer a que el volumen de agua tratada disminuya lo que también podría incrementar la concentración final de los contaminantes (Khandegar and Saroha, 2013; Garcia-Segura et al., 2017).

1.7.6 Efecto de la agitación

La agitación ayuda a mantener condiciones uniformes y evita la formación de zonas de estancamiento que pueden generar gradientes de concentración en el reactor de EC. Además, la agitación en el reactor favorece el transporte convectivo de los iones metálicos generados en la electrodisolución del electrodo de trabajo. Con un aumento en la velocidad de agitación hasta la velocidad de agitación óptima, hay un aumento en la eficiencia de remoción de contaminantes. Esto se debe al hecho de que, con un aumento en la movilidad de los iones generados, los coagulantes se producen de manera homogénea, lo que permite que los flóculos se formen sin ser dañados por el esfuerzo de corte producto del movimiento del fluido durante electrólisis. Sin embargo, con una velocidad de agitación demasiado intensa, hay una disminución en la eficiencia de remoción de contaminantes a medida que los flóculos se degradan por el esfuerzo que el fluido imparte sobre ellos y la colisión entre los mismos (Song et al., 2018).

Actualmente no existe un valor definido para la velocidad de agitación, como tampoco para el flujo volumétrico de los sistemas de EC en continuo. Esto se debe a que cada celda cuenta con sus características geométricas particulares, así como su modo de operación. Por lo tanto, cada sistema debe llevar a cabo el estudio correspondiente de los efectos hidrodinámicos en la remoción de los contaminantes durante la EC.

1.7.7 Efecto del espacio inter-electródico

La distancia entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo es otro aspecto de gran relevancia en el proceso de EC. Esto se debe a que al incrementar el espacio inter-electródico, se incrementan las pérdidas óhmicas. Lo cual conlleva a un incremento en el consumo de potencia de celda lo que se traduce en un incremento en los costos del proceso. También, el espacio inter-electródico cuanto mayor sea, mayor será el efecto de la distribución de corriente en los electrodos. Es decir, si el espacio entre los electrodos es demasiado grande la generación de iones metálicos no será homogénea en todo el electrodo de trabajo; como tampoco lo será la generación de hidróxido e hidrógeno en el contra electrodo, respectivamente. La falta de homogeneidad en la generación de las especies conducirá a que la remoción de contaminantes sea no uniforme en el sistema, y que la eficiencia de remoción disminuya.

Por otro lado, si el espacio inter-electródico es demasiado pequeño la generación y el crecimiento de los flocos se vera afectado debido a la colisión entre ellos mismos por la caída de presión (como se explicó en la sección anterior) y con la fracción dispersa (gas). Lo que impactara de manera significativa en la eficiencia de remoción. Si bien no existe un valor definido para el espacio inter-electródico, este debe ser el suficiente para asegurar la uniformidad de la corriente en los electrodos y la homogénea generación de las especies; pero que la distancia de este no sea perjudicial para la generación y crecimiento de los flóculos (Khandegar and Saroha, 2013; Garcia-Segura et al., 2017).

1.7.8 Efecto de la fracción dispersa (gas)

La conductividad electrolítica no es siempre constante durante la electrólisis. Existen diferentes factores que pueden hacer que esta, aumente o disminuya. La presencia de fracción dispersa (burbujas de gas) en la solución produce que la conductividad disminuya. Esto se debe a que las burbujas actúan como aislantes (Mandin et al., 2005).

Durante la electrólisis, como se ha explicado en durante el texto, ocurre la generación de iones metálicos producto de la electrodisolución de los electrodos de trabajo. Al mismo tiempo ocurre la generación de gas hidrogeno (H_2) producto de la reducción del agua en el contra electrodo, ecuación (2). Además, si el potencial aplicado se incrementa hasta un valor conocido como sobrepotencial de generación de oxígeno (O_2); el agua comenzara a ser oxidada en los electrodos de trabajo. Por lo tanto, se generará oxígeno e hidrogeno al mismo tiempo. Lo que resulta en que el valor total de la fracción dispersa presente en el sistema sea mayor. En este sentido, la densidad de corriente aplicada a la EC debe tener en cuenta este efecto. Porque además de generar un incremento en el costo debido a una caída en la conductividad, la eficiencia de remoción puede disminuir. Esto último debido a que la presencia de demasiadas burbujas afecta la generación y el crecimiento de los flóculos, debido que pueden romperse o no interactuar adecuadamente con los contaminantes (García-Segura et al., 2017).

1.8 Reactores electroquímicos comúnmente utilizados para el proceso de EC

El adecuado diseño del reactor electroquímico es una cuestión fundamental para alcanzar la máxima eficiencia en el proceso de EC. Actualmente no se cuenta con una metodología definida para el diseño y construcción de un reactor de EC. Sin embargo, se cuentan con aspectos de naturaleza física y química que garantizan un buen desempeño, así como la construcción del equipo (Holt et al., 1999; Mollah et al., 2001).

El tipo de reactor de EC influye en el rendimiento del proceso, pero también afecta su operación y su escalamiento. El reactor más utilizado es la celda discontinua con electrodos de placa (Figura 5a) con un arreglo de tipo monopolar. Los electrodos se sumergen en la solución y el efluente se agita convencionalmente para homogeneizarlo.

Una variación del reactor de celda discontinua típica con electrodos de placa consiste en un reactor cilíndrico con electrodos concéntricamente internos (Figura 5b). Estos electrodos (ánodo y cátodo) presentan forma de cilindro y se colocan uno dentro del otro (Un et al., 2013).

Existen variaciones del reactor cilíndrico, donde el ánodo es un electrodo cilíndrico concéntrico, pero, el cátodo consiste en un impulsor giratorio con dos palas metálicas para homogeneizar mecánicamente la solución y evitar que las partículas se asienten en el reactor durante la EC (Figura 5c).

Otro reactor electroquímico que se utiliza comúnmente para la EC es el reactor de filtro prensa (Figura 5d). El cual, ha logrado altas eficiencias de remoción al ser utilizado para tratar soluciones que contienen metales, contaminantes orgánicos e inorgánicos con respecto a la celda discontinua convencional con electrodos de placa (Zhang et al., 2013).

Otros sistemas de EC novedosos son los reactores continuos con electrodos de tipo tornillo giratorio (Figura 5e). Estos reactores están diseñados con una sección simétrica para favorecer la distribución uniforme de la velocidad del líquido que fluye alrededor de una varilla de ánodo de sacrificio con un cátodo helicoidal, y ambos electrodos se colocan en el medio del reactor de EC (Un et al., 2014).

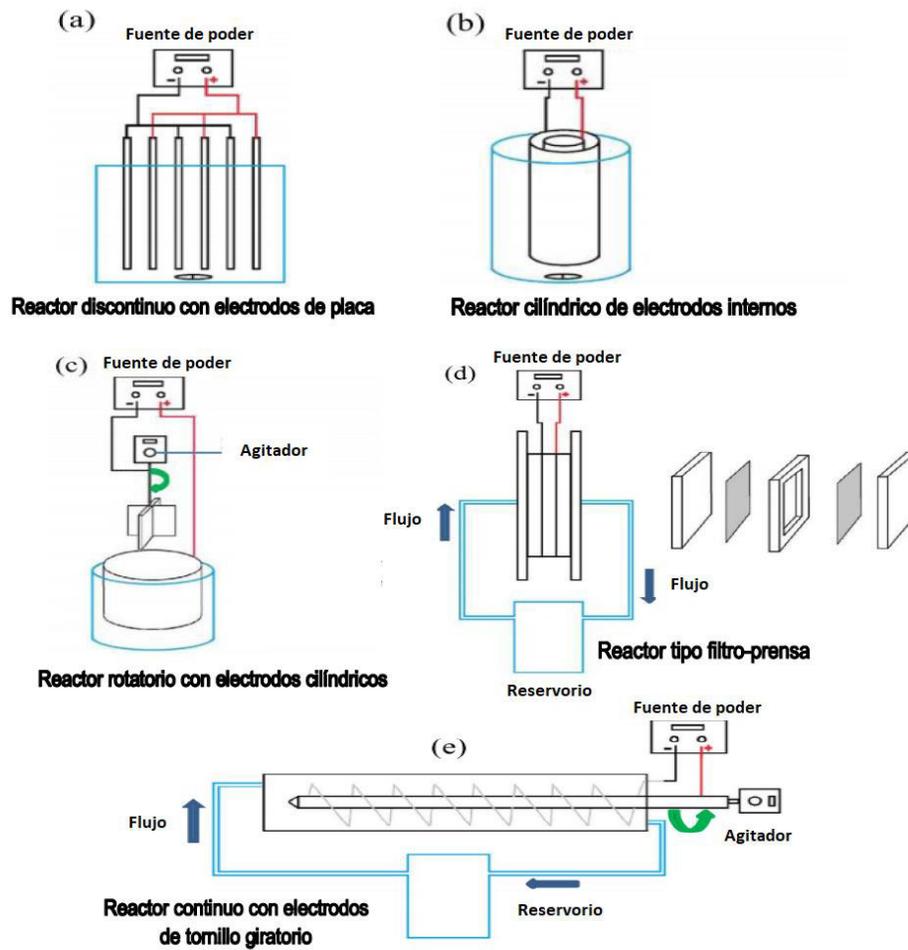


Figura 5. Tipos de reactores utilizados en el proceso de electrocoagulación (García-Segura et al., 2017).

CAPITULO 2. Modelos matemáticos y simulación numérica

En este capítulo se describen los modelos matemáticos empleados para el estudio de la transferencia de masa, la transferencia de momento (fase líquida y fase dispersa) y la distribución de corriente y potencial, utilizando técnicas de simulación computacional (CFD) para el diseño propuesto del reactor de EC.

2.1 Diseño del reactor de electrocoagulación.

La Figura 6 muestra (a) el reactor del laboratorio de EC construido, (b) el arreglo de los electrodos y (c) el dominio computacional 3D del sistema. El sistema consta de dos tanques de sedimentación acoplados a un reactor RCE con 6 placas de aluminio como ánodos, que se colocan en la superficie del reactor de forma equidistante en un ángulo de 60° entre sí. Los electrodos están unidos a la pared del reactor. Este diseño se basó debido a que como se explicó con anterioridad para el proceso de EC es necesario contar con condiciones hidrodinámicas suficientes y necesarias que permitan una adecuada homogenización de los coagulantes. Este efecto es favorecido debido a la presencia de un agitador, en este caso un cilindro rotatorio. La razón por la cual se utilizó este arreglo de electrodos es debido a que los efectos de borde en la distribución de corriente se minimizan al utilizar 6 placas como electrodos de trabajo y un contra electrodo de forma cilíndrica (Pérez y Nava, 2014). Mediante esto, la generación de los iones metálicos producto de la electrodisolución será de forma homogénea en toda la longitud del reactor. Otro aspecto que se consideró en este diseño fue que se ha reportado que el reactor RCE es un sistema que permite recuperar metales disueltos en el agua mediante una reducción catódica sobre la superficie del contra electrodo; al tener una baja distribución de corriente, por lo tanto, el efecto de la reducción catódica será

homogénea sobre todo el electrodo (Rivero et al., 2010). El uso de dos decantadores se basa en la teoría de floculación. Lo que se pretende con estos decantadores es que los flóculos generados por los coagulantes producidos en el reactor puedan aumentar de tamaño y por lo tanto incrementar su densidad. Por lo anterior, se esperaría que dichos flóculos sedimenten en los decantadores; lo que permitiría que el agua tratada salga libre o con un porcentaje de sólidos menor al que se tendría de no contar con los decantadores. Es importante mencionar que en el diseño planteado se consideró que el sistema pudiera contar con diferentes modos de operación. Un modo continuo, un modo tipo batch y también, un modo tipo batch con recirculación. Esto en función de que este reactor no se utilizara para el tratamiento únicamente del agua de la industria de la curtiduría sino también para tratar otro tipo de efluentes. Diferentes trabajos sobre sistemas RCE muestran que la geometría más adecuada del dominio computacional, es considerar los seis electrodos de trabajo sin la cara en contacto con la pared concéntrica del reactor (Low et al., 2007; Rivero et al., 2010; Rosales et al., 2016; Pérez and Nava, 2014).

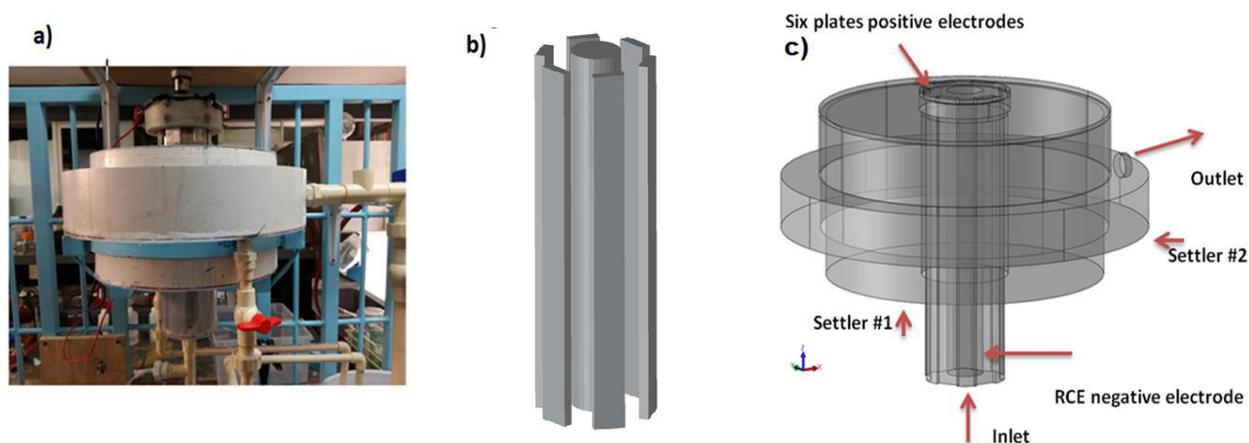


Figura 6. (a) Sistema a escala laboratorio de EC, (b) Arreglo de los electrodos (c) Dominio computacional 3D del sistema.

La entrada del reactor está en el centro en la base de este, luego el fluido se derrama desde la parte superior del reactor al primer tanque de sedimentación, posteriormente el líquido se derrama nuevamente desde la parte superior del primer tanque de sedimentación al segundo tanque de sedimentación. Finalmente, el fluido sale del sistema en la salida. La tabla 1 muestra los parámetros geométricos del sistema descrito.

Tabla 1. Parámetros geométricos del reactor

Diámetro interno del reactor / cm	8.5
Diámetro de la entrada / cm	1.27
Diámetro del RCE / cm	4
Altura del RCE (en contacto con la solución) / cm	30
Altura del sedimentador #1 / cm	15
Altura del sedimentador (fluido) #2 / cm	5.5
Diámetro interno del sedimentador #1 / cm	31
Diámetro interno del sedimentador #2 / cm	40
Área del RCE, A_{RCE} (en contacto con la solución) / cm^2	386.8
Altura de las placas utilizadas como ánodos (unidos a la pared del reactor) / cm	30.5
Espacio interelectródico / cm	1.8

2.2 Modelo de distribución de corriente secundaria.

La densidad de corriente, j en cualquier punto dentro de la celda se puede calcular a partir del gradiente de potencial local, de acuerdo con la Ley de Ohm:

$$j = -k_{ef}\nabla\varphi \quad (3)$$

Donde k_{ef} es la conductividad electrolítica efectiva y φ es el potencial local. La conductividad electrolítica efectiva es la conductividad electrolítica pura k_0 , afectada por la presencia de la fracción dispersa ϕ_g , dada por la relación de Bruggerman (Mandin et al., 2005):

$$k_{ef} = k_0(1 - \phi_g)^{3/2} \quad (4)$$

La distribución de potencial local en la solución se describe por la ecuación de Laplace:

$$\nabla^2\varphi = 0 \quad (5)$$

Ambos, los iones de aluminio y la generación de hidrógeno de las ecuaciones (1) y (2) pueden estar representados por un modelo de distribución de corriente secundaria, ya que la reacción electroquímica depende exclusivamente de la transferencia de carga. Considerando la presencia de electrolito soporte, la densidad de corriente local está relacionada con el sobrepotencial local, η en el electrodo.

El sobrepotencial es la diferencia de potencial entre, el potencial metálico φ_m , la solución potencial adyacente al electrodo φ_s y el potencial de equilibrio φ_0 :

$$\eta = \varphi_m - \varphi_s - \varphi_0 \quad (6)$$

Se empleó una cinética electroquímica de distribución de corriente secundaria en las seis placas (ánodos) y el RCE (cátodo) respectivamente (Madore et al., 1992):

$$-k_{ef} \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} = j_0 \exp(\eta/b_a) \quad (7)$$

$$-k_{ef} \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} = -j_0 \exp(-\eta/b_c) \quad (8)$$

donde j_0 es la densidad de corriente de intercambio, b_a y b_c son las pendientes anódica y catódica de Tafel respectivamente. Las variables φ y ϕ se resolvieron simultáneamente mediante el acoplamiento de la ley de Ohm con un modelo bifásico que se describe a continuación.

2.3 Modelo de turbulencia bifásico

Se supone que las burbujas solo ocupan una pequeña fracción de volumen y siempre viajan con su velocidad terminal. Por lo tanto, es posible resolver solo un conjunto de ecuaciones de RANS para la fase líquida y dejar que la velocidad de las burbujas sea guiada por un modelo de deslizamiento. La distribución de la presión se calcula a partir de una ecuación de continuidad promediada por la mezcla. La fracción de volumen de las burbujas se rastrea mediante la resolución de una ecuación de transporte para la densidad efectiva del gas. Los efectos de la turbulencia se modelan utilizando el modelo estándar de κ - ϵ . El flujo cerca de las paredes se modeló utilizando funciones de pared.

A partir de lo anterior, las ecuaciones de momento y continuidad para las dos fases se pueden combinar y se mantiene una ecuación de transporte de fase gaseosa para rastrear la fracción de

volumen de las burbujas. La ecuación de momento (9) y la ecuación de continuidad (10) para la fase líquida son:

$$\phi_l \rho_l \frac{\partial \mathbf{u}_l}{\partial t} + \phi_l \rho_l (\mathbf{u}_l \cdot \nabla) \mathbf{u}_l = \nabla \cdot [-pI + \phi_l (\nabla \mu_l + \mu_T)(\nabla \mu_l + \nabla \mu_T)^T] + \phi_l \rho_l \mathbf{g} \quad (9)$$

$$\rho_l \nabla \cdot \mathbf{u}_l = 0 \quad (10)$$

Donde μ_l es la viscosidad dinámica, ρ es la densidad, P es la presión y \mathbf{u}_l es el vector de velocidad de la fase continua. El tensor de esfuerzo de Reynolds puede expresarse en términos de una viscosidad turbulenta μ_T , de acuerdo con el modelo estándar de turbulencia $\kappa - \varepsilon$:

$$\rho_l (\mathbf{u}_l \cdot \nabla) \kappa = \nabla \cdot \left[\left(\mu_l + \frac{\mu_T}{\sigma_\kappa} \right) \nabla \kappa \right] + P_\kappa - \rho_l \varepsilon + S_\kappa \quad (11)$$

$$\rho_l (\mathbf{u}_l \cdot \nabla) \varepsilon = \nabla \cdot \left[\left(\mu_l + \frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{\kappa} P_\kappa + C_{\varepsilon 2} p \frac{\varepsilon^2}{\kappa} + C_{\varepsilon 3} S_\kappa \frac{\varepsilon}{\kappa} \quad (12)$$

$$\mu_T = \rho_l C_\mu \frac{\kappa}{\varepsilon} \quad (13)$$

$$P_\kappa = \mu_T \left[\nabla \mathbf{u}_l (\nabla \mathbf{u}_l + (\nabla \mathbf{u}_l)^T) - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}_l)^2 \right] - \frac{2}{3} \rho_l \kappa \nabla \cdot \mathbf{u}_l \quad (14)$$

$$S_\kappa = -C_k \varphi_g \nabla p \cdot \mathbf{u}_{slip} \quad (15)$$

Donde \mathbf{u}_{slip} , κ , ε , P_κ y S_κ son la velocidad relativa entre las fases, la energía cinética turbulenta, la velocidad de disipación de la energía turbulenta, el término de producción de energía y la turbulencia inducida por burbujas, respectivamente. Los parámetros de turbulencia $C_\mu(0.09)$, $C_\varepsilon(1.46)$, $C_{\varepsilon 1}(1.44)$, $C_{\varepsilon 2}(1.92)$, $\sigma_k(1)$, $\sigma_\varepsilon(1.3)$ son constantes de modelos adimensionales específicas, que se obtienen por ajuste de datos para una amplia gama de flujos turbulentos (Wilcox, 1998). La notación $()^T$ denota la transposición de ∇u , y no debe confundirse con ningún sufijo turbulento.

Para la fase dispersa, la ecuación de transporte de gas es:

$$\frac{\partial \rho_g \varphi_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \varphi_g \mathbf{u}_g) = 0 \quad (16)$$

Donde ρ_g , φ_g , \mathbf{u}_g son la densidad, la fracción volumen y la velocidad de la fase gas respectivamente.

La velocidad del gas \mathbf{u}_g es la suma de las siguientes velocidades:

$$\mathbf{u}_g = \mathbf{u}_l + \mathbf{u}_{slip} - \mathbf{u}_{drift} \quad (17)$$

Donde \mathbf{u}_{drift} es la velocidad de deriva:

$$\mathbf{u}_{drift} = \frac{\mu_T \nabla \varphi_g}{\rho_l \varphi_g} \quad (18)$$

En las interacciones de sistemas líquido-gas existen 5 fuerzas diferentes involucradas: presión, fuerzas boyantes, arrastre, masa agregada y fuerzas de empuje. A partir de estas fuerzas, se ha reconocido que solo un equilibrio entre las fuerzas de arrastre y presión tiene un efecto importante en el comportamiento de los sistemas de dos fases en condiciones de convección forzada (Loth, 2008).

Para los sistemas continuos, el campo de presión está dado por las fuerzas de flotación, por lo tanto, la relación (19) también puede considerarse como un balance de la fuerza de flotación-resistencia. Donde C_d es el coeficiente de arrastre entre fases, d_b es el diámetro de la burbuja.

$$\frac{3C_d}{4d_b} \rho_l |\mathbf{u}_{slip}| \mathbf{u}_{slip} = -\nabla p \quad (19)$$

Además, a partir de la ecuación 19, el valor del coeficiente de arrastre C_d se consideró como variable en relación con la velocidad de deslizamiento entre las fases. En este trabajo, se propone el modelo Hadamard-Rybczynski (20) en lugar de otras correlaciones, ya que dicha correlación es adecuada para describir la fuerza de arrastre para burbujas de diámetro inferior a 2 mm (Michaelides, 2006). La expresión del coeficiente de arrastre correspondiente de este modelo se describe a continuación.

$$C_d = \frac{16u_l}{4u_{slip}\rho_l d_b} = \frac{16}{Re_b} \quad (20)$$

Las funciones logarítmicas de pared se utilizan comúnmente como una condición de frontera en régimen turbulento. Las funciones de pared se establecen en una distribución de velocidad universal, que en una capa turbulenta se define por:

$$u^+ = 2.5 \ln y^+ + 5.5 \quad (21)$$

Donde la componente de velocidad normalizada dentro de la capa límite logarítmica es u^+ , y la distancia adimensional desde la pared es y^+ ($y^+ = \rho u_\tau y / \mu$, donde u_τ es la velocidad de fricción $u_\tau = C_\mu^{1/4} \sqrt{\kappa}$, y y espesor de la pared) (Bernard et al., 2002).

En la entrada del reactor se consideró un valor de la fracción dispersa, $\phi_g = 0$ con una velocidad de entrada normal para la fase líquida, $\mathbf{u}_1 = -\mathbf{n}U_0$. En este trabajo, la aproximación de los valores de entrada de κ_0 y ε_0 se obtuvo a partir de la intensidad turbulenta I_T y la escala de longitud turbulenta L_T mediante las siguientes formas simples asumidas: $\kappa_0 = 3/2(U_0 I_T)^2$ and $\varepsilon_0 = C_\mu^{3/4} \kappa^{3/2} / L_T$ donde I_T y L_T se fijaron en 0.05 y 0.0655, respectivamente (Bernard et al., 2002).

La intensidad turbulenta de los flujos totalmente turbulentos tiene valores adimensionales entre 0.05 y 0.1. La escala de longitud turbulenta se puede determinar como función del radio por medio de $L_T = 0.07r$ donde r en este trabajo es el radio de entrada de 0.635 cm (Wilcox, 1998).

En el RCE, una velocidad de rotación de 100 rpm con un flujo de fase dispersa de entrada $N_{\rho_g} \phi_g = \frac{j m}{F z}$ donde F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), m es el peso molecular de gas hidrógeno

molecular (2.02×10^{-3} kg / mol), j es la densidad de corriente local en la superficie RCE ($A m^{-2}$) y z es la carga empleada en la reacción (2).

En la salida, el tensor normal igual a una presión en la salida: $[p\mathbf{I} + \varphi_l(\mu_l + \mu_T)(\nabla\mathbf{u}_l + (\nabla\mathbf{u}_l)^T)]\mathbf{n} = P_0$, con $\nabla\varepsilon \cdot \mathbf{n} = 0$ y $\nabla\kappa \cdot \mathbf{n} = 0$. Esta última ecuación expresa que la característica turbulenta de todo lo que está fuera del dominio computacional está guiada por el flujo dentro del dominio computacional. En donde la presión de salida es la presión total de 1 atm. (Bernard et al., 2003).

La parte superior del sistema, un flux másico de salida para la fase dispersa $\mathbf{n} \cdot N_{\rho_g \varphi_g} = \frac{j_{ave} m}{F z}$, donde j_{ave} es el valor numérico de la densidad de corriente promedio del RCE. También una condición de esfuerzo 0 sobre las superficies libres $[(\mu_l + \mu_T)(\nabla\mathbf{u}_l + (\nabla\mathbf{u}_l)^T)]\mathbf{n} = 0$.

Para todas las fronteras restantes, una velocidad u^+ dada por la ecuación (21) a una distancia y^+ de las superficies sólidas y sin flujo de gas para la fase dispersa.

2.4 Modelo de transporte de masa

La transferencia de masa de cualquier especie dentro de un sistema en el que se considera que no hay reacción química se puede simular mediante la ecuación de convección-difusión para soluciones diluidas:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\mathbf{u}_l \cdot \nabla c_i + \nabla \cdot (D_i + D_{i,T}) \nabla c_i \quad (22)$$

Donde \mathbf{u}_l es el vector de velocidad de fase continua local de la solución del modelo bifásico de turbulencia κ - ε , c_i y D_i son la concentración de ion aluminio (Al^{3+}) y el coeficiente de difusión de aluminio, respectivamente. El transporte del ion aluminio (Al^{3+}) se consideró en este trabajo debido a que representa la base de los coagulantes que se generarán durante el proceso de EC. Si bien como se explicó con anterioridad el coagulante más estable a pH 7 es el $\text{Al}(\text{OH})_3$ es posible que sigan existiendo especies poliméricas de coagulantes de aluminio durante la electrólisis. Sin embargo, mediante la determinación de la distribución del ion aluminio, se puede predecir el grado de homogeneidad que tendrán los coagulantes dentro del reactor de EC.

La variable $D_{i,T}$ es el coeficiente de difusión turbulento. En este trabajo, la difusividad turbulenta se calculó empleando la ecuación de Kays-Crawford (Rivero et al., 2010).

$$Sc_T = \mu_T / (\rho D_{i,T}) \quad (23)$$

$$Sc_T = \left(\frac{1}{2Sc_{T\infty}} + \frac{0.3}{\sqrt{Sc_{T\infty}}} \frac{\mu_T}{\rho D} - \left(0.3 \frac{\mu_T}{\rho D} \right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\rho D}{0.3\mu_T\sqrt{Sc_{T\infty}}} \right) \right) \right)^{-1} \quad (24)$$

donde $Sc_{T\infty} = 0.85$ (Rivero et al., 2010).

Las ecuaciones (22) - (24) se resolvieron empleando las siguientes condiciones de frontera:

En los seis ánodos, un flujo de aluminio de entrada $-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_i = \frac{j}{Fz}$ donde j es la densidad de corriente local en la superficie del electrodo, y z es la carga empleada en la reacción.

En la salida $\mathbf{n} \cdot (D_i + D_{iT}) \nabla c_i = 0$

Para todas las fronteras restantes $\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_i = 0$

2.5 Simulación mediante elemento finito (FEM)

Las Ecuaciones con las variables φ , ϕ_g , k_{ef} , u_l , u_g , κ , ε , P_κ , S_κ y c_i se resolvieron simultáneamente en 3D mediante el método de elemento finito, empleando el software comercial COMSOL Multiphysics® 4.3. Los parámetros, las propiedades de los electrolitos y del gas empleado en las simulaciones se muestran en la Tabla 2. El solucionador empleado fue el método directo de PARDISO iterativo, y una tolerancia relativa de precisión de las simulaciones de CFD se consideró un criterio de convergencia $<10^{-5}$. Los tiempos de simulación fueron de aproximadamente 480 min.

2.6 Análisis de sensibilidad de la malla

La solución de los modelos se verificó en diferentes tamaños de malla hasta que la solución alrededor de estos elementos permaneció sin cambios. Para esto se calculó el flujo volumétrico (Q) de salida del reactor mediante una integral de área para la velocidad de la fase líquida empleando la ecuación (25), a diferentes tamaños de malla. Se observó que a partir de 500 000 elementos no existía una diferencia significativa en el valor del caudal respecto a un mayor número de elementos, como se muestra en la figura 7. También, debido a que se consideró la hidrodinámica en régimen

estacionario, se verificó que el caudal de entrada fuera consistente con el de salida. Finalmente, se verificaron los balances de carga entre los electrodos de trabajo y el contra electrodo; mediante una integral de área de la densidad de corriente, ecuación (26). Encontrado que al igual que el caudal de salida, los valores de la corriente anódica y catódica no presentaban diferencias significativas a partir de 500 000 elementos.

$$Q = \int v_L dA \quad (25)$$

$$I = \int j dA \quad (26)$$

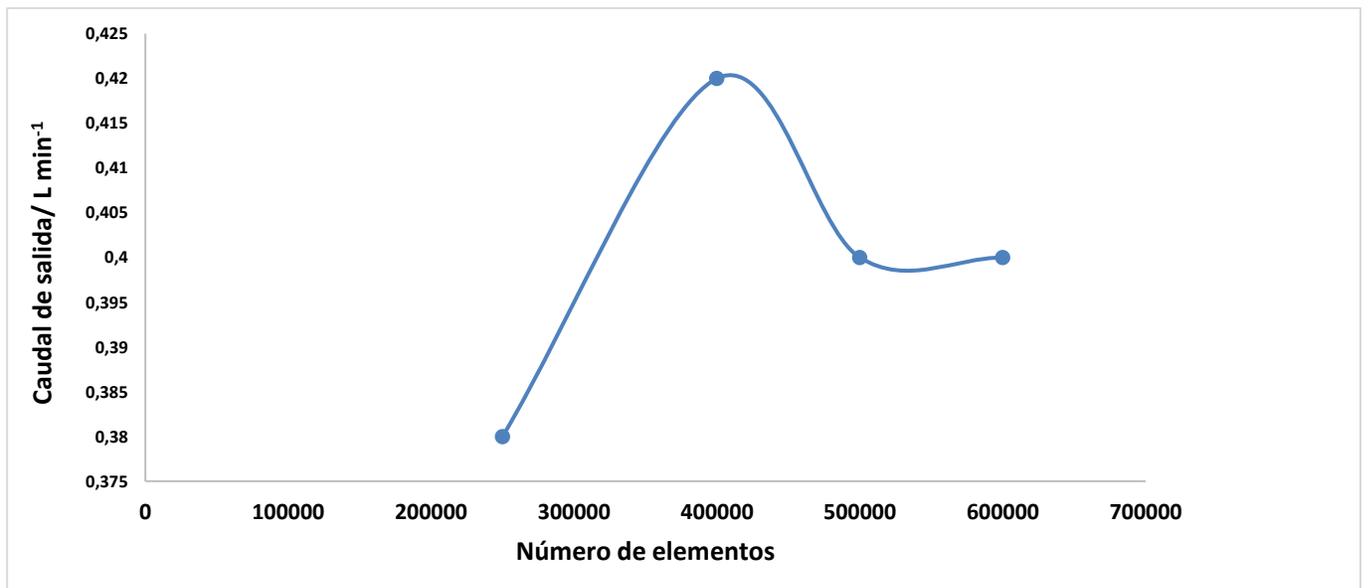


Figura 7. Caudal de salida en la simulación en función del número de elementos

Tabla 2. Parámetros del electrolito y del gas

Coeficiente de difusión del Al^{3+} , $D/\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (Lu et al., 2017)	1.01×10^{-9}
Viscosidad dinámica del electrolito, $\mu/\text{Pa s}$,	0.001
Densidad del hidrogeno molecular, $\rho_g/\text{kg m}^{-3}$,	0.083
Diámetro de burbuja, d_b/m (Ramírez et al., 2019)	8×10^{-6}
Densidad del electrolito, $\rho_l/\text{kg m}^{-3}$,	1000
Temperatura absoluta, $T/^\circ\text{K}$	293.15
Caudal de entrada, $Q/\text{L min}^{-1}$	0.4
Velocidad de agitación del RCE, $Vr/\text{Rad s}^{-1}$	10.5
Velocidad de entrada, $U_0/\text{m s}^{-1}$	0.04
Conductividad electrolítica, $k_0/\text{S m}^{-1}$	1
Potencial anódico de circuito abierto, $\varphi_{a,0}/\text{V}$ vs SHE (Sandoval, 2017)	-0.68
Potencial catódico de circuito abierto, $\varphi_{c,0}/\text{V}$ vs SHE (Sandoval, 2017)	0.57
Pendiente de Tafel catódica, $b_c/\text{V dec}^{-1}$ (Sandoval, 2017)	0.12
Densidad de corriente de intercambio, $j_0/\text{A m}^{-2}$ (Sandoval, 2017)	48.5
Pendiente de Tafel anódica, $b_a/\text{V dec}^{-1}$ (Sandoval, 2017)	0.28

CAPITULO 3. Metodología experimental

En este capítulo se describe como se llevó a cabo los muestreos necesarios para obtener el agua residual que fue tratada en el reactor de EC diseñado. Así mismo, se explica la caracterización fisicoquímica que se utilizó para identificar los contaminantes de interés en el agua residual. También, se detalla los parámetros que fueron utilizados para el tratamiento electroquímico del agua residual por medio de EC.

3.1 Estrategia de validación de los modelos matemáticos

Se llevó a cabo una serie de experimentos en donde se varió la densidad de corriente aplicada de 8 a 32 A m⁻², empleando soluciones de 20 L de sulfato de sodio al 0.075 M (Na₂SO₄) y cloruro de sodio 0.01 M (NaCl) con un pH = 7 a un caudal de entrada constante de 0.4 L min⁻¹ y 100 rpm (10.5 Rad s⁻¹) de velocidad de agitación. La conductividad eléctrica se midió con un conductímetro modelo U-10 Horiba Ltd. Las densidades de corriente se aplicaron de forma independiente utilizando una fuente de poder modelo PsP-2010 GW INSTEK. Se tomaron muestras de 10 ml en la parte superior del reactor cada 2 minutos durante 10 minutos para cada densidad de corriente aplicada. La cuantificación del ion aluminio (Al³⁺) se llevó a cabo utilizando un espectrómetro de absorción atómica modelo PerkinElmer AAnalyst-200. Para esta determinación se usó un pH de 0, usando ácido nítrico concentrado para disminuir el pH de las muestras. Las curvas de calibración se realizaron para cada densidad de corriente utilizando un estándar de aluminio de 1000 ppm de compuesto para absorción atómica Golden Bell®. El estándar tiene un pH de 0, por lo que no se usó ácido en él. Las curvas de calibración obtenidas se realizaron en el rango de 0-100 ppm obteniendo una correlación de 0.9983. El blanco utilizado fue agua destilada.

3.2 Mezcla compuesta del proceso global del curtido de la piel

Todos los experimentos se realizaron con una mezcla compuesta que considera las etapas de remojo, curtido, recurtido, teñido y engrase de la piel. Los componentes de la mezcla se obtuvieron independientemente, en cada etapa del proceso de una tenería localizada en León, Guanajuato, México. Finalmente, la mezcla se realizó con volúmenes iguales de cada etapa del proceso hasta que el volumen final de la mezcla fue de 21 L, con el fin de emular un efluente global de todo el proceso de curtido de la empresa en cuestión. Sus características promedio se muestran en la Tabla 3. Debido a la naturaleza de los procesos de donde se obtuvieron los componentes, el análisis de los contaminantes presentes en la mezcla resulta altamente complejo. Por lo tanto, se seleccionaron contaminantes críticos que son comúnmente analizados en los estudios de tratamiento de agua residual de la industria curtidora por medio de EC (Deghles et al., 2016; De la luz et al., 2018; Elabbas et al., 2016).

Tabla 3. Características promedio de la mezcla

pH	7±0.7
Conductividad / mS cm ⁻¹	50+5
DQO/ mg L ⁻¹	14000±1400
DBO / mg L ⁻¹	1800±180
Índice de biodegradabilidad	0.125±0.0125
Cr ³⁺ / mg L ⁻¹	25±2.5

Cr ⁶⁺ / mg L ⁻¹	nd
Solidos suspendidos totales (SST)	
/ mg L ⁻¹	6000±600
Solidos disueltos totales (SDT) /	
mg L ⁻¹	50000±500
Turbidez / NTU	< 999
Cloruros / mg L ⁻¹	16000±160
Olor	Mal olor
Color	Café oscuro

3.3 Caracterización fisicoquímica de la mezcla

La DQO se midió por el método de dicromato de acuerdo con (APHA/AWWA/WEF, 2012). La concentración de cromo y aluminio se analizó mediante espectrometría de absorción atómica después de la dilución apropiada (APHA/AWWA/WEF, 2012), la cuantificación se realizó utilizando un espectrómetro de absorción atómica modelo PerkinElmer AAnalyst-200. Los sólidos suspendidos y disueltos se midieron por el método gravimétrico de acuerdo con (APHA/AWWA/WEF, 2012). La concentración de cloruros se determinó por el método colorimétrico (APHA/AWWA/WEF, 2012). Finalmente, la turbidez y la conductividad electrolítica fueron medidas con un medidor de turbidez eléctrica modelo U-10 Horiba Ltd.

3.4 Estudios de macro electrolisis

Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (25°C) usando 21 L de la muestra de mezcla descrita anteriormente. La mezcla se recirculaba en el circuito de flujo por medio de una bomba peristáltica con un flujo de entrada de 3 L min⁻¹. La figura 8(a) muestra el reactor con el agua residual durante el proceso de tratamiento y la figura 8(b) el circuito de flujo del sistema. Se tomaron muestras a intervalos de 40 min durante 3 hr. Todas las muestras recolectadas recibieron una etapa de sedimentación adicional de 24 h.

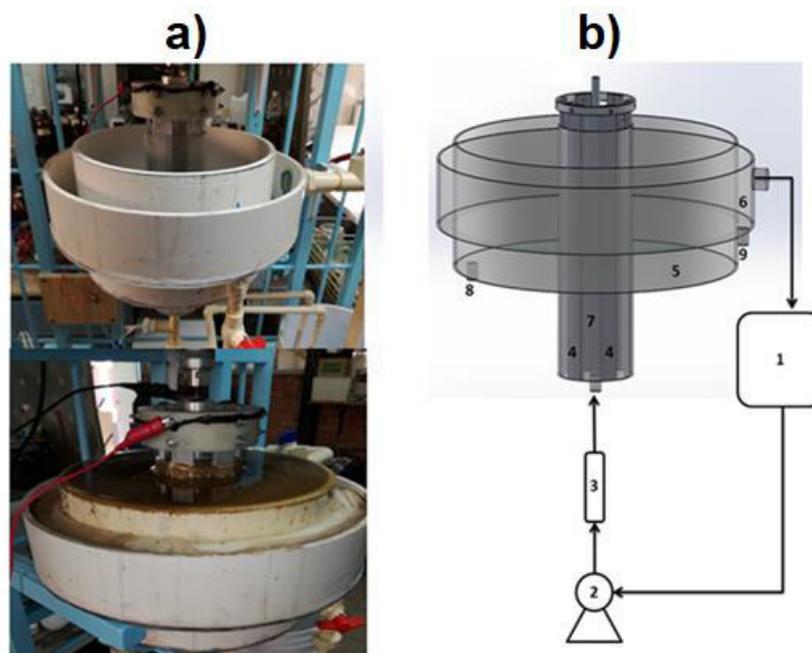


Figura 8. (a) Tratamiento del agua residual, y (b) circuito de flujo del sistema: 1-reservoiro, 2-bomba, 3-flujometro, 4-electrodos, 5-primer sedimentador, 6-segundo sedimentador, 7-RCE, 8,9-purgas de limpieza.

El pH, el voltaje de la celda y el consumo de energía se midieron constantemente durante las 3 hr de los experimentos. Las densidades de corriente se variaron entre 3, 6 y 9 mA cm⁻² usando corriente directa (DC). Cada densidad de corriente y velocidad de rotación (100 rpm) se mantuvo constante durante cada experimento. A partir de los resultados obtenidos para las diferentes densidades de corriente aplicadas en el sistema, se determinó que generaba una mayor remoción de los contaminantes en un tiempo más corto. Posteriormente se varió la velocidad de rotación en el RCE, incrementándola a 140 rpm y disminuyéndola a 60 rpm respectivamente. El flujo de entrada se mantuvo constante durante todas las pruebas. El uso de corriente alterna (AC) no se consideró en el presente trabajo. Finalmente es importante mencionar que los experimentos se llevaron a cabo por duplicado para asegurar la reproducibilidad de las pruebas.

3.5 Caracterización estructural por microscopía EDS de los productos de la EC

La morfología y la composición elemental de los flóculos residuales y de los depósitos catódicos se determinaron mediante SEM-AsB y SEM-EDS, respectivamente. Los análisis SEM se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Zeiss® Sigma HD VP equipado con un detector de electrones retro-dispersados selectivos en ángulo (AsB) y un espectrómetro de rayos X (EDS) de dispersión de energía Quantax Bruker®. Además, el detector AsB produce imágenes que muestran el contraste atómico de la muestra. Los valores de gris oscuro corresponden a las zonas con elementos de bajo número atómico y los valores de gris claro a las zonas que contienen elementos pesados.

CAPITULO 4. Resultados y discusión

En este capítulo se explica de manera cualitativa y cuantitativa los resultados obtenidos y su significado para cada etapa del trabajo. Por una parte, las primeras secciones muestran los resultados de la simulación por CFD para el diseño propuesto con su respectiva validación experimental. Seguido, de los resultados del tratamiento electroquímico de la mezcla representativa del proceso del curtido de la piel.

4.1 Distribución de corriente

La figura 9 muestra la distribución de densidad de corriente normalizada. En la superficie RCE (figura 9 (a)), y en la superficie de las placas de electrodo de trabajo (figura 9 (b)) para $j_{ave} = 16 \text{ A m}^{-2}$. Según la figura 9 (a), la distribución de corriente en la superficie RCE es prácticamente uniforme a lo largo de la coordenada z . Sin embargo, en la parte inferior del RCE, presenta variaciones de corriente significativas debido a la ubicación del RCE por encima de la entrada del fluido, porque la longitud del RCE no es simétrica con la longitud de los electrodos de trabajo, lo que origina efectos de borde (Perez y Nava, 2014). La figura 9 (b) muestra la distribución de corriente para los electrodos de trabajo, y se observa una distribución prácticamente uniforme, excepto en las regiones cercanas a las paredes aislantes y cerca de la parte superior del reactor. En tales regiones, la corriente disminuye significativamente debido al efecto de la geometría del reactor. Se obtuvieron perfiles similares para $j_{ave} = 8$ y 32 A m^{-2} , y el comportamiento fue el mismo.

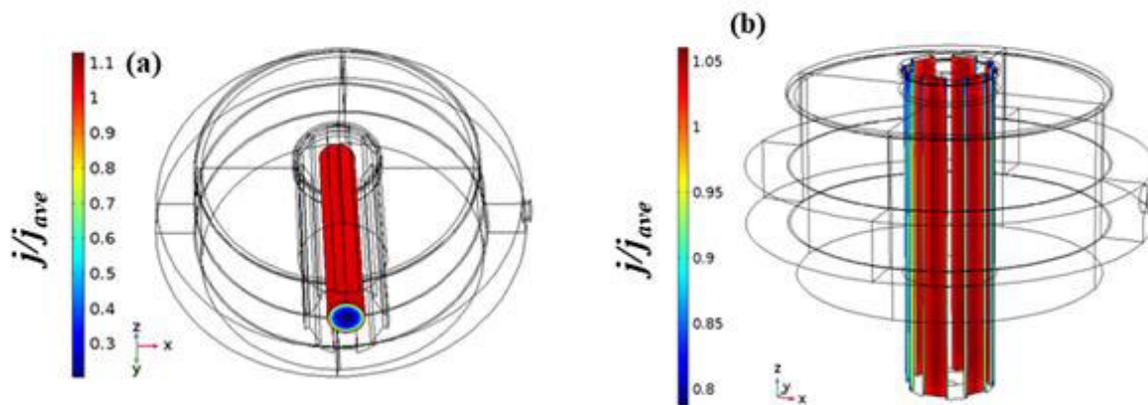


Figura 9. Distribución de densidad de corriente normalizada (a) en la superficie RCE, y (b) en la superficie de las placas de electrodo de trabajo para $j_{ave} = 16 \text{ A m}^{-2}$.

Los perfiles de distribución de corriente en la superficie central de los electrodos de trabajo y en la superficie del RCE se obtuvieron desde el fondo ($z = 0$) hasta la parte superior ($z = L$) del reactor. La distribución de corriente normalizada versus los perfiles de longitud de electrodo normalizados se muestra en la figura 10 para valores de densidad de corriente promediados de 8, 16 y 32 A m^{-2} . Se observa claramente que la distribución de corriente es más uniforme a densidades de corriente promedio más bajas, y los efectos de borde son más evidentes a densidades de corriente promedio más altas para ambos electrodos. La figura 10 (a) muestra los efectos de borde en la superficie RCE en el fondo del reactor, y este comportamiento concuerda con la figura 9 (a). También se obtuvieron perfiles de distribución de corriente en función del perímetro RCE pero el comportamiento fue prácticamente el mismo.

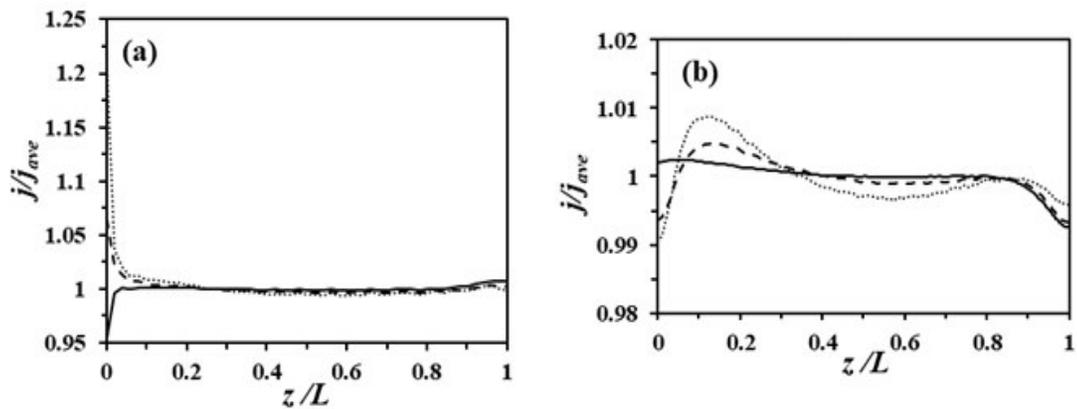


Figura 10. Perfiles de distribución de densidad de corriente normalizados en función de la longitud normalizada en $j_{ave} = 8$ (línea continua), 16 (línea de trazos) y 32 (línea de puntos) $A m^{-2}$ (a) en la superficie del RCE, y (b) en la superficie central del electrodo de trabajo desde la parte inferior ($z = 0$) hasta la parte superior del reactor ($z = L$).

4.2 Efecto de la fase dispersa en la distribución de densidad de corriente y transporte de momento

La solución numérica del modelo propuesto permitió obtener una distribución de fracción de volumen de fase dispersa dentro del sistema. La figura 11 muestra la fracción de volumen de fase dispersa estacionaria en el medio del sistema en un plano z-y para $j_{ave} = 32 A m^{-2}$ con una velocidad de rotación de 100 rpm y un caudal de entrada de $0.4 L min^{-1}$. De acuerdo con la ecuación (4), la conductividad electrolítica k_{ef} se ve afectada con la concentración de la fase dispersa y, por lo tanto, con la densidad de corriente (ecuación (3)). Debido a los parámetros cinéticos empleados para las densidades de corriente utilizadas en las simulaciones, la mayor concentración alcanzada para la fase dispersa fue $< 3\%$ que corresponde a la densidad de corriente de $32 A m^{-2}$. Por lo tanto, se espera que el valor de la conductividad del electrolito en la solución no disminuya significativamente debido al efecto de las burbujas producidas. En consecuencia, el efecto de la fase dispersa en la distribución de densidad de corriente es prácticamente insignificante para este

caso de estudio. Además, la figura 11 muestra que la concentración de la fase dispersa aumenta a lo largo de la coordenada z del RCE siguiendo la dirección del flujo y que esta sale del sistema por la superficie del reactor. Se pueden encontrar resultados similares en diferentes referencias (Mandin et al., 2014; Schillings et al., 2017), sin embargo, el comportamiento de la fase gaseosa difiere de ellos debido al efecto de la rotación del cátodo. Además, la dispersión de gas en todo el reactor se ve favorecida debido al grado de dispersión por tamaño de burbuja empleado como se explica en el trabajo desarrollado por (Al-mashhadani et al., 2015).

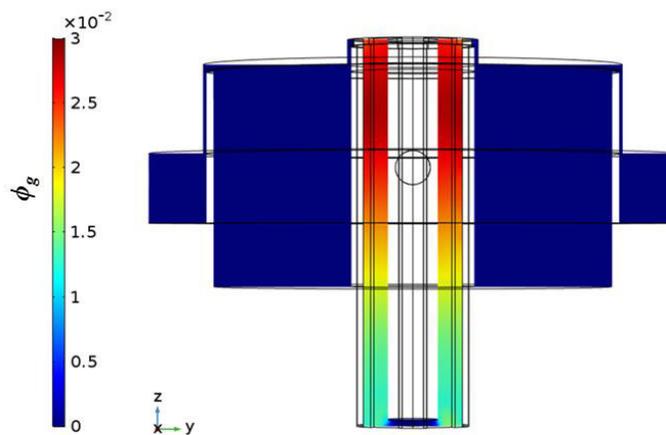


Figura 11. Fracción volumen de la fase dispersa en el plano zy para $j_{ave} = 32 \text{ A m}^{-2}$ a 100 rpm y un flujo de entrada de 0.4 L min^{-1} .

La figura 12 muestra (a) el campo de magnitud de velocidad de la fase continua en el medio del dominio en el plano zy (b) los patrones de líneas de flujo del sistema para 100 rpm con un flujo de entrada de 0.4 L min^{-1} . Se observa claramente que las zonas de mayor velocidad y muchas líneas de flujo en espiral se encuentran cerca del cilindro giratorio, como se esperaba. También, se aprecia la formación de un flujo de Couette debido a la rotación del cátodo cilíndrico. Sin embargo, no se apreciaron la formación de vórtices de Taylor como se ha reportado en otros trabajos de sistemas que utilizan la configuración del RCE (Rivero et al., 2010; Rosales et al., 2016), la ausencia de la

formación de estos vórtices puede explicarse debió al hecho de que el sistema empleado cuenta con una mayor altura y, un mayor volumen de operación. Esto, promueve la transferencia de momento en el fluido, por lo que la generación de zonas de alta turbulencia, que puede desencadenar el cambio del patrón de flujo no sean favorecidas. Por otro lado, dentro de los tanques de sedimentación, se observan zonas de baja velocidad. Tales "zonas muertas" en los tanques de sedimentación se originan por los patrones de flujo, que desarrollan movimientos descendentes a lo largo del eje z, como se muestra en la figura 12 (b). En la práctica, estas zonas de alta velocidad y líneas de flujo en espiral ayudan al proceso de coagulación porque aumentan el transporte convectivo de masa en la solución entre el aluminio y los contaminantes que pudieran estar presentes; mientras que los patrones de flujo lento y las zonas de baja velocidad en los tanques de sedimentación son deseables para desarrollar el proceso de floculación y la subsecuente sedimentación, porque se aumenta el tiempo de residencia para favorecer el crecimiento de los flóculos y el incremento de densidad de los mismos (Garcia-Segura et al., 2017).

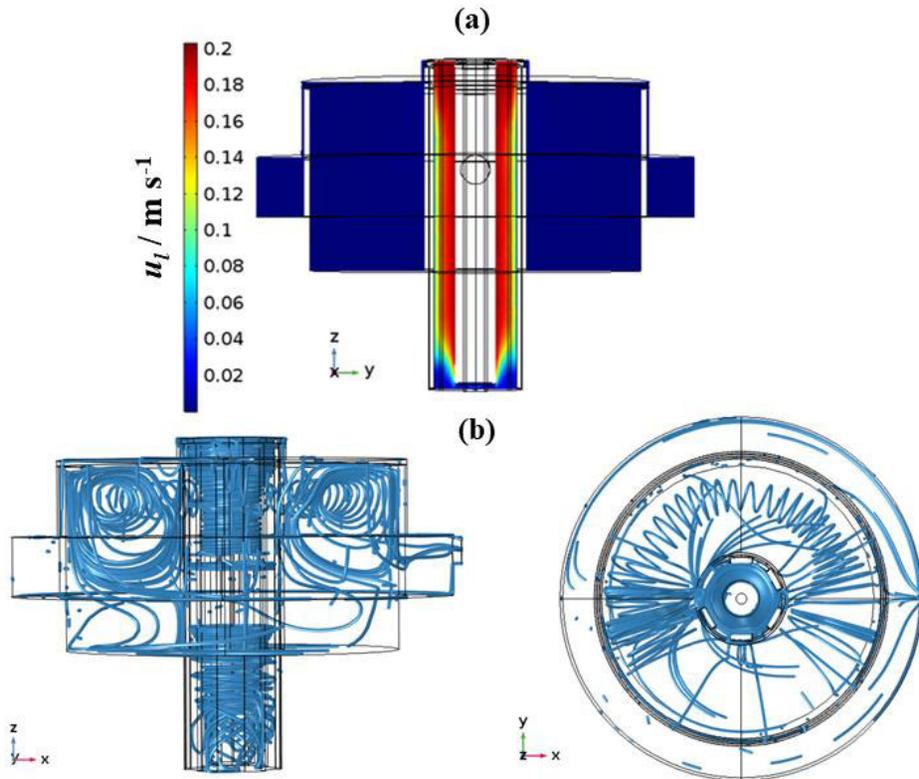


Figura 12. a) Distribución de magnitud de velocidad de la fase continua en el medio del dominio en el plano z-y y b) patrones de líneas de flujo del sistema para 100 rpm con un flujo de entrada de 0.4 L min^{-1} .

4.3 Transporte de masa del ion Al^{3+} y validación del modelo

La figura 13 muestra la evolución en la concentración del ion aluminio a diferentes tiempos, se puede observar que al inicio de la generación de iones (figura 13 (a)) el reactor se comienza a llenar desde abajo hacia arriba, debido a que el tiempo de residencia del fluido del fondo es mayor. Posteriormente al aumentar el tiempo en 50 s (figura 13 (b)) se puede apreciar que en todo el reactor ya se encuentra la presencia del ion aluminio, debido al efecto de mezclado que proporciona el cátodo rotatorio. Al pasar 200 s se encontró que los iones ya comenzaban a pasar hacia el primer decantador, también se puede observar que debido a las condiciones de flujo estacionario utilizadas

en la simulación la parte baja del reactor tenía una menor concentración de iones. Esto se debe a que el caudal de entrada se encontraba libre de especie. Posteriormente, a partir de 500 s (figura 13 (c)) la concentración del ion dentro del reactor alcanzó cualitativa y cuantitativamente el estado estacionario. Por lo cual a partir de 500 s se puede definir que la dosis de coagulantes será la misma a lo largo del reactor.

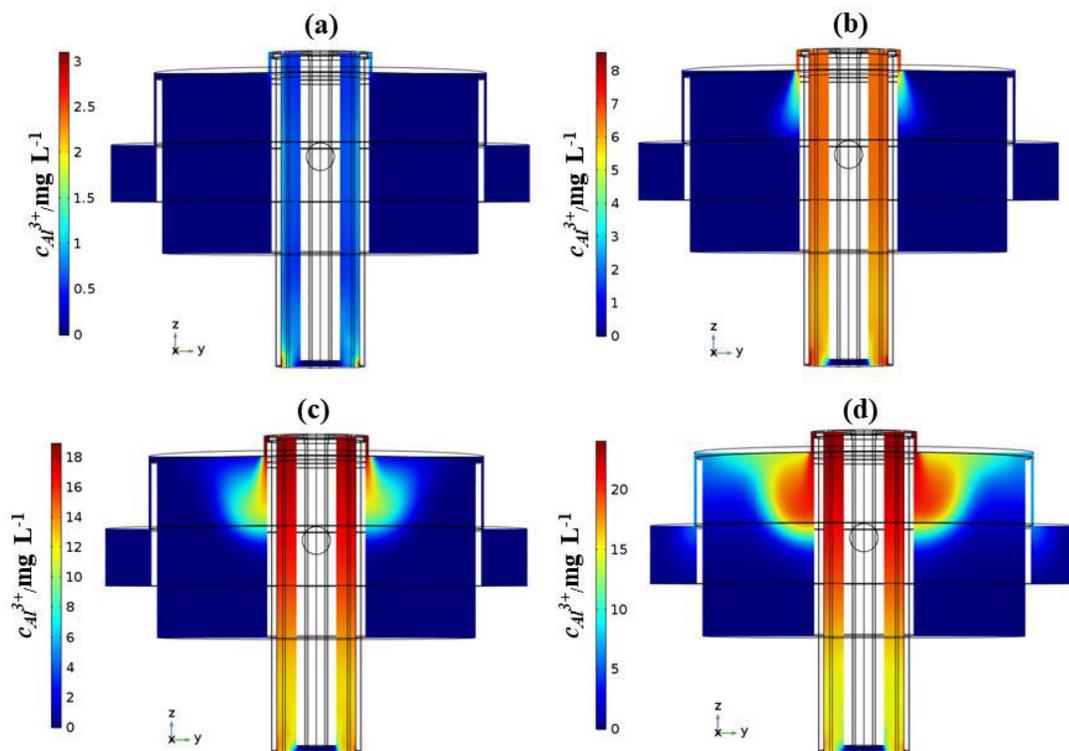


Figura 13. Concentraciones de iones de aluminio en el medio del dominio en el plano zy a diferentes tiempos: a) 5s, b) 50s, c) 200s y d) 500s para $J_{ave} = 32 \text{ A m}^{-2}$ a 100 rpm con un flujo de entrada de 0.4 L min^{-1} .

La validación del multiacoplamiento de los modelos utilizados se basó precisamente en esto, dado que se conocía la concentración del ion aluminio a lo largo del reactor en la simulación, se comparó con la concentración experimental de iones de aluminio después de 500 s en un punto en la superficie (salida) del reactor.

La figura 14 (a) muestra la comparación de la concentración de iones de aluminio a diferentes densidades de corriente promedio para el modelo numérico propuesto (\blacktriangle), los resultados experimentales (\bullet) y los datos calculados por la primera ley de electrólisis de Faraday (\blacksquare) (ecuación 27). En donde M es el peso atómico del aluminio (26.98 g mol^{-1}), I es la corriente aplicada (A), t es el tiempo (s), z es la carga empleada en la ecuación (1) y F es la constante de Faraday ($96,485 \text{ C mol}^{-1}$).

$$m_{Al} = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad (27)$$

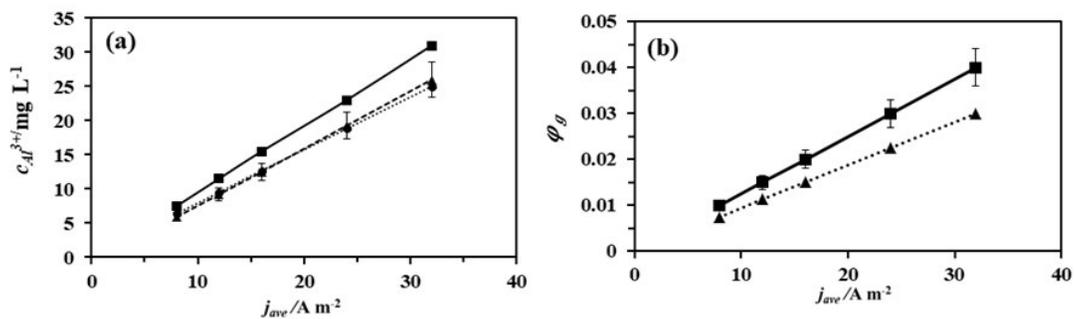


Figura 14. (a) Comparaciones de la concentración estacionaria de Al^{3+} y (b) fracción de volumen de fase dispersa entre los datos experimentales (\bullet), la ley de Faraday (\blacksquare) y el modelo numérico (\blacktriangle) a diferentes densidades de corriente promedio.

Como se puede observar, existe una buena correlación entre los resultados experimentales y numéricos para todas las densidades actuales con un error inferior al 10%. Un comportamiento similar de la figura 14 (a) también se puede observar en los resultados obtenidos por (Lu et al., 2017). La diferencia entre los datos calculados por la primera ley de Faraday y los resultados

experimentales obtenidos es un resultado común en los sistemas electroquímicos reales; porque la ecuación de la primera ley de Faraday es una expresión idealizada que no contempla otros fenómenos como la hidrodinámica dentro del sistema o disolución química (García-Segura et al., 2017). Pero, el modelo numérico utilizado en el presente trabajo considera los efectos de la hidrodinámica, la distribución de corriente en los electrodos y la transferencia de masa que ocurren simultáneamente. Debido a esto, la concentración experimental del ion Al^{3+} se describió más precisamente por medio del modelo numérico. Además, los valores obtenidos para Al^{3+} experimental por absorción atómica no son más altos que los calculados por la ley de Faraday. Lo que demuestra que, no se produce una disolución química de los electrodos de trabajo. Del mismo modo, el pH inicial y la temperatura no cambiaron significativamente al final de los experimentos para cada densidad de corriente. Experimentalmente, es complejo cuantificar la generación de hidrógeno gaseoso. Sin embargo, se realizó una comparación entre la fracción de volumen de la fase dispersa obtenida por el modelo propuesto y calculada por la primera ley de electrólisis de Faraday, y la figura 14 (b) muestra los valores obtenidos para el rango de corrientes estudiadas.

4.4 Efecto de la densidad de corriente sobre la remoción de los contaminantes

La conductividad electrolítica al principio y al final de los experimentos se mantuvo sin cambios significativos. Del mismo modo, el potencial de celda y el consumo de energía se mantuvieron sin cambios significativos durante el tiempo que duró cada experimento para todas las densidades de corriente estudiadas. Además, se eliminó el mal olor de la mezcla. La dosis de aluminio producida por la electrodisolución de los electrodos de trabajo se calculó mediante la primera ley de la electrólisis de Faraday, ecuación (27).

La figura 15 muestra el efecto de la densidad de corriente en la concentración normalizada de (a) DQO, (b) SST, (c) Turbidez, (d) SDT y (e) Cr (III) vs EC (min) para (◆) 3, (■) 6 and (▲) 9 mA cm⁻² a una velocidad de entrada constante de 3 L min⁻¹ y una velocidad de rotación de 100 rpm en el RCE. Como se puede ver en la figura 15 (a), se logró alrededor del 70% de eliminación de DQO a los 40 minutos del proceso de la EC para todas las densidades de corriente estudiadas. La eliminación de DQO podría atribuirse a la precipitación de sólidos suspendidos y disueltos por el coagulante producido electroquímicamente. De acuerdo con la DQO eliminada, se obtuvieron tendencias similares para TSS (figura 15 (b)) y Turbidez (figura 15 (c)) para todas las densidades de corriente estudiadas; alrededor del 90% de eliminación de dichos parámetros se logró a los 80 min, excluyendo la curva a 3 mA cm⁻² para turbidez. Este último comportamiento podría atribuirse a la baja dosis de aluminio generada a lo largo del tiempo según la ley de Faraday (Garcia-Segura et al., 2017). Durante el presente análisis la dosis de aluminio para 3 mA cm⁻² al final del tiempo de electrólisis fue de 166 mg L⁻¹, mientras que para 6 y 9 mA cm⁻² fueron 332.5 y 498.7 mg L⁻¹ respectivamente. Tanto la figura 15 (b) como la figura 15 (c) son muy similares entre sí, porque la turbidez está asociada a los sólidos suspendidos (APHA / AWWA / WEF, 2012), si uno de estos disminuye, el otro también disminuye. Es importante mencionar que el 30% restante de DQO está asociado a los colorantes empleados en el proceso de RTE. En este sentido, proceso de EC no fue capaz de eliminar completamente la DQO disuelta en forma de color de solución al final de todos los experimentos. Este color podría eliminarse, por ejemplo, implementando un proceso de oxidación avanzada (Alcocer et al., 2018), pero esto está fuera del alcance del presente trabajo.

La figura 15 (d) muestra la concentración normalizada de SDT durante el proceso EC para 3, 6 y 9 mA cm⁻². Los resultados mostraron que no es posible eliminar más del 13% de los sólidos disueltos, incluso si aumenta la densidad de corriente. En el trabajo realizado por (Mia et al., 2017) se obtuvieron resultados similares para la eliminación de sólidos disueltos en aguas residuales de la curtiduría. Sin embargo, la naturaleza de los sólidos diferirá del tipo de formulación y proceso utilizado por cada compañía, que podría ser principalmente sales como, por ejemplo, cloruro de sodio, sulfato de cromo, etc. La concentración de cloruros se cuantificó (Tabla 2), y está prácticamente no varió de su concentración inicial durante el proceso de EC. Sin embargo, este 13% de los sólidos disueltos eliminados podría contener cromo (III). De hecho, la figura 15 (e) muestra la concentración normalizada de Cr (III) versus el tiempo de la EC para todas las densidades de corriente estudiadas, encontrando una eliminación de alrededor del 90% a los 120 minutos para 3 y 6 mA cm⁻², que es un resultado común del tratamiento por EC en aguas residuales de curtiduría (Espinoza-Quiñonez et al., 2009; Elabbas et al., 2016). Para el caso de 9 mA cm⁻², el cromo (III) eliminado solo alcanza alrededor del 70%. Esta diferencia podría atribuirse al efecto del cátodo (RCE) en la eliminación de cromo. Después de todos los ensayos de EC, se obtuvo un depósito catódico, y el SEM-EDS revela un contenido de cromo en dicho depósito. Podría ser posible que a densidades de corriente más altas de 6 mA cm⁻², no se favorezca la electrodeposición de cromo o, por otro lado, que el incremento en la fracción dispersa este afectando la interacción entre el cromo y los flóculos lo que afecta su remoción. En promedio, al utilizar 6 mA cm⁻² se requieren 0.14, 0.31, 161, 42.9 mg de aluminio para remover 1 mg de DQO, sólidos suspendidos, cromo y sólidos disueltos respectivamente. Por lo que el compuesto más persistente a removerse por el efecto coagulación/floculación es precisamente el cromo. Esto, también indica que el efecto de la electrodeposición esta incrementando la remoción del cromo.

Finalmente, en el proceso de la EC, el aumento del pH se atribuye principalmente a la producción de iones de hidróxido (OH^-) que se generan continuamente a partir de la reducción de agua en el cátodo como se indica en la ecuación. (2) Se sabe que la formación de $\text{Al}(\text{OH})_3$ soluble es óptima para un pH que oscila entre 6 y 8. La figura 15 (f) muestra la evolución del pH a través del tiempo para la mezcla de aguas residuales de la curtiduría a los tres valores de densidad de corriente considerados. El pH se incrementó de 7 a 7.71, 8.3 y 8.9, para 3, 6 y 9 mA cm^{-2} , respectivamente. De esta forma, se observó que desde el principio hasta el final del proceso EC a 6 mA cm^{-2} , el rango de pH se mantuvo prácticamente en un valor adecuado para la presencia del coagulante $\text{Al}(\text{OH})_3$ y para evitar la pasivación indeseable de electrodos a $\text{pH} > 8$. Además, el efecto de la pasivación en los electrodos será menor y su vida útil se extenderá si el proceso de la EC se lleva a cabo en un tiempo más corto a densidades de corriente más bajas (Cañizares et al., 2009; Garcia-Segura et al., 2017).

Por lo tanto, el uso de una densidad de corriente de 6 mA cm^{-2} favorecerá una mayor eficiencia de remoción de contaminantes en un tiempo operativo más corto en comparación con 3 mA cm^{-2} . Además, el uso de en comparación con 9 mA cm^{-2} , significaría un menor costo de energía. Según la ecuación (3) entre menor sea la densidad de corriente que se aplique al sistema, menor será la disminución de la conductividad electrolítica producto de la generación de hidrógeno en el RCE. También este valor de densidad de corriente ha sido adecuado para la remoción de otro tipo de contaminantes por EC, por ejemplo, la remoción de arsénico y flúor por medio de un reactor de tipo filtro prensa (Sandoval et al., 2017).

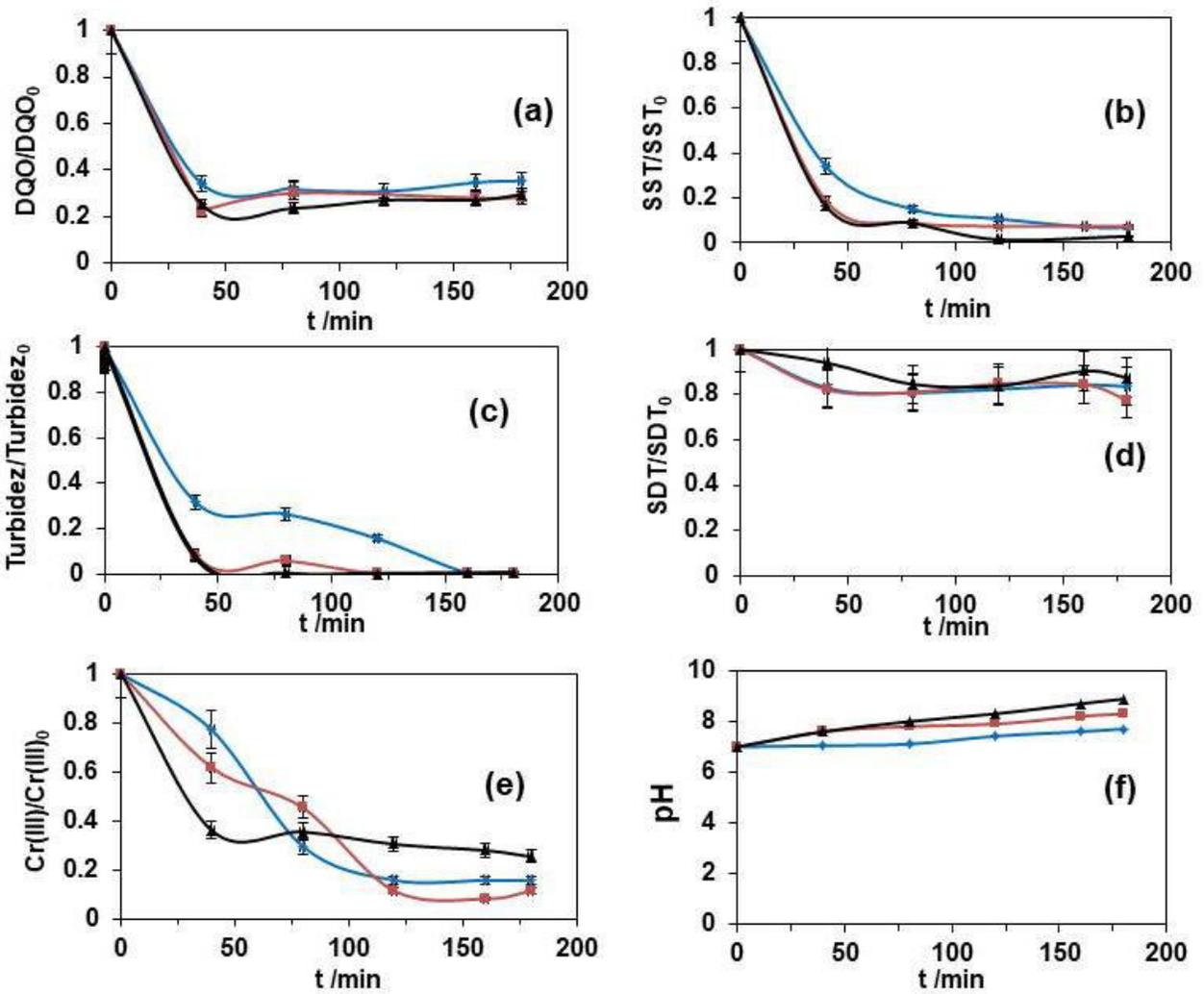


Figura 15. Efecto de la densidad de corriente en la concentración normalizada de: a) DQO, b) SST, c) SDT, d) Turbidez, e) Cr y f) de pH versus tiempo de EC (min) para (\blacklozenge) 3, (\blacksquare) 6 and (\blacktriangle) 9 mA cm⁻² a 3 L min⁻¹ y 100 rpm.

La figura 16 muestra la variación en la apariencia de la mezcla de agua residual a lo largo del proceso de EC, se puede observar un cambio significativo en el color y también en la concentración de sólidos como se explicó anteriormente. El color resultante se percibe como un tono ámbar. Sin embargo, durante las pruebas realizadas también se concluyó con un color violeta; la diferencia en el color terminal del agua residual se debe a el tipo de colorante que se está empleando durante la etapa de teñido. Esto no afecto a los resultados de la cuantificación de la DQO y los sólidos

disueltos, debido a que como se explicó con anterioridad la EC no es capaz de eliminar el color remanente en el agua.



Figura 16. Aspecto del agua residual durante el tratamiento de EC

4.5 Efecto de la velocidad de rotación del RCE en la remoción de contaminantes

Se requieren dos procesos de mezclado en el proceso EC: (i) mezcla inicial o mezcla rápida, cuando los coagulantes generados interactúan con los contaminantes y se comienzan a generar los flóculos y (ii) la etapa de mezcla lenta o floculación, cuando la mezcla se utiliza para acelerar la formación y aumentar el tamaño de los flóculos (López et al., 2019). En el sistema EC propuesto, la mezcla lenta se lleva a cabo dentro del primer y segundo tanque de sedimentación, y la mezcla rápida se lleva a cabo por el RCE, dentro del reactor. Por lo tanto, un análisis de la transferencia de masa de iones de aluminio e hidróxido es crucial para asegurar una eliminación eficiente de contaminantes. Esta transferencia de masa depende de los patrones de flujo generados dentro del reactor EC, que dependen de los componentes geométricos del reactor, las dimensiones de estos componentes y la velocidad de rotación (Rodríguez et al., 2003). El efecto de aumentar y disminuir la velocidad de

agitación sobre la remoción de contaminantes por EC a 6 mA cm^{-2} , se muestra en la figura 16. Como se observa, cuando la velocidad de agitación aumenta de 60 rpm a 100 rpm, la velocidad de remoción aumenta ligeramente a través del tiempo para DQO, SST y Cr (III); porque se espera que se favorezca la generación e interacción de hidróxidos de aluminio con contaminantes a medida que aumenta la velocidad de agitación (Naje et al., 2019). Sin embargo, si la velocidad del fluido es demasiado rápida, la formación de flóculos en el segundo proceso de mezcla EC se verá afectada por la convección, porque los flóculos formados en el reactor pueden potencialmente romperse o dañarse y convertirse en flóculos más pequeños (Song et al., 2018, Elsheikh et al., 2020).

Este efecto negativo se puede observar en la figura 17 (a) cuando la velocidad RCE aumenta de 100 a 140 rpm para la remoción de DQO. Este efecto negativo en la remoción de DQO se ha reportado en trabajos anteriores para sistemas de EC con electrodos rotatorios (Elsheikh et al., 2020; Naje et al., 2016). En base a los resultados, la interacción entre los flóculos y los contaminantes englobados como DQO alcanzada a 100 rpm, permite una mayor remoción en comparación con las otras velocidades de agitación. Esto puede explicarse debido a que al incrementar o disminuir la velocidad respecto a 100 rpm, no se favorece la adecuada homogenización entre los coagulantes y los contaminantes, como también el crecimiento de los flóculos. Esto, genera regiones dentro del reactor en donde la transferencia de masa se ve afectada. Es decir, el *bluk* entre los coagulantes y los contaminantes aumenta y, por lo tanto, la remoción disminuye.

La figura 17 (e) muestra que la remoción del cromo al igual que en la DQO esta siendo afectada por el efecto de la velocidad de rotación. Sin embargo, para este contaminante en particular se

encontró que se estaba removiendo por 2 mecanismos: coagulación/floculación y electrodeposición. Encontrando que al incrementar la velocidad de agitación se incrementaba la remoción y esta se lograba en un menor tiempo. Esto se explica debido a que, al incrementar la velocidad de agitación, se favorece la convección dentro del reactor y, el grosor de la capa de difusión entre la solución y el contraelectrodo disminuye. Efecto que se vuelve contrario cuando baja la convección como se puede observar en la figura 17 (e) cuando la velocidad de agitación es de 60 rpm. Por lo que el mecanismo dominante de remoción del cromo es la electrodeposición.

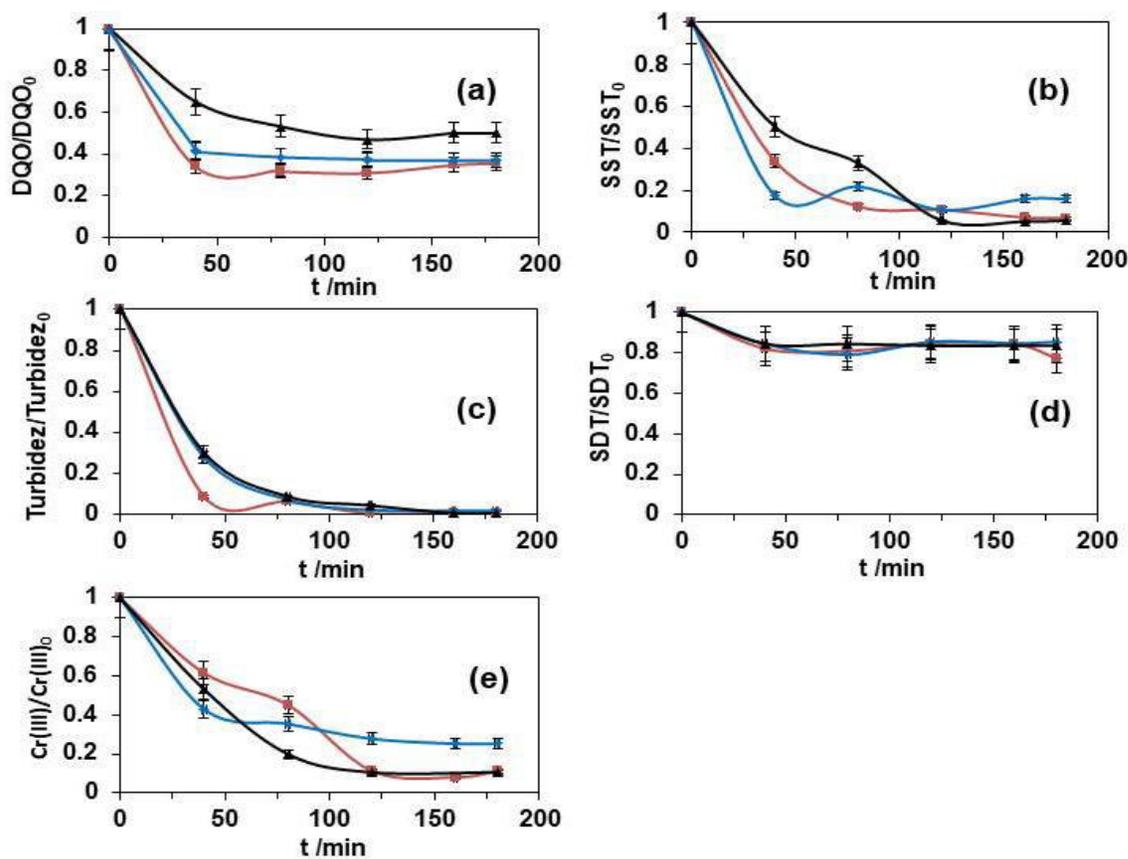


Figura 17. Efecto de la velocidad de rotación en el RCE: a) DQO, b) SST, c) SDT, d) Turbidez, e) Cr y f) de pH versus tiempo de EC (min) para (♦) 60, (■) 100 and (▲) 140 rpm. 6 mA cm^{-2} y 3 L min^{-1}

A pesar de que la velocidad de rotación RCE influye en la remoción de contaminantes, esto no es cierto para todos los parámetros analizados en el presente trabajo, es decir, para la turbidez y los SDT. Se observa en la figura 17 que la remoción de esos contaminantes no se vio significativamente afectada por la velocidad de rotación. Esto significa que la eliminación de dichos contaminantes no está limitada por la transferencia de masa, y está limitada por otros fenómenos físicos o químicos como, por ejemplo: absorción, adsorción, interacción de carga, entre otros. Se debe hacer un análisis más profundo en futuros trabajos para dilucidar el proceso o procesos limitantes.

4.6 Caracterización de los flóculos y depósitos catódicos obtenidos

La figura 18 (a) muestra una micrografía SEM típica de los flóculos obtenidos del experimento EC a 6 mA cm^{-2} con un flujo de entrada de 3 L min^{-1} y una velocidad de rotación en el RCE de 100 rpm. Como se puede apreciar, los flóculos exhiben formas y dimensiones irregulares. También se observaron los flóculos generados para 3 y 9 mA cm^{-2} , pero estos eran muy similares a los que se muestran en la figura. El detector AsB permite mostrar el contraste composicional. Los valores de gris claro corresponden a las zonas que contienen cromo. La figura 18 (b) muestra la composición elemental típica determinada por análisis EDS para 6 mA cm^{-2} . La presencia de aluminio demuestra la formación de agregados de aluminio. La presencia de carbono demuestra la eliminación de las diferentes moléculas orgánicas presentes en la mezcla, que fueron seguidas indirectamente por la DQO. La presencia de cloro y sodio indica que el NaCl se usó como conservante del cuero y luego se eliminó en la operación de remojo. La presencia de azufre indica el uso de sulfato de cromo en las operaciones de curtido y re-curtido o también, el uso de ácido sulfúrico en la etapa de pickelado.

Sin embargo, como se discutió anteriormente, el contenido de TDS en las muestras de mezcla apenas se elimina. La presencia de cromo apoya la remoción lograda en la figura 15 (e) y 17 (e). Además, se encontró la presencia de magnesio y calcio en los flóculos. Esto significaría que la EC disminuye la dureza natural del agua utilizada durante el proceso, como se reportó en el trabajo realizado por (Malakootian et al., 2010). Sin embargo, un análisis de la dureza del agua empleada en el proceso de curtido de cuero está fuera del alcance del presente trabajo. Otra posibilidad es la formulación empleada de la industria del cuero en la etapa de reducción de cal, pero dicha información está fuera del alcance de los autores.

El reactor RCE es una de las geometrías más comunes para otros tipos de estudios, como la recuperación de iones metálicos (Low et al., 2007; Pérez y Nava, 2014; Rivero et al., 2010), y un resultado adicional durante el tratamiento de la mezcla de aguas residuales fue la obtención de depósitos metálicos en el cátodo giratorio. La figura 19 (a) muestra un depósito típico en la superficie del cátodo, y la figura 19 (b) muestra una micrografía SEM típica del depósito. Como se puede ver en la figura 19 (a), el depósito formado es homogéneo en la superficie del cátodo debido a la distribución uniforme de corriente en la superficie que se origina por el diseño de la celda. Lo cual también es consistente con los resultados del modelo numérico en el RCE como se puede apreciar en las figuras 9 (a) y 10 (a), respectivamente.

La figura 19 (c) muestra la composición elemental típica del depósito obtenido por EDS. Se observa claramente en la figura una composición compleja de elementos, y son consistentes con los obtenidos en la composición de flóculos, excepto silicio y fósforo. La presencia de silicio podría atribuirse a la composición del agua de pozo profundo empleada en el proceso (López et al., 2019),

y la presencia de fósforo podría estar relacionada con la formulación del proceso de tratamiento de la piel en bruto utilizada en esta industria. Esto último indica que el RCE ayuda a eliminar contaminantes en el proceso de la EC. Sin embargo, el grado de remoción y el proceso involucrado requieren un estudio y análisis más profundo porque podrían ocurrir otros fenómenos, no solo la electrodeposición.

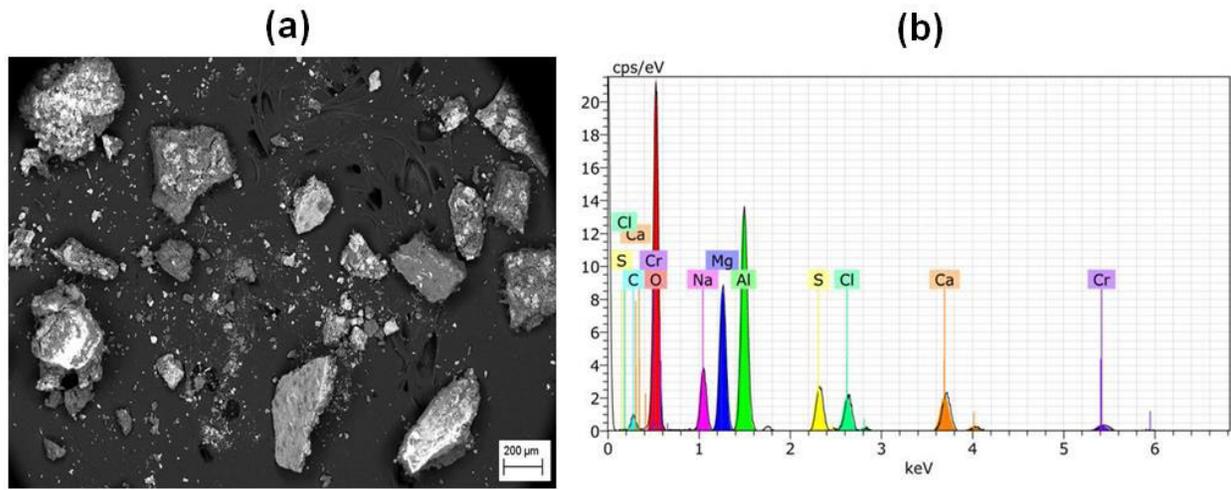


Figura 18. (a) Micrografía SEM y (b) gráfico de composición elemental EDS de flóculos de aluminio obtenidos al final del proceso EC a 6 mA cm^{-2} y 100 rpm.

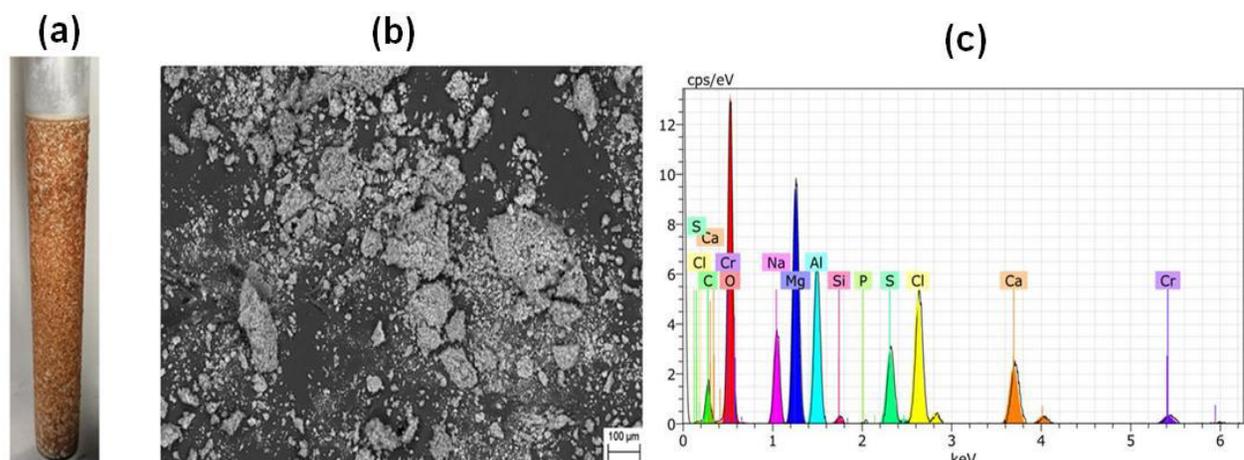


Figura 19. (a) Depósito típico obtenido en el cátodo giratorio, (b) micrografía SEM y (c) gráfico de composición elemental EDS del depósito catódico obtenido a 6 mA cm^{-2} y 100 rpm.

4.7 Consumo energético, costo del consumo de aluminio y resumen del proceso

El consumo de energía del reactor EC-RCE modificado E_{cons} (kWh m⁻³) fue estimado por la ecuación (28), (Khandegar and Saroha, 2013):

$$E_{cons} = \frac{I_{cell} E_{cell} t}{V} \cdot 0.001 \quad (28)$$

donde I_{cell} (A) es la corriente aplicada, E_{cell} (V) es el voltaje aplicado, t (h) es el tiempo EC y V (m³) es el volumen de la mezcla de aguas residuales y 0.001 es un factor de conversión para obtener las unidades finales en (kWh m⁻³).

Además se calculó el flujo de aluminio $F_{Al(III)}$ (mg s⁻¹) y el costo de la dosis de aluminio $\$_{Al(III)}$ (USD m⁻³) para el tiempo de EC, de la siguiente manera:

$$F_{Al(III)} = C_{Al(III)} Q \quad (29)$$

$$\$_{Al(III)} = C_{Al(III)} \cdot \$ 2.008 \text{ USD kg}^{-1} \cdot 0.001 \quad (30)$$

En donde $C_{Al(III)}$ (mg L⁻¹) es la dosis experimental de aluminio al final del proceso de EC, Q es el flujo volumétrico (en L s⁻¹), el precio del aluminio en México es de \$ 2.008 USD kg⁻¹ y 0.001 es un factor de conversión para obtener $\$_{Al(III)}$ in \$USD m⁻³, que se obtiene al hacer el cambio de unidades entre mg a kg y L a m³. Sin embargo, el precio del aluminio con el tiempo puede cambiar y también depende el lugar donde se compre. La tabla 4 resume de los valores de: E_{cell} , I_{cell} , E_{cons} ,

$F_{Al(III)}$, y $\$_{Al(III)}$. También contiene las concentraciones residuales promedio de DQO, Sólidos suspendidos, sólidos disueltos, Cr (III) y Al (III) para todas las densidades de corriente estudiadas en este trabajo. Del análisis de los datos presentados en la Tabla 4, respecto a términos de eficiencia de remoción de contaminantes, y con el menor costo se obtuvo a 6 mA cm^{-2} con una velocidad de agitación en el RCE de 100 rpm.

Se sabe que el proceso de EC podría producir menos lodo residual que la precipitación química (García-Segura et al., 2017). En este contexto, se obtuvo un promedio de 15% de fase de lodo por 21 L de agua tratada. Sin embargo, se debe desarrollar una comparación con la precipitación química en condiciones experimentales similares. Además, se debe incluir el costo de gestión de lodos de desecho para obtener un análisis completo de los costos operativos, pero también su precio puede variar desde el transporte hasta el almacenamiento o el tratamiento. También, un análisis en el consumo de potencia de la bomba y la energía consumida por el rotor deben tener en cuenta en el análisis de costos. Según datos técnicos de operación, el consumo energético del rotor empleado para la agitación del cilindro rotatorio es de 87 Watts. Por lo que, para el tiempo de electrólisis utilizado en el presente trabajo, y considerando el volumen empelado sería de 12.42 kWh m^{-3} . El fabricante de la bomba peristáltica utilizada en el sistema reporta que el consumo energético es de 40.25 Watts; es decir, que el consumo energético para las condiciones de la presente investigación sería de 5.75 kWh m^{-3} .

Finalmente, considerando la tarifa industrial de la comisión federal de electricidad GDMTH (gran demanda de tensión horaria). El costo del kWh base en el horario laboral de la industria de la cual, se obtuvieron las muestras, al mes de noviembre del presente año es de 0.8791 pesos por kWh. Por lo tanto, el consumo energético final para las mejores condiciones encontradas (6 mA cm^2 y 100

rpm) correspondería al valor de 20.15 kWh m⁻³; lo que representa un costo en México de 17.71 (pesos m⁻³), adicionando el costo del aluminio, 14.01 (pesos m⁻³) sumaria un total de 31.72 (pesos m⁻³). Es importante mencionar que se debe considerar adicionalmente el costo de transmisión y generación de la CFE que son cobrados adicionalmente en el contrato, al igual que el impuesto de valor añadido y el factor de potencia de la región.

Tabla 4. Concentración promedio residual de: DQO, SDT, SST, Cr(III), Turbidez y Al(III), y valores de: I_{cell} , E_{cell} , E_{cons} , $F_{Al(III)}$, $\$_{Al(III)}$ para 3, 6 and 9 mA cm⁻². Con un caudal constante de 3 L min⁻¹ and una velocidad de rotación de 100 rpm.

$j/\text{mA cm}^{-2}$	3	6	9
E_{cell}/V	1.5	2.1	3.4
I_{cell}/A	3.3	6.6	9.9
$E_{cons}/\text{kWh m}^{-3}$	0.71	1.98	4.81
$F_{Al(III)}/\text{mg s}^{-1}$	8.3	16.6	24.9
$\$_{Al(III)}/\text{USD m}^{-3}$	0.3	0.7	1.0
DQO /mg L ⁻¹	5040 ± 504	4200 ± 420	4200 ± 420
SST /mg L ⁻¹	420 ± 42	420 ± 42	240 ± 24
SDT /mg L ⁻¹	42,150 ± 4211	41,500 ± 4150	42,000 ± 4200
Cr (III) /mg L ⁻¹	3.9 ± 0.39	3.0 ± 0.39	6.5 ± 0.65
Turbidez /NTU	8.1 ± 0.81	5.1 ± 0.51	5.1 ± 0.51
Al (III) /mg L ⁻¹	Nd ^a	Nd ^a	Nd ^a

CAPITULO 5. Conclusiones

En el presente trabajo de tesis doctoral, se desarrolló un estudio teórico para el diseño de un nuevo tipo de reactor de EC utilizando un electrodo de cilindro rotatorio como cátodo y 6 placas como ánodos. El análisis de un modelo multi-acoplado de transporte de momento de dos fases permitió obtener las zonas de mayor y menor agitación. Mediante el análisis del modelo de distribución de corriente se encontró que la configuración de los electrodos utilizada permitía tener una corriente casi homogénea en los electrodos. A partir de los resultados del modelo de transporte de masa se encontró el grado de homogeneidad que tiene el ion Al^{3+} en el reactor y los sedimentadores, mostrando buenas condiciones de mezclado en el reactor. Los resultados del modelo numérico fueron validados con datos experimentales, obteniendo una buena correlación.

A partir de los resultados obtenidos del tratamiento de la mezcla de agua de curtido en el reactor diseñado, se encontró que la densidad de corriente que permite obtener los valores más altos de eficiencia de remoción estacionaria en un tiempo más corto fue de 6 mA cm^{-2} con un flujo de entrada constante de 3 L min^{-1} y una velocidad de agitación de 100 rpm. La dosis de aluminio necesaria para alcanzar condiciones de eliminación estacionarias fue de 200 mg L^{-1} . Mediante el análisis de estructuras por microscopía SEM-EDS, se determinó la composición de los flocúlos y el depósito del cátodo obtenido. Finalmente, el consumo de energía y el costo de aluminio de la dosis de aluminio se estimaron en 6 mA cm^{-2} , obteniendo 1.98 kWh m^{-3} y $0.7 \text{ \$ USD m}^{-3}$, respectivamente, lo que representa según la tarifa industrial vigente un costo de 31.764 pesos m^{-3} . Sin embargo, en futuras investigaciones se realizarán comparaciones entre las técnicas convencionales de aguas residuales para evaluar por completo la viabilidad del proceso de la EC

para aplicaciones de aguas residuales de curtiduría industrial. Sin embargo, los resultados obtenidos de este trabajo demuestran que un análisis de fenómenos de transporte contribuye a hacer un diseño adecuado de un reactor electroquímico y obtener resultados eficientes e interesantes para aplicar en diferentes estudios. En este sentido la hipótesis planteada para el presente trabajo se considera aceptada, debido que por los resultados obtenidos demuestran que la EC tiene el potencial de tratar el agua residual del proceso global de transformación de la piel por lo que su escalamiento puede considerarse una alternativa viable. El escalamiento de este sistema puede ser llevado a cabo en una primera etapa por medio de los principios adimensionales de la similaridad; utilizando técnicas de CFD se puede estudiar y predecir el comportamiento del sistema para un volumen de operación superior.

Además, la posibilidad de emplear aguas residuales tratadas, dentro el mismo proceso del tratamiento de la piel, tiene implicaciones de innovación para la industria de la curtiduría. Este proceso podría ser, con el análisis de costos, una nueva oportunidad de negocio en términos de reconfigurar y cambiar el modelo de negocio, especialmente para el sector de pequeñas y medianas empresas (PYME).

CAPITULO 6. Perspectivas y trabajo a futuro

6.1 Estudio numérico mediante técnicas de CFD

Los resultados del presente trabajo lograron obtener un diseño funcional y eficiente para un reactor de EC que permitió obtener altos porcentajes de remoción para diferentes contaminantes estudiados de un efluente real proveniente de una industria de la curtiduría. Mediante técnicas de CFD y el multiacomplamiento de los modelos de masa, momento, corriente-potencial se generó y se validó una metodología que puede ser utilizada para diseñar otros tipos de reactores de EC. Sin embargo, esta metodología no está aún completa. Por lo anterior, desde el punto de vista de diseño numérico, este trabajo debe ser considerado como una metodología inicial que sienta las bases para en un futuro ser desarrollada por completo. Para la metodología de diseño de reactores de EC, los autores de la presente investigación consideran los siguientes puntos a tomar en cuenta en futuros trabajos teóricos:

- a) Considerar la generación de hidróxido y oxígeno en las reacciones anódica y catódica respectivamente.
- b) Realizar la medición del oxígeno disuelto en las muestras al igual que la generación de hidrógeno y realizar una comparación teórica-experimental.
- c) Considerar que la corriente total anódica se representaría como la suma de dos modelos de distribución de corriente secundaria ($J_{and} = J_{Al3} + J_{O2}$).

-
- d) Considerar que la corriente total catódica se representaría como la suma de dos modelos de distribución de corriente secundaria ($J_{cat} = J_{OH} + J_{H2}$)
 - e) Determinar mediante análisis PIV el diámetro de burbuja.
 - f) Determinar mediante análisis de PIV la velocidad terminal de burbuja
 - g) Es posible utilizar correlaciones adimensionales para considerar el diámetro de burbuja variable en función de las fuerzas inerciales que proporciona el fluido
 - h) A partir del inciso e) y f) se lograría obtener un valor experimental del coeficiente de arrastre para las fases dispersas.
 - i) Realizar una comparación teórico-experimental entre los diferentes modelos de coeficientes de arrastre reportados en la literatura con el que se obtendría experimentalmente.
 - j) Aunque como se explicó en el capítulo 1, existen muchas especies de hidróxidos metálicos que se generan en el seno de la solución durante la electrólisis, es posible incorporar las cinéticas de algunos de los que se han reportado en la literatura.
 - k) Aunque no se observó un incremento de temperatura en los experimentos realizados para la validación experimental de los modelos numéricos empleados, si se incrementara más la corriente es posible que exista un aumento moderado en la temperatura del fluido. Por lo que, mediante la ecuación general de la energía, es posible realizar un análisis teórico-experimental de dicho incremento. En donde el flujo de calor se verá reflejado por medio del efecto Joule.
 - l) Existen algunos trabajos en la literatura que consideran las interacciones solido-líquido-gas, por lo que podría considerarse estudiar la interacción de flóculos con el fluido en presencia de la fase dispersa.

m) Finalmente, los autores consideran que es posible realizar un estudio que permita optimizar los decantadores, es decir, incorporar al presente diseño una serie de mamparas que promuevan la floculación.

6.2 Estudio del tratamiento mediante EC de la mezcla compuesta

Está claro que no es posible eliminar en su totalidad los contaminantes presentes dentro de la mezcla del agua de curtiduría. Por lo anterior, se debe considerar un tren de tratamiento para lograr llegar a las normas. Como se explicó en el capítulo 4, la oxidación avanzada (AOPs) puede ser el proceso que logré eliminar los contaminantes remanentes después del tratamiento por EC. Sin embargo, resulta interesante considerar otro proceso que combina ambas tecnologías (EC y AOPs). Esto es, la peroxi-electrocoagulación (PEC). Existen trabajos en la literatura que muestran la capacidad que tiene este proceso frente a la EC tradicional y muestran que puede ser más eficiente. En el caso particular de esta mezcla representativa, no existe ninguna investigación a la fecha que lo asegure. Por lo tanto, sería interesante considerar hacer un análisis comparativo entre la EC, la AOPs seguida de la EC y la PEC. No solamente desde el punto de vista de la eficiencia de remoción; sino también de los costos y facilidad de escalar la tecnología que resulte más eficiente. También, respecto a que tipo de AOPs a utilizar, como se explicó en el capítulo 4, la concentración de cloruros no variaba significativamente al final de la electrólisis. En este sentido, se pueden utilizar como agentes precursores de especies oxidantes de cloro activo.

Por otro lado, los decantadores no están cumpliendo en su totalidad su propósito, es decir, no es posible utilizar el reactor diseñado en modo continuo sin que el agua contenga flóculos a la salida

de este. Por esto y como se explicó anteriormente se debe rediseñar, o bien, modificar los decantadores de este sistema que permitan que el agua quede libre de flóculos y otros sólidos.

CAPITULO 7. Bibliografía

Alcocer, S. Picos, A. Uribe, A.R., Pérez, T., Peralta- J.M. 2018. Comparative study for degradation of industrial dyes by electrochemical advanced oxidation processes with BDD anode in a laboratory stirred tank reactor *Chemosphere*, 205, pp. 682-689

Ali, A., Ahmed, I., Akhtar, N., Firdous, N., Naveed, M., 2020. Enhancing water efficiency and wastewater treatment using sustainable technologies : A laboratory and pilot study for adhesive and leather chemicals production. *J. Water Process Eng.* 36, 101308.

Álvarez-Castañón, L., 2014. Gestión tecnológica de agua en empresas curtidoras: sistema de monitoreo de variables ambientales. *Revista Gestión de las Personas y Tecnología*, 7(20), 13.

Alvarez, S.G., Maldonado, M, Gerth, A, & Kuschk, P., 2004. Caracterización de Agua Residual de Curtiduría y Estudio del Lirio Acuático en la Recuperación de Cromo. *Información tecnológica*, 15(3), 75-80.

Al-massadani, M.K., Wilkinson, S.J., Zimmeman, W.B., 2015. Airlift bioreactor for biological applications with microbubble mediated transport processes. *Chem. Eng. Sci.*, 137, pp. 243-253.

Ates E, Orhon D, Tunay O (1997) Characterization of tannery wastewaters for pretreatment selected case studies. *Water Sci Technol* 36:217–223

APHA/AWWA/WEF., 2012. Standard Methods for examination of water and wastewater. 22nd ed. Washington: American Public Health Association; 1360 pp

Ayoub GM, Hamzeh A, Semerjian L., 2011. Post treatment of tannery wastewater using lime/bittern coagulation and activated carbon adsorption. *Desalination* 273:359–365

Bernard, P., Wallace J., Yavuzkurt S., 2003. *Turbulent Flow: Analysis, Measurement, and Prediction*, Appl. Mech. Rev. 56 B83.

Bernard P.S., Wallace J.M., 2002. *Turbulent flows: Analysis, measurement and prediction*. John Wiley & Sons, first ed. New Jersey

Cañizares, P., Jiménez, C., Martínez, F., Rodrigo, M.A., Sáez, C., 2009. The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. *J. Hazard. Mater.* 163, 158–164.

Carrillo-Gonzales G., Aleida-Azamar A., Cervantes-Torre G. 2017. Tannery and technological innovation in Guanajuato. *Economia informa.* 402: 66-79.

Chowdhury M, Mostafa MG, Biswas TK, Saha AK., 2013. Treatment of leather industrial effluent by filtration and coagulation processes. *Water Resour Ind* 3:11–22
coagulation. *Desalination* 164(3):249–259

Dantas, A.A., de Castro, T.N., Alencar, M.C.P., 2004. Evaluation and optimization of chromium removal from tannery effluent by microemulsion in the Morris extractor. *J. Hazard. Mater.* 114, 115–122.

De la Luz-Pedro, A., Martínez, E.F., López-Araiza, M.H., Jaime-Ferrer, S., Estrada-Monje, A., Bañuelos, J.A., 2019. Pollutant Removal from Wastewater at Different Stages of the Tanning Process by Electrocoagulation. *J. Chem.* 2019, 1–9.

De Pinho MN., 2009. Membrane-based treatment for tanning wastewaters. *Can J Civil Eng* 36 (2):356–362

Deghles, A., Kurt, U., 2016. Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/electrodialysis process. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 104, 43–50.

De Laat J, Le Truong G, Legube B., 2004. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere* 55(5):715–723

Dixit S, Yadav A, Dwivedi PD, Das M., 2015. Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: a review. *J Clean Prod* 87:39–49

Dogruel S, Genceli EA, Babuna FG, Orhon D., 2004. Ozonation of non biodegradable organics in tannery wastewater. *J Environ Sci Health* 39(7):1705–1715

Dubrawski, K.L., Du, C., Mohseni, M., 2014. General Potential-Current Model and Validation for Electrocoagulation. *Electrochim. Acta* 129, 187–195.

Dufek, M., 2005. *The Quanta User's Operation Manual*. FEI Company.

Eckenfelder WW., 2002. *Industrial water pollution control*. McGraw-Hill, Singapore

Elabbas, S., Ouazzani, N., Mandi, L., Berrekhis, F., Perdicakis, M., Pontvianne, S., 2016. Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation : Influence of the quality of aluminium used for the electrode. *J. Hazard. Mater.* 319, 69–77.

Elsheikh, M.A., Saleh, H.I., Guirguis, H.S., Taha, K., 2020. Treatment of Textile Dyes Wastewater Using Electro-Coagulation BT - Computational and Experimental Simulations in Engineering, in: Okada, H., Atluri, S.N. (Eds.), . Springer International Publishing, Cham, pp. 175–187.

Emamjomeh, M.M., Sivakumar, M., 2009. Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor. *Journal of Environmental Management*. 90, 1204-1212

Espinoza-Quiñones, F.R., Fornari, M.M.T., Módenes, A.N., Palácio, S.M., da Silva Jr. F.G., Szymanski, N., Kroumov, A.D., Trigueros, D.E.G., 2009. Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation. *Chem. Eng. J.* 151, 59–65.

Fabbricino, M., Naviglio, B., Tortora, G., 2013. An environmental friendly cycle for Cr(III) removal and recovery from tannery wastewater. *J. Environ. Manage.* 117, 1–6.

Fadali OA, Mugdy YH, Daifullah AAM, Ebrahiem EE, Nassar MM., 2004. Removal of chromium from tannery effluents by adsorption. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 39(2):465–472

Fahim NF, Barsoum BN, Khalil MS, Eid AE., 2006. Removal of Cr(III) from tannery wastewater using activated carbon from industrial waste. *J Hazard Mater* 136(2), 303–309

Farabegoli G, Carucci A, Majone M, Rolle E., 2004. Biological treatment of tannery wastewater in the presence of chromium. *J Environ Manage* 71(4), 345–349

García Salazar E., 2008 La economía ecológica frente a la economía industrial. *Revista Argumentos*, 56: 55-71

Garcia-Segura, S., Eiband, M.M.S.G., de Melo, J.V., Martínez-Huitle, C.A., 2017. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *J. Electroanal. Chem.* 801: 267–299.

Hayder S, Azi JA, Ahmad MS., 2007. Biological treatment of tannery wastewater using activated sludge process. *Pakistan J Eng Appl Sci* 1:61–66

Hernández-Castañeda, O. y Mendoza-Escobedo, C., 2006. Durabilidad e infraestructura: retos e impacto socioeconómico. *Ingeniería, investigación y tecnología*, 7: 57-70.

Holt, P.K., Barton, G.W., Mitchell, C.A, 1999. Electrocoagulation as a wastewater treatment. The Third Annual Australian Environmental Engineering Research Event, 23–26 November, Castlemaine, Victoria,

Houshyar Z, Khoshfetrat AB, Fatehifar E (2012) Influence of ozonation process on characteristics of pre-alkalized tannery effluents. *Chem Eng J* 191:59–65

Instituto municipal de planeación de León, Gto. Diagnóstico Ambiental, Municipio de León, Gto., Informe final, 2013.

Jawahar AJ, Chinnadurai M, Ponselvan JKS, Annadurai G., 1998. Pollution from tanneries and options for treatment of effluent. *Indian J Environ Protect* 18, 672–678

Keerthi, Suganthi, V., Mahalakshmi, M., Balasubramanian, N., 2013. Development of hybrid membrane bioreactor for tannery effluent treatment. *Desalination*. 309, 231–236.

Khandegar, V., Saroha, A.K., 2013. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - a review *J. Environ. Manag.*, 128, pp. 949-963,

Kim, T.H., Park, C., Shin, E.B., Kim, S., 2002. Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. *Desalination* .150 (2), 165–175.

Krishnamoorthy, G., Sadulla, S., Sehgal, P.K., Mandal, A.B., 2012. Green chemistry approaches to leather tanning process for making chrome-free leather by unnatural amino acids. *J. Hazard. Mater.* 215–216, 173–182.

Lawanda J, Khaidar MS, Llorens J., 2009. Feasibility study on the recovery of chromium (III) by polymer enhanced ultrafiltration. *Desalination* 249(2):577–581

Liu, L., Genuchten, C.M. Van, Addy, S.E.A., Yao, J., Gao, N., Gadgil, A.J., 2012. Modeling As(III) Oxidation and Removal with Iron Electrocoagulation in Groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 46 (21), 12038–12045

Lofrano G, Meric S, Zengin GE, Orhon D., 2013. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: a review. *Sci Total Environ* 461–462:265–281

López, R.L., Coreño, O., Nava, J.L., 2019. Abatement of hydrated silica and simultaneous removal of coexisting ions from deep well water by electrocoagulation using an up- flow reactor. *J. Water Process Eng.* 32, 100923.

Loth E., 2008. Quasi-steady shape and drag of deformable bubbles and drops, *Int. J. Multiph. Flow.* 34 523–546.

Low, C.T.J., Roberts, E.P.L., Walsh, F.C., 2007. Numerical simulation of the current, potential and concentration distributions along the cathode of a rotating cylinder Hull cell. *Electrochim. Acta* 52, 3831–3840.

Lu J., Wang Z., Ma X., Tang Q., Li Y, 2017. Modeling of the electrocoagulation process: A study on the mass transfer of electrolysis and hydrolysis products, *Chem. Eng. Sci.* 165 165–176.

Lu, J., Li, Y., Yin, M., Ma, X., Lin, S., 2015. Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation: A study on back mixing and utilization rate of electro-generated Al ions. *Chem. Eng. J.* 267, 86–92.

Madore C., Matlosz M., Landolt D., 1992. Experimental investigation of the primary and secondary current distribution in a rotating cylinder Hull cell, *J. Appl. Electrochem.* 22 1155–1160..

Malakootian, M., Mansoorian, H.J., Moosazadeh, M., 2010. Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water. *Desalination* 255, 67–71.

Mallesh, B., 2018. A review of electrocoagulation process for wastewater treatment. *Int. J. Chem. Tech. Res.*, 11, 289-320.

Mandin, P., Jérôme, H., Sebastien, B., Gérard, P., 2005. Modelling and calculation of the current density distribution evolution at vertical gas-evolving electrodes. *Electrochim. Acta* 51, 1140–1156.

Mannucci A, Munz G, Mori G, Lubello C., 2010. Anaerobic treatment of vegetable tannery

Mia Md.A.S., Nur-E-Alam Md., Ahmad F., Alam M.Z., Rahman M.M., 2017. Treatment of Tannery wastewater by Electrocoagulation Technology. *J. Sci. Innov. Res.* 6(4), 129-134.

Mia, A.S., Nur-E-Alam, M., Ahmad, M.Z. Alam, M.M. Rahman., 2017. Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation technology *J. Sci. Innov. Res.*, 6 (4), pp. 129-134

Michaelides, E.E., 2006. *Particles, Bubbles and Drops, Their Motion, Heat and Mass Transfer.* World Sci. Publ. Singapore.

Modenes AN, Espinoza-Quinones FR, Borba FH, Manenti DR (2012) Performance evaluation of an integrated photo-fenton – electrocoagulation process applied to pollutant removal from tannery effluent in batch system. *Chem Eng J* 197:1–9

Mollah, M., Morkovsky, P., Gomes, J., Kesmez, M., Parga, J. y Cocke, D., 2004. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of hazardous materials*, 114(1), 199-210.

Mollah, M., Schennach, R., Parga, J.R., 2001. Cocke Electrocoagulation (EC) science and applications *J. Hazard. Mater.*, 84 (1),pp. 29-41

Mor, S., Ravindra, K., Bishnoi, N.R., 2007. Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal. *Biores. Technol.* 98, 954–957.

Moradi, M., Moussavi, G., 2019. Enhanced treatment of tannery wastewater using the electrocoagulation process combined with UVC/VUV photoreactor: Parametric and mechanistic evaluation. *Chem. Eng. J.* 358, 1038–1046.

Morera, J. M., 2004. *Química Técnica de Curtición*. Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica d'Igualada. Universitat Politècnica de Catalunya. Igualada, España

Naje, A.S., Ajeel, M.A., Mahdi, R.I., Raid, T., Al-zubaidi, H.A.M., 2019. Enhancement of ionic mass transfer coefficient using a unique electrocoagulation reactor with rotating impeller anode. *Sep. Sci. Technol.* 55, 1116–1176.

Naje, A.S., Chelliapan, S., Zakaria, Z., 2016. Electrocoagulation by solar energy feed for textile wastewater treatment including mechanism and hydrogen production using a novel reactor design. *RSC Adv.* 6, 10192–10204.

Ortega, L.M., Lebrun, R., Noël, I.M., Hausler, R., 2005. Application of nanofiltration in the recovery of chromium (III) from tannery effluents. *Sep. Purif. Technol.* 44, 45–52.

Ouassa, Y.A., Chabani, M., Amrane, A., Bensmaili, A., 2012. Integration of electrocoagulation and adsorption for the treatment of tannery wastewater—The case of an Algerian factory, Rouiba. *Procedia Eng.* 33, 98–101

Pardo, B., Galván, F., Gutiérrez, S., Serafín, A. y Pérez, P., 2015. Caracterización microbiológica de agentes metanogénicos sobreproductores de biometano en condiciones termofílicas para lodos de tenería. En *Jóvenes en la Ciencia*, 1(2), 1944- 1948. Guanajuato, México

Pérez, T., Nava, J.L., 2014. Numerical simulation of the primary, secondary and tertiary current

distributions on the cathode of a rotating cylinder electrode cell. Influence of using plates and a concentric cylinder as counter electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 719 106–112.

Pearse. M.J. (2003). Historical use and future development of chemicals for solid-liquid separation in the mineral processing industry *Miner. Eng.*, 16 pp. 103-108

Ramírez, J.A., Rodríguez, A., Rivera, F.F., Castañeda, F., 2019 Experimental study and mathematical modeling of two phase flow with a Eulerian approach in a continuous gas evolving electrochlorinator, *Chem. Eng. Res. Des.* 538–549.

Rameshraj D, Suresh S., 2011. Treatment of tannery wastewater by various oxidation and combined processes. *Int J Environ Res* 5(2):349–360

Ramteke PW, Awasthi S, Srinath T, Joseph B., 2010. Efficiency assessment of common effluent treatment plant (CETP) treating tannery effluents. *Environ Monit Assess* 169(1-4):

Ranganathan K, Kabadgi SD (2011) Studies on feasibility of reverse osmosis (membrane) technology for treatment of tannery wastewater. *J Environ Protect* 2:37–46

Rivero, E.P., Granados P., Rivera, F.F, Cruz M., González I.,2010. Mass transfer modeling and simulation at a rotating cylinder electrode (RCE) reactor under turbulent flow for copper recovery, *Chem. Eng. Sci.* 65 3042–3049.

Rodriguez, M.G., Aguilar, R., Soto, G., Martínez,S.A., 2003. Modeling an electrochemical process to remove Cr (VI) from rinse-water in a stirred reactor *Separ. Purif. Technol.*, 376, pp. 371-376,

Rosales M., Pérez T., Nava J.L, 2016. Computational fluid dynamic simulations of turbulent flow in a rotating cylinder electrode reactor in continuous mode of operation, *Electrochim. Acta.* 194 338–345.

Salas, G. (2005). Eliminación de sulfuros por oxidación en el tratamiento del agua residual de una curtiembre. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, 49-54.

Sandoval, M.A. 2017, Theoretical-experimental analysis of an electrocoagulation-flocculation process for the removal of fluoride and arsenic ion in water from a deep well-PhD Thesis, Universidad de Guanajuato

Santosa SJ, Siswanta D, Sudiono S, Utarianingrum R (2008) Chitin–humic acid hybrid as adsorbent for Cr(III) in effluent of tannery wastewater treatment. *Appl Surf Sci* 254:7846–7850

Schillings, J., Doche, O., Deseure, J., 2015. Modeling of electrochemically generated bubbly flow under bouyancy-driven and forcen convection. *Int J. Heat Mass Transf.*, 85. Pp. 292-299

Shegani G., 2014. Treatment of tannery effluents by the process of coagulation. *Int J Environ Ecolog Geolog Geophy Eng* 8(4):233–237

Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2008. *Principios de Análisis Instrumental*, Cengage Learning Editores

Soler J., 2004. *Procesos de Curtidos*. Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica d'Igualada. Universitat Politècnica de Catalunya. Igualada, España

Song Z, Williams CJ, Edyvean RGJ., 2004. Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. *Desalination* 164(3):249–259

Song, P., Song, Q., Yang, Z., Zeng, G., Xu, H., Li, X., Xiong, W., 2018. Numerical simulation and exploration of electrocoagulation process for arsenic and antimony removal: Electric field, flow field, and mass transfer studies. *J. Environ. Manage.* 228, 336–345.

Srinivasan SV, Mary GPS, Kalyanaraman C, Sureshkumar PS, Balakameswari KS, Suthanthararajan R, Ravindranath E., 2012. Combined advanced oxidation and biological treatment of tannery effluent. *Clean Technol Environ Policy* 14(2):251–256

Stasinakis AS, Mamais D, Thomaidis NS, Lekkas TD., 2002. Effect of chromium (VI) on bacterial kinetics of heterotrophic biomass of activated sludge. *Water Res* 36(13):3342–3350

Stoller M, Sacco O, Sannin D, Chianese A., 2013. Successful integration of membrane technologies in a conventional purification process of tannery wastewater streams. *Membranes* 3(3):126–135

Sundarapandiyan S, Chandrasekar R, Ramanaiah B, Krishnan S, Saravanan P., 2010. Electrochemical oxidation and reuse of tannery saline wastewater. *J Hazard Mater* 180(1-3)

Tahir SS, Naseem R., 2007. Removal of Cr(III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay. *Sep Purif Technol* 53(3):312–321

Tare V, Gupta S, Bose P., 2003. Case studies on biological treatment of tannery wastewater in India. *J Air Waste Manage Assoc* 53(8):976–982

Un, T.U., Koprak, A.S., Ogtuveren, U.B., 2013. Fluoride removal from water and wastewater with a Bach cylindrical electrode using electrocoagulation. *Chem. Eng. J.*, 223, pp. 110-115

Un, T.U., Kandemir, A., Erginel, N., Ocal, S.E., 2014. Continuous electrocoagulation of cheese whey wastewater: Na application of response surface methodology *J. Environ. Manag.*, 146, pp. 245-250

Vidal G, Nieto J, Cooman K, Gajardo M, Bornhardt C., 2004. Unhairing effects treated by an activated sludge system. *J Hazard Mater* 112(1-2):143–149

Wang H, Wang Y, Zhou L., 2011. Purification and recycling of tannery degreasing wastewater by ultrafiltration with polyimide membrane. *International Conference on Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering (RSETE)*, Nanjing
wastewaters: a review. *Desalination* 264(1-2):1–8

Wilcox, 1998. *Turbulence Modeling for CFD (Second Edition)* DCW Industries, La Cañada

Zhang, S., W, Wang., Lim, X., 2013. Removal of phospahte from landscape wáter using an electrocoagualtion process powered directrly by photovoltaic solar modules. *Sol energy mater. Sol. Cells*, 117 (2013), pp. 73-80

<http://www.gob.mx/se/articulos/la-industria-del-calzado-en-mexico>, 2015.

Anexo 1. Principio de operación del espectrofotómetro de absorción atómica

Cuando a un átomo se le aplica energía de una magnitud apropiada, ésta será absorbida por él induciendo a que su electrón exterior sea promovido a un orbital menos estable (estado excitado). El átomo espontáneamente regresará a su forma elemental y es entonces cuando se mide la cantidad de luz absorbida en función de la longitud de onda, esta luz absorbida es utilizada para obtener información cualitativa y cuantitativa de la muestra (Skoog et al., 2008).

El espectrofotómetro de absorción atómica debe contar con cinco componentes básicos (Figura 20):

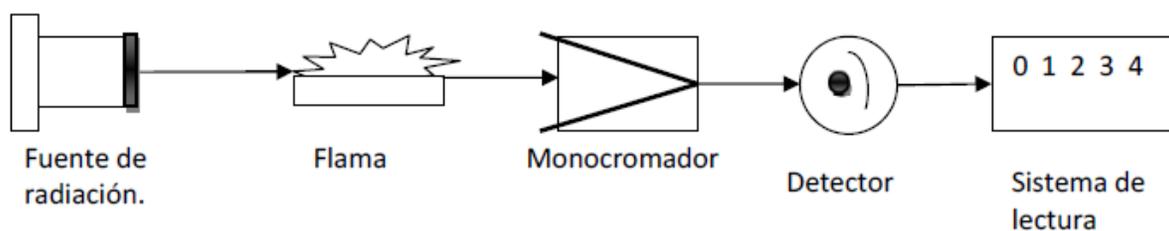


Figura 20. Instrumentación básica de un equipo de absorción atómica.

En absorción atómica se tiene la ventaja de que se pueden manejar varios tipos de celdas de muestreo que no son más que accesorios para el equipo. Entre las diferentes celdas de muestreo se tienen:

Flama. - Que se compone principalmente por un atomizador o nebulizador y un quemador.

Generador de Hidruros. Consta de un recipiente para la muestra y otro para una sustancia reductora, además se usa una celda con ventanas de cuarzo.

Horno de grafito. - Es un pequeño tubo de grafito donde se deposita la muestra.

Vapor frío de Mercurio. - Consiste en un contenedor para la muestra, una bomba, un tubo desecador y una celda tubular con ventanas de cuarzo.

El funcionamiento de un espectrómetro de absorción atómica, su mecanismo de funcionamiento se describe a continuación:

Se hace pasar por la flama la radiación que emite la(s) línea(s) espectral(es) correspondiente(s) a la energía necesaria para una transición electrónica del estado normal a un estado excitado, dicha radiación es proporcionada de manera continua por una lámpara de cátodo hueco (para este caso). La flama se considera como un medio que contiene átomos libres y no excitados, capaces de absorber radiación de una fuente externa, cuando dicha radiación corresponde exactamente a la energía requerida para una transición del elemento investigado de un estado basal a un estado de excitación. La radiación no absorbida pasa entonces a través del monocromador, que aísla la línea espectral excitante de la fuente de luz y se envía hacia el detector. La absorción de radiación de la fuente de luz depende de la población de átomos en estado basal, la cual es proporcional a la concentración de la solución rociada en la flama. La absorción se mide por medio de la diferencia entre las señales transmitidas en presencia y en ausencia del elemento analizado.

Las líneas espectrales de resonancia deben ser angostas comparadas con el ancho de la línea de absorción que se vaya a medir. La radiación de un elemento específico no debe sufrir interferencia de otras líneas espectrales no resueltas por el espectrómetro tales como: las líneas que se originan de impurezas, materiales de los electrodos, de gases portadores, o incluso la radiación generada por los componentes electrónicos del equipo. La salida de la luz debe ser constante por lo que las lámparas deben encenderse previamente a la toma de datos. Las fuentes de radiación utilizadas para absorción atómica son: la lámpara de cátodo hueco (la más utilizada), la lámpara de descarga sin electrodos y la lámpara de descarga de vapor.

La lámpara de cátodo hueco consta de un ánodo y un cátodo cilíndrico colocados dentro de una cámara llena de gas inerte. El tubo se evacúa y se llena de un gas portador monoatómico ultrapuro, comúnmente argón o neón y puede variar de 1 a 5 bar. Al aplicar un potencial elevado a través de los electrodos se crea una descarga de baja presión. La parte interna del cátodo se llena con una atmósfera eléctrica negativa. Se forman iones positivos por medio de la ionización de los átomos del gas portador por el impacto de los electrones. Estos iones recién formados se aceleran por medio del alto gradiente eléctrico hacia el cátodo, al chocar con el metal en la cavidad del cátodo hacen que el metal se proyecte en forma de chispas hacia la región de descarga. Los átomos del metal se excitan hasta un estado de emisión por colisiones con los iones gaseosos. Cuando el gas contenido dentro de la lámpara se ha terminado las lámparas dejan de cumplir su propósito por lo que deben de cambiarse, otra razón por la que dejan de ser funcionales este tipo de lámparas es que pequeñas cantidades del metal se depositan en las paredes de la lámpara opacando la intensidad del haz de luz que se produce dentro. En la Figura 21 se ilustran las partes que conforman una lámpara de

cátodo hueco.

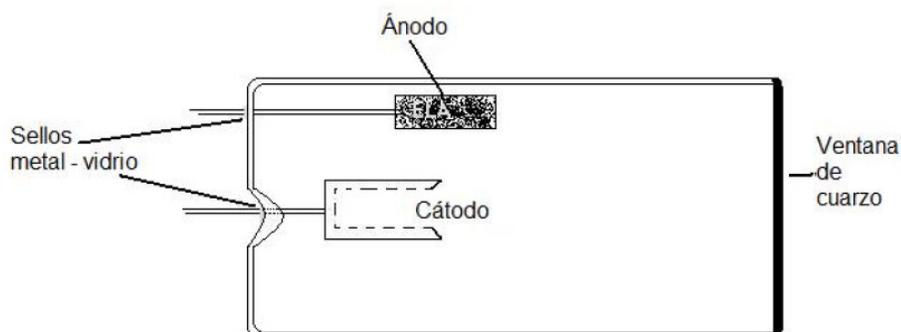


Figura 21. Diagrama esquemático de lámpara de cátodo hueco

La figura 22 muestra un esquema general del quemador utilizado en el equipo. La solución de la muestra es convertida primero en un fino aerosol, dentro de la cámara de mezclado donde se separan las gotas finas de las gruesas (en este punto los metales aún se encuentran en solución en las pequeñas gotas del aerosol), que posteriormente es llevado a la flama que proporciona la energía suficiente para primero evaporar el solvente dejando pequeñas partículas sólidas del material de la muestra. Al aplicarse más calor el metal se funde sin que se derritan las demás materias con que se encuentra combinado (licuefacción), separando así el metal del resto de la materia. En este punto el metal se encuentra aún ligado a un anión formando una molécula. Finalmente, mediante la aplicación de más energía calorífica esta molécula se descompondrá en los átomos individuales. Si la flama proporciona más energía calorífica de la requerida la muestra se ionizará lo que tendrá como consecuencia que no suceda el fenómeno de absorción atómica que se busca (Skoog et al., 2008).

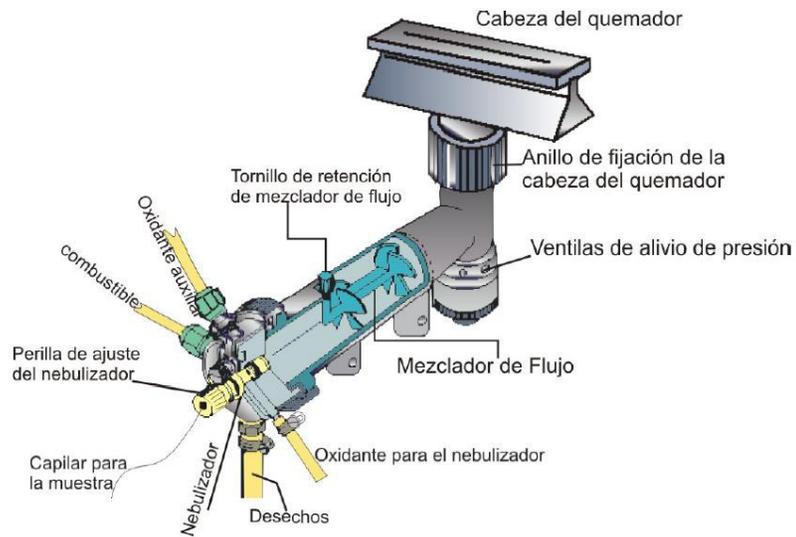


Figura 22. Diagrama esquemático del quemador.

Anexo 2. Principio de operación del análisis por microscopía SEM-EDS

El microscopio electrónico puede ser utilizado para obtener imágenes a grandes magnificaciones de casi todos los materiales. Si se emplea en combinación con un espectrómetro de energía dispersiva, también permite conocer los elementos presentes en secciones específicas de una muestra. Esta combinación de atributos resulta en una herramienta analítica muy versátil y atractiva para la caracterización de materiales. A diferencia de los microscopios ópticos, que forman la imagen a partir de la luz reflejada sobre la superficie de una muestra, los microscopios electrónicos utilizan electrones para la formación de la imagen

Los electrones tienen una longitud de onda mucho más corta que los fotones de luz, lo que les da la capacidad de generar imágenes de una mayor resolución (Dufek, 2005).

El haz de electrones más comúnmente utilizado en los microscopios electrónicos es el que se genera por emisión termoiónica a partir de un cátodo o filamento de tungsteno. Cuando los electrones interactúan con la muestra se producen varios tipos de señales que se utilizan para examinar diferentes características de la muestra como topografía de la superficie, cristalografía, composición, etc. La Figura 2 esquematiza algunas de estas señales.

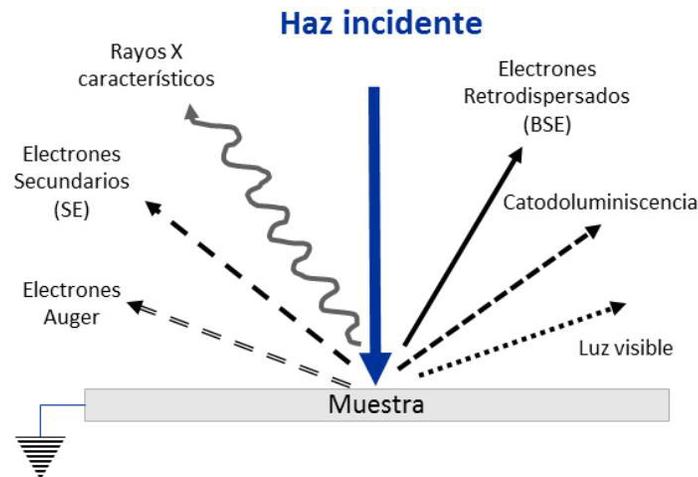


Figura 23. Diagrama de algunas de las señales que se generan en un microscopio electrónico de barrido.

Es una técnica de caracterización superficial no destructiva que proporciona información morfológica y de composición química de los materiales. Es una herramienta ampliamente utilizada en campos como biología, materiales, ciencias ambientales, geociencias, etc., debido al detalle y rapidez en la adquisición de las micrografías de superficie.

Derivado de la interacción entre el haz de electrones y la superficie de la muestra se pueden obtener señales de:

- Electrones secundarios (SE): proporcionan información sobre la morfología superficial de la muestra.
- Electrones retro-dispersados (BSE): generan imágenes con diferente brillantez en función de la composición química superficial.

-
- Espectrometría de energía dispersiva de Rayos X (EDS): detecta, cualitativamente, los rayos X característicos de los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra. Muestra un análisis semi-cuantitativo de la composición química detectada.

Esta técnica de análisis permite caracterizar una amplia variedad de materiales, algunos ejemplos son: materiales nano-estructurados, aleaciones metálicas, polímeros, minerales, fibras, películas delgadas, biomateriales y en algunos casos muestras con alto contenido en humedad e hidrogeles. Los materiales restrictivos para realizar análisis se refieren a aquellos con propiedades magnéticas, a menos, que se fijen apropiadamente en alguna matriz de contención.

Una vez que la muestra se encuentra debidamente preparada, se coloca en un portamuestras especial y se introduce al microscopio electrónico. Durante el análisis, la muestra es barrida por el haz de electrones finamente enfocado para generar las imágenes de SE y BSE y obtener los espectros de energía dispersiva de rayos X para su posterior caracterización. La principal característica del microscopio electrónico de barrido es la obtención de imágenes con una alta profundidad de campo, generando un aspecto tridimensional, que resulta muy útil en el estudio de las características morfológicas y topográficas de la muestra (Skoog et al., 2008).

ANEXO 3. Publicaciones



CFD simulation of biphasic flow, mass transport and current distribution in a continuous rotating cylinder electrode reactor for electrocoagulation process

A. Daniel Villalobos-Lara, Tzayam Pérez*, Agustín R. Uribe, J. Arturo Alfaro-Ayala, José de Jesús Ramírez-Minguela, Jesús I. Minchaca-Mojica

Departamento de Ing. Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, Gto., CP 36050, México

ARTICLE INFO

Article history:
Received 5 November 2019
Received in revised form 19 December 2019
Accepted 26 December 2019
Available online 30 December 2019

Keywords:
Electrocoagulation
Continuous rotating cylinder electrode
Multi-coupled modeling
Biphasic fluid dynamics

ABSTRACT

The mass transport performance of Al^{3+} ion is responsible for the production of the coagulant inside the electrocoagulation reactor, and therefore, the contaminants removal depends on it. Similarly, the hydrogen gas generation in the counter electrode affects the performance of the reactor due to the resistivity generated in the solution and the biphasic fluid dynamics. The proposed model solves simultaneously the secondary current distribution, the mass transport of aluminum and hydrogen, and the momentum transfer of a turbulent biphasic system in a continuous rotating cylinder electrode reactor coupled with two sedimentation tanks. The theoretical analysis for this system revealed well-mixed conditions and a quasi-uniform current distribution in the RCE reactor due to the geometrical design and the low quantities of hydrogen gas produced at the different current values studied in this work. Meanwhile, slow flow velocities and dead zones were observed inside the sedimentation tanks. Also, comparisons between experimental, and theoretical Al^{3+} concentrations under stationary regime are also presented, founding good correlation.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years electrocoagulation (EC) process has been receiving greater attention as this technique offers higher removal efficiency compared to the conventional methods [1]. The EC process is used for destabilizing suspended, emulsified, or dissolved contaminants in an aqueous medium by introducing an electrical current through the solution [2]. Despite there are several mechanism reported to remove pollutants by electrocoagulation process, in general terms, it involves four steps; anode dissolution, formation of OH^- ions and H_2 at the cathode, adsorption/absorption of colloidal pollutants on coagulants, and flocs removal by sedimentation or flotation [1,3,4].

The electro-generated Al^{3+} of Eq. (1) and OH^- from Eq. (2) will transfer into the bulk solution and undergo further spontaneous hydrolysis reactions to form various monomeric and polymeric species, part of which will finally transform into hydroxide flocs [5–7]. Therefore, an important aspect to consider in the cell design is the electrogenerated aluminum ion because, the efficiency of electrocoagulation processes strongly depends on the aluminum mass transfer.



* Corresponding author.
E-mail address: t.perezsegura@ugto.mx. (T. Pérez).



Besides the aluminum generation, the gas phase produced by Eq. (2) should be considered in electrochemical engineering science, since the dispersed phase modifies the electrical properties of the electrolyte or the behavior of the electrode (as well as mass and heat transfers), and therefore it modifies the macroscopic cell performance. For example, electrochemical reactions can be enhanced by increasing the mass transfer at the electrode surface, which can be induced by the electrochemical bubble production [8]. Otherwise, the gas bubbles and nanobubbles electrogenerated [9] sticking to the nucleation sites block the electrode reducing the cross-sectional area of pure electrolyte available for current transport [10], because bubble-dispersed phase acts like an electrical shield. This shielding effect depends on the density of the bubbles, which is called the gas volume fraction of the dispersion [8,11–13]. Besides, since gas bubbles rise upwards along electrode, electrical non-uniformity is generated along the electrode and the gas volume fraction increase, affecting flow field, electric field, temperature, mass transfer, electron transfer and other complex phenomena [5,13], and thereby the system performance is impaired.

An effective geometry and design can help to eradicate such performance issues, because a proper design of the electrochemical reactor can help the fluid to be treated in a uniform fashion leaving no dead zones, short circuiting, channeling and fouling of electrode [14]. However, all



Electrocoagulation treatment of industrial tannery wastewater employing a modified rotating cylinder electrode reactor



A. Daniel Villalobos-Lara^a, Francisco Álvarez^a, Zeferino Gamiño-Arroyo^a, Ricardo Navarro^b, Juan M. Peralta-Hernández^b, Rosalba Fuentes^a, Tzayam Pérez^{a,*}

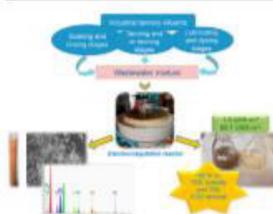
^a Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/n, Gto., CP, 36050, Mexico

^b Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Pueblito de Rocha s/n, Gto., CP, 36040, Mexico

HIGHLIGHTS

- A modified RCE-EC reactor with two sedimentation tanks was employed.
- Concentrated pollutants in a wastewater mixture from tannery industry were removed.
- Rotational speed, aluminum dose and current density effects were evaluated.
- SEM-EDS analysis for flocs and cathodic deposits were development.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 July 2020
Received in revised form
20 September 2020
Accepted 28 September 2020
Available online 3 October 2020

Handling Editor: E. Brillias

Keywords:

Electrocoagulation
Rotating cylinder electrode
Aluminum electrodes
Industrial tannery wastewater

ABSTRACT

The removal of highly concentrated pollutants, presented in a wastewater mixture from industrial tannery effluents by electrocoagulation, was examined. All experiments were carried out in a rotating cylinder electrode reactor with six aluminum anodes and two sedimentation tanks. The influence of the applied current density and rotational speed on the removal efficiency of an electrocoagulation reactor was studied. Chemical oxygen demand was diminished at 70%, while total suspended solids, chromium (III) and turbidity were almost eliminated (>90%) with 6 mA cm^{-2} of the applied current density. Additionally, a homogeneous cathodic deposit was obtained at the end of each test. Those cathodic deposits and flocs were analyzed by SEM-EDS. Calculations of the cell energy consumption and the produced aluminum cost were estimated for 6 mA cm^{-2} and 100 rpm, obtaining 1.98 kWh m^{-3} and $\$0.7 \text{ USD m}^{-3}$, respectively.

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Leather production, associated with the cloth and craft industries, is a very important activity in many countries since antiquity. The city of Leon in Guanajuato state is the first, most important tannery industrial area of Mexico, having almost 800

companies that provide jobs, economic resources and a better quality of life to citizens of the city (De la Luz-Pedro et al., 2019). It must be noted that these industrial activities use significant quantities of water and produce an average of 35 L of wastewater per kg of treated hide (Deghles and Kurt, 2016).

The manufacturing process for leather preparation can be divided into three basic sub-processes: preparatory stage/beam house stage, tanning stage, and crusting stage. Fig. 1 shows a scheme of the overall process. Surface coating may be an additional step in the leather process (Dixit et al., 2015). Tanning converts the

* Corresponding author.

E-mail address: tzayamsegura@ugto.mx (T. Pérez).

