

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**“EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE ARSENICO POR  
ELECTROCOAGULACIÓN DE AGUAS MINERAS”**

**TESIS**

**PRESENTADA POR:**

**PORTO HUAQUIPACO HUGO**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PROMOCIÓN 2008-II**

**PUNO – PERÚ**

**2014**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERIA QUIMICA**

**“EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE ARSENICO POR  
ELECTROCOAGULACIÓN DE AGUAS MINERAS”**

**TESIS PRESENTADA POR:**

**PORTO HUAQUIPACO HUGO**

**PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE INGENIERO QUIMICO**

**FECHA DE SUSTENTACION: 13 DE ENERO DE 2014**

**APROBADA POR EL JURADO REVISOR CONFORMADO POR:**

**PRESIDENTE**

**:**

**Dr. Walter Alejandro Zamalloa Cuba**

**PRIMER MIEMBRO**

**:**

**Ing. M.Sc. Roger Huanqui Pérez**

**SEGUNDO MIEMBRO**

**:**

**Dr. Nazario Villafuerte Prudencio**

**DIRECTOR DE TESIS**

**:**

**Ing. M.Sc. Maria Rodriguez Melo**

**AREA: TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**TEMA: TRATAMIENTO DE AGUAS**

**LINEA: TECNOLOGIA AMBIENTAL Y RECURSOS NATURALES**

## DEDICATORIA

Esta tesis forma parte del final de una etapa grandiosa de mi vida, constituyéndose así el camino que se abrirá a nuevas experiencias y conocimientos, es por ello que con todo cariño y aprecio se la dedico a mis padres queridos Martín Porto y Yolanda Huaquipaco, así como también a mis hermanas Xiomy, Livia y Yeni por su confianza, por su paciencia, por su amor y por guiar mis pasos, gracias por todo su apoyo.

A todas aquellas personas

que de manera incondicional han estado presentes en el camino de mi vida

y que aun cuando no se mencionen no dejaran ser parte importante de esta vida.

## AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios por sus bendiciones y por haber sabido orientarme por el camino del bien a mí y toda mi familia permitiéndonos vivir con amor y respeto.

A mis Jurados y Director de tesis por su apoyo, orientación y sugerencias que generosamente me brindaron en el desarrollo de esta tesis, mi profundo respeto y admiración a todas gracias.

Igualmente agradezco al laboratorio de FIQ-LAS en la persona del Técnico Benito Fernández Calloapaza por guiarme y apoyarme durante el trabajo de laboratorio.

A la Facultad de Ingeniería Química y la Universidad Nacional de Altiplano que me permitieron una buena formación académica y con valores.

Y a todas aquellas personas que colaboraron de cualquier manera para la culminación de este trabajo de investigación.

## ÍNDICE GENERAL

<b>RESÚMEN .....</b>	<b>10</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>12</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>14</b>
<b>CAPITULO I.....</b>	<b>17</b>
<b>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS DE INVESTIGACION</b>	<b>17</b>
1.1. DESCRIPCION DEL PROBLEMA .....	17
1.2. DEFINICION DEL PROBLEMA.....	18
1.3. DELIMITACION DEL PROBLEMA .....	18
1.4. JUSTIFICACION DEL PROBLEMA .....	19
1.4.1.JUSTIFICACION AMBIENTAL .....	19
1.4.2.JUSTIFICACION TECNICA .....	20
1.4.3.JUSTIFICACION SOCIAL .....	20
1.4.4.JUSTIFICACION ECONOMICA .....	21
1.5. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACION .....	21
1.5.1.OBJETIVO GENERAL .....	21
1.5.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	22
<b>CAPÍTULO II .....</b>	<b>23</b>
<b>MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>23</b>
2.1. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACION .....	23
2.2. SUSTENTO TEORICO .....	28
2.2.1.EL ARSÉNICO .....	28
2.2.2.LEGISLACIÓN AMBIENTAL .....	36
2.2.3.ELECTROCOAGULACIÓN.....	37
2.2.4.ADSORCIÓN.....	55
2.3. GLOSARIO DE TERMINOS BASICOS .....	66
2.3.1. ARSÉNICO .....	66
2.3.2.ADSORCIÓN.....	67
2.3.3.CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	67

2.3.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	67
2.3.5. COAGULACIÓN.....	67
2.3.6. ELECTROQUÍMICA .....	68
2.3.7. ELECTRÓLISIS .....	68
2.4. HIPOTESIS.....	69
2.4.1. HIPOTESIS GENERAL .....	69
2.4.2. HIPOTESIS ESPECÍFICAS .....	69
2.5. INTERRALACION DE VARIABLES .....	70
<b>CAPÍTULO III.....</b>	<b>71</b>
<b>DISEÑO METODOLOGICO DE INVESTIGACIÓN.....</b>	<b>71</b>
3.1. UBICACIÓN Y DESCRIPCION DE MUESTRA DE INVESTIGACION.....	71
3.2. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS.....	72
3.2.1. MATERIAL EXPERIMENTAL.....	72
3.2.2. EQUIPO EXPERIMENTAL.....	72
3.2.3. REACTIVOS .....	72
3.3. METODOLOGIA DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO POR ELECTROCOAGULACIÓN .....	73
3.3.1. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA CELDA DE ELECTROCOAGULACIÓN.....	73
3.3.2. ISOTERMA DE ADSORCIÓN.....	73
3.3.3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	75
3.3.4. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	77
<b>CAPITULO IV.....</b>	<b>81</b>
<b>ANALISIS E INTERPRETACION DE RESULTADOS DE INVESTIGACION. 81</b>	
4.1. ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS DE DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA CELDA DE ELECTROCOAGULACION .....	81
4.1.1. SELECCIÓN DE ELECTRODO DE SACRIFICIO .....	82
4.1.2. DIMENSIÓN Y NÚMERO DE ELECTRODOS .....	82
4.1.3. CONFIGURACIÓN DE LA CELDA DE ELECTROCOAGULACIÓN .....	85
4.1.4. PARÁMETROS ELÉCTRICOS COMO VOLTAJE Y AMPERAJE.....	86
4.2. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN.....	86
4.2.1. AJUSTE A UN MODELO DE EQUILIBRIO .....	88

4.3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	92
4.3.1. AJUSTE A UN MODELO CINÉTICO .....	94
4.4. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	98
4.4.1. ANÁLISIS ESTADÍSTICO .....	99
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>106</b>
<b>SUGERENCIAS.....</b>	<b>107</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>108</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>113</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

	pág.
Tabla 1: Descripción del elemento arsénico .....	28
Tabla 2: Eficiencia de remoción de contaminantes principales por electrocoagulación.52	
Tabla 3: Comparación de la remoción de arsénico con diferentes tecnologías. ....	53
Tabla 4: Interrelación de variables.....	70
Tabla 5: Isotermas de adsorción. ....	74
Tabla 6: Modelos cinéticos de adsorción.....	76
Tabla 7: Niveles para el diseño experimental.....	78
Tabla 8: Transformación de variables. ....	79
Tabla 9: Matriz del diseño factorial compuesto central rotatable.....	80
Tabla 10: Influencia de la separación entre electrodos en el porcentaje de remoción de arsénico. ....	82
Tabla 11: Resultado de la isoterma a distintas concentraciones. ....	87
Tabla 12: Constantes de los modelos isotérmicos. ....	91
Tabla 13: Resultado de la adsorción de As(V) a distintos tiempos. ....	93
Tabla 14: Constantes de los modelos cinéticos. ....	97
Tabla 15: Variable respuesta de los experimentos para el diseño central rotatable. ....	98
Tabla 16: Coeficientes de regresión.....	99
Tabla 17: Efectos estimados. ....	100
Tabla 18: Análisis de varianza.....	102
Tabla 19: Indicadores estadísticos para la evaluación del modelo estadístico. ....	103
Tabla 20: Parámetros óptimos para la remoción de As(V).....	105



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1: Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O. .....	31
Figura 2: Especies del arsénico en función del pH. ....	32
Figura 3: Esquema del proceso de electrocoagulación. ....	39
Figura 4: Procesos de coagulación. ....	40
Figura 5: Solubilidad del flóculo de aluminio en función del pH de coagulación. ....	41
Figura 6: Formación de flóculos por adsorción. ....	43
Figura 7: Formación de flóculos por barrido. ....	43
Figura 8: Diagrama de una celda de electrocoagulación. ....	44
Figura 9: Mecanismos de electrocoagulación del arsénico en una celda electrolítica. ....	46
Figura 10: Procesos de adsorción, absorción e intercambio iónico. ....	56
Figura 11: Isoterma de Langmuir. ....	59
Figura 12: Isoterma de Freundlich. ....	60
Figura 13: Isoterma de Temkin en la forma lineal. ....	62
Figura 14: Porcentajes de remoción para el arsénico a diferentes separaciones entre electrodos. Concentración inicial As (V) de 2.0 mg/L, pH de 6.5, densidad de corriente de DC 10 mA/cm <sup>2</sup> . ....	83
Figura 15: Área útil de aluminio activo. ....	84
Figura 16: Zonas del reactor de electrocoagulación – vista lateral. ....	85
Figura 17: Isoterma de adsorción para el As(V). ....	87
Figura 18: Ajuste al modelo isotérmico de Langmuir para el As(V). ....	89
Figura 19: Ajuste al modelo isotérmico de Freundlich para el As(V). ....	90
Figura 20: Ajuste al modelo isotérmico de Temkin para el As(V). ....	91
Figura 21: Cinética de adsorción de As(V). ....	93
Figura 22: Ajuste al modelo cinético de pseudo primer orden para el As (V). ....	94
Figura 23: Ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden para el As(V). ....	95
Figura 24: Ajuste al modelo cinético de Elovich para el As (V). ....	96
Figura 25: Gráfico de los efectos principales. ....	100
Figura 26: Gráfico de las interacciones. ....	101
Figura 27: Grafica de contorno para %R. ....	104
Figura 28: Grafica de superficie para %R. ....	104

## RESÚMEN

El trabajo de investigación evaluó la remoción de arsénico por electrocoagulación de aguas mineras provenientes de los lavaderos de oro de la zona minera de Ananea, aguas que desembocan en el río Ananea, río perteneciente a la cabecera de cuenca del río Ramis. Los experimentos fueron desarrollados en los laboratorios de la Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad Nacional del Altiplano.

Para una mayor influencia en la remoción de arsénico se construyó un reactor de operación batch a escala de laboratorio con las siguientes características: 3 ánodos de aluminio con un área útil de aluminio activo  $288 \text{ cm}^2$ , 2 cátodos de acero inoxidable con una configuración monopolar de los electrodos, una separación de electrodos igual a 1.5 cm y un volumen de celda de 1.0 L.

Los resultados experimentales de equilibrio de remoción de As (V) por electrocoagulación fueron ajustados a los modelos isotérmicos de adsorción, donde la isoterma experimental se ajustó bien al modelo de Langmuir ( $a_L = 83.56 \text{ mg As}^{5+}/\text{g Al(OH)}_{3(s)}$ ,  $K_L = 555.56$  y  $R^2 = 0.994$ ) en el intervalo de concentraciones estudiadas (0.3 a  $2.0 \text{ mg As}^{5+}/\text{L}$  y 25min de electrocoagulación). Con respecto a la cinética de remoción de As (V) los resultados experimentales indicaron que el modelo cinético de pseudo segundo orden ( $k_2 = 9.184 \times 10^{-3} \text{ g/mg.min}$ ,  $q_e = 19.05 \text{ mg As}^{5+}/\text{g Al(OH)}_{3(s)}$  y  $R^2 = 0.985$ ) proporcionó mayor exactitud en el ajuste de los datos experimentales para el intervalo de tiempos estudiados (2 a 30 minutos) para una concentración inicial de  $5.0 \text{ mg As}^{5+}/\text{L}$  y 0.323 g de coagulante  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$  generado.

Para un diseño compuesto central rotatable se obtuvo un máximo porcentaje de remoción (%R) de arsénico de 92.57% el cual representa una concentración arsénico final de 0.0075 mg As/L logrando niveles de arsénico por debajo del límite establecido por el Estándar Nacional de Calidad Ambiental para el Agua categoría 4 con las siguientes condiciones de operación: concentración inicial de arsénico de 0.101 mg/l, tiempo (T) 17.18 minutos y densidad de corriente (DC) 1.87 mA/cm<sup>2</sup>. La ecuación del modelo ajustado fue:

$$\%R = 80.2419 - 6.54461C_0 + 0.612539T + 2.33939DC - 542.872C_0^2 + 15.5571C_0DC - 0.0437286 TDC$$

**Palabras claves:** adsorción, aguas mineras, aluminio, arsénico, cinética, complejación electrocoagulación, floculo, isoterma, remoción.

## ABSTRACT

The research work evaluated the removal of arsenic by electrocoagulation of mining waters from the gold laundries of the mining area of Ananea, waters that flow into the Ananea River, river belonging to the headwaters of the river Ramis. The experiments were carried out in the laboratories of the Faculty of Agricultural Sciences of the National University of the Altiplano.

For a greater influence in the removal of arsenic a laboratory scale batch reactor with the following characteristics was constructed: 3 aluminum anodes with a useful aluminum area 288 cm<sup>2</sup>, 2 stainless steel cathodes with a monopolar configuration of the electrodes, an electrode gap equal to 1.5 cm and a cell volume of 1.0 L.

The experimental results of As (V) removal equilibrium by electrocoagulation were adjusted to the isothermal adsorption models, where the experimental isotherm adjusted well to the Langmuir model ( $a_L = 83.56 \text{ mg As}^{5+}/\text{g Al(OH)}_{3(s)}$ ,  $K_L = 555.56$  y  $R^2 = 0.994$ ) in the range of concentrations studied (0.3 a 2.0 mg As<sup>5+</sup>/L y 25min of electrocoagulation). With respect to the kinetics of As (V) removal, the experimental results indicated that the kinetic model of pseudo second order ( $k_2 = 9.184 \times 10^{-3} \text{ g/mg.min}$ ,  $q_e = 19.05 \text{ mg As}^{5+}/\text{g Al (OH)}_{3(s)}$  y  $R^2 = 0.985$ ) provided greater accuracy in the adjustment of the experimental data for the time interval studied (2 to 30 minutes) and for an initial concentration from 5.0mgAs<sup>5+</sup>/L and 0.323 g of coagulant Al(OH)<sub>3(s)</sub> generated.

For a rotating central composite design, a maximum arsenic removal percentage (%R) of 92.57%, which represents a final arsenical concentration of 0.0075 mg As / L, achieving levels of arsenic below the limit established by the National Environmental Quality Standard for Water category 4 with the following operating conditions: initial arsenic concentration of 0.101 mg / L, time (T) 17.18 minutes and current density (DC) 1.87 mA/cm<sup>2</sup>. The equation of the adjusted model was:

$$\%R = 80.2419 - 6.54461C_0 + 0.612539T + 2.33939DC - 542.872C_0^2 + 15.5571C_0DC - 0.0437286 TDC$$

**Keywords:** adsorption, aluminum, arsenic, complexation, electrocoagulation, flocs, isotherm, kinetics, Mining water, removal.

## INTRODUCCIÓN

En general la presencia del arsénico en el ambiente y específicamente en las fuentes de agua para riego y consumo humano se debe tanto a factores naturales como a su contaminación por acciones antropogénicas (explotación minera, fundición de minerales, empleo de plaguicidas, preservantes de madera y otros) deteriorando la calidad del agua. Así es el caso de la contaminación de fuentes de agua por actividades minero – metalúrgicas con el metaloide arsénico y otros metales pesados, la contaminación del agua proviene de la exposición de rocas, tierras y residuos minero - metalúrgicos sulfurados a condiciones de oxidación en la intemperie, por precipitaciones atmosféricas o por aguas superficiales, lo que provoca que los minerales de arsénico como la arsenopirita se solubilicen formando compuestos  $H_3AsO_3$ ,  $H_2AsO_3^-$ ,  $H_2AsO_4^-$  y  $HAsO_4^{2-}$  muy solubles y estables que contaminan los mantos freáticos cercanos. El arsénico presenta un alto grado de toxicidad y al mezclarse con aguas naturales puede ser ingerido por especies vivas, causando efectos dañinos a la salud, entre sus efectos se destacan lesiones y cáncer (a la piel, a la vejiga, al riñón, al hígado y al pulmón). A nivel nacional se encuentra vigente el Decreto Supremo N° 002-2008 MINAN que establece los estándares de calidad del agua (ECA), en el cual la concentración máxima de arsénico en agua de consumo humano el valor de 0.010 mg/L y para aguas superficiales como ríos de 0.050 mg /L (MINAN, 2008). La Organización mundial de la salud (OMS) recomienda 0.010 mg/L como límite máximo para agua de consumo.

Las actividades de extracción y recuperación del metal precioso como el oro de manera informal(carente de manejo técnico) que se realiza la industria minero - metalúrgico específicamente en lavaderos de oro de la zona minera de Ananea (Pampa Blanca,

Ananea, Pampilla, Oriental ) ubicado en el distrito de Ananea provincia de San Antonio de Putina; conlleva al vertimiento de efluentes mineros que modifican la calidad de cuerpos de agua como lagunas, ríos y el medio ambiente que los rodea, el cual ha traído consigo impactos ambientales negativos generando la contaminación y destruyendo el ecosistema de su entorno. Estos vertimientos de efluentes terminan a parar a la laguna Sillacunca y a los cauces del río Ananea que posteriormente confluyen con el río Grande (ríos pertenecientes a la cabecera de cuenca del río Ramis) estas aguas se encuentran alteradas en su calidad del agua por sólidos en suspensión, sedimentos, metales pesados disueltos así como también por arsénico, contaminantes generados por la remoción (maquinaria pesada) y disolución de grandes cantidades de grava aurífera (oro aluvial) el cual expone a los minerales propiamente dichos a la intemperie. Es una necesidad muy importante el tratamiento de aguas mineras para impedir el ingreso de arsénico y otros contaminantes a las fuentes de agua ya que ha poblaciones dedicadas a la agricultura de pastos naturales, crianza de ganado vacuno ovino y alpacas, las mismas que son afectadas por la contaminación que provoca la minería aurífera informal.

La búsqueda de nuevos procesos para combatir la contaminación de fuentes de agua, ha llevado a estudiar las aplicaciones medioambientales de la electroquímica, especialmente en la depuración de efluentes, buscando modificar las propiedades físicas, químicas o biológicas de las aguas residuales para lograr minimizar la contaminación en los cuerpos receptores. Así la electrocoagulación o coagulación asistida electroquímicamente la cual se define como un proceso efectivo para desestabilizar finamente las partículas dispersas en el agua natural o residual, es un proceso que aplica los principios de la coagulación-floculación en un reactor

electrolítico. Este es un recipiente dotado de una fuente de corriente y varios electrodos (ánodos de sacrificio y cátodo inerte) encargados de aportar los iones de aluminio (coagulantes) desestabilizadores de partículas coloidales que reemplazan las funciones de los compuestos químicos que se utilizan en el tratamiento convencional. En el proceso de electrocoagulación se producen gases electrolíticos generados por hidrólisis del agua (oxígeno en el ánodo e hidrógeno en el cátodo) cuyas burbujas aumentan el contacto entre los contaminantes, se adhieren a los agregados y los elevan a la superficie al mismo tiempo que generan una acción de mezcla, es decir producen un efecto de flotación de los flocs y originan una suspensión coloidal (espuma) en la superficie, cuyas burbujas son muy estables. El método permite reducir rápidamente la concentración de arsénico en agua por debajo del límite establecido (0.050mg/L) por el Estándar Nacional de Calidad Ambiental para el Agua categoría 4.



## CAPITULO I

### PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS DE INVESTIGACION

#### 1.1. DESCRIPCION DEL PROBLEMA

Aguas abajo de las operaciones mineras provenientes de los lavaderos de oro de la zona minera de Ananea, ubicado en el distrito de Ananea, cuyos vertimientos de aguas residuales terminan a parar a los cauces del río Ananea que posteriormente confluyen con el río Grande (ríos pertenecientes a la cuenca del río Ramis) estas aguas se encuentran alteradas en su calidad del agua por sólidos en suspensión, sedimentos, metales pesados disueltos entre ellos el arsénico. La contaminación del agua con arsénico por las actividades minero - metalúrgicas (vertimientos de aguas residuales y relaves mineros) es originada en el proceso de beneficio del oro, cuando los minerales sulfurados en las que el oro está asociado con pequeñas cantidades de pirita, arsenopirita son expuestos a la intemperie, al contacto con el agua se oxidan formando el ácido sulfúrico que incrementa la lixiviación de los metales existentes; el arsénico se disuelve y entra a las corrientes de agua contaminándola.

## 1.2. DEFINICION DEL PROBLEMA

El consumo de aguas con alto nivel de arsénico expone a sufrir Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE), enfermedad crónica que se manifiesta principalmente por alteraciones dermatológicas evolucionando hacia distintos tipos de cáncer. La presencia de arsénico en el agua es un tema prioritario de preocupación ambiental y social, que limita el uso del recurso para agua potable y otros propósitos. Por otra parte, la mayor proporción de la población afectada con aguas contaminadas habita en zonas rurales, no conectada a redes de agua potable, y en condiciones socioeconómicas que impiden la instalación de grandes plantas de tratamiento. Por ello, es fundamental el desarrollo y puesta a punto de tecnologías de abatimiento de arsénico que sean eficientes y económicas.

Es una necesidad muy importante el tratamiento de aguas mineras; para impedir el ingreso de arsénico a las fuentes de agua para consumo humano evitando de esta manera su contaminación que ponen en riesgo la salud del hombre y animales en el medio ambiente.

## 1.3. DELIMITACION DEL PROBLEMA

Por lo cual crea la necesidad de plantear la siguiente interrogante:

*¿Mediante la técnica de electrocoagulación será posible la remoción de arsénico de aguas mineras y así lograr niveles de arsénico por debajo del límite establecido por el Estándar Nacional de Calidad Ambiental para el Agua categoría 4?*

*De esta pregunta general se derivan las siguientes subpreguntas:*

- P1: ¿Bajo qué parámetros de diseño y construcción de la celda electrolítica a escala laboratorio se tendrá la mayor influencia en el proceso de remoción de arsénico de aguas mineras?*
- P2: ¿Cuál será la capacidad máxima de adsorción en el equilibrio alcanzada por el adsorbente hidróxido de aluminio del ion semimetálico arsénico (V), y qué modelo cinético e isotérmico de adsorción se ajusta mejor las pruebas experimentales?*
- P3: ¿Cuáles serán los principales parámetros fisicoquímicos adecuados para una eficiente remoción de arsénico por electrocoagulación de aguas mineras y así lograr niveles de arsénico por debajo del límite establecido por el Estándar Nacional de Calidad Ambiental para el Agua categoría 4?*

## **1.4. JUSTIFICACION DEL PROBLEMA**

### **1.4.1. JUSTIFICACION AMBIENTAL**

Las actividades de extracción y recuperación de minerales (beneficio del mineral oro) que realiza la industria minero - metalúrgico específicamente en lavaderos de oro de la zona minera de Ananea, ubicado en el distrito de Ananea, modifican la calidad de cuerpos de agua (lagunas y ríos) y el medio ambiente que los rodea, esto ha traído consigo impactos ambientales negativos generando la contaminación y destruyendo el ecosistema de su entorno. Para aliviar la contaminación producida de aguas residuales y aguas contaminadas, las investigaciones más recientes están desarrollando técnicas enfocadas en la tecnología limpia tal es el caso del uso de la corriente eléctrica en la electrocoagulación como medio de remoción de

contaminantes de aguas residuales con el objetivo de evitar y prevenir sus efectos dañinos sobre las fuentes de aguas receptoras.

#### **1.4.2. JUSTIFICACION TECNICA**

En los últimos años se ha incrementado el interés por el desarrollo de tecnologías económicas y efectivas para la remoción de contaminantes presentes en las aguas residuales y aguas contaminadas, los cuales, por su variada naturaleza, resultan difíciles de eliminar complicando consecuentemente el tratamiento y elevando los costos del mismo. La electrocoagulación es un método electroquímico eficaz y simple para tratar agua contaminada de varios orígenes por sus diversos beneficios, incluyendo la compatibilidad ambiental (generando menor cantidad de lodos), la versatilidad, el rendimiento (mejor control en la dosificación de reactivos), la seguridad y los bajos costos de operación del mismo. Por tanto, el estudio de la remoción de arsénico por electrocoagulación de aguas contaminadas con arsénico realizadas en sistema batch (celda electroquímica) es de suma importancia para obtener parámetros óptimos y condiciones básicas de equilibrio y cinética de remoción del arsénico.

#### **1.4.3. JUSTIFICACION SOCIAL**

El ciclo del Arsénico ha sido ampliado como consecuencia de la interferencia humana y debido a esto, grandes cantidades de arsénico terminan en el ambiente y en organismos vivos. Por otra parte, la mayor proporción de la población afectada con aguas contaminadas habita en zonas rurales, no conectada a redes de agua potable, y en condiciones socioeconómicas que impiden la instalación de grandes plantas de tratamiento. Resulta muy importante e indispensable el tratamiento de

aguas contaminadas con arsénico derivado de la actividad minero – metalúrgicos, todo esto con la finalidad de evitar futuras enfermedades que perjudicarían la salud de los pobladores y ecosistema de su entorno.

#### **1.4.4. JUSTIFICACION ECONOMICA**

La electrocoagulación presenta más ventajas que desventajas y comparándola con otras técnicas de tratamiento de aguas residuales y aguas contaminadas, es la mejor opción en cuanto a costo e impacto ambiental. Las técnicas utilizadas actualmente en la remoción de arsénico son deficientes y costosas; la más efectiva es la coagulación de arsénico con sales de aluminio y hierro, cuya aplicación se limita a la excesiva cantidad de coagulante requerida originando grandes cantidades de lodos, que a su vez deben ser tratados y dispuestos adecuadamente; los lodos obtenidos mediante electrocoagulación retienen menos agua y son más estables, separándose rápidamente mediante filtración. La electrocoagulación requiere un equipamiento sencillo y es muy fácil de usar. Asimismo, no tiene partes móviles, lo que minimiza el coste de mantenimiento. La electricidad, de mediano coste y disponibilidad inmediata, el tratamiento puede ser interrumpido y continuado a voluntad por el simple corte de la corriente eléctrica suministrada a los electrodos.

### **1.5. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACION**

#### **1.5.1. OBJETIVO GENERAL**

Evaluar la remoción del arsénico por electrocoagulación de aguas mineras.

### 1.5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Determinar los parámetros de diseño y construcción de la celda electrolítica a escala laboratorio, que permita evaluar el proceso de electrocoagulación de aguas mineras a ser tratada.
  
- ✓ Determinar la capacidad máxima de adsorción en el equilibrio y el modelo cinético e isotérmico de adsorción que represente el proceso de remoción de arsénico (V) por electrocoagulación.
  
- ✓ Evaluar el efecto de los parámetros fisicoquímicos: concentración inicial de arsénico, tiempo de electrocoagulación y densidad de corriente aplicada en el proceso de electrocoagulación.

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACION

##### 2.1.1. ANTECEDENTES INTERNACIONALES

Alil et al. (2012), evaluó el tratamiento por electrocoagulación de agua subterránea contaminada con arsénico. Se realizó en un proceso batch, utilizo placas de aluminio como ánodo y de hierro como cátodo, con una separación de placas de 1.0 cm; con una superficie activa de aluminio de 13.36 cm<sup>2</sup>. La remoción más alta de 99% de arsénico fue a un pH entre 5-8 con 2-5 mg/L de concentración inicial de arsénico en un tiempo de proceso de 12 min a 3 voltios, reduciéndose la concentración de arsénico a valores de 0.010 mg/L y en general la eficiencia de remoción para bajas concentraciones de arseniato es mucho más que en concentraciones altas (>5mg/L). Los resultados experimentales determinaron la posibilidad de remover arsénico por el mecanismo de adsorción con hidróxido de aluminio generado por electrocoagulación.

García et al., (2010), mediante el proceso de electrocoagulación evaluó la remoción de arsénico de aguas subterráneas contaminadas por arsénico. Los experimentos fueron desarrollados en un reactor para 5L de muestra con tres electrodos de hierro (una placa de ánodo) separados a 0.3 cm, con densidad de

corriente de  $4.5 \text{ mA/cm}^2$  a un pH de 8.06 logro reducir la concentración de arsénico de  $0.133 \text{ mg/L}$  a  $0.010 \text{ mg/L}$  en un tiempo de 3.5min con la adición de sal y 6.5 min sin la adición de sal. Sin embargo, el tiempo de tratamiento es largo, este fenómeno es atribuido a la competición del arsénico y de especies disueltas como la sílice ( $67 \text{ mg/L}$ ) y el calcio ( $46 \text{ mg/L}$ ) en la adsorción por el hidróxido férrico generado durante la electrocoagulación. El proceso de electrocoagulación sigue una pseudo-cinética de segundo orden según las con las observaciones experimentales.

Wan et al., (2010), en un proceso batch de 50 L y con suministro de aire, evaluó la remoción del arsénico en aguas de consumo mediante la generación electroquímica del coagulante lepidocrocito ( $x - \text{FeOOH}$ ) a partir de 2 electrodos de hierro con 0.5 cm de separación, una área sumergida de  $100 \text{ cm}^2$ . La adsorción del As (V) decreció con el incremento del pH de 5 a 9. Cuando soluciones iniciales contienen As (III) una porción de As (III) es oxidado a As (V) durante la electrocoagulación, y el retiro del As (V) era más rápido que del As (III). La presencia de 1 y 4 mg/l de fosfato inhibe (compite con el arsénico para ser adsorbido por el coagulante) la remoción del arsénico incrementando el tiempo de remoción a 60min, mientras que la presencia de 5 y 20mg/Lde sílica o 10 y 50 mg/L de sulfato no tienen efecto alguno en la remoción del arsénico. En este estudio la eficiencia de retiro de arsénico fue 99.9 % (de  $0.100 \text{ mg/l}$  a  $0.010 \text{ mg/L}$ ) a un pH de 7 en un tiempo de 5.0 minutos, y 45 min para reducir  $1.00 \text{ mg/L}$  a  $0.01 \text{ mg/L}$  aplicando una intensidad de corriente de 22 mA.

Chithra y Balasubramanian, (2010), evaluó el tratamiento por electrocoagulación de aguas residuales de la industria textil usando aluminio como ánodo y acero inoxidable como cátodo. Los experimentos fueron llevados a cabo en reactor electroquímico de 200 ml de capacidad. Teniendo influencias los



parámetros de operación como densidad de corriente, pH del electrolito concentración inicial del efluente. Más del 98%(de 450 mg/L a 10 mg/L) de remoción se ha logrado con óptimas condiciones de remoción (7.0 de pH, 8.0 mA/cm<sup>2</sup> y 45 minutos de electrocoagulación) por adsorción del coagulante Al(OH)<sub>3</sub> generado por la oxidación electrolítica del ánodo de sacrificio. El mecanismo de electrocoagulación ha sido modelado usando isothermas y modelos cinéticos. Además, la constante cinética de pseudo primer/segundo orden se incrementa con el incremento de la densidad de corriente aplicada al sistema (esto por la mayor generación de coagulante y por lo tanto mayor adsorción). El proceso de electrocoagulación sigue una cinética pseudo segundo orden. Las simulaciones de modelo de la isoterma Freundlich combinan con las observaciones experimentales satisfactoriamente.

Gupta y Sangal, (2010), mediante la electrocoagulación removió arsénico (V) en solución, en un reactor batch de 3 L capacidad con 4 placas de hierro, partiendo de una concentración inicial de 1.192mg/L y reduciéndola por debajo de 0.01mg/L en condiciones de: 7.1 de pH, una densidad de corriente aplicada de 6.57mA/cm<sup>2</sup> (2.5 A) y en un tiempo 40 min. Además, observo que un rango de pH entre 6 y 7 no influye en la remoción de arsénico, contrariamente la remoción de arsénico incrementa sutilmente con una disminución del espacio entre electrodos, sin embargo, para espacio entre electrodos menor a 1 cm no hay mejora en la remoción de arsénico.

Balasubramanian et al., (2009), removió arsénico (V) de una solución acuosa mediante su adsorción en el coagulante hidróxido férrico Fe(OH)<sub>3</sub> generado por la oxidación electrolítica del ánodo de hierro (área sumergida de 4.2 cm<sup>2</sup>). Las pruebas se llevaron a cabo un vaso beaker de 250ml; el porcentaje de remoción

incrementa cuando incrementa la densidad de corriente 5 a 15 mA/cm<sup>2</sup> y cuando el pH incrementa de 4 a 7, alcanzando una máxima remoción de arsénico (V) de 75 % (de 100mg/L a 25 mg/L) en tiempo de 50 minutos a un pH de 7 aplicando una densidad de corriente de 1.5 mA/cm<sup>2</sup>, más allá de este valor no existe una mejora en la remoción. Además, la constante cinética de pseudo primer orden se incrementa con el incremento de la densidad de corriente aplicada al sistema (esto por la mayor generación de coagulante). La electrocoagulación ha sido modelada usando isoterma de adsorción observando que la isoterma de Langmuir se ajusta más a los datos observados o experimentales.

Deniel, et al., (2008), en un reactor electrolítico con 0.2 L de muestra a tratar, removió por electrocoagulación arsénico total (arsenito y arseniato) de agua residual de una industria farmacéutica con electrodos de hierro, aluminio y una aleación Al/Fe como ánodos, espaciados 0.5cm y una superficie activa de 35cm<sup>2</sup>. Los resultados para muestras sintéticas muestran que la remoción incrementa cuando incrementa el pH de 4 a 8 y también cuando incrementa la densidad de corriente de 0.8 a 4.8 mA/cm<sup>2</sup>. Concluyendo que la remoción es mejor con ánodo de hierro en comparación con ánodos de aluminio o Al/Fe, la remoción para el agua residual fue de 5 mg/L a 0.005mg/L en 15 min a un pH de 6 y 4.8 mA/cm<sup>2</sup>.

Kumar et al., (2004), evaluó la remoción del arsénico del agua mediante electrocoagulación, en un proceso batch de 1.0 L de solución con un ánodo de 36 cm<sup>2</sup> de área sumergida y partiendo de una concentración total de 2.0 mg/L (de arsenito y arseniato (0.2 mg/L)). Los experimentos fueron realizados a escala laboratorio mostrando una eficiencia de remoción de arsénico con ánodos de hierro > titanio > aluminio. Obteniéndose en 30 minutos una elevada remoción de 99%

del arsénico y por debajo de 0.010 mg/L con ánodos de hierro (dosificación 38.4 mg/L), aplicando una densidad de corriente de 1.53 mA/cm<sup>2</sup>, observando que a mayor densidad de corriente aplicada el retiro de arsénico es más rápido. El efecto del pH en la remoción de arsénico no es tan significativo a un rango de 6-8. La evaluación comparativa del arsénico removido por coagulación química (con cloruro férrico) y la electrocoagulación a revelado que la EC tiene mejor eficiencia. El mecanismo de remoción de As (III) por EC se realizó con una previa oxidación de As (III) a As (V) y el retiro siguiente por la adsorción - complexación con hidróxidos metálicos generados en el proceso.

### 2.1.2. ANTECEDENTES NACIONALES

Machaca, (2010), evaluó el método de electrocoagulación para tratar el agua residual urbano, proveniente de la laguna Espinar - Puno; trabajando a una temperatura ambiente de 19.5 °C en una celda electrolítica de 0.7 litros de capacidad, utilizando como ánodos de sacrificio placas de aluminio logró disminuir la turbidez en un 83.7%, materia orgánica en un 73.9%, y la demanda química de oxígeno disminuyó en 28.3% todo esto en condiciones óptimas de pH 12, tiempo de electrocoagulación de 5 minutos y aplicando una densidad de corriente de 1.02 mA/cm<sup>2</sup>, además alcanzó una remoción Oxígeno Disuelto en un 79.0% a un pH de 12, con una densidad de corriente de 6.40 mA/cm<sup>2</sup> en un tiempo de 25 minutos.

Mayta, (2012), mediante el proceso de electrocoagulación en un reactor batch (1.3 litros de capacidad) aplicada al agua residual proveniente de la curtiembre del CIP-FIQ de la Universidad Nacional del Altiplano, logró disminuir la concentración de cromo (III) de 490.0 mg/L a 5.6 mg/L en un tiempo de residencia de 45 minutos a aplicando un voltaje 10 V; de igual manera logró disminuir el Demanda Química de Oxígeno de una concentración inicial diluida de 377.3 mg/L

obteniéndose una concentración final de 197.5 mg/L en un tiempo de electrocoagulación de 45 min a 10 voltios, cabe resaltar que en estas condiciones existe un incremento en la temperatura y pH, además de una disminución ligera de la conductividad eléctrica.

## 2.2. SUSTENTO TEORICO

### 2.2.1. EL ARSÉNICO

El arsénico es un elemento químico cuyo nombre procede del griego “Aarsenkon”, que significa «potente». Fue obtenido hacia 1250 por Alberto Magno calentando el óxido de arsénico con jabón, preparado que suscitó el interés de los alquimistas. El arsénico forma compuestos inorgánicos y orgánicos. Se presenta en varios estados de oxidación, como semimetálico As (0), o en forma de iones como arseniato  $\text{As}^{5+}$ , arsenito  $\text{As}^{3+}$ , y arsina  $\text{As}^{3-}$ . Por eso funciona como metal por ejemplo en el sulfuro de arsénico y como metaloide o semimetal en los arseniuros como el de hierro ( $\text{As}_2\text{Fe}$ ) o «loellingita» o arsenopirita (Martínez y Gasquez, 2005). A continuación, mencionaremos algunas de sus propiedades en la tabla 1.

**Tabla 1:** Descripción del elemento arsénico

Nombre	Arsénico
Símbolo	As
Serie química	Metaloide
Numero atómico	33
Valencia	+3,-3,5
Estado de oxidación	+5
Configuración electrónica	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$
Masa atómica (g/mol)	74,922
Densidad (g/ml)	5.72
Punto de fusión	614 °C (sublima)
Punto de ebullición	817 °C (a 37 atm.)
Electronegatividad (Pauling)	2,18

Fuente: Enciclopedia de Química (2000).

El contenido de As en suelos es, por lo general, entre 5 y 10 mg/kg y es constituyente principal de más de 200 minerales (As nativo, arseniuros, sulfuros, óxidos, arseniatos y arsenitos). Las mayores concentraciones aparecen en sulfuros como piritita, calcopiritita, galena y marcasita, donde sustituye al azufre en la estructura; el contenido de As puede en estos minerales superar el 10% en peso. La arsenopiritita es el sulfuro más frecuente en la naturaleza, ya que, además de formarse en ambientes hidrotermales, también se forma en medios sedimentarios bajo condiciones reductoras. Otros minerales donde puede encontrarse arsénico son los óxidos y oxihidróxidos de hierro y, en menor proporción, los de manganeso y aluminio, donde el As puede estar formando parte de la estructura o adsorbido en su superficie. Los fosfatos son otro grupo de minerales que pueden tener contenidos relativamente altos de As (p. ej., apatita). El As puede sustituir al Si(IV), Al(III), Fe(III) y Ti(IV) en muchas estructuras minerales, encontrándose de esta manera en numerosos minerales formadores de rocas, aunque en concentraciones muy bajas (Litter et al., 2009).

#### **2.2.1.1. El arsénico en el agua**

El arsénico se presenta en la naturaleza con mayor frecuencia como sulfuro de arsénico y arsenopiritita, que se encuentran como impurezas en los depósitos mineros, o como arseniato y arsenito en las aguas superficiales y subterráneas. El arsénico está presente en el agua por la disolución natural de minerales de depósitos geológicos, la descarga de los efluentes industriales y la sedimentación atmosférica; Su presencia de este elemento en las fuentes de agua para consumo humano, se debe principalmente a factores naturales de origen geológico. La solubilidad del As depende de la alcalinidad del agua, especialmente aquellas ricas en bicarbonato de

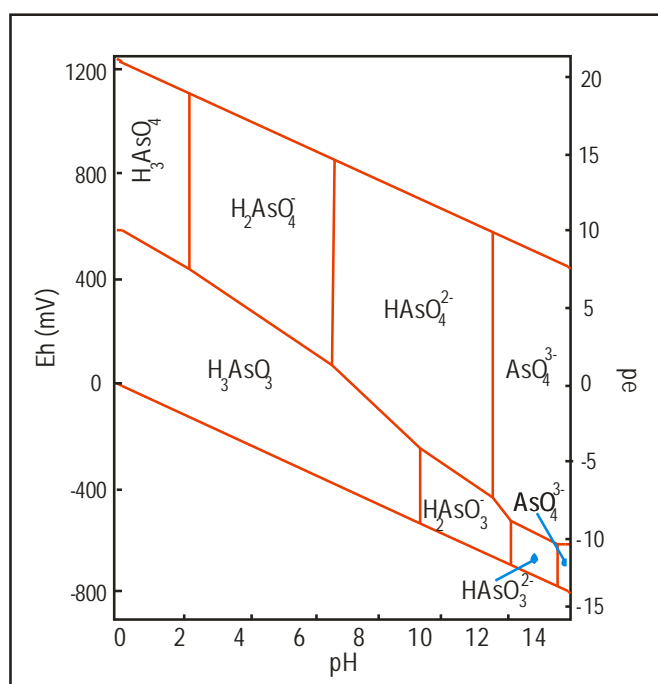
sodio. En cambio, es escaso o no se encuentra en aguas ricas en sales de calcio o magnesio, aunque sean bicarbonatadas o sulfatadas. Las aguas subterráneas que contienen mayores concentraciones de arsénico son las muy alcalinas (Rodríguez y Echeverría, 2008).

En el agua los estados de oxidación más comunes del arsénico son As (V) o arseniato, y As (III) o arsenito. El As (V) prevalece en aguas superficiales mientras que es más probable encontrar especies de As (III) en aguas subterráneas anaerobias. En el intervalo de pH natural del agua las especies de As (V) se encuentran cargadas negativamente y las de As (III) son eléctricamente neutras.

Las eficiencias de remoción para As(V) son mucho mejores que la remoción de As(III), debido a sus propiedades eléctricas. Una carga neta negativa facilita la remoción por adsorción, intercambio aniónico, la carga neta de las especies de As (V) a estos valores de pH es negativa, en consecuencia, su remoción es mucho más fácil. Así, para incrementar la eficiencia de remoción cuando está presente el As (III) es necesaria su pre oxidación a especies de As (V), lo que se logra con la aplicación de cloro o también permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) (Curto et al., 1998).

En aguas naturales, el As se encuentra en general como especie disuelta, formando oxianiones. Los estados de oxidación que predominan son As (III) y As (V) y, con menos frecuencia, As (0) y As (III). El arseniato [As (V)], la especie arsenical más difundida en el medio ambiente, es la mayoritaria en agua y suelos. El arsenito [As (III)] es la forma inorgánica reducida y está presente en forma

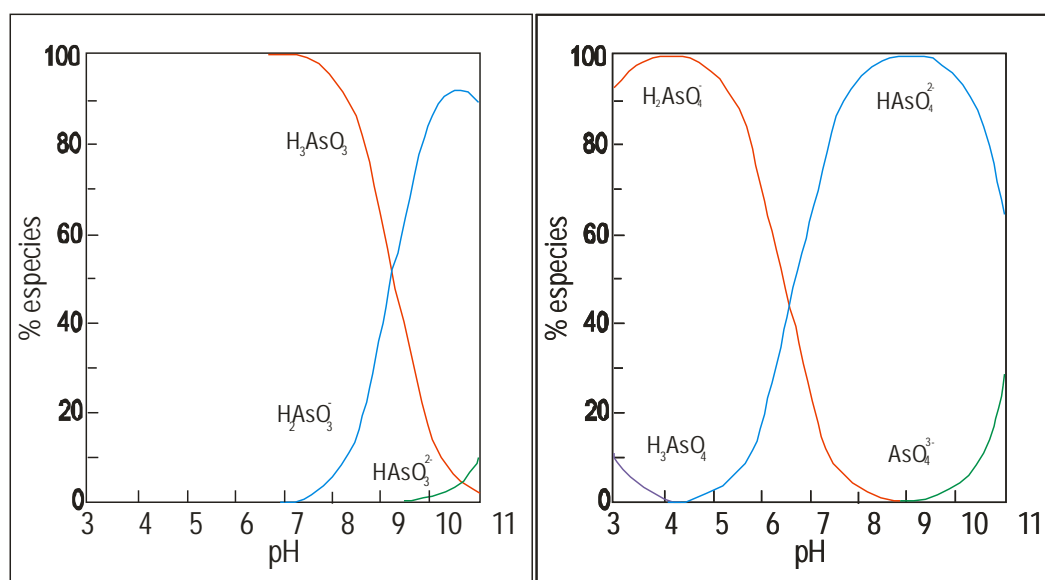
minoritaria en aguas, suelos y seres vivos. Con respecto a las formas químicas, el As(V) puede encontrarse como  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , y sus correspondientes productos de disociación ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{pKa}_1$ : 2,3;  $\text{pKa}_2$ : 6,8 y  $\text{pKa}_3$ : 11,6), mientras que el As(III) se presenta como  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , y sus correspondientes derivados protolíticos dependiendo del pH ( $\text{H}_4\text{AsO}_3^+$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$ , y  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{pKa}_1$ : 9,2;  $\text{pKa}_2$ : 12,7). El estado de oxidación del As y, por lo tanto, su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH (figura 1). Tanto el As (V) como el As (III) son móviles en el medio, aunque este último es el estado más móvil y de mayor toxicidad (Litter et al., 2009).



**Figura 1:** Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

En términos generales, bajo condiciones oxidantes (aeróbicas), el estado As (V) predomina sobre el As (III). El ácido arsénico sólo predomina a pH extremadamente bajos (< 2), situación poco común en aguas naturales. Se

encuentra fundamentalmente como  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , a valores de pH menores que 6.9, mientras que, a pH más alto, la especie dominante es  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , en condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será  $\text{AsO}_4^{3-}$ . El ácido arsenioso aparece a bajo pH y condiciones reducidas suaves, pero se transforma en  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  a medida que aumenta el pH. En condiciones reductoras, a pH inferior a 9.2, predominará la especie neutra. Sólo cuando el pH excede 12 puede estar presente la especie  $\text{HAsO}_3^{2-}$ , por lo cual no se encontrará esta especie en aguas naturales. En las figuras 2.a y 2.b se muestran la especiación de As (III) y As (V) en función del pH (Litter et al., 2009).



a) Especies de As(III)

b) Especies de As(V)

**Figura 2:** Especies del arsénico en función del pH.

### 2.2.1.2. Contaminación de aguas en actividades mineras

La contaminación de los cuerpos de agua superficial y subterránea en las actividades mineras es producida principalmente por descarga directa e indirecta (rebalses e infiltraciones) de aguas ácidas de mina (DAM), de efluentes o aguas residuales de operaciones mineras y procesos metalúrgicos (concentración de



minerales), de drenajes de áreas de acumulación de residuos (DAR) así como de talleres y de aguas servidas de campamentos. Los cuerpos de agua pueden ser física y/o químicamente alterados; efectos como el incremento de acidez, elevadas concentraciones de metales pesados y reactivos, materiales en suspensión, efectos en los sedimentos del fondo. Estos efectos son generalmente adversos y limitan el uso de los cuerpos de aguas contaminadas, afectando directamente a la vida acuática a los humanos y animales a consumir agua contaminada.

DAR o residuo minero metalúrgico, es el flujo de contaminación química inorgánica a aguas superficiales, aguas subterráneas y suelos, que se origina por el efecto de la exposición de rocas y residuos minero metalúrgicos sulfurosos a condiciones de oxidación en la intemperie, por precipitación atmosférica, o por aguas superficiales; esta oxidación conducirá a la formación de ácido sulfúrico que incrementa la lixivialidad de los metales existentes en los residuos minero-metalúrgicos, las concentraciones reales de metales en el DAR están regidas por factores dependientes del lugar, como flujo de aireación, bacterias oxidantes, flujo de agua y presencia de agentes neutralizantes. Por ello, para poder prever las descargas futuras de metales de los desmontes, colas de concentración y otros residuos de actividades mineras, es necesario investigar todos los parámetros relevantes del material que influyen en los procesos de oxidación y lixiviación (PNUMA, 1994).

El programa de las naciones unidas para el medio ambiente, indica que, dependiendo de la clase de desarrollo y operación minera, de la clase de procesamiento de plantas de pre concentración y concentración de minerales, de la clase de tratamiento hidrometalurgico y procesos piro metalúrgicos, y de disponibilidad de agua en la región, los contaminantes pueden ser orgánicos e

inorgánicos. Los contaminantes de efluentes de plantas de procesamiento a los cuerpos de agua de las proximidades, son en términos generales, los reactivos: ácidos, álcalis, colectores y espumante, modificadores de superficie, activadores, depresores, floculantes, coagulantes, dispersores, cianuro como depresor de sulfuros de hierro o para la cianuración de metales preciosos, mercurio en proceso de amalgamación. Los contaminantes inorgánicos incluyen sales minerales (cloruros sulfatos, carbonatos) y las denominadas sustancias tóxicas como son algunos insumos (cianuro, mercurio, nitrato de plomo, ácidos y álcalis fuertes, etc), y metales pesados, provenientes de minerales, tales como Oro (Au), plata (Ag), Bismuto (Bi), Cadmio (Cd), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Mercurio (Hg), Arsénico (As), Níquel (Ni), Plomo (Pb), Magnesio (Mg), Estaño (Sn), Teluro (Te), Selenio (Se), Vanadio, Wolframio (W) y Zinc (Zn). Además de estos constituyen la concentración de gases disueltos, especialmente oxígeno e ion hidrógeno (expresado como pH) que son importantes en el cambio (a veces irreversible) y contaminación de agua (PNUMA, 1994).

### **2.2.1.3. Fuentes de contaminación por arsénico en el medio ambiente**

Si bien una gran cantidad de As en el medio ambiente proviene de fuentes naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas), existe una importante contribución a partir de actividades antropogénicas, tales como procesos industriales (minería, fundición de metales, pesticidas, conservantes de la madera, etc.). Los siguientes usos de compuestos de arsénico incrementan su presencia en el medio ambiente:

- Preservantes de la madera (arseniato de cobre y cromo), uso que representa, según algunas estimaciones, cerca del 70% del consumo mundial de arsénico.

- El arseniuro de galio es un importante material semiconductor empleado en circuitos integrados más rápidos, y caros, que los de silicio. También se usa en la construcción de diodos láser y LED.
- Aditivo en aleaciones de plomo y latones.
- Insecticida (arseniato de plomo), herbicidas (arsenito de sodio) y venenos: A principios del siglo XX se usaban compuestos inorgánicos pero su uso ha desaparecido prácticamente en beneficio de compuestos orgánicos (derivados metálicos).
- El disulfuro de arsénico se usa como pigmento y en pirotecnia.
- Decolorante en la fabricación del vidrio (trióxido de arsénico).
- Históricamente el arsénico se ha empleado con fines terapéuticos prácticamente abandonados por la medicina occidental aunque recientemente se ha renovado el interés por su uso como demuestra el caso del trióxido de arsénico para el tratamiento de pacientes con leucemia promielocítica aguda.
- Como elemento fertilizante en forma de mineral primario rico, para la agricultura.

#### **2.2.1.4. Efectos del arsénico sobre la salud de las personas**

Los riesgos a los que se expone quien consume agua con excesivo contenido de arsénico durante un tiempo prolongado: Alteraciones cardíacas, vasculares y neurológicas, lesiones hepáticas y renales, repercusiones en el aparato respiratorio y lesiones cutáneas que avanzan progresivamente hasta las neoplasias. Por otra parte, cuando los animales beben aguas arsenicales, pueden acumularse en sus distintos tejidos, incluyendo los que servirán posteriormente como alimento para el ser humano, como por ejemplo hígado y riñón. La presencia de arsénico en aguas de

consumo ha ocasionado la diseminación del hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), enfermedad crónica que se manifiesta principalmente por alteraciones dermatológicas como melanodermia, leucodermia y/o queratosis palmo-plantar, evolucionando hacia patologías más graves como distintos tipos de cáncer. (Litter et al., 2009).

### 2.2.2. LEGISLACIÓN AMBIENTAL

La OMS en las últimas guías de calidad para el agua potable de 1993 reduce el valor guía de arsénico en agua de 0.050 mg/L a un valor provisional de 0.010 mg/L basándose en un estudio realizado en un foro de evaluación de riesgo de la USEPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos) en 1986 sobre evaluación de riesgo. En este estudio la USEPA estimó el riesgo de contraer cáncer de piel a partir de un importante estudio realizado en Taiwán, donde se observaron más de 40 000 personas que consumían agua proveniente de pozos artesanos con altos contenidos de arsénico, en un rango de 0.010 a 1.820 mg/L, con valores más frecuentes entre 0.400 a 0.600 mg/L. Se calculó que la concentración de arsénico en agua asociada con un riesgo individual adicional de contraer cáncer de piel del orden de una cienmilésima es de 0.17 mg /L para una persona de 70 kg que consume 2 litros de agua durante toda una vida 70 años. Con estos antecedentes la OMS propone un valor guía provisional de 0.010 mg /L.

A nivel nacional se encuentra vigente el Decreto Supremo N° 002-2008 MINAN que establece los estándares de calidad del agua (ECA), en el cual la concentración máxima de arsénico en agua de consumo humano el valor de 0.010 mg/L y para aguas superficiales como ríos de 0.050 mg /L (MINAN, 2008).

### 2.2.3. ELECTROCOAGULACIÓN

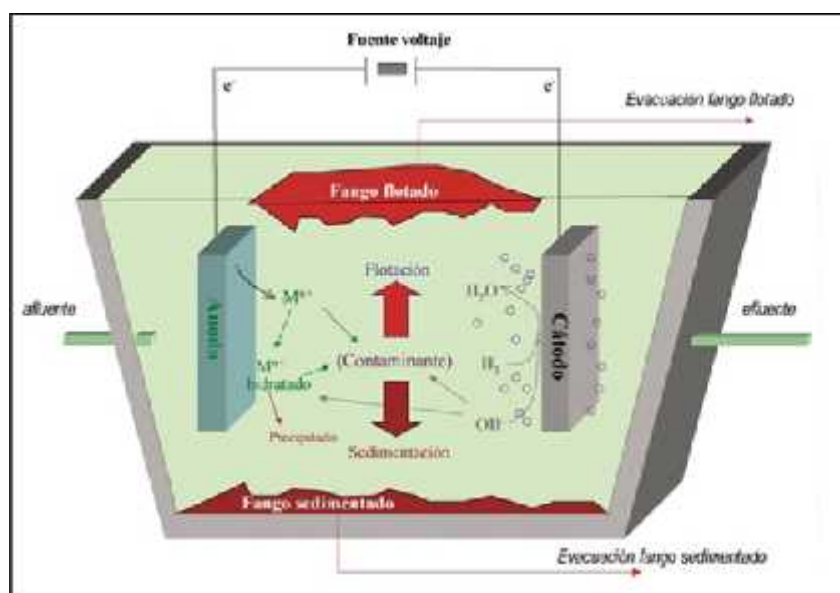
La electroquímica es una rama de la química dedicada al estudio de la interacción y correlación de los procesos químicos y eléctricos mediante las reacciones de óxido - reducción. Las principales técnicas electroquímicas son la electrodiálisis, electrocoagulación, electroflotación y la oxidación directa o indirecta. La electrocoagulación es un proceso que implica varios fenómenos químicos y físicos, usa electrodos para proveer iones metálicos ( $M^{n+}$ ) al agua residual a tratar. En esta técnica el coagulante es generado 'in situ' debido a una reacción de oxidación del ánodo, y las especies cargadas o metales pesados pueden ser removidos del efluente debido a la reacción entre iones con carga opuesta o debido a la formación de flóculos de hidróxidos metálicos (Gilpavas, 2008).

La electrocoagulación, una tecnología conocida desde principios del siglo XX, ha evolucionado, siendo eficazmente aplicada en la actualidad para el tratamiento de aguas residuales de la industria del papel, la minería y la industria de metales pesados. Además, la electrocoagulación se ha aplicado para tratar agua que contiene pérdida de alimentos, grasas, tintes, partículas suspendidas, entre otros. Desde este punto de vista, la electrocoagulación se convierte en un proceso electroquímico que puede tener resultados exitosos en su aplicación, optimizando los factores que lo conforman, alcanzando el reto de proteger, conservar y recuperar el recurso hídrico (Arango, 2005).

Electrocoagulación consiste en una serie de reacciones redox que ocurren al interior de una celda electrolítica donde la coagulación y desestabilización de coloides ocurren simultáneamente, este proceso que utiliza la electricidad para eliminar contaminantes en el agua que se encuentran suspendidos, disueltos o

emulsificados. La corriente eléctrica proporciona la fuerza electromotriz que provoca una serie de reacciones químicas, cuyo resultado es la estabilidad de las moléculas contaminantes. Por lo general este estado estable produce partículas sólidas menos coloidales y menos emulsionadas o solubles. Cuando esto ocurre, los contaminantes forman componentes hidrofóbicos que se precipitan o flotan, facilitando su remoción por algún método de separación secundario. Los iones metálicos se liberan y dispersan en el medio líquido y tienden a formar óxidos metálicos que atraen eléctricamente a los contaminantes que han sido desestabilizados (Jiménez y Rangel, 2011).

La electrocoagulación o coagulación asistida electroquímicamente la cual se define como un proceso efectivo para desestabilizar finamente las partículas dispersas en el agua natural o residual, usualmente se utilizan electrodos (ánodos o electrodos de trabajo y cátodos o electrodos inertes) de hierro o aluminio en este proceso, y cuando se aplica corriente eléctrica los ánodos producen iones de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) o ( $\text{Al}^{3+}$ ), estos iones generados electroquímicamente son buenos coagulantes y pueden hidrolizarse cerca del ánodo para producir una serie de intermediarios activados que son capaces de desestabilizar las partículas dispersas presentes en el agua, las partículas desestabilizadas se unen para formar flocs. Al mismo tiempo las pequeñas burbujas de hidrógeno generadas en el cátodo por hidrólisis del agua hacen flotar a los flocs formados facilitando la separación de partículas del agua residual. Los gases generados en los electrodos (hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo) originan una suspensión coloidal (espuma) en la superficie, cuyas burbujas son muy estables (Hernández et al., 2008).

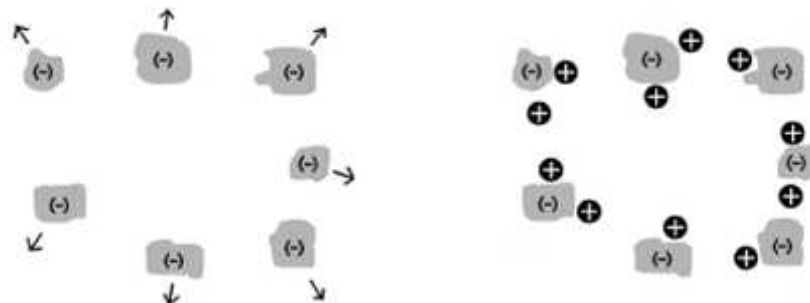


**Figura 3:** Esquema del proceso de electrocoagulación.

### 2.2.3.1. Coagulación – floculación

Se admite que el proceso de la coagulación es el fenómeno químico y la floculación es el fenómeno físico. La coagulación consiste en la desestabilización de las partículas coloidales causadas por la adición de un reactivo químico que neutraliza sus cargas electrostáticas, disminuye las fuerzas de atracción entre ellas, se aglomeran y luego decantan. Los coagulantes químicos más utilizados para promover la agregación de partículas son los basados en hierro (sulfato ferroso y el cloruro férrico) o aluminio (sulfato de aluminio o alúmina). Estos coagulantes pueden presentar desventajas como incrementar los sulfatos en el agua y formar flóculos más difíciles de sedimentar en el caso de la alúmina, o aumentar la concentración de cloruros en el agua y pH ácidos en el caso del cloruro férrico. Para lograr una floculación óptima se suelen utilizar productos como coadyuvantes, los más utilizados son los polielectrolitos y la cal. La cal tiene poder floculante, pero también es utilizada para darle un pH óptimo a la solución, mientras que los polielectrolitos son utilizados cuando la solución posee una baja turbidez, es decir, cuando los coloides son muy pequeños. Los polielectrolitos no se utilizan como

coagulantes únicos por el costo de los mismos y la cal por el elevado incremento del pH (Carro, 2009).



(a) Repulsión de partículas

(b) Agregado de coagulante y carga positiva en las partículas



(c) Atracción entre partículas por las cargas

(d) Formación de flóculo - nueva configuración de las cargas

**Figura 4:** Procesos de coagulación.

La floculación es el proceso mediante el cual se aglutinan o reúnen los compuestos desestabilizados presentes en una solución. En la floculación intervienen diferentes procesos de transporte y se considera que la aglutinación se produce por coaliciones:

- a) **Floculación pericinética:** Se debe a la energía térmica del fluido, colisiones causadas por el movimiento de las moléculas de tipo Browniano, significativa para partículas menores a 1 ó 2  $\mu\text{m}$ .

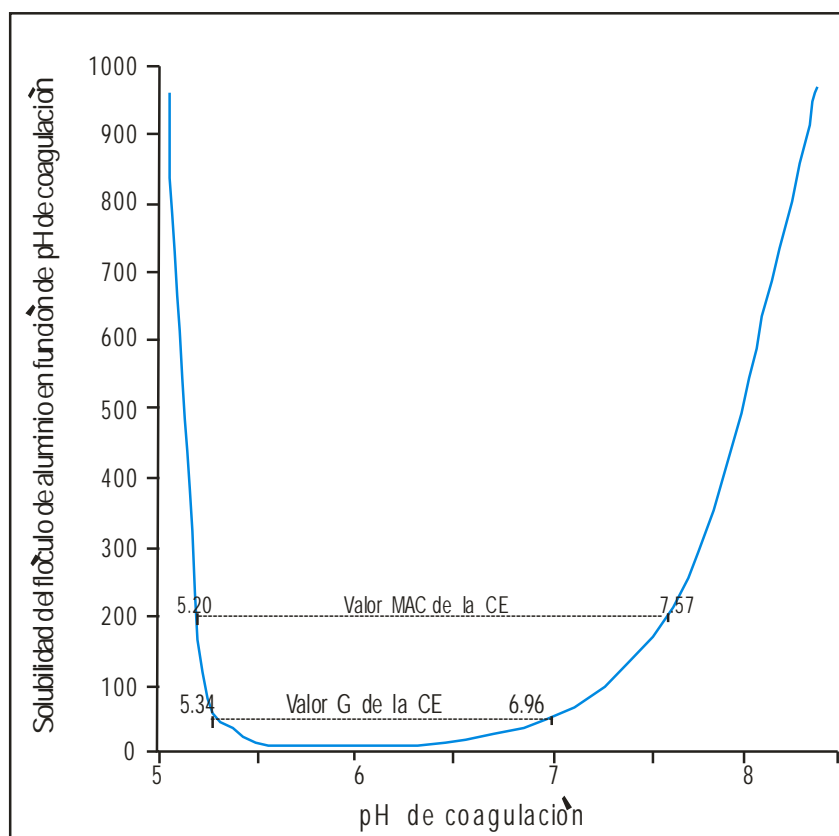


- b) **Floculación ortocinética o gradiente de velocidad:** Colisiones causadas por el movimiento del fluido.
- c) **Sedimentación diferencial:** Se debe a las partículas grandes, que, al precipitarse, colisionan con las más pequeñas, que van descendiendo lentamente, y ambas se aglomeran.

Los compuestos que pueden estar presentes en la solución pueden ser:

- 1) Sólidos en suspensión.
- 2) Partículas coloidales (menores a 2 micras), gobernadas por el movimiento browniano.
- 3) Sustancias disueltas.

El rango de pH óptimo para la formación de un flóculo de hidróxido de aluminio es entre 5.5 y 7.8. Para estos valores de pH el flóculo es insoluble, como se observa en la Fig. 5 (Carro, 2009).



**Figura 5:** Solubilidad del flóculo de aluminio en función del pH de coagulación.

### 2.2.3.2. Factores que influyen en los procesos de coagulación y floculación

Los factores que influyen en los procesos de coagulación - floculación son (Romero, 1999):

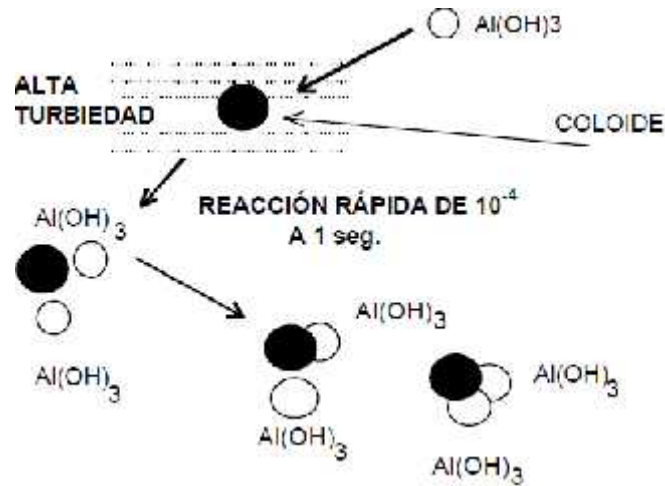
- Características físico químicas de la solución
- Carga eléctrica de las partículas y capacidad de intercambio
- Tiempo de contacto
- Tiempo de agitación
- Tamaño y concentración del flóculos
- El pH y temperatura de la solución
- La concentración de electrolito

### 2.2.3.3. Tipos de Coagulación

Se presentan dos tipos básicos de coagulación: Por Adsorción y Por Barrido (Andía, 2000).

#### a) Coagulación por adsorción

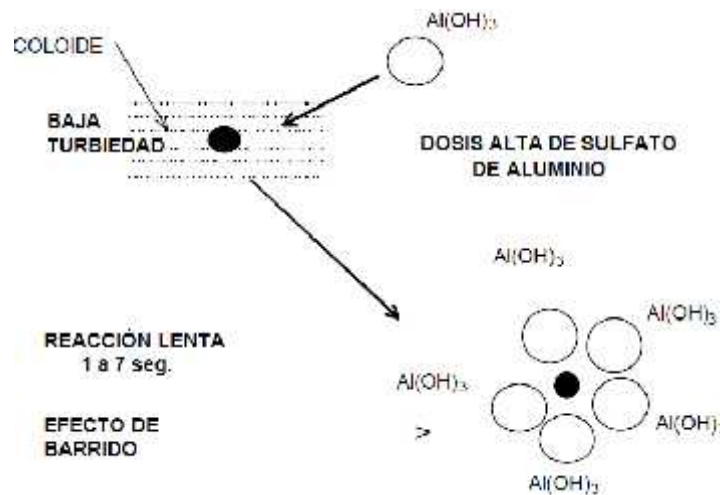
Se presenta cuando el agua presenta una alta concentración de partículas al estado coloidal; cuando el coagulante es adicionado al agua turbia los productos solubles de los coagulantes son absorbidas por los coloides y forman los flóculos en forma casi instantánea.



**Figura 6:** Formación de flóculos por adsorción.

**b) Coagulación por barrido**

Este tipo de coagulación se presenta cuando el agua es clara (presenta baja turbiedad) y la cantidad de partículas coloides es pequeña; en este caso las partículas son entrampadas al producirse una sobresaturación de precipitado de sulfato de aluminio o cloruro férrico.

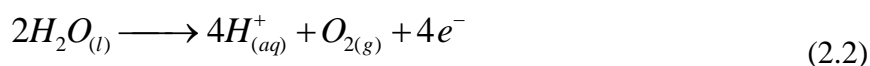


**Figura 7:** Formación de flóculos por barrido.

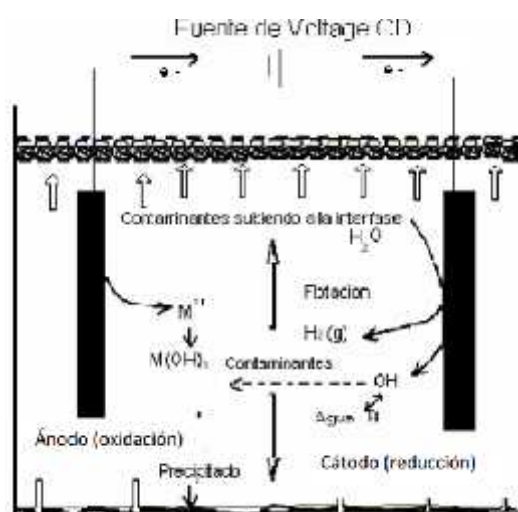
**2.2.3.4. Mecanismo de electrocoagulación**

En una celda simple de electrocoagulación donde solo hay un ánodo y un cátodo los cuales son hechos de un metal M, se presentan en general las siguientes

reacciones electroquímicas. En el ánodo se presentan las siguientes reacciones de oxidación (Mollah et al, 2004):



En el cátodo se presentan las siguientes reacciones de reducción:

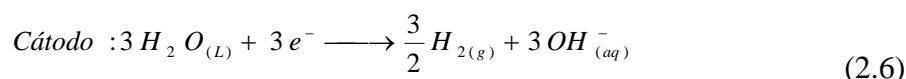
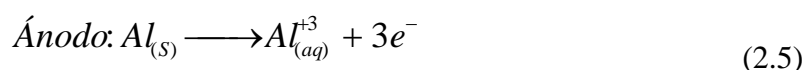


**Figura 8:** Diagrama de una celda de electrocoagulación.

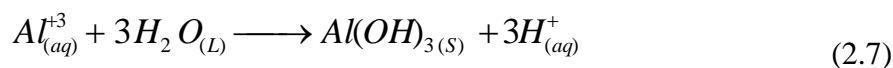
Es conocido el hecho que la electrocoagulación es un proceso complicado e interdependiente. El ánodo de sacrificio produce el agente coagulante para tratar el agua residual, mientras los gases de electrólisis son generados en el cátodo. El proceso de electrocoagulación involucra tres sucesivas etapas:

- i. Formación del coagulante por electro oxidación del electrodo de sacrificio (ánodo).
- ii. Desestabilización de los contaminantes, partículas en suspensión y emulsiones.
- iii. Agregación de las fases desestabilizadas en forma de flocs.

El ánodo de sacrificio produce hidróxidos poliméricos constantemente y la coagulación ocurre cuando los cationes del metal se combinan con la carga negativa. En el presente caso el aluminio ha sido usado como ánodo y las reacciones son (Chithra et al., 2008):



Los iones  $Al^{3+}$  y  $OH^{-}$  generados durante las reacciones de electrocoagulación reaccionan para formar varias especies de monómeros como  $Al(OH)_2^{+}$ ,  $Al_2(OH)_2^{+}$  y otras poliméricas como  $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ ,  $Al_7(OH)_{17}^{4+}$ ,  $Al_8(OH)_{20}^{4+}$ ,  $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ ,  $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$ , , transformándose por precipitación en  $Al(OH)_{3(s)}$ , de acuerdo a las siguientes reacciones:



El  $Al(OH)_{3(s)}$  es una sustancia amorfa de carácter gelatinoso, que expone una gran área superficial con propiedades adsorbentes. Estos flocs  $Al(OH)_3$  capturan las moléculas de arsénico presentes en la solución por el mecanismo de complejación de superficie (Chithra et al., 2008).

El hidróxido de aluminio o hierro formado y el contaminante presente en el efluente forma una complejación de superficie en el que el contaminante puede actuar como un ligando al unirse a un hidróxido. Por ejemplo, el arsénico presente en el agua o agua residual puede ser adsorbido en flocks de aluminio por el mecanismo de complejación de superficie según la siguiente reacción (Chithra K. Balasubramanian, 2010):

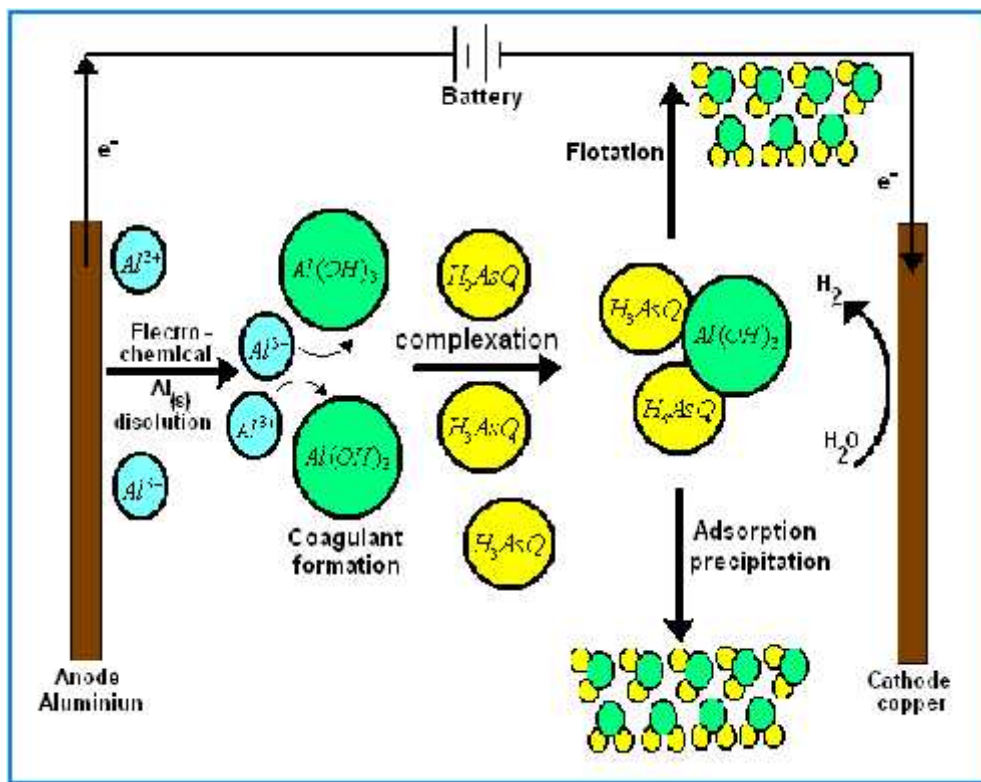
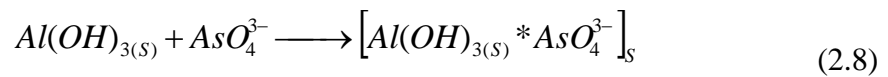


Figura 9: Mecanismos de electrocoagulación del arsénico en una celda electrolítica.

### 2.2.3.5. Principales Ventajas y desventajas de la Electrocoagulación

La electrocoagulación (EC) presenta más ventajas que desventajas y comparándola con otras técnicas de tratamiento de aguas residuales, es la mejor opción en cuanto a coste e impacto ambiental. A continuación, mencionaremos las

principales ventajas y desventajas de la electrocoagulación (Arroyo, 2011) y (Gilpavas E., 2008):

**a) Ventajas**

- La electrocoagulación requiere un equipamiento sencillo y es muy fácil de usar. Asimismo, no tiene partes móviles, lo que minimiza el coste de mantenimiento.
- La electrocoagulación genera poca cantidad de lodo. Además, éste es muy fácil de tratar.
- Los lodos formados por electrocoagulación son menores y similares a los obtenidos mediante procesos químicos. No obstante, los lodos obtenidos mediante electrocoagulación retienen menos agua y son más estables, por lo tanto, se pueden separar más rápidamente mediante filtración.
- El proceso de EC tiene la ventaja de eliminar las partículas coloidales más pequeñas, ya que la aplicación de un campo eléctrico provoca un rápido movimiento en éstas, facilitando su coagulación.
- Las burbujas de gas generadas en el cátodo durante la electrólisis, llevan los contaminantes a la superficie de la disolución, donde puede ser más fácilmente concentrado y eliminado.
- La fuente de energía es la electricidad, de bajo coste y disponibilidad inmediata. El tratamiento puede ser interrumpido y continuado a voluntad por el simple corte de la corriente eléctrica suministrada a los electrodos.
- El proceso de EC tiene la ventaja de eliminar partículas coloidales de menor tamaño, porque el campo eléctrico aplicado las incrusta más rápidamente, facilitando la coagulación.

- La electrocoagulación trabaja con una adición de reactivos químicos controlada, lo que evita el problema de tener que neutralizar el exceso de reactivo químico. También se evitan los problemas de stock y almacenamiento. Las aguas tratadas son incoloras e inodoras.

#### **b) Desventajas**

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

#### **2.2.3.6. Factores que influyen en la electrocoagulación**

##### **a) Densidad de corriente**

En un proceso de EC, la densidad de corriente del sistema determina la cantidad de iones  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Al}^{3+}$  generados por los electrodos respectivos. Para el aluminio, la masa electroquímica equivalente es de 335.6 mg/(A h); para el hierro, el valor es de 1041 mg/(A h). Sin embargo, cuando se utiliza una densidad de corriente demasiado grande hay una alta probabilidad de perder energía eléctrica en el calentamiento del agua y una disminución significativa de la eficacia de corriente. Para el funcionamiento de un sistema de EC durante un tiempo prolongado sin mantenimiento, se sugiere una densidad de corriente de 2-5 mA/cm<sup>2</sup>, a menos que se disponga de medidas para una limpieza periódica de la superficie de los



electrodos. La selección de la densidad de corriente se debe hacer en función de otros parámetros de funcionamiento tales como el pH y la temperatura, así como también del caudal, para asegurar una alta eficacia de corriente. La calidad del agua tratada depende de la cantidad de iones producidos (mg) o de la carga aplicada (A h), es decir, el producto de la corriente y el tiempo durante el cual se aplica. El valor de la densidad de corriente requerido en un proceso de electrocoagulación puede ser determinado experimentalmente si no se tiene disponible el dato en bibliografía (Arroyo, 2011). La remoción de contaminantes es mayor a valores elevados de densidades de corriente. El voltaje es directamente proporcional al costo energético y puede variar por factores como la conductividad de la solución, la distancia entre los electrodos, el material y la geometría de los mismos. (Gilpavas, 2008).

#### **b) Presencia de NaCl**

El NaCl se emplea generalmente para aumentar la conductividad de las aguas que se tratan. Además de su contribución iónica a la hora de transportar la carga eléctrica, se ha encontrado que los iones cloruro podrían disminuir significativamente el efecto nocivo de otros aniones tales como bicarbonatos y sulfatos. La presencia de iones  $\text{HCO}_3^-$  o de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  conduciría a la precipitación de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ , los cuales forman una capa aislante sobre la superficie de los electrodos. Esta capa aislante aumenta el voltaje entre los electrodos y da lugar a una disminución significativa de la eficacia de corriente y a un consumo de energía mayor. Por lo tanto, se recomienda que entre los aniones presentes en el agua a tratar deba haber un 20 % de iones  $\text{Cl}^-$  para asegurar una operación normal de la electrocoagulación en el tratamiento de la misma. Por último, la presencia de

NaCl también genera corrosión por picaduras del ánodo de sacrificio, lo cual hace aumentar la eficacia de corriente (Arroyo, 2011).

### **c) El pH**

El pH inicial de la solución es una variable importante por lo que determina la formación de especies iónicas durante el proceso y evita la adición de sustancias químicas durante el proceso, lo que reduce costos en la operación (Gillpavas, 2008). Los efectos del pH de las aguas que se tratan mediante electrocoagulación se ven reflejados en la eficacia de corriente, así como en la solubilidad de los hidróxidos del metal. Cuando hay iones cloruro presentes, el desprendimiento de gas cloro también se ve afectado. Generalmente se encuentra que la eficacia de corriente usando electrodos de aluminio es más alta en cualquier medio ácido o alcalino que en medio neutro. El consumo de energía es, además, más alto para pH neutro debido a la disminución de la conductividad. Ahora bien, cuando la conductividad es alta, el efecto del pH no es significativo. El pH del efluente después del tratamiento de electrocoagulación aumentará para efluentes ácidos, pero disminuirá para efluentes alcalinos. Esta es una de las ventajas de este proceso. El aumento del pH en efluentes ácidos se debe a la evolución del hidrógeno en los cátodos (Arroyo, 2011). En la electrocoagulación, la influencia del pH se refleja en la eficiencia de la corriente y se relaciona con la disolución del hidróxido del metal del electrodo. El rendimiento del proceso depende de la naturaleza del pH del contaminante (Cazco y Jarrín, 2010).

### **d) Material del electrodo y espaciamiento entre electrodos**

Se pueden utilizar láminas de aluminio, hierro, acero inoxidable, cobre, entre otros. La eficiencia de los electrodos depende de sus potenciales estándar de reducción. Sin embargo, en términos económicos y de disponibilidad de compra,

las láminas de aluminio y hierro son las más utilizadas. La remoción de los contaminantes es mayor a distancias cortas de separación entre electrodos (Cazco y Jarrín, 2010). Los electrodos empleados en la electrocoagulación están hechos generalmente de aluminio o de hierro. Es necesario lavar regularmente la superficie de las placas del electrodo puesto que, si se forman capas de óxido, los electrodos se pueden pasivar disminuyendo la eficacia del tratamiento. Se requiere una cantidad definida de iones del metal para eliminar una cantidad dada de agentes contaminantes. Los electrodos de aluminio están encontrando aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales, bien solos o en combinación con electrodos de hierro, debido a la alta eficacia de coagulación del  $Al^{3+}$ . Cuando hay una significativa cantidad de iones  $Ca^{2+}$  o  $Mg^{2+}$  en el agua, se recomienda que el cátodo sea de acero inoxidable (Arroyo, 2011).

En el proceso de electrocoagulación se hace necesario aplicar una caída de potencial para vencer la resistencia del medio, la cual es directamente proporcional a la distancia entre electrodos y al consumo energético, presentando valores más bajos para este último a caídas de potencial menores (Gilpavas, 2008).

#### **2.2.3.7. Aplicaciones en la Electrocoagulación**

Mediante la electrocoagulación se ha logrado remover del agua una gran cantidad de contaminantes, así como se muestra en la tabla 2; y también se observa una comparación de la remoción de arsénico con diferentes tecnologías mostradas en la tabla 3:

**Tabla 2:** Eficiencia de remoción de contaminantes principales por electrocoagulación.

PARÁMETROS	EXPRESIÓN	UNIDAD	% REMOCIÓN
Demanda Bioquímica de Oxígeno	DBO5	mg/l	85-95
Demanda Química de Oxígeno	DQO	mg/l	>85
Aceites y grasas	Ay G	mg/l	>95
Nitrógeno Total Kjeldhal	NTK	mg/l	>70
Fósforo	P	mg/l	>70
Sólidos Suspendidos	SST	mg/l	>98
Coliformes Fecales	Cooli/100ml	NMP/100ml	>98
Hidrocarburos	HC	mg/l	>95
Molibdeno	Mo	mg/l	70-80
<i>Arsénico</i>	<i>As</i>	<i>mg/l</i>	<i>95-98</i>
Aluminio	Al	mg/l	>99
Bario	Ba	mg/l	>98
Calcio	Ca	mg/l	96-99
Cadmio	Cd	mg/l	>98
Cobalto	Co	mg/l	60-65
Cromo Hexavalente	Cr+6	mg/l	>90
Cobre	Cu	mg/l	>97
Hierro	Fe	mg/l	>99
Magnesio	Mg	mg/l	98-99
Manganeso	Mn	mg/l	83-85
Níquel	Ni	mg/l	>99

Fuente: Cazco y Jarrín, (2010)

**Tabla 3:** Comparación de la remoción de arsénico con diferentes tecnologías.

TECNOLOGIA	VENTAJAS	DESVENTAJAS	REMOCION (%)
<b>OXIDACIÓN/PRECIPITACIÓN</b>			
Oxidación con aire	-Relativamente simple, económico, pero lento. -Oxida sustancias inorgánicas y orgánicas presentes en el agua.	-Únicamente remueve arsénico (V) y acelera el proceso de oxidación.	80
Oxidación química	-Oxida otras impurezas y mata los microbios. -Relativamente simple y rápido, mínima masa residual al final.	-Un control eficiente del pH y el paso de la oxidación es necesaria.	90
<b>COAGULACION/COPRECIPITACION</b>			
Coagulación con aluminio	-Los químicos son durables y disponibles. -Relativamente costos de capital bajo y operación simple. -Efectivo en un rango más amplio de pH.	-Produce lodos tóxicos. -La remoción del arsénico es lenta. -Puede Requerirse de una previa oxidación.	90
Coagulación con hierro	-Químico común y disponible. -Más eficiente que la coagulación con aluminio en pesos iguales.	-Remoción media de As(III). -Sedimentación y filtración necesaria.	94.5
Ablandamiento con cal	-El químico es comercialmente disponible.	-Requiere de un re-ajustamiento del pH.	91
<b>TÉCNICAS DE SORCIÓN</b>			
Alúmina activada	-Relativamente bien conocido y comercialmente disponible.	-Necesita reemplazamiento después de 4 o 5 regeneraciones.	88
Arenas acondicionadas con hierro	-Relativamente barato. -No se requiere de regeneración. -Remueve ambos As (III) y As (V).	-Todavía para ser regularizado. -Produce por perdida solidos tóxicos.	93
Resina de intercambio iónico	-Bien definida su capacidad. -El proceso es menos dependiente del pH del agua. -Exclusivo para un ion específico que remueve arsénico.	-Costos medianamente altos. -Requiere de grande tecnología de operación y mantenimiento. -Su regeneración genera problemas de lodos depositados. -El As (III) es difícilmente removido. -La vida de la resina.	87
<b>TÉCNICAS DE MEMBRANA</b>			
Nanofiltración	-Bien definido y eficiente remoción.	-Grande costo de inversión. -Requiere de pre tratamientos. -Rechazo a grandes cantidades de tratamiento.	95
Osmosis reversible	-La pérdida de solidos producidos no son tóxicos.	-Requiere de grande tecnología de operación y mantenimiento.	96
Electrodialisis	-Contaminante.	-Produce aguas residuales tóxicas.	95

Fuente: Parga J. et. al,(2009)

### 2.2.3.8. Ley Faraday

La conductividad eléctrica de la disolución electrolítica y las reacciones químicas que se producen en los electrodos, son fenómenos perfectamente relacionados entre sí. Esta relación fue deducida por Faraday de forma experimental y expresada mediante leyes que llevan su nombre, las cuales cuantifican los procesos electrolíticos. La cantidad de electrolito descompuesto ( $m$ ) en una cuba electrolítica, al paso de la corriente eléctrica es directamente proporcional a la cantidad de electricidad ( $Q$ ) que ha circulado a través de dicha disolución:

$$m = k_1 * Q \quad (2.9)$$

Cuando circula la misma cantidad de electricidad ( $Q = I \cdot t$ ) por varias cubas electrolíticas conectadas en serie, las cantidades de electrolito descompuestos son directamente proporcionales a los equivalentes químicos de dichos electrolitos:

$$\frac{m_A}{E_{qA}} = \frac{m_B}{E_{qB}} = \frac{m_C}{E_{qC}} = k_2 \longrightarrow m = k_2 * Eq \quad (2.10)$$

La cantidad de electricidad que ha de circular por la cuba electrolítica para que en los electrodos se deposite o desprenda un equivalente químico de cualquier sustancia es constante e igual a 96 480 culombios denominando a este valor como constante de Faraday luego.

$$1F = 96\,480\ C \quad (2.11)$$

Puesto que la corriente eléctrica es un flujo de electrones.  $F$  será un múltiplo de la carga del electrón, ese múltiplo resulta de multiplicarlo por  $N_A$ .

$$F = N_A \cdot q_e \quad (2.12)$$

Estas tres leyes se pueden recopilar bajo la siguiente expresión (Hernández, 2011):

$$m = \frac{1}{F} \cdot I \cdot t \cdot E_q \quad (2.13)$$

Dónde:

m : Masa depositada o desprendida en cada electrodo ( $\text{g/cm}^2$ ).

I : Intensidad de la corriente eléctrica aplicada ( $\text{A/cm}^2$ ).

t : Tiempo de actuación de la corriente eléctrica (s).

$E_q$  : Equivalente electroquímico ( $E_q = M/v$ ).

F : Faraday (96480 C/mol).

M : Masa molecular del electrodo (g/mol).

v : Numero de electrones reducidos u oxidados.

#### 2.2.4. ADSORCIÓN

La adsorción ocurre cuando el soluto, que se encuentra inicialmente en la fase líquida, se mueve hacia la interface sólido – solvente. La adsorción tiene lugar sobre materiales altamente porosos (adsorbentes), como: carbón activo, óxidos de hierro y aluminio, arcilla, materiales sintéticos y otros sustratos de origen biológico. En este proceso la sustancia adsorbida se une a la superficie del adsorbente mediante fuerzas físicas que son enlaces débiles lo que lo hace un proceso reversible por otro tipo de fuerzas químicas o enlaces covalentes (Hidalgo, 2010).

La sorción es uno de los procesos más usados para eliminar metales pesados presentes en la solución acuosa. Cuando un medio poroso está saturado con agua conteniendo materia disuelta, sucede frecuentemente que ciertos solutos son

removidos de la solución e inmovilizados en o sobre la matriz sólida del medio poroso por fuerzas químicas o electrostáticas. Este proceso involucra ADSORCIÓN, BIOSORCIÓN, ABSORCIÓN e INTERCAMBIO IÓNICO, es una forma general para un proceso en el cual un componente se mueve de una fase para ser acumulado en otra, particularmente si esta otra fase es sólida.

Debe diferenciarse dos términos usados (Hinnes y Maddox, 1987):

- **Adsorbente:** Es el material sobre el cual se acumula la sustancia.
- **Adsorbato:** Es la sustancia que se concentra en la superficie.

El proceso de adsorción puede representarse con la siguiente reacción química:



Dónde:

$A$  es el adsorbato o sustancia adsorbida,

$B$  es el adsorbente

$A * B$  es el compuesto formado con la adsorción.



**Figura 10:** Procesos de adsorción, absorción e intercambio iónico.



Actualmente se acostumbra diferenciar entre dos tipos de adsorción, si la atracción entre la superficie sólida y las moléculas adsorbidas es de naturaleza física, la adsorción se conoce como adsorción física o fisiadsorción. En general, en la adsorción física las fuerzas de atracción entre las moléculas adsorbidas y la superficie sólida son debidas a interacciones de Van der Waals; al ser débiles éstas fuerzas, el proceso de adsorción física es reversible. Por el contrario, si las fuerzas de atracción son debido a enlaces químicos, el proceso de adsorción se denomina quimiadsorción, donde la mayor fortaleza de enlaces dificulta de eliminación de las especies quimiadsorbidas sobre una superficie sólida. La adsorción física y química pueden diferenciarse desde el punto de vista calórico, ya que la entalpía molar en el proceso físico es comparable a la entalpía molar de cambio de fase de la sustancia, mientras que en la quimiadsorción, la entalpía molar va desde 80 KJ/mol a 200 KJ/mol (desde la magnitud de cambios de fase hasta valores correspondientes a una reacción química (Alemán, 2012).

#### **2.2.4.1. Equilibrio de adsorción e isothermas de adsorción**

La relación de distribución es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción, y puede ser una función de la concentración del soluto, concentración y naturaleza de los solutos competitivos, naturaleza de la solución, etc. La isoterma de adsorción está representando por la relación entre la masa de adsorbato adsorbida por unidad de peso de adsorbente y el equilibrio dinámico alcanzado entre el soluto remanente en el líquido y el existente sobre la superficie del sólido adsorbente (Weber, 1979).

##### **a) Isoterma de Langmuir**

La isoterma de adsorción de Langmuir fue desarrollada con el concepto de que la superficie de un sólido tiene un número finito (localizada en sitios vacantes) de sitios de adsorción realizada en una capa monocapa donde las moléculas adsorbidas no tienen movimiento sobre la superficie y que la energía de adsorción es constante (Carro, 2009).

La isoterma de Langmuir está representada por el siguiente modelo (Chithra K. et al. (2008):

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2.15)$$

Dónde:

$q_e$  : Cantidad adsorbida de iones Arsénico (V) por el adsorbente en el equilibrio (mg/g).

$C_e$  : Concentración de Arsénico (V) remanente en la solución (mg/l).

$K_L$  : Constante que representa la intensidad de adsorción.

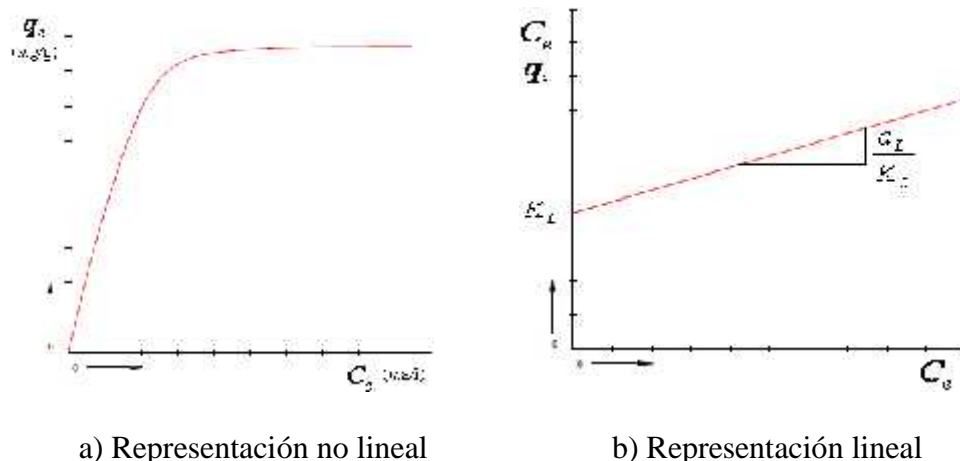
$a_L$  : Constante relacionada con la afinidad de los sitios de unión con los iones metálicos (capacidad máxima de adsorción) (mg/g).

Si se grafica  $q_e$  (mg/g) contra  $C_e$  (mg/l), se puede observar una curva tal como muestra en lineal graficando la figura 11.a y se puede transformar en lineal graficando  $C_e/q_e$  vs  $C_e$  como se muestra la figura 11.b.

**Forma linealizada:**

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{a_L}{K_L} C_e + \frac{1}{K_L} \quad (2.16)$$

A partir la relación  $q_e$  en función de  $C_e$  se puede determinar la máxima cantidad de soluto ( $a_L$ ) que puede ser adsorbido en la superficie del adsorbato, formando una monocapa.



**Figura 11:** Isotherma de Langmuir.

### b) Isotherma de Freundlich

Es una ecuación empírica basada en sorción en una superficie heterogénea sugiriendo que los sitios obligatorios no son equivalentes y/o independientes. La ecuación empírica de Freundlich, conduce generalmente a un mejor ajuste, especialmente para la adsorción a partir de líquidos. La isoterma de Freundlich viene expresada por la ecuación no lineal (Weber, 1979):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.17)$$

Dónde:

$q_e$  : Cantidad adsorbida de iones Arsénico (V) por el adsorbente en el equilibrio (mg/g).

$C_e$  : Concentración de Arsénico (V) remanente en la solución o concentración de equilibrio del adsorbato (mg/l).

$K_F$ : Constante de capacidad de adsorción.

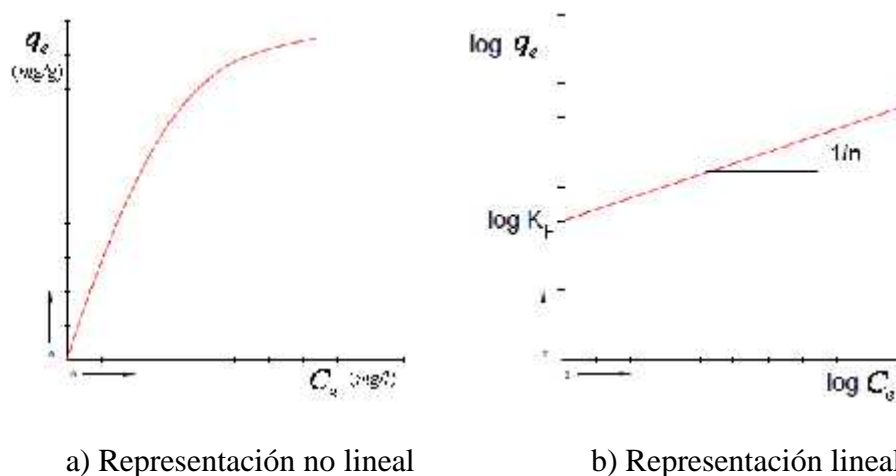
$n$  : Constante relacionada con la afinidad de los sitios de unión con los iones metálicos. Representa la intensidad de absorción.

Si se grafica  $q_e$  (mg/g) contra  $C_e$  (mg/l), se puede observar una curva tal como muestra la figura 12.a; se puede transformar en lineal graficando  $\log q_e$  vs  $\log C_e$  como muestra la figura 12.b.

**Forma linealizada:**

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \tag{2.18}$$

Si  $1/n$  es mayor a uno representa un frente disperso, si es menor a uno el frente es un pico e igual a uno la isoterma se convierte en una isoterma lineal. Este modelo presenta el mismo problema que la isoterma lineal, no se puede conocer la cantidad máxima de soluto que puede ser adsorbido.



**Figura 12:** Isoterma de Freundlich.

**c) Isoterma de Temkin.**

La isoterma de Temkin supone que el calor de adsorción disminuye linealmente con la cobertura debido a las interacciones adsorbente-adsorbato, y que la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de unión, hasta en cierta energía de enlace máxima. Una básica suposición de la isoterma es la del

fenómeno de la adsorción de todas las moléculas o iones en una capa decreciente lineal con cobertura de interacción adsorbente/ adsorbato. El calor de adsorción y la interacción adsorbente-adsorbato en la isoterma de adsorción son estudiados por Temkin and Pyzhev y lo expresan mediante la siguiente ecuación (Aleman, 2012):

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(AC_e) \quad (2.19)$$

Dónde:

$q_e$  : Cantidad adsorbida de iones Arsénico (V) por el adsorbente en el equilibrio (mg/g).

$C_e$  : Concentración de Arsénico (V) remanente en la solución o concentración de equilibrio del adsorbato (mg/l).

$A$  : Constante de isotérmica Temkin (l/g).

$b$  : Constante de Temkin relacionada al calor de sorción (J/mol).

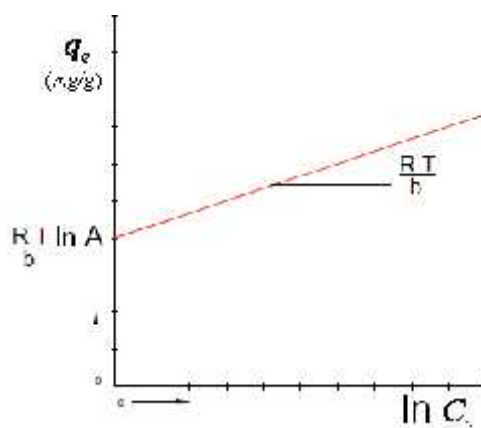
$R$  : Constante universal de gas (8.314 J/mol K).

$T$  : Temperatura absoluta (K).

**Forma linealizada:**

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (2.20)$$

Si se grafica  $q_e$  (mg/g) contra  $\ln C_e$ , se puede determinar las constantes  $A$  y  $b$  como muestra la fig. 13.



**Figura 13:** Isoterma de Temkin en la forma lineal.

#### 2.2.4.2. Factores que influyen en el proceso de adsorción

##### a) Área superficial

La adsorción es un fenómeno superficial, como tal, el grado de adsorción es proporcional al área superficial específica. El área superficial específica puede definirse como la porción del área total que está disponible para la adsorción. Por tanto, la cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente sólido es tanto mayor cuanto más finamente dividido y poroso este el sólido.

##### b) Naturaleza del adsorbato

Al considerar la adsorción de una solución debemos tener en cuenta el hecho de que la solubilidad del soluto influye en gran parte en el control del equilibrio de adsorción.

##### c) pH

El pH de la disolución en que tiene lugar la adsorción influye en el grado de adsorción por una o más razones. Debido a que los iones hidronio e hidroxilo se

adsorben bastante fuertemente, la adsorción de otros iones viene influenciado por el pH de la solución. Además, el pH influye en la adsorción ya que gobierna el grado de ionización de los compuestos ácidos o básicos, el cual es factor determinante para la adsorción. En general, la adsorción de los contaminantes orgánicos típicos del agua aumenta al disminuir el pH.

#### **d) Temperatura**

Las reacciones de adsorción son normalmente exotérmicas; por tanto, el grado de adsorción suele aumentar al disminuir la temperatura. Las variaciones de entalpía en la adsorción suelen ser del orden de las correspondientes a reacciones de condensación o cristalización. Pequeñas variaciones de temperatura no alteran grandemente el proceso de adsorción. La variación en el contenido calorífico del sistema en que ocurre la adsorción, la cantidad total de calor desarrollado en la adsorción de una cantidad definida de soluto sobre un adsorbente, se llama calor de adsorción,  $UH$ .

#### **e) Naturaleza del adsorbente**

La naturaleza fisicoquímica del adsorbente puede tener efectos profundos sobre la velocidad y capacidad de adsorción respectivamente. Cada sólido es un adsorbente potencial, pero la consideración del carácter superficial de cada tipo de sólido material es distinta.

#### **2.2.4.3. Cinética de adsorción**

La cinética de adsorción se obtiene midiendo la variación de la concentración de un soluto en una solución a medida que es adsorbido. La importancia de la cinética

de un proceso de adsorción radica en que permite conocer el comportamiento de éste en el tiempo y también determinar el instante en que se alcanza el equilibrio dinámico entre el soluto remanente en el líquido y el existente sobre la superficie del sólido adsorbente (Sáez, 2003). Los modelos cinéticos más empleados para el estudio de la cinética de adsorción son los siguientes:

#### a) Modelo de pseudo primer orden

La ecuación de pseudo primer orden esta expresado de la siguiente forma (Vasudevan et. al, 2008):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.21)$$

Dónde:

$q_t$  : Cantidad de metal adsorbida en un tiempo  $t$  ( $mg/g$ ).

$q_e$  : Cantidad de metal adsorbida en el equilibrio ( $mg/g$ ).

$t$  : Tiempo ( $min.$ )

$k_1$  : Constante cinética de pseudo primer orden ( $1/min$ ).

Integrando la ecuación diferencial y aplicando condiciones de contorno  $t = 0, q_t = 0$

y a  $t = t, q_t = q_t$ . Se tiene:

$$\log(q_e - q_t) = -\frac{k_1}{2.303}t + \log q_e \quad (2.22)$$

La intercepción de las coordenadas  $\log(q_e - q_t)$  versus  $t$  es usada para determinar  $q_e$  y  $k_1$ .

#### b) Modelo de pseudo segundo orden

El modelo cinético de pseudo segundo orden es expresada como (Vasudevan et. al, 2008):



$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.23)$$

Dónde:

$q_t$  : Cantidad de metal adsorbida en un tiempo  $t$  (mg/g).

$q_e$  : Cantidad de metal adsorbida en el equilibrio (mg/g).

$t$  : Tiempo (min.).

$k_2$  : Constante de velocidad de adsorción de Pseudo-segundo orden (g/mg.min)

Integrando la ecuación diferencial y aplicando condiciones de contorno  $t = 0, q_t = 0$  y a  $t = t, q_t = q_t$ . Se tiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.24)$$

La constante de pseudo-segundo orden  $k_2$  puede ser determinada graficando  $t/q_t$  vs  $t$ .

### c) Modelo de Elovich.

El modelo de Elovich es de aplicación general a la cinética de quimisorción, esta ecuación se ha aplicado satisfactoriamente para sistemas en los que la superficie de adsorción es heterogénea. El modelo de Elovich supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea. Se utiliza para determinar la cinética de quimisorción de gases sobre líquidos, pero también se utiliza para describir la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas. El modelo de Elovich es generalmente expresado como (Alemán R., 2012):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-qt} \quad (2.25)$$

Integrando la ecuación diferencial y aplicando condiciones de contorno  $t = 0$ ,  $q_t = 0$

y a  $t = t$ ,  $q_t = q_t$ . Se tiene:

$$q_t = \frac{1}{k} \ln(\alpha) + \frac{1}{k} \ln t \quad (2.26)$$

Dónde:

$q_t$  : Cantidad de Arsénico (V) adsorbida en un tiempo  $t$  (mg/g).

$t$  : Tiempo (min.)

$k$  : Velocidad inicial de adsorción (mg/g.min) y

$\alpha$  : Relacionado con la superficie cubierta y la energía de activación por quimiadsorción (mg/g).

La constante de cinéticas  $k$  y  $\alpha$  pueden ser determinadas graficando  $q_t$  vs  $\ln t$ .

## 2.3. GLOSARIO DE TERMINOS BASICOS

### 2.3.1. ARSÉNICO

El arsénico, tanto en las aguas superficiales como en las aguas subterráneas, proviene de la disolución de minerales, la erosión y desintegración de rocas, la deposición atmosférica y aguas residuales de industrias. En el agua superficial predominan las formas oxidadas As (V) (más fáciles de remover) y en el agua subterránea, sobre todo en la más profunda, las formas reducidas As (III). La ingesta prolongada de arsénico en agua de bebida ocasiona hiperqueratosis palmoplantar (pigmentación de la piel y callosidades en las palmas de las manos y pies); en tal preocupación la Organización Mundial de la Salud (OMS) considera como límite máximo de 0.010 mg/l de concentración arsénico en agua de bebida. (Castro, 2004).

### **2.3.2. ADSORCIÓN**

La adsorción es un proceso de separación en la que ciertos componentes de una fase fluida se transfieren hacia la superficie de un sólido adsorbente, donde se enlaza mediante fuerzas intermoleculares. En los procesos de adsorción, uno o más componentes de una corriente de gas o de líquido se adsorben en la superficie de un sólido y se lleva a cabo una separación (Geankoplis, 1998).

### **2.3.3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN**

La cinética de adsorción describe la velocidad de atrapamiento del adsorbato, lo cual controla el tiempo de residencia de este en la interfase sólido-disolución y además su conocimiento permite predecir la velocidad a la cual el contaminante se remueve del efluente tratado (Sáez, 2008).

### **2.3.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN**

La isoterma de adsorción es la relación de equilibrio entre la concentración del adsorbato en la fase fluida y la concentración del mismo en las partículas de adsorbente a una temperatura determinada y constante. La capacidad de adsorción está definida en base a las isotermas de adsorción en disolución. (McCabe et al., 1998).

### **2.3.5. COAGULACIÓN**

La coagulación es el proceso de desestabilización química de las partículas coloidales que se producen al neutralizar las fuerzas que los mantienen separados, por medio de la adición de los coagulantes químicos y la aplicación de la energía de mezclado permitiendo que las partículas coloidales se aglomeren formando flóculos.

### 2.3.6. ELECTROQUÍMICA

La Electroquímica es el área de la química que estudia la conversión entre la energía eléctrica y la energía química. Los procesos electroquímicos son reacciones redox (oxidación - reducción) en donde la energía liberada por una reacción espontánea se transforma en electricidad (celda electroquímica o celda galvánica) o la electricidad se utiliza para inducir una reacción química que no es espontánea (celda electrolítica) (Chang, 2003).

### 2.3.7. ELECTRÓLISIS

Mediante este proceso se logra descomponer una sustancia mediante una reacción química de oxi-reducción no espontánea al pasar por ella la corriente eléctrica, para ello consideramos los siguientes elementos:

**a) Celda electrolítica:** es el recipiente que contiene al electrolito y donde se desarrolla el fenómeno electrólisis.

**b) Electrolitos;** sustancias iónicas (o polares) que conducen la energía eléctrica y que se descomponen en iones (ácidos, bases y sales); ya sea en soluciones acuosas o al ser fundidos (al estado líquido).

**c) Electroodos;** son barras o cuerpos conductores de la corriente eléctrica que logran el contacto entre la fuente de corriente continua (C.C.) y la solución electrolítica, son de dos clases ánodo y cátodo.

**d) Ánodo;** o polo positivo, que atrae a los iones negativos conocido como aniones.

En este polo se lleva a cabo la oxidación del ánodo.

e) **Cátodo;** o polo negativo, que atrae a los iones positivos conocidos como cationes aquí se desarrolla la reducción del cátodo.

f) **Fuente de energía;** Para ejecutar el proceso de electrólisis se usan generadores de corriente continua (C.C.) que pueden ser baterías o pilas conectadas en serie. El rectificador es capaz de transformar corriente alterna en continua; también tiene un variador de voltaje (V), y un amperaje(A) independientes entre sí. El voltaje se deja fijo, y debe ser regulado el amperaje, por ser este el que determina la migración de especies catiónicas del ánodo para que se produzca la electrolisis del agua, de esta manera se está generando OH<sup>-</sup> y acelerando las reacciones de óxido – reducción.

## 2.4. HIPOTESIS

### 2.4.1. HIPOTESIS GENERAL

La remoción de Arsénico de aguas mineras, es posible mediante el proceso de electrocoagulación.

### 2.4.2. HIPOTESIS ESPECÍFICAS

✓ Los parámetros de diseño y construcción: tipo de configuración de electrodos, distancia entre electrodos, número de electrodos, tienen una mayor influencia en el proceso de remoción de arsénico de aguas mineras.

✓ El modelo cinético de pseudo segundo orden y el modelo isotérmico de Langmuir son los más representativos para el proceso de remoción de arsénico (V) por electrocoagulación.

✓ Los principales parámetros fisicoquímicos adecuados para una eficiente remoción del arsénico por electrocoagulación de aguas mineras a niveles por debajo del límite establecido por el Estándar Nacional de Calidad Ambiental para el agua son: concentración inicial de arsénico, tiempo de electrocoagulación y densidad de corriente aplicada.

## 2.5. INTERRALACION DE VARIABLES

**Tabla 4:** Interrelación de variables.

VARIABLES		INDICADORES	UNIDAD
Independientes	Concentración inicial de As(V)	Presencia de iones $As^{5+}$	mg/L
	Densidad de corriente	Corriente eléctrica por unidad de área	mA/cm <sup>2</sup>
	Tiempo de residencia	Tiempo	Min
Dependientes	Capacidad de remoción de As (V)	Presencia de iones $As^{5+}$	mg/L
Intervinientes	Temperatura.	Temperatura del medio.	°C
	pH	Presencia de iones $H^+$	
	Voltaje	Diferencial de potencial	V

Fuente: Elaboración propia.

## CAPÍTULO III

### DISEÑO METODOLOGICO DE INVESTIGACIÓN

#### 3.1. UBICACIÓN Y DESCRIPCION DE MUESTRA DE INVESTIGACION

En este capítulo se cubren todos los aspectos experimentales en cuanto al estudio de remoción de arsénico por electrocoagulación de aguas mineras provenientes de los lavaderos de oro en la zona minera Ananea ubicado en el distrito de Ananea provincia de San Antonio de Putina; la toma de muestra se realizó aguas abajo de los lavaderos de oro cuyos efluentes dan a parar al cauce del río Ananea, río que confluye con el río Grande, ríos pertenecientes a la cabecera de cuenca del río Ramis (ver anexo 4). En la caracterización de la muestra (ver anexo 5) se puede observar la acidez del agua con un valor de pH igual a 3.27 así como también la elevada concentración del arsénico total igual a 0.160 mg/L muy por encima de los estándares de calidad de agua. Los ensayos experimentales para el presente trabajo de investigación fueron realizados en los laboratorios de la Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad Nacional del Altiplano en la ciudad de Puno, condiciones ambientales de 487 mm de *Hg* de presión, altitud de 3832 m.s.n.m. y temperatura variable entre 10 y 15°C.

### 3.2. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS

#### 3.2.1. MATERIAL EXPERIMENTAL

- ✓ Termómetro.
- ✓ Pipetas 1,2,5,10 y 25 mL.
- ✓ Matraces volumétricos: 25, 50, 100, 500 y 1000 mL.
- ✓ Vasos de precipitado: 100, 250 y 500 mL.
- ✓ Matraces Erlenmeyer: 50, 100, 250, 500 y 1000 mL.
- ✓ Papel filtro Watman 42.
- ✓ Embudos de vidrio y soporte de embudo (filtración).
- ✓ Soporte universal.
- ✓ Tubo en U (análisis del arsénico).
- ✓ Placas de aluminio y acero inoxidable (8cm\*10cm\*0.1cm).
- ✓ Conectores eléctricos.

#### 3.2.2. EQUIPO EXPERIMENTAL

- ✓ Espectrofotómetro de UV- Visible modelo UNICO QS-2802.
- ✓ Rectificador de corriente alterna (CA) a continua (CC) 0-5A y 10V - FUMALUX.
- ✓ Multímetro digital DT 830B.
- ✓ Potenciómetro HANNA HI 98183.
- ✓ Conductímetro / TDS HACH
- ✓ Agitador magnético
- ✓ Balanza analítica SARTORIUS BP 301S.

#### 3.2.3. REACTIVOS

- ✓ Yoduro de potasio (KI).



- ✓ Cloruro estanoso  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  .
- ✓ Acetato de plomo  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{Pb}$  .
- ✓ Algodón hidrofílico o lana de vidrio.
- ✓ Dietilditiocarbamato de plata  $\text{AgSCSN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .
- ✓ Piridina (liquido).
- ✓ Cinc Granular (5-8 mm ).
- ✓ Arsenato dibásico de sodio heptahidratado  $\text{Na}_2 \text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2 \text{O}$  al 98.5%.
- ✓ Ácido clorhídrico concentrado (HCl).
- ✓ Hidróxido de sodio  $\text{Na}(\text{OH})$ .

### 3.3. METODOLOGIA DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO POR ELECTROCOAGULACIÓN

#### 3.3.1. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA CELDA DE ELECTROCOAGULACIÓN

El equipo de electrocoagulación se diseñó en base a componentes existentes en el mercado nacional y de acuerdo a la información bibliográfica, considerando los siguientes parámetros:

- Selección del electrodo de sacrificio
- Dimensión y número de electrodos
- Configuración de la celda de electrocoagulación
- Parámetros eléctricos como voltaje y amperaje

#### 3.3.2. ISOTERMA DE ADSORCIÓN

Se tendrá 1.0 litro de soluciones sintéticas de As (V) con concentraciones 0.3, 0.7, 1.1, 1.5 y 2.0 mg/l, las que se llevaron a la celda electrolítica para su

electrocoagulación, se le ajustará la densidad de corriente y pH. La electrocoagulación se realizó para un tiempo de 25 minutos, finalizado el tiempo se determinó la concentración de equilibrio del As (V) (previa filtración de la muestra). Obteniéndose así la capacidad de equilibrio de adsorción del arsénico a temperatura ambiente.

La capacidad de adsorción se determinó de acuerdo a la siguiente ecuación matemática:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \times V \tag{3.1}$$

Dónde:

$q_e$  : Cantidad de metal adsorbido en el equilibrio por gramo de adsorbente (mg/g).

$C_0$  : Concentración inicial del metal en la solución (mg/L).

$C_f$  : Concentración final del metal en la solución (mg/L)

$V$  : Volumen de la solución (L).

$m$  : Cantidad de adsorbente (g).

### 3.3.2.1. Ajuste a un modelo de equilibrio

Los datos experimentales fueron evaluados según las isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Temkin en la tabla 5.

**Tabla 5:** Isotermas de adsorción.

ISOTERMA	ECUACIÓN MATEMÁTICA	FORMA LINEALIZADA
LANGMUIR	$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{a_L}{K_L} C_e + \frac{1}{K_L}$
FREUNDLICH.	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F$
TEMKIN	$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(AC_e)$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e$

Dónde:

$q_e$  : Cantidad adsorbida de iones Arsénico (V) por el adsorbente en el equilibrio (mg/g).

$C_e$  : Concentración de Arsénico (V) remanente en la solución (mg).

$K_L$  : Constante que representa la intensidad de adsorción.

$a_L$  : Constante relacionada con la afinidad de los sitios de unión con los iones metálicos (capacidad de adsorción) (mg/g).

$K_F$  : Constante de capacidad de adsorción (mg/g).

$n$  : Constante relacionada con la afinidad de los sitios de unión con los iones metálicos. Representa la intensidad de absorción (L/mg).

$A$  : Constante de isotérmica Temkin (L/g).

$b$  : Constante de Temkin relacionada al calor de sorción (J/mol).

$R$  : Constante universal de gas (8.314 J/mol K).

$T$  : Temperatura absoluta (K).

### 3.3.3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Se trabajó con soluciones sintéticas As(V) de 5.0 mg/l, volumen de 1 litro, densidad de corriente de 3.5 mA/cm<sup>2</sup>, tiempo de 20 minutos y un pH de 6.5 hasta la formación del coagulante Al(OH)<sub>3(s)</sub>. Seguidamente la electrocoagulación se realizó con una misma cantidad de coagulante generada a las condiciones dadas. El tiempo a controlar para la cinética de remoción fue de 2, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos, finalizado el tiempo se determinó la concentración de As (V) (previa filtración de la muestra) y de esta manera se encontró el tiempo de equilibrio de adsorción. La capacidad de adsorción se determinó de acuerdo a la siguiente ecuación matemática:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \times V \tag{3.2}$$

Dónde:

$q_t$  : Cantidad de metal adsorbido en el equilibrio por gramo de adsorbente (mg/g).

$C_0$  : Concentración inicial del metal en la solución (mg/L).

$C_f$  : Concentración final del metal en la solución (mg/L)

$V$  : Volumen de la solución (L).

$m$  : Cantidad de adsorbente (g).

### 3.3.3.1. Ajuste a un modelo cinético

Los datos experimentales fueron evaluados según los modelos cinéticos de la tabla 6:

**Tabla 6:** Modelos cinéticos de adsorción.

MODELO CINÉTICO	FORMA DIFERENCIAL	FORMA INTEGRADA
PSEUDO PRIMER ORDEN	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = -\frac{k_1}{2.303}t + \log q_e$
PSEUDO SEGUNDO ORDEN	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$
ELOVICH	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-qt}$	$q_t = -\ln(\alpha) + \frac{1}{t}$

Dónde:

$q_t$  : Cantidad de Arsénico (V) adsorbida en un tiempo  $t$  (mg/g).

$q_e$  : Cantidad de Arsénico (V) adsorbida en el equilibrio (mg/g).

$t$  : Tiempo (min.)

$k_1$  : Constante cinética de primer orden (1/min).

$k_2$  : Constante cinética de Pseudo-segundo orden ( $g/mg.min$ ).

: Velocidad inicial de adsorción ( $mg/g.min$ )

: Relacionado con la superficie cubierta y la energía de activación por quimiadsorción ( $mg/g$ ).

La cantidad de adsorbente empleado en los experimentos de equilibrio y cinética se determinaron en relación a la cantidad de electrodo consumido, la que fue calculado de acuerdo con la ley de Faraday de la siguiente manera (Sengil y Ozacar, 2006):

$$m_T = \frac{MIt}{zF} \quad (3.3)$$

Dónde:

$m_T$  : Cantidad teórica de electrodo consumido (g).

$M$  : Masa atómica del metal (g/mol).

$z$  : Valencia del metal.

$I$  : Corriente (A).

$F$  : Constante de Faraday's ( $9.65 \times 10^3 \text{ C equiv}^{-1}$ )

### 3.3.4. DISEÑO EXPERIMENTAL

El diseño experimental se realizó con la dilución de muestra real, muestra tomada aguas abajo de lavaderos de oro de la zona minera Ananea, específicamente en el río Ananea cuya concentración de arsénico fue 0.160 mg/l. Para la realización de los experimentos se diluyó la muestra de agua residual con agua destilada para obtener los niveles especificados de concentración en la tabla 7. Seguidamente se ajustó el pH (6.5) y se realizó la electrocoagulación (con agitación) para un volumen de muestra de 1 litro a una densidad de corriente y tiempo establecidos

según los niveles de la tabla 7, ensayando las combinaciones propias del diseño experimental (tabla 9) y transcurrido la electrocoagulación se determinó la concentración residual del arsénico. El porcentaje de remoción se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$\%R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (3.4)$$

Dónde:

$C_0$ : Concentración inicial del metaloide en la solución (mg/L).

$C_f$ : Concentración final del metaloide en la solución (mg/L)

**Tabla 7:** Niveles para el diseño experimental.

VARIABLES INDEPENDIENTES	NIVEL	NIVEL
	(-)	(+)
$X_1$ : Concentración inicial de As (V) ( $C_0$ ), mg/L	0.070	0.140
$X_2$ : Tiempo de electrocoagulación (t), min.	10	20
$X_3$ : Densidad de corriente aplicada(DC), mA/cm <sup>2</sup>	3.5	7.0
VARIABLE DEPENDIENTE (Y)		
%Remoción de As (V) mg/L		

Fuente: Elaboración propia.

#### a) Número de experimentos

El número de experimentos a llevarse a cabo se calculará según el diseño factorial compuesto central rotatable para  $k=3$ , entonces: (Ayala J. y Pardo R., 1995):

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad (3.5)$$

Dónde:

$N$ : Número de observaciones (pruebas experimentales).

$k$ : Número de variables.

$n_0$ : Número observaciones replicadas en el centro del diseño.

Reemplazando estos datos en la ecuación con  $k = 3$  y  $n_0 = 3$

$2^k$ :  $2^3=8$  puntos correspondientes a un diseño factorial de dos niveles.

$2(k):2(3) =6$  puntos adicionales

$n^0=3$  puntos centrales considerados para estimar la variancia del error experimental.

El número de experimentos total será:

$$N = 2^3 + 2(3) + 3 = 17 \text{ Experimentos}$$

**b) Transformación de variable**

Para la transformación de variables se realiza los cálculos de determinación de promedios y diferencias. Las que se resumen en la tabla 8.

**Tabla 8:** Transformación de variables.

Variable	Promedio	Diferencia	Cambio de variable	Variable codificada
$C_0$ As(V) (mg/L)	$\bar{C}_0 = \frac{0.07+0.14}{2} = 0.105$	$D = \frac{0.14-0.07}{2} = 0.035$	$X_1 = \frac{C_0 - 0.105}{0.035}$	$C_0 = 0.070 \quad X_1 = -$ $C_0 = 0.140 \quad X_1 = +$ $C_0 = 0.035 \quad X_1 = 0$ $C_0 = 0.046 \quad X_1 = -1.682$ $C_0 = 0.164 \quad X_1 = 1.682$
T (min)	$\bar{T} = \frac{10+20}{2} = 15$	$D = \frac{20-10}{2} = 5$	$X_2 = \frac{T-15}{5}$	$T = 10 \quad X_2 = -$ $T = 20 \quad X_2 = +$ $T = 15 \quad X_2 = 0$ $T = 6.590 \quad X_2 = -1.682$ $T = 23.41 \quad X_2 = 1.682$
DC (mA/cm <sup>2</sup> )	$\overline{DC} = \frac{3.5+7.0}{2} = 5.25$	$D = \frac{7-3.5}{2} = 1.75$	$X_3 = \frac{DC-5.25}{1.75}$	$DC = 3.50 \quad X_3 = -$ $DC = 7.00 \quad X_3 = +$ $DC = 5.25 \quad X_3 = 0$ $DC = 2.31 \quad X_3 = -1.682$ $DC = 8.19 \quad X_3 = 1.682$

Fuente: Elaboración propia

c) Matriz de diseño

**Tabla 9:** Matriz del diseño factorial compuesto central rotatable.

Nº	Matriz				Respuesta
	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y$
1	1	-1	-1	-1	$Y_1$
2	1	1	-1	-1	$Y_2$
3	1	-1	1	-1	$Y_3$
4	1	1	1	-1	$Y_4$
5	1	-1	-1	1	$Y_5$
6	1	1	-1	1	$Y_6$
7	1	-1	1	1	$Y_7$
8	1	1	1	1	$Y_8$
9	1	1.682	0	0	$Y_9$
10	1	-1.682	0	0	$Y_{10}$
11	1	0	1.682	0	$Y_{11}$
12	1	0	-1.682	0	$Y_{12}$
13	1	0	0	1.682	$Y_{13}$
14	1	0	0	-1.682	$Y_{14}$
15	1	0	0	0	$Y_{15}$
16	1	0	0	0	$Y_{16}$
17	1	0	0	0	$Y_{17}$

Fuente: Ayala y Pardo (1995).

d) Ecuación de regresión

El modelo matemático estadístico está dado por la forma:

$$\%R = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_1^2 + b_5X_2^2 + b_6X_3^2 + b_7X_1X_2 + b_8X_1X_3 + b_9X_2X_3 + \quad (3.6)$$

Dónde:

$\%R$ : Variable respuesta,

$X_1, X_2$  y  $X_3$ : Variables codificadas y

$b_0, b_1, b_2, b_3...b_9$ : Coeficientes a determinar del modelo.



## **CAPITULO IV**

### **ANALISIS E INTERPRETACION DE RESULTADOS DE INVESTIGACION**

En este capítulo se dan a conocer los resultados de la remoción de arsénico por electrocoagulación de aguas mineras; la toma de muestra se realizó aguas abajo de los lavaderos de oro cuyos efluentes dan a parar al cauce del río Ananea, específicamente en el río Ananea. En la caracterización de la muestra (ver anexo 5) se puede observar la elevada concentración del arsénico total igual a 0.160 mg/L muy por encima de los estándares de calidad de agua. Las condiciones de operación son mencionadas para la evaluación de cada experimento y los resultados son expresados a través de tablas y figuras, la interpretación de los mismos y la discusión basados con el marco teórico y antecedentes.

#### **4.1. ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS DE DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA CELDA DE ELECTROCOAGULACION**

Se realizó ensayos de laboratorio en proceso batch y con agitación, para establecer relaciones entre los parámetros que intervienen en el proceso y que tienen mayor influencia en la remoción de arsénico.

#### 4.1.1. SELECCIÓN DE ELECTRODO DE SACRIFICIO

Después de haber llevado a cabo una revisión bibliográfica de trabajos realizados anteriormente en el ámbito de la electrocoagulación se decidió trabajar con un sistema que opera como reactor batch, los electrodos que se utilizó fueron placas de aluminio (no galvanizado) para el ánodo de sacrificio y acero inoxidable para el cátodo, esto por su disponibilidad de los metales, su bajo costo en el mercado y una amplia información bibliográfica de eficiente remoción por electrocoagulación de contaminantes, comercialmente estos metales se encuentran disponibles como láminas de 0.1 cm de espesor.

#### 4.1.2. DIMENSIÓN Y NÚMERO DE ELECTRODOS

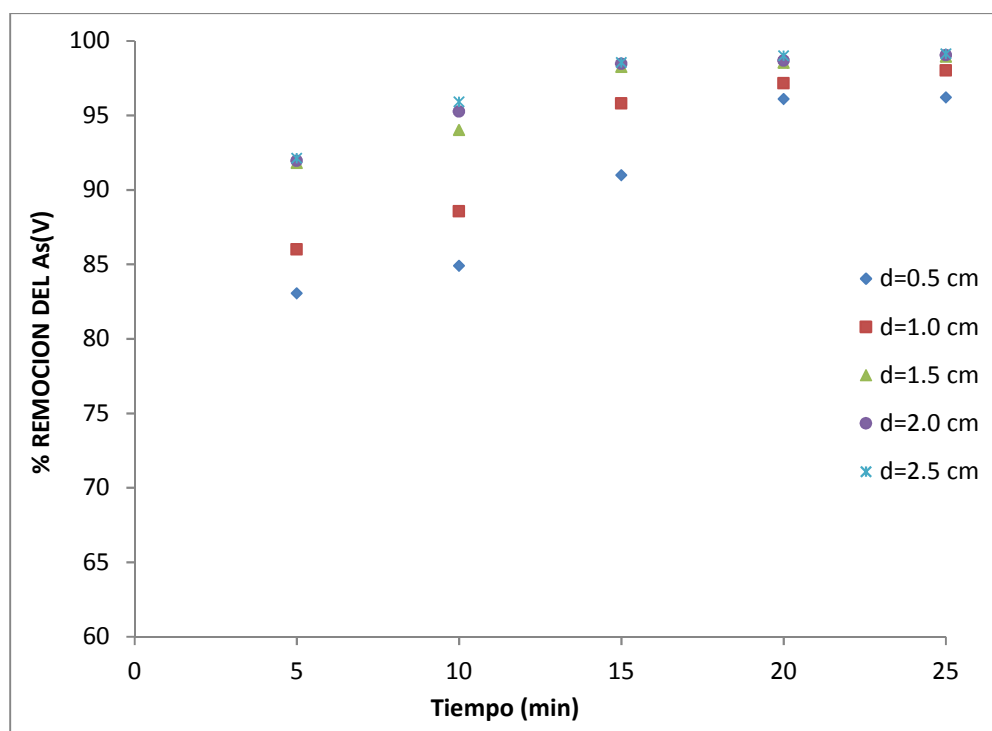
##### - Determinación de la distancia entre electrodos.

Las pruebas se realizaron en un vaso de precipitados de 1.0 L de capacidad y con dos electrodos con un área sumergida de 144 cm<sup>2</sup>, a un pH de 6.5 y una densidad de corriente constante de 10 mA/cm<sup>2</sup>; la influencia de la separación entre placas en el porcentaje de remoción del arsénico se muestra en la tabla 10 y la fig. 14.

**Tabla 10:** Influencia de la separación entre electrodos en el porcentaje de remoción de arsénico.

T(min)	% REMOCION DEL As (V)				
	d=0.5 cm	d=1.0 cm	d=1.5 cm	d=2.0 cm	d=2.5 cm
5	83.05	85.99	91.79	91.94	92.12
10	84.91	88.56	94.01	95.25	95.91
15	90.98	95.79	98.25	98.46	98.55
20	96.09	97.16	98.53	98.68	98.99
25	96.21	98.02	98.94	99.05	99.12

Fuente: Elaboración propia



**Figura 14:** Porcentajes de remoción para el arsénico a diferentes separaciones entre electrodos. Concentración inicial As (V) de 2.0 mg/L, pH de 6.5, densidad de corriente de DC 10 mA/cm<sup>2</sup>.

En la tabla 10 y fig.14 se puede observar que para separaciones entre electrodos inferiores a 1.5 cm los porcentajes de remoción de arsénico son bajos, también se pudo percibir atascamientos por flóculos sobre la superficie de los electrodos, impidiendo la circulación del medio acuoso. Para distancias entre electrodos mayores a 1.5 cm no se presentaron cambios importantes en el porcentaje de remoción, en comparación con los resultados obtenidos a 1.5 cm. Lo anterior sugiere que la separación entre electrodos que permite un proceso de electrocoagulación con buenas remociones de arsénico es 1.5 cm; Un valor cercano a este fue observado por Gupta y Sangal, (2010) que mediante la electrocoagulación removió arsénico (V) en solución en un reactor batch observando que contrariamente la remoción de arsénico incrementa sutilmente con una disminución del espacio entre electrodos, sin embargo para espacio entre electrodos menor a 1 cm no hay mejora en la remoción de arsénico.

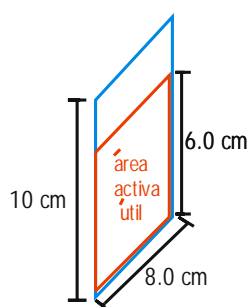
Entonces se estableció una distancia de 1.5 cm entre placas (una separación máxima entre electrodos de 1.4 cm más 0.1 cm del espesor de cada placa) y 1.0 cm de cada una de las caras laterales de la celda (esto para permitir el flujo del agua contaminada durante la electrólisis). Una distancia de 3.0 cm entre la cara frontal y los electrodos, igualmente 3.0 cm entre estos y la cara posterior a la celda el cual nos permitirá agregar más electrodos a la celda por lo tanto es un valor a criterio del diseñador.

El número de electrodos se determinó de acuerdo a la siguiente expresión (Arango y Garcés, 2007):

$$\text{Número de electrodos} = \frac{\text{ancho de celda} - 2 \times \text{dist. electrodos a cara lateral}}{\text{Dist. máxima entre electrodos} + \text{espesor de placa}} \quad (4.1)$$

$$\text{Número de electrodos} = \frac{10 \text{ cm} - 2 \times 1.0 \text{ cm}}{1.4 \text{ cm} + 0.1 \text{ cm}} = 5.33 \approx 5 \quad (4.2)$$

De esta forma se tendrá tres placas de aluminio conectadas al ánodo y otras dos placas de acero inoxidable conectadas al cátodo, esto es para incrementar el área sumergida y así tener densidades de corriente en el rango de 3.5 a 7.0 mA/cm<sup>2</sup> (Martínez, 2008) evitando así densidades de corriente elevadas que disipen (perdida) energía en forma de calor. Además, los electrodos tendrán una altura igual 6.0 cm y un ancho de 8.0 cm sumergidas parcialmente (figura 15), por lo que se tendrá un área útil de aluminio activo de 48 cm<sup>2</sup> por lado de placa y un área total útil de aluminio activo de 288 cm<sup>2</sup>.



**Figura 15:** Área útil de aluminio activo.

Según la figura podemos calcular el área útil activa del ánodo de aluminio:

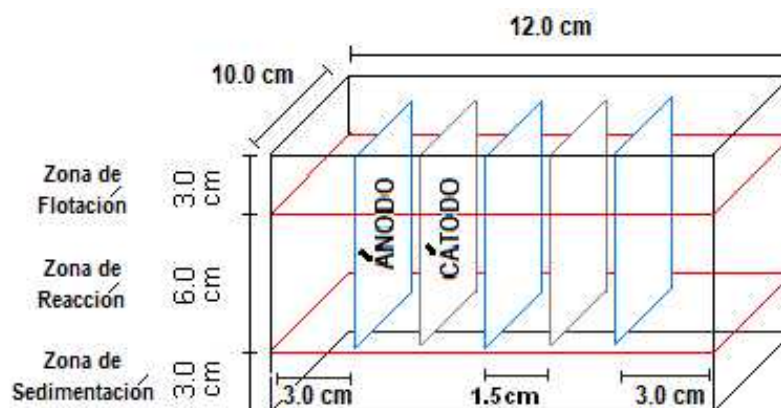
$$\text{Área activa útil} = (8 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}) \text{ cara} \times (3 \text{ placas} \times 2 \text{ caras/placa}) = 0.0288 \text{ m}^2 \quad (4.3)$$

#### 4.1.3. CONFIGURACIÓN DE LA CELDA DE ELECTROCOAGULACIÓN

La celda de electrocoagulación fue diseñada para tratar 1.0 litro de agua; tiene dimensiones rectangulares de 12 cm de profundidad por 10 cm de ancho y 12 cm largo, considerando una distribución volumétrica que contemple tres regiones:

- La región superior para el depósito de lodos de flotación o lodos menos densos y las espumas llamada zona de flotación equivalente a 1/4 de volumen total de la celda.
- Una región media de reacciones electroquímicas, llamada zona de reacción en donde se encuentran los electrodos, equivalente a 2/4 de volumen total de la celda y
- Una región inferior, llamada zona de sedimentación, donde se depositan los lodos de precipitación o lodos más densos, equivalente a 1/4 de volumen total de la celda

La distribución volumétrica y zonas del reactor se presentan en la figura 16.



**Figura 16:** Zonas del reactor de electrocoagulación – vista lateral.

El volumen total de la celda es de 1.44 litros, la capacidad de tratamiento útil de la celda es de 1.0 litros (3/4 del volumen total) considerándose la zona de sedimentación y zona de reacción.

#### **4.1.4. PARÁMETROS ELÉCTRICOS COMO VOLTAJE Y AMPERAJE**

Para la selección del equipo rectificador de corriente continua a utilizar se establecieron los rangos de corriente eléctrica y voltaje de trabajo con base a una densidad de corriente de 3.5 a 7.0 mA/cm<sup>2</sup> (esta variable determina la migración de especies catiónicas del ánodo para que se produzca la electrolisis del agua generando OH<sup>-</sup> acelerando las reacciones oxido-reducción) rango promedio reportado en la bibliografía con buenos resultados en la remoción de arsénico, por lo tanto los electrodos se conectaron a un equipo rectificador de corriente continua o directa de 0 a 5 A y 0 a 10 V.

Cuando se realiza el arreglo en serie se debe tener en cuenta que se requiere un voltaje mayor para un mismo flujo de corriente, porque las celdas conectadas en serie tienen una mayor resistencia mientras que en un arreglo en paralelo la corriente eléctrica se divide entre los electrodos de manera proporcional a la resistencia de la celda individual lo que nos permite una mayor eficiencia en la electrocoagulación. Por lo tanto, los electrodos se conectaron monopolarmente en paralelo al equipo rectificador de corriente continua.

#### **4.2. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN**

El estudio de la remoción por electrocoagulación de As(V) a diferentes concentraciones sintéticas, fue realizado a temperatura ambiente (15.5°C). Cuyas

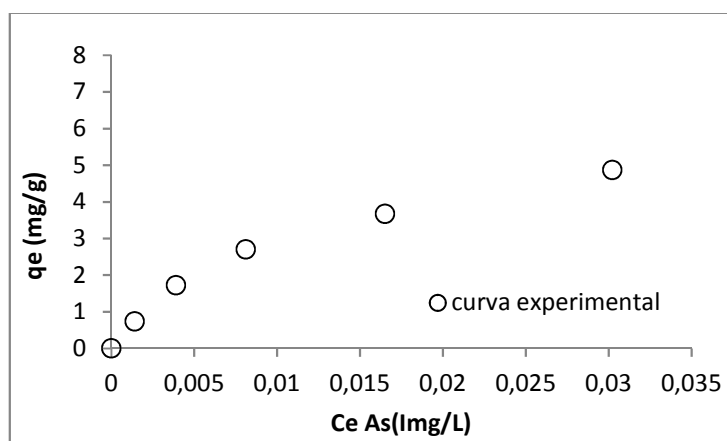
condiciones de operación fueron las siguientes: cantidad de adsorbente  $Al(OH)_3$  0.4043 g (según la ley de Faraday a  $3.5 \text{ mA/cm}^2$  y un tiempo de 25 min.), volumen de disolución (V) 1.0 L, concentración inicial ( $C_0$ ) 0.3 a 2.0 mg/L, pH 6.5, tiempo de 25 minutos y con agitación. Los resultados de la isoterma de adsorción para el  $As(V)$  se reporta en la tabla 11.

**Tabla 11:** Resultado de la isoterma a distintas concentraciones.

N°	$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)
1	0.3	0.0010	0.740
2	0.7	0.0039	1.722
3	1.1	0.0081	2.701
4	1.5	0.0165	3.669
5	2.0	0.0302	4.872

Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo con los resultados de la tabla 11 se puede afirmar que la capacidad de adsorción en el equilibrio se incrementa con la concentración de la solución utilizando una misma cantidad de adsorbente en todos los experimentos.



**Figura 17:** Isotherma de adsorción para el  $As(V)$ .

En la figura 17 se visualiza la nube de puntos correspondiente a la isoterma de adsorción de  $As(V)$ , conforme la concentración de la solución de arsénico aumenta hay

una cantidad mayor de arsénico adsorbido en el coagulante generado  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ , donde la mayor capacidad de adsorción es  $q_e = 4.87 \text{ mg As}^{5+}/\text{g}$  de coagulante, quedando en la solución una concentración final de arsénico  $0.0302 \text{ mg As}^{5+}$  que representa un 98.49% de remoción, dicha concentración se encuentra por debajo del límite establecido por el Estándar Nacional de Calidad Ambiental para el Agua categoría 4 el cual es  $0.05 \text{ mg As/L}$ .

#### 4.2.1. AJUSTE A UN MODELO DE EQUILIBRIO

Los modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich fueron empleados para la evaluación de los resultados experimentales de equilibrio en el proceso de remoción de  $\text{As}(\text{V})$  por electrocoagulación. Los parámetros de los modelos se determinaron empleando el paquete matemático EXCEL versión 2010, en entorno MS-Windows 7.

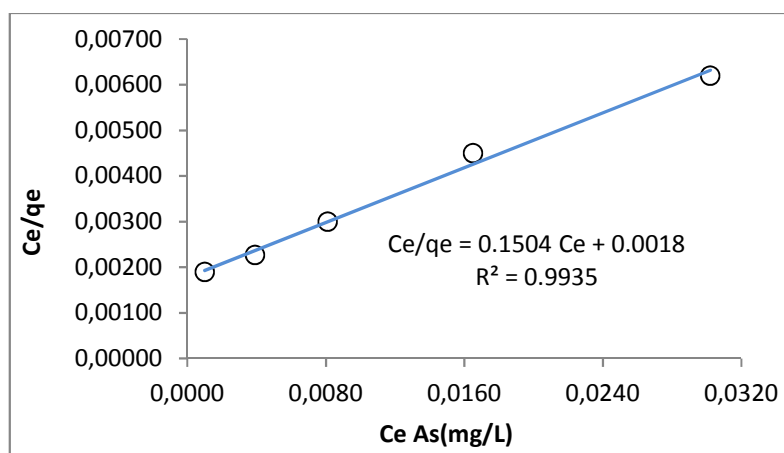
##### 4.2.1.1. Isoterma de Langmuir

La ecuación isotérmica de Langmuir es una ecuación que fue desarrollada asumiendo que la superficie sólida del adsorbente presenta un número finito de sitio para la adsorción idénticos y energéticamente uniformes. Alcanzando el equilibrio con la formación de una monocapa sobre la superficie del adsorbente. La representación matemática de la ecuación de Langmuir lineal es:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{a_L}{K_L} C_e + \frac{1}{K_L} \quad (4.4)$$

La gráfica del ajuste de los datos experimentales de adsorción de  $\text{As}(\text{V})$  por electrocoagulación a la isoterma de Langmuir (ecuación 4.4) se muestran en la figura 18.





**Figura 18:** Ajuste al modelo isotérmico de Langmuir para el As(V).

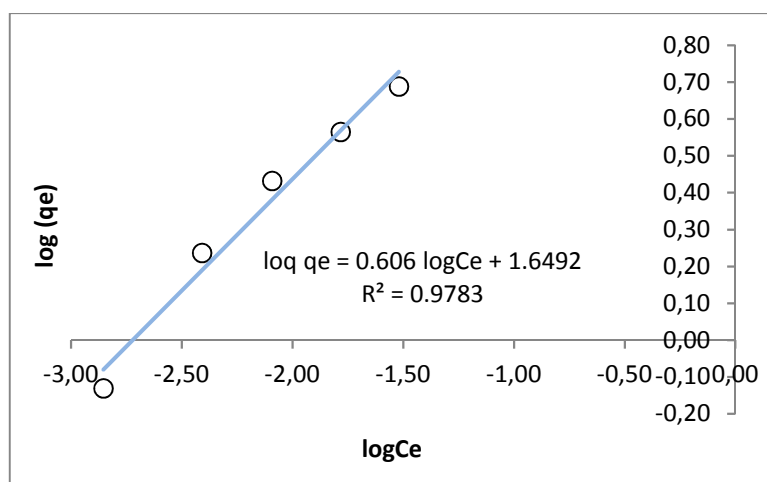
La capacidad máxima de adsorción ( $a_L$ ) y la constante de Langmuir ( $K_L$ ) se determinaron del intercepto y pendiente de la gráfica de  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  (ecuación 4.4). Realizando el cálculo correspondiente se determinó que el valor de  $a_L$  fue 83.56 mg/g; la representa la cantidad teórica máxima adsorbida de As correspondiente a una monocapa sobre la superficie del material adsorbente y el valor de  $K_L$  fue 555.56; la que está relacionado con la afinidad de los sitios de unión con los iones metálicos. El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) del ajuste fue 0.994.

#### 4.2.1.2. Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich fue desarrollado para corregir las suposiciones hechas en la isoterma de Langmuir, en esta isoterma se basa en la adsorción en una superficie heterogénea sugiriendo que los sitios de adsorción no son equivalentes y/o independientes. La representación lineal de la isoterma de Freundlich es:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (4.5)$$

Los datos experimentales de adsorción de As(V) ajusto a la isoterma de Freundlich según la ecuación 4.5. Cuya representación gráfica de dicho ajuste se puede visualizar en la figura 19.



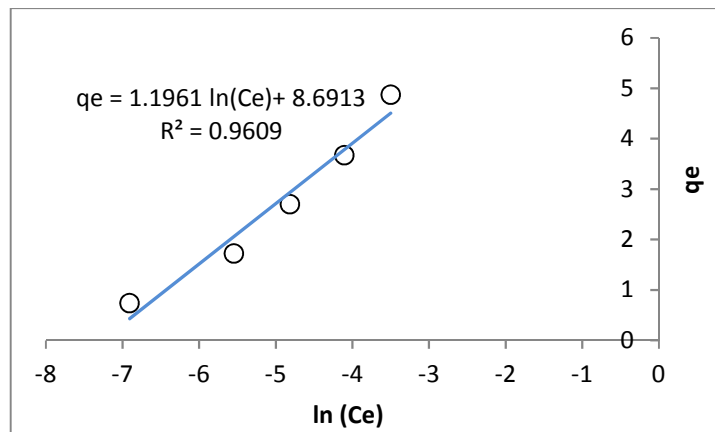
**Figura 19:** Ajuste al modelo isotérmico de Freundlich para el As(V).

Según la figura 19, mediante la ecuación de regresión mostrada se determinaron las constantes de Freundlich  $K_f$  y  $n$ ; los que son indicadores de la retención favorable del metal sobre la superficie del adsorbente. Las que se determinaron del intercepto y pendiente de la gráfica de  $\log q_e$  versus  $\log C_e$  (ecuación 4.5). El valor de  $K_f$  fue 44.59; dicha cifra numérica representa la medida de la capacidad del adsorbente y el valor de  $n$  fue 1.650; es la intensidad con que se desarrolla la adsorción. El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) fue 0.978.

#### 4.2.1.3. Isoterma de Temkin.

Una básica suposición de la isoterma de Temkin es la del fenómeno de la adsorción de todas las moléculas o iones en una capa decreciente lineal con cobertura de interacción adsorbente/ adsorbato. El calor de adsorción y la interacción adsorbente-adsorbato en la isoterma de adsorción son estudiados por Temkin and Pyzhev y lo expresión lineal es la siguiente:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (4.6)$$



**Figura 20:** Ajuste al modelo isotérmico de Temkin para el As(V).

Según la figura 20, mediante la ecuación de regresión se determinaron las constantes de Temkin  $A$  y  $b$ ; los que son indicadores de la retención favorable del metal sobre la superficie del adsorbente. Las que se determinaron del intercepto y pendiente de la gráfica de  $q_e$  versus  $\ln(C_e)$  (ecuación 4.6). El valor de  $A$  fue 1433.37, el cual representa el potencial de adsorción y el valor de  $b$  fue 2.009; que indica el calor de adsorción del proceso. El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) fue 0.9609.

En la tabla 12, se resume las constantes y coeficientes de correlación del ajuste a las isothermas de Langmuir, Freundlich y Temkin para el proceso de adsorción de As(V) por electrocoagulación.

**Tabla 12:** Constantes de los modelos isotérmicos.

Isoterma	Ecuación matemática	Constantes isotérmicos	Coeficiente de correlación	
			$R$	$R^2$
Langmuir	$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e}$	$a_L = 83.56 \text{ mg/g}$ $K_L = 555.56$	0.997	0.994
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$K_F = 44.59 \text{ mg/g}$ $n = 1.650 \text{ L/mg}$	0.989	0.978
Temkin	$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(AC_e)$	$A = 1433.37 \text{ L/g}$ $b = 2.009 \text{ kJ/mol}$	0.980	0.961

Fuente: Elaboración propia.

En la tabla 12, el valor del coeficiente de correlación  $R^2$  para el ajuste de los datos experimentales de adsorción de  $As(V)$  por electrocoagulación se ajusta mejor a la isoterma de Langmuir con una capacidad máxima de adsorción  $a_L$  de 83.56 mg  $As^{5+}/g$  de  $Al(OH)_3(s)$  generado y un coeficiente de correlación  $R^2=0.994$  que es mayor al de la isoterma de Freundlich y Temkin. Entonces se puede concluir que el modelo que mejor representa los datos experimentales es la isoterma de Langmuir.

De lo anterior se puede decir que el adsorbente presenta sitios idénticos en las que se adsorbió el arsénico, limitándose a la formación de una monocapa cuando ocurrió el equilibrio. Balasubramanian et al., (2009), removió arsénico (V) de una solución acuosa mediante su adsorción en el coagulante hidróxido férrico  $Fe(OH)_3$  teniendo un mejor ajuste de sus datos experimentales al modelo isotérmico de Langmuir para un  $R^2 = 0.998$ .

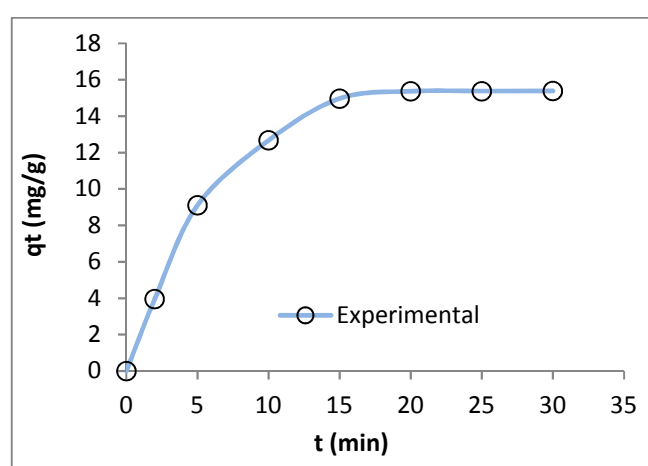
### 4.3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Para el desarrollo de la cinética de adsorción de  $As(V)$  por electrocoagulación, se estudió la adsorción del arsénico en disolución con respecto al tiempo (según ecuación la 3.2). Las condiciones de operación para esta experimentación fueron las siguientes: cantidad de adsorbente  $Al(OH)_3$  0.323 g inicial formada para todas las pruebas (según la ley de Faraday para 20 min. y 3.5 mA/cm<sup>2</sup>), volumen de disolución (V) 1000 mL, concentración inicial sintética de arsénico ( $C_0$ ) 5.0 mg/l,  $pH$  6.5, para tiempos de remoción 2 a 30 min y con agitación. Los resultados de estos ensayos se muestran en la tabla 13.

**Tabla 13:** Resultado de la adsorción de As(V) a distintos tiempos.

N°	$t(\text{min})$	$C_0(\text{mg/L})$	$C_f(\text{mg/L})$	$q_t(\text{mg/g})$
1	2	5.0	3.719	3.96
2	5	5.0	2.056	9.10
3	10	5.0	0.902	12.67
4	15	5.0	0.159	14.97
5	20	5.0	0.0308	15.37
6	25	5.0	0.0271	15.38
7	30	5.0	0.0245	15.38

Fuente: Elaboración propia.

**Figura 21:** Cinética de adsorción de As(V).

En la figura 21, se puede apreciar que la cantidad de arsénico adsorbido por unidad de adsorbente en el proceso de electrocoagulación es dependiente del tiempo y se observa que la remoción ocurre de manera inmediata, según esta figura el proceso de adsorción alcanza el equilibrio aproximadamente a los 20 minutos obteniendo una capacidad de remoción de  $q_t=15.37 \text{ mg de As}^{5+}/\text{g de Al(OH)}_{3(s)}$  generado, por lo cual se puede dar por finalizado la experimentación a los 20 minutos debido a que para mayores tiempos la capacidad de adsorción permanecerá constante. Cabe mencionar según la tabla 13 que para el tiempo de equilibrio de 20 minutos la concentración final del arsénico es de 0.0308 mg As/L que representa un porcentaje de remoción igual a

99.38%, dicha concentración se encuentra por debajo del límite establecido por el Estándar Nacional de Calidad Ambiental para el Agua categoría 4 el cual es 0.05 mg As/L.

#### 4.3.1. AJUSTE A UN MODELO CINÉTICO

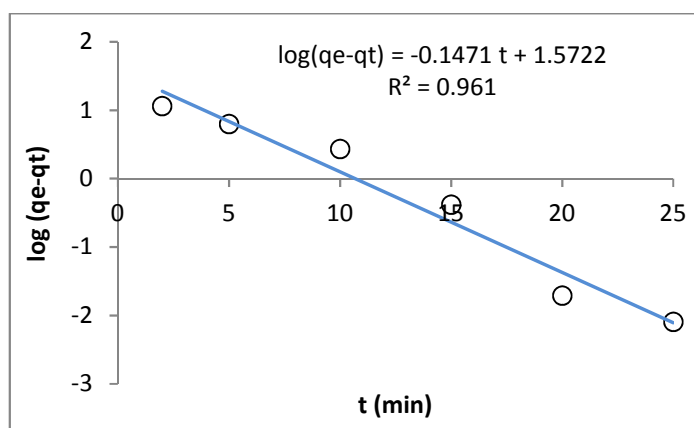
El ajuste de los datos experimentales fue realizado con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y el modelo de Elovich.

##### 4.3.1.1. Modelo de pseudo primer orden

La cinética de adsorción de pseudo primer orden es una ecuación que describe la adsorción del ión metálico en un solo sitio activo de la superficie del material adsorbente. La ecuación lineal del modelo de pseudo primer orden es la siguiente:

$$\log(q_e - q_t) = -\frac{k_1}{2.303} t + \log q_e \quad (4.7)$$

Para el ajuste de los datos experimentales de adsorción de As(V) por electrocoagulación se realizó empleando la ecuación 4.7, la gráfica correspondiente al ajuste se puede visualizar en la figura 22.



**Figura 22:** Ajuste al modelo cinético de pseudo primer orden para el As (V).

Mediante la figura 22, se determinó las constantes de la ecuación cinética de pseudo primer orden. La capacidad de adsorción en el equilibrio ( $q_e$ ) fue 37.34 mg/g; lo que indica que por cada gramo de adsorbente se adsorbieron 37.34 mg de

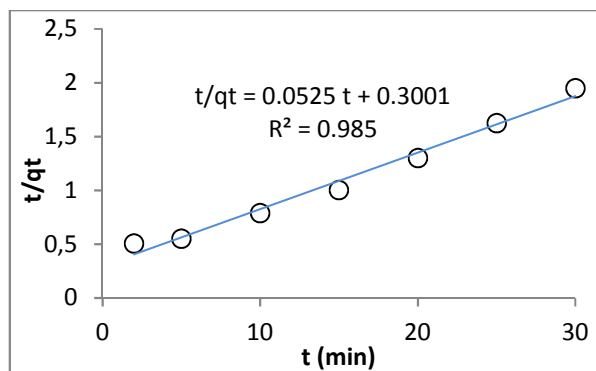
iones As (V) en el equilibrio y la constante de velocidad de pseudo primer orden ( $k_1$ ) fue 0.339 L/min. El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) tuvo un valor de 0.961.

#### 4.3.1.2. Modelo de pseudo segundo orden

A diferencia del modelo cinético de pseudo primer orden, el modelo de pseudo segundo orden supone que el ión metálico es adsorbido en dos sitios activos en la superficie del material adsorbente. La representación lineal de la ecuación de pseudo segundo orden es:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.8)$$

El gráfico del ajuste de los datos experimentales de adsorción de As(V) por electrocoagulación se muestran en la figura 23.



**Figura 23:** Ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden para el As(V).

En la figura 23 las constantes del modelo cinético de pseudo segundo orden  $q_e$  y  $k_2$  se determinaron del intercepto y la pendiente del gráfico de  $t/q_t$  versus  $t$  (ecuación 4.8). El valor de la cantidad adsorbida de As(V) en el equilibrio ( $q_e$ ) fue 19.048 mg/g; la cifra numérica sugiere que por cada gramo de adsorbente se

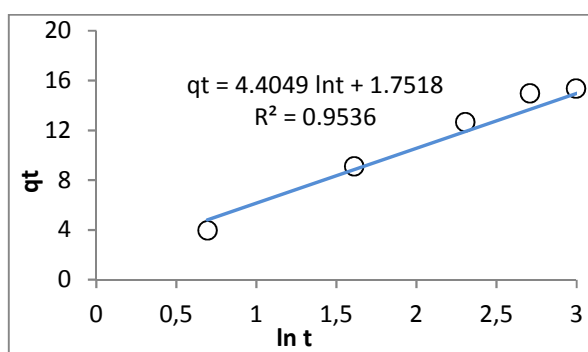
adsorbió 19.048 mg de arsénico y el valor de la constante de equilibrio ( $k_2$ ) fue  $9.184 \times 10^{-3}$  g/mg.min; la que está relacionado con la rapidez con que se realiza la adsorción. El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) para el ajuste fue 0.985.

#### 4.3.1.3. Modelo de Elovich

El modelo de Elovich es de aplicación general a la cinética de quimisorción, esta ecuación se ha aplicado satisfactoriamente para sistemas en los que la superficie de adsorción es heterogénea. El modelo de Elovich supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea. Se utiliza para describir la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas. La representación lineal de la isoterma de Elovich es:

$$q_t = \frac{1}{\alpha} \ln(\alpha) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4.9)$$

Los datos experimentales de adsorción de As(V) ajusto a la isoterma de Elovich según la ecuación 4.9 cuya representación gráfica de dicho ajuste es la figura 24.



**Figura 24:** Ajuste al modelo cinético de Elovich para el As (V).

En la figura 24, las constantes de la ecuación de Elovich  $\alpha$  y  $\beta$  se determinaron del intercepto y pendiente de la gráfica de  $q_t$  versus  $\ln t$  (ecuación 4.9). El valor de  $\alpha$  fue 6.556 mg/g.min; este valor indica la velocidad inicial de adsorción de As(V) por electrocoagulación y el valor de  $\beta$  fue 0.227 g/mg, esta constante está



relacionada con la superficie cubierta y la energía de activación por adsorción química. El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) fue 0.954.

En la tabla 14 se resumen los valores de las constantes de los ajustes realizados a los modelos cinéticos de adsorción por electrocoagulación para el As(V).

**Tabla 14:** Constantes de los modelos cinéticos.

Modelo cinético	Ecuación matemática	Constantes cinéticos	Coeficiente de correlación	
			R	R <sup>2</sup>
Pseudo primer orden	$\log(q_e - q_t) = -\frac{k_1}{2.303} t + \log q_e$	$q_e = 37.84 \text{ mg/g}$ $k_1 = 0.339 \text{ L/min}$	0.980	0.961
Pseudo segundo orden	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$q_e = 19.0476 \text{ mg/g}$ $k_2 = 9.184 \times 10^{-3} \text{ g/mg.min}$	0.993	0.985
Elovich	$q_t = \frac{1}{\alpha} \ln(\alpha) + \beta \ln t$	$\alpha = 6.556 \text{ mg/g.min}$ $\beta = 0.227 \text{ mg/g}$	0.977	0.954

Fuente: Elaboración propia.

Un análisis de los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) de la tabla 14 permitió la elección del modelo cinético que mejor represente el proceso de adsorción de As(V) por electrocoagulación. Entonces según este análisis el modelo cinético de pseudo segundo orden presenta un mejor ajuste de los datos experimentales ( $R^2=0.985$ ) comparado con los otros modelos cinéticos; la cantidad adsorbida de arsénico en el equilibrio fue  $q_e=19.048 \text{ mg As}^{5+}/\text{g de Al(OH)}_{3(s)}$  generado y el valor de la constante de equilibrio ( $k_2$ ) fue  $9.184 \times 10^{-3} \text{ g/mg.min}$  la que está relacionado con la rapidez con que se realiza la adsorción. La cinética de pseudo segundo orden supone que los iones As(V) se adsorbe en dos sitios activos en la superficie del adsorbente. Este ajuste cinético de pseudo segundo orden también fue determinado por García et al., (2010) para un  $R^2 = 0.980$

#### 4.4. DISEÑO EXPERIMENTAL

El diseño experimental se realizó para investigar todas las combinaciones posibles de los niveles de las variables propuestas en la presente investigación. El objetivo inicial fue diseñar un experimento que proporcione valores razonables de la variable respuesta y a continuación ajustar los datos experimentales obtenidos a un modelo de regresión. Finalmente se establecieron los valores de las variables que optimicen el valor de la variable respuesta mediante el paquete estadístico STATGRAPHICS Centurion XVI Versión 16.1.11, en entorno Windows 7.

La variable respuesta porcentaje de remoción de arsénico (%R) para el diseño experimental central rotatable se determinaron aplicando la ecuación 3.4. En la tabla 15 se muestran los resultados del cálculo de dichos porcentajes de remoción.

**Tabla 15:** Variable respuesta de los experimentos para el diseño central rotatable.

N°	Variables independientes							Variable Respuesta
	$C_0(\text{mg/L})$	$T(\text{min})$	$D(\text{A/cm}^2)$	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	%R
1	0.070	10.000	3.500	1.000	-1.000	-1.000	-1.000	89.171
2	0.140	10.000	3.500	1.000	1.000	-1.000	-1.000	85.962
3	0.070	20.000	3.500	1.000	-1.000	1.000	-1.000	91.350
4	0.140	20.000	3.500	1.000	1.000	1.000	-1.000	88.245
5	0.070	10.000	7.000	1.000	-1.000	-1.000	1.000	90.891
6	0.140	10.000	7.000	1.000	1.000	-1.000	1.000	91.134
7	0.070	20.000	7.000	1.000	-1.000	1.000	1.000	91.180
8	0.140	20.000	7.000	1.000	1.000	1.000	1.000	92.246
9	0.046	15.000	5.250	1.000	-1.682	0.000	0.000	92.785
10	0.164	15.000	5.250	1.000	1.682	0.000	0.000	87.532
11	0.105	6.590	5.250	1.000	0.000	-1.682	0.000	90.347
12	0.105	23.410	5.250	1.000	0.000	1.682	0.000	92.243
13	0.105	15.000	2.310	1.000	0.000	0.000	-1.682	88.316
14	0.105	15.000	8.190	1.000	0.000	0.000	1.682	91.421
15	0.105	15.000	5.250	1.000	0.000	0.000	0.000	91.870
16	0.110	15.000	5.250	1.000	0.000	0.000	0.000	91.893
17	0.110	15.000	5.250	1.000	0.000	0.000	0.000	91.754

Fuente: Elaboración propia

#### 4.4.1. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis estadístico correspondiente a los datos experimentales de diseño experimental central rotatable (tabla 15) se realizó con el paquete estadístico STATGRAPHICS Centurion XVI Versión 16.1.11, en entorno Windows 7.

##### 4.4.1.1. Modelo de regresión

El modelo de regresión para ajustar los resultados experimentales fue:

$$\%R = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_1^2 + b_5X_2^2 + b_6X_3^2 + b_7X_1X_2 + b_8X_1X_3 + b_9X_2X_3 + \quad (4.10)$$

**Dónde:** %R: variable respuesta,  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$ : variables independientes y  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ... $b_9$ : coeficientes a determinar del modelo.

Los coeficientes de regresión de la ecuación 4.10 determinados con el paquete estadístico se muestran en la tabla 16.

**Tabla 16:** Coeficientes de regresión.

Coeficiente	Estimado
constante	80.2419
A:Co	-6.54461
B:T	0.612539
C:DC	2.33939
AA	-542.872
AB	0.662143
AC	15.5571
BB	-0.0106643
BC	-0.0437286
CC	-0.252328

Fuente: Elaboración propia.

La ecuación de regresión completa en términos de sus variables naturales es:

$$\%R = 80.2419 - 6.54461C_0 + 0.612539T + 2.33939DC - 542.872C_0^2 + 0.662143C_0T + 15.5571C_0DC - 0.0106643T^2 - 0.0437286TDC - 0.252328DC^2 \quad (4.11)$$

**4.4.1.2. Efecto de las variables**

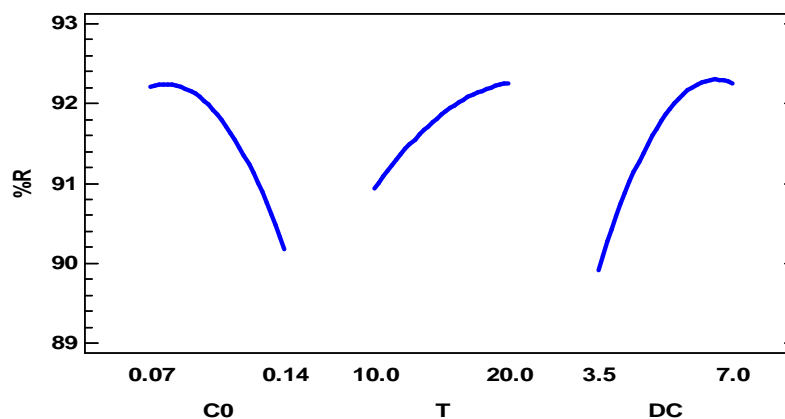
El valor de los efectos indica la contribución positiva o negativa al valor de la variable respuesta %Remoción, cuando se produce una variación del nivel inferior al nivel superior de cada variable independiente y de sus interacciones. Los resultados del efecto de las principales variables e interacciones se detallan en la tabla 17.

**Tabla 17:** Efectos estimados.

Efecto	Estimado
Promedio	91.8603
A:C <sub>0</sub>	-2.02584
B:T	1.3256
<b>C:DC</b>	<b>2.33633</b>
AA	-1.33004
AB	0.23175
AC	1.90575
BB	-0.533216
BC	-0.76525
CC	-1.54551

Fuente: Elaboración propia.

En la figura 25, se muestra el grafico del efecto de las principales variables con relación a las variables respuesta para el proceso de remoción de arsénico por electrocoagulación.

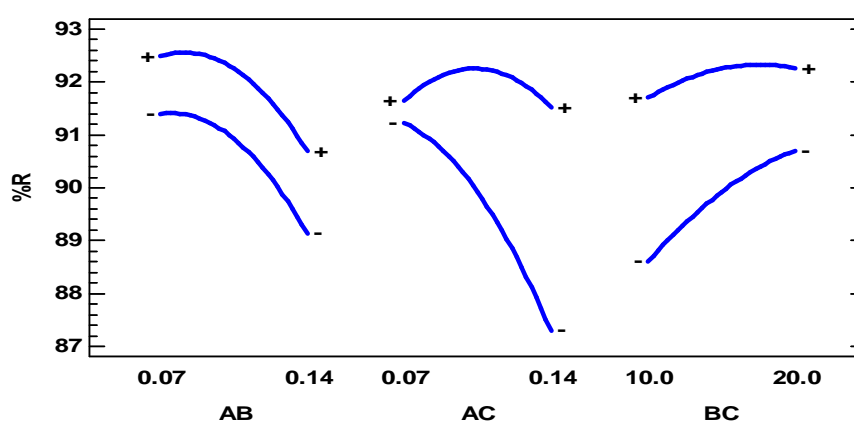


**Figura 25:** Gráfico de los efectos principales.

Según la tabla 17 y figura 25 se puede observar que la variable que más efecto tiene sobre la remoción de arsénico es la variable densidad de corriente (DC) la que es directamente proporcional al % de remoción, esto es que el efecto de incrementar la densidad de corriente de  $3.5 \text{ mA/cm}^2$  a  $7.0 \text{ mA/cm}^2$  provoca un cambio de **2.33633** puntos porcentuales en la variable respuesta (%Remoción).

Seguidamente la concentración inicial de arsénico ( $C_0$ ), donde su valor del efecto estimado fue  $-2.02584$ ; su signo indica que existe una relación inversamente proporcional al %Remoción, es decir que el efecto de disminuir la concentración inicial de  $0.07 \text{ mg/L}$  a  $0.14 \text{ mg/L}$  As ocasiona la disminución de la variable respuesta (%Remoción).

El tiempo tiene una relación directa con la variable respuesta, entonces el efecto de emplear tiempos de 10 a 20 minutos, ocasiona un cambio de 1.3256 puntos, incrementándose los valores de la variable respuesta (%Remoción).



**Figura 26:** Gráfico de las interacciones.

En la figura 26 las interacciones principales fueron: concentración inicial de arsénico ( $C_0$ ) – tiempo (T), además hubo una interacción parcial entre

concentración inicial de arsénico ( $C_0$ ) – densidad de corriente (DC) y otra interacción parcial tiempo (T) - densidad de corriente (DC).

#### 4.4.1.3. Análisis de varianza

Este análisis de varianza se usa para confirmar la magnitud o significatividad al nivel del 5% de los efectos de la tabla 18. Esencialmente consiste en la descomposición de la variabilidad total presente en las respuestas, en componentes que pueden ser atribuidas a cada uno de los efectos considerados en el experimento. El análisis de varianza para el %Remoción de As(V) se detalla en la tabla 18.

**Tabla 18:** Análisis de varianza.

Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P	Significancia
A: $C_0$	14,0244	1	14,0244	24,51	0,0017	Si
B:T	5,99941	1	5,99941	10,48	0,0143	Si
C:DC	18,6164	1	18,6164	32,53	0,0007	Si
AA	5,03317	1	5,03317	8,80	0,0209	Si
AB	0,107416	1	0,107416	0,19	0,6779	No
AC	7,26377	1	7,26377	12,69	0,0092	Si
BB	0,799865	1	0,799865	1,40	0,2757	No
BC	1,17122	1	1,17122	2,05	0,1956	No
CC	6,69633	1	6,69633	11,70	0,0111	Si
Error total	4,00567	7	0,572239			
Total (corr.)	60,3311	16				

Fuente: Elaboración propia.

En la tabla 18, se tiene 6 efectos que tienen un valor-P menor que 0.05 indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%, en la que se observa que la concentración inicial de arsénico ( $C_0$ ), tiempo (T), densidad de corriente (DC), las interacciones  $C_0^2$ ,  $C_0DC$  y  $DC^2$ , tienen

efectos importantes, las que son estadísticamente significativos en el proceso de remoción de arsénico por electrocoagulación.

Por otro lado, se tiene 3 interacciones que tienen un valor-P mayor que 0.05, entonces las interacciones  $C_0T$ ,  $T^2$  y  $TDC$ , no tienen efectos importantes en el proceso de remoción de arsénico por electrocoagulación para un nivel de confianza del 95.0%.

Entonces la ecuación 4.11 puede reducirse a:

$$\%R = 80.2419 - 6.54461C_0 + 0.612539T + 2.33939DC - 542.872C_0^2 + 15.5571C_0DC - 0.0437286 TDC \quad (4.12)$$

#### 4.4.1.4. Significancia del modelo

La bondad del ajuste de la ecuación de regresión se realizó mediante el estadístico Fisher (F). Los resultados de la bondad del ajuste se muestran en la tabla 19.

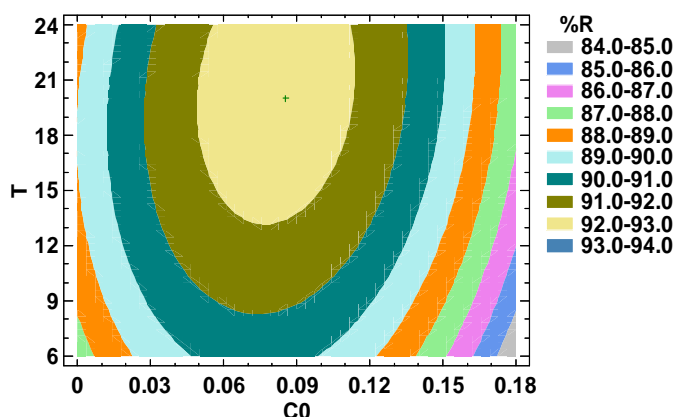
**Tabla 19:** Indicadores estadísticos para la evaluación del modelo estadístico.

Indicador estadístico	Resultado	Grados de libertad
Suma de cuadrados residual ( $SCM_R$ )	4.769	6
Suma de cuadrados del error ( $MS_E$ )	0.491	2
Estadístico $F_0$	9.719	

Fuente: Elaboración propia.

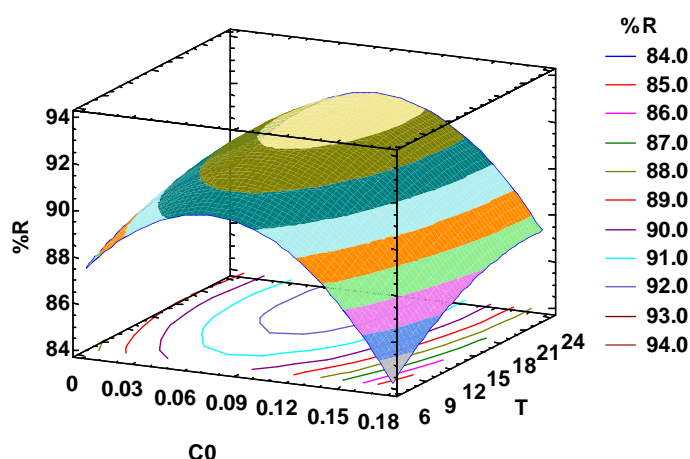
#### 4.4.1.5. Gráfica de contorno y superficie respuesta

Los gráficos de contorno y superficie respuesta para la remoción de arsénico por electrocoagulación nos permite observar mejor la zona de trabajo donde obtendríamos % de remoción superiores en un rango de 92 a 93% por lo tanto es muy conveniente representar al modelo matemático mediante un gráfico de contornos como se muestran en las figuras 27 y 28.



**Figura 27:** Grafica de contorno para %R.

La gráfica de contorno se utiliza para estudiar los niveles de los factores en los cambios que se da un cambio en la forma o altura de la superficie respuesta. Entonces en la figura 27, se observa que se logra niveles de remoción de 92% a 93% (región óptima) con concentraciones iniciales de arsénico ( $C_0$ ) de 0.04 mg/l a 0.11 mg/l y tiempo ( $T$ ) de 13.5 a 24 minutos, manteniendo constante la densidad de corriente (DC) a un nivel de 5.25 mA/cm<sup>2</sup>.



**Figura 28:** Grafica de superficie para %R.



La figura 28, muestra la gráfica de la superficie de respuesta tridimensional proporciona en esencia la misma información, pero ofrece una perspectiva diferente y en ocasiones más útil que la gráfica de contorno.

#### 4.4.1.6. Localización del punto estacionario

En tabla 20, se muestran las combinaciones de los niveles de los factores, la cual maximizan el porcentaje de remoción (%R).

**Tabla 20:** Parámetros óptimos para la remoción de As(V).

Variable independiente	Bajo	Alto	Óptimo
Concentración de As (mg/L)	0.046	0.164	0.101
Tiempo (min)	6.59	23.41	17.17
Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	0.66	2.34	1.88

Fuente: Elaboración propia.

Para determinar el valor óptimo para la variable respuesta %Remoción, se emplearon los valores de los niveles óptimos de las variables independientes de la tabla 20, según la ecuación 4.12 es igual a 92.57% el cual representa una concentración arsénico final de 0.0075 mg As/L, logrando así niveles de arsénico muy por debajo del límite establecido por el Estándar Nacional de Calidad Ambiental para el Agua categoría 4 el cual es 0.05 mg As/L.

Como se puede apreciar el porcentaje de remoción del arsénico por electrocoagulación de 92.57% es mayor en comparación con las diferentes tecnologías de remoción de arsénico mostradas en la tabla 3, a excepción de las técnicas de remoción por membranas (Nanofiltración, osmosis inversa, electrodiálisis), pero estas últimas requieren altos costos instalación mantenimiento.

## CONCLUSIONES

- Se construyó un reactor de operación batch a escala de laboratorio con las siguientes características: 3 ánodos de aluminio con una área útil de aluminio activo  $288 \text{ cm}^2$  (para obtener bajas densidades de corriente y así evitar pérdidas de energía por disipación de calor), 2 cátodos de acero inoxidable con una configuración monopolar de los electrodos, una separación de electrodos igual a 1.5 cm (mayores o menores a este valor no incrementan el porcentaje de remoción del arsénico) y un volumen de celda de 1.0L.
- La isoterma experimental que se ajustó al intervalo de concentraciones de 0.3 a 2.0  $\text{mg As}^{5+}/\text{L}$  y 25 min de electrocoagulación fue el modelo de Langmuir ( $a_L = 83.56 \text{ mg As}^{5+}/\text{g Al(OH)}_{3(s)}$ ,  $K_L = 555.56 \text{ l/mg}$  y  $R^2 = 0.994$ ). Por otro lado la cinética de remoción de arsénico para una  $C_0$  de  $5.0 \text{ mgAs}^{5+}/\text{L}$  y 0.323 g de coagulante  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$  generado, se ajustó al modelo cinético de pseudo segundo orden ( $k_2 = 9.184 \times 10^{-3} \text{ g/mg.min}$ ,  $q_e = 19.05 \text{ mg de As}^{5+}/\text{g Al(OH)}_{3(s)}$  y  $R^2 = 0.985$ ).
- Se obtuvo un máximo porcentaje de remoción ( $\%R$ ) de arsénico igual a 92.57%, el cual representa una concentración arsénico final de  $0.0075 \text{ mg As/L}$ , logrando niveles de arsénico por debajo del límite establecido por el Estándar Nacional de Calidad Ambiental para el Agua categoría 4 dentro de las condiciones de operación: concentración inicial de As  $0.101 \text{ mg/L}$ , tiempo (T) 17.17 minutos y densidad de corriente (DC)  $1.88 \text{ mA/cm}^2$ . Empleando un diseño experimental compuesto central rotatable, donde la ecuación del modelo ajustado fue:

$$\%R = 80.2419 - 6.54461C_0 + 0.612539T + 2.33939DC - 542.872C_0^2 + 15.5571C_0DC - 0.0437286 TDC$$

## SUGERENCIAS

- Evaluar la remoción de arsénico total en el proceso de electrocoagulación ampliando la zona de experimentación considerando otro ánodo de sacrificio muy utilizado como hierro y además la aplicación para el tratamiento de otros componentes contaminantes presentes en las aguas mineras.
- Evaluar el apasivamiento (debido óxido  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formado en la superficie de las placas) y desgaste de los ánodos de sacrificio tanto por la oxidación electroquímica como por dilución química de su superficie, para así conocer su efecto en los costos futuros y la periodicidad del mantenimiento del reactor.
- Evaluar la concentración de fosfatos, sulfatos, silicatos que inhiben la remoción del arsénico ya que por bibliografía estos compiten por sitios de adsorción reduciendo el porcentaje de remoción. Además, el estudio del efecto de los iones calcio y magnesio ya que por bibliografía estos al precipitar forman una capa aislante en la superficie de los electrodos, que podría ocasionar un aumento en el potencial de la celda y por lo tanto un consumo de energía mayor.
- Caracterizar la formación de las especies de hidrólisis de aluminio disuelto (especies monoméricas y poliméricas) así como también determinar el porcentaje de aluminio residual generadas por la electrocoagulación a un determinado pH; debido a que el presente trabajo de investigación asume que a un pH de 6.5 la totalidad de  $\text{Al}^{3+}$  disuelto forma el coagulante  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ .
- Con los resultados de porcentaje de remoción de arsénico a una densidad de corriente aplicada, tiempo de electrocoagulación, distancia entre placas obtenidas en este proyecto es posible realizar ensayos confiables en una planta piloto.

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Alemán R. (2012). Evaluación de esterificación sobre cascarilla de arroz como estrategia para incrementar la capacidad de remoción del colorante rojo básico 46. Tesis para optar el título Magister en Ciencias-Química. Universidad Nacional de Colombia Sede-Medellín.

Alil I., Gupta V., Khan T. and Asin M. (2012). Removal of Arsenate from Aqueous Solution by Electro-Coagulation Method Using Al-Fe Electrodes. International Journal of Electrochemical Science 7: 1898 -1907.

Andía Y. (2000). Tratamiento de agua coagulación y floculación. Evaluación de Platas y Desarrollo Tecnológico SEDAPAL – Lima

Arango A. (2005). La electrocoagulación: una alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Grupo de investigación Aplicada en Medio Ambiente GAMA - Perú.

Arango A. y Garcés L. (2007). Diseño de una celda de electrocoagulación para el tratamiento de aguas residuales de la industria láctea. Universidad Eafit, Medellín – Colombia. Vol.43 número 147: 56-67.

Arroyo M. (2011). Tratamiento de disoluciones que contienen cromo hexavalente mediante electrocoagulación con ánodos de hierro. Trabajo de investigación Universidad Politécnica de Valencia.

Ayala J. y Pardo R. (1995). Optimización por diseños experimentales con aplicaciones en ingeniería. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONCYTEC, Lima – Perú.

Balasubramanian N., Kojima T., Basha A. and Srinivasakannan C. (2009). Removal of arsenic aqueous solution using electrocoagulation. Journal of Hazardous Materials 167: 966-969.

Castro M. (2004). Arsénico en el agua de bebida de América Latina y su efecto en la salud pública. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS-SB/SDE/OPS) - México.

Carro M. (2009). Remediación de aguas con arsénico mediante mecanismo de adsorción y floculación. Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Cazco A. y Jarrín S. (2010). Tesis Diseño, construcción y análisis de los parámetros de operación de un sistema de electrocoagulación. Escuela Politécnica Nacional - Ecuador.

Chang R. (2003). Química. 7<sup>ma</sup> edición. Mc Graw-Hill Interamericana editores, México. 1001 pp

Chithra K. and Balasubramanian N. (2010). Modeling Electrocoagulation through adsorption kinetics. Journal of Modelling and Simulation of Systems 1: 124-130.

Chithra K. et al. (2008). Treatment of Textile Effluent Using Sacrificial Electrode. University - Chennai Department of Chemical Engineering India.

Clesceri L., et al. (1999). Standard methods for the examination of water and wastewater. APHA\_AWWA\_20 th Edition.

Curto S., Mendiburo N., Plastina R. y Boffi R. (1998). Arsénico en acuíferos: Influencia sobre la salud de la población.

Deniel R. et al. (2008). Removal of arsenic from wastewaters using electrocoagulation. Journal of Environ Science and Engg. 50:283-288.

Gadgil A., Addy S. and Kostecky R. (2011). Electrochemical removal of arsenic. University of California Patent Application Publication.

García A., Montero C. and Ocampo. (2010). Improvement of Arsenic Electro - Removal from Underground Water by Lowering the Interference of other Ions. *Water Soil Pollut* 205: 237- 244.

Geankoplis C.J. (1998). *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias*. 3ra. Edición. Editorial Continental, S.A., México. 1009 pp

Gipalvas E. (2008). *Aplicación de la electroquímica en el tratamiento de aguas residuales*. Escuela de Ingeniería Universidad EAFIT Medellín – Colombia.

Gupta R. and Sangal V. (2010). Arsenic removal from drinking water by electrocoagulation. Department of Chemical Engineering Thapar University, Patiala.

Hernández L. et al. (2008). Remoción de contaminantes biorefractarios en aguas residuales industriales mediante métodos electroquímicos. *Universidad Autónoma del Estado de México Quivera* 10:1-15

Hernández P. (2011). *Tratamiento y depuración de las aguas mediante electrocoagulación*. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos Canales y Puertos. Universidad Politécnica de Madrid.

Hinnes A.L. y Maddox R.N (1987). *Transferencia de masa: Fundamentos y Aplicaciones*. Ed. Prentice-Hall Hispanoamericana S.A. Primera Edición. México.

Jara C., Cueva R. (2001). *Problemas de Química y Cómo resolverlos*. Editorial RACSO Lima – Perú. 1015pp

Kumar R., Chaudhari S., Khilar K. and Mahajan P. (2004). Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere* 55: 1245-1252.

Litter M.I., Armienta M.A. and S.S Farías. (2009). *Metodologías analíticas para la determinación de arsénico en aguas y suelos*. Editorial CYTED – Argentina. 242 pp

Machaca C. (2010). Tratamiento de aguas residuales de la Laguna Espinar - Puno por electrocoagulación. Tesis para optar el título de Ingeniero Químico, Universidad Nacional del Altiplano, Puno.

Martínez L. y Gasquez J. (2005). Arsénico en aguas: origen movilidad y tratamiento. IV Congreso Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto – Argentina.

Mayta R. (2012). Efecto del proceso de electrocoagulación en las aguas residuales de la curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química. Tesis para optar el título de Ingeniero Químico, Universidad Nacional del Altiplano, Puno.

McCabe L.W., Smith J.C. y Harriott P. (1998). Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. 4ta. Edición. Editorial McGraw-Hill, Inc. España. 1199 pp

Meharg A. (2005). How Arsenic Caused the World's Worst Mass Poisoning. Macmillan Science ed. Venomous Earth.

Parga J. et. al, (2009). Thermodynamic studies of the arsenic adsorption on iron species generated by electrocoagulation. Journal of Metallurgy vol 2009, article ID 286971, 9 pp

PNUMA (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente). (1994). Aspectos Ambientales en minería de metales no ferrosos Cu, Ni, Pb, Zn, Au.

Restrepo H. (2009). Evaluación del proceso de coagulación – floculación de una planta de tratamiento de agua potable. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín

Rodríguez y Echeverría. (2008). Reducción de arsénico en agua uso de un método doméstico. Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Bahía Blanca.

Sáez F.J.A. (2008). Desarrollo de un Material Adsorbente no Convencional a partir de Cenizas Volantes. Tesis para optar el Título Ingeniero Ambiental. Universidad de la Frontera.

Vasudevan S. et al. (2008). Removal of iron from drinking water by electrocoagulation: adsorption and kinetics studies. *Korean J. Chem.Eng*, 26(4), 1058-1064.

Weber W., Morris J. (1963). Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89: 31-60.

Wan W., Pepping T. and Banerji T. (2010). Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation. *Journal Water Research* XXX 1- 9.



# ANEXOS

## ANEXO 1

## DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN EL AGUA - MÉTODO COLORIMÉTRICO

(Método estándar para la exanimación de agua y agua residual 20th. Edition.2002)

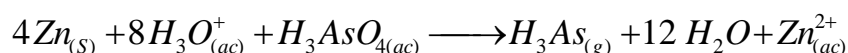
## FUNDAMENTO

El método de medición de arsénico en muestras de agua por espectrofotometría UV. Vis empleando el dietilditiocarbamato de plata (AgDDTC), se fundamenta en la generación de arsina ( $H_3As$ ) por reducción del As (V) presente en la muestra de agua a As (III) por yoduro de potasio y cloruro de estaño (II) en presencia de cinc y HCl. La arsina se produce por acción del hidrógeno generado por el cinc en el medio ácido y debe pasar por una lana de vidrio impregnada con acetato de plomo para remover el sulfuro de hidrogeno interferente antes de ser absorbida en la solución de AgDDTC. La arsina producida reacciona con el AgDDTC que se encuentra disuelto en efedrina/ cloroformo o piridina, y forma un complejo coloreado de color rojizo, cuya intensidad es proporcional a la concentración de arsénico. Esta solución es transferida a la celda de 1.0 cm y es leída en un espectrofotómetro a 520 nm.

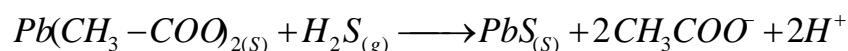
El proceso de medición involucra 4 operaciones:

**1° Acondicionamiento de la muestra**, reducción de As (V) a As (III).

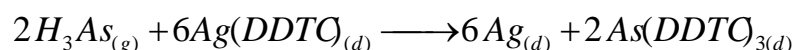
**2° Liberación de arsénico**, en forma de arsina en medio acuoso (ac).



Este paso también incluye el control de interferencias que podría ejercer el sulfuro, interceptando el paso de la arsina con lana de vidrio impregnada en acetato de plomo.



**3° Generación de color**



Siendo:  $As(DDTC)_{3(d)}$ ; el complejo de As y DDTC cuya absorbancia se mide y (d) la disolución en el solvente orgánico.

**5° Medición instrumental:** se siguen las instrucciones señaladas en el Procedimiento adjunto.



Figura Equipo de tratamiento de la muestra y generación del compuesto de color

Este método es aplicable a la determinación de arsénico en muestras de agua potable, superficial, subterránea y residual. Se puede determinar el arsénico en un rango de 5 a 200  $\mu\text{g/l}$  As y, por dilución, mayores concentraciones de arsénico. La técnica permite límites de detección en el rango de  $\mu\text{g/l}$  con una instrumentación relativamente sencilla. Pueden interferir en la generación de arsina el cromo, cobalto, cobre, mercurio, molibdeno, níquel, platino, plata y selenio en altas concentraciones. Sin embargo, la concentración de estos metales que normalmente se encuentra en el agua no interfiere significativamente.

#### INSTRUMENTAL/ MATERIALES

- Espectrofotómetro UV-Visible.
- Balanza analítica con precisión al 0.1 mg.
- Frascos Erlenmeyer de 300 ml.
- Probetas de 50.0 ml.
- Pipetas volumétricas clase A de 1, 2, 5 y 10 ml.
- Frascos volumétricos de 50, 100 y 1000 ml.
- Frascos de plástico de 250 ml con tapa.

#### REACTIVOS

- Agua ultrapura grado reactivo tipo I según especificación de métodos estándar
- Solución de yoduro de potasio. Se disuelven 15.0 g de KI con agua ultrapura hasta alcanzar un volumen de 100 ml. Se conserva en frasco ámbar.

- Solución de cloruro estannoso. Se disuelven 40.0 g de  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  libre de arsénico en 10.0 mL de ácido clorhídrico concentrado y se llevan a 100 ml con agua ultrapura.
- Solución saturada de acetato de plomo. Se disuelven 30.0 g de  $(CH_3COOH)_2Pb$  con agua ultrapura hasta alcanzar un volumen de 100 ml.
- Algodón con solución saturada de acetato de plomo. Se empapan 200 g de algodón hidrofílico con solución saturada de acetato de plomo, y se deja secar en la estufa de tratamiento de sólidos a 40 - 45 °C durante 4 horas. Se guarda en frasco de boca ancha.
- Reactivo de dietilditiocarbamato de plata. Disolver 0.5 g de  $AgSCSN(C_2H_5)_2$  en piridina hasta alcanzar un volumen de 100 ml. Se conserva en frasco volumétrico ámbar.
- Cinc granular (tamaño de granalla 5-8 mm). Se pesan 3.0 g por cada muestra (aproximadamente 6 a 7 granallas).
- Solución madre 1.0 g/l As (V). Se pesan 4.165 g arsenato dibásico de sodio heptahidratado  $Na_2HASO_4 \cdot 7H_2O$ , y se diluye con agua ultrapura hasta 1000 ml (1.0 ml = 1000 µg As).
- Solución estándar 100 mg/l As. Se diluye 10.0 ml de solución madre 1.0 g/L As con agua ultrapura hasta alcanzar un volumen de 100 ml (1.0 ml = 100.0 µg As).
- Solución estándar 10.0 mg/l As. Se diluye 10.0 ml de solución estándar 100 mg/l As con agua ultrapura hasta alcanzar un volumen de 100 ml (1.0 ml = 10.0 µg As).
- Solución estándar 1.0 mg/l As. Se diluye 10.0 ml de solución estándar 10.0 mg/l As con agua ultrapura hasta alcanzar un volumen de 100 ml (1.0 ml = 1 µg As).

**Nota:** Se deben utilizar reactivos de grado analítico o superior y que cumplan las normas internacionales de calidad (ACS, ISO). Todos los reactivos se deben almacenar en recipientes adecuados, provistos de etiquetas indicando el nombre del reactivo, fecha de preparación, tiempo de duración del reactivo.

### CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

Los estándares de arsénico se preparan añadiendo con pipeta volumétrica a un frasco Erlenmeyer de 250 ml los volúmenes de la solución estándar 1.0 mg/L As que se indican en la tabla siguiente.

Tabla. Volúmenes de la solución estándar de 1.0 mg/l As

Volumen a adicionar (ml)	Concentración de As (ug)	Concentración de As (ug/l)
0.0	0.0	0.00
0.5	0.5	10.0
1.0	1.0	20.0
2.0	2.0	40.0
3.0	3.0	60.0
5.0	5.0	100.0
7.5	7.5	150.0
10.0	10.0	200.0

- Se diluye cada solución estándar con agua ultrapura hasta un volumen de 50.0 ml, se agregan 2.0 mL de solución de KI, se mezcla y se deja reposar cinco minutos.
- Se agrega 1.0 mL de solución de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , se mezcla y se deja reposar 10 minutos, se colocan 3.0 mL del reactivo dietilditiocarbamato de plata en cada generador de arsina, así como un tapón suave de algodón con acetato de plomo en la burbuja del generador.
- Se agregan 3.0 g de cinc granular a cada Erlenmeyer, se tapa inmediatamente con el tapón que contiene el generador y se sella con agua para poder detectar alguna fuga de gas.
- Se deja 30 minutos para un desprendimiento completo de la arsina y la formación del complejo.
- Se vierte la solución directamente desde el generador a la celda de 1.0 cm, se coloca la celda con el blanco de reactivo, se realizan las lecturas de cada estándar.

## ANÁLISIS DE DATOS

El contenido de arsénico total en la muestra se calcula de la siguiente manera:

$$C = \frac{W_{As}}{V_m}$$

Dónde:

$C$  : Concentración de arsénico en la muestra.

$W_{As}$  : Cantidad de arsénico obtenida de la curva de calibración en  $\mu\text{g}$ .

$V_m$  : Volumen de la muestra en ml.

### PREPARACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DEL ARSENICO



Soluciones estándar



Aparato generador de arsina, depurador y adsorbedor



Curva de calibración

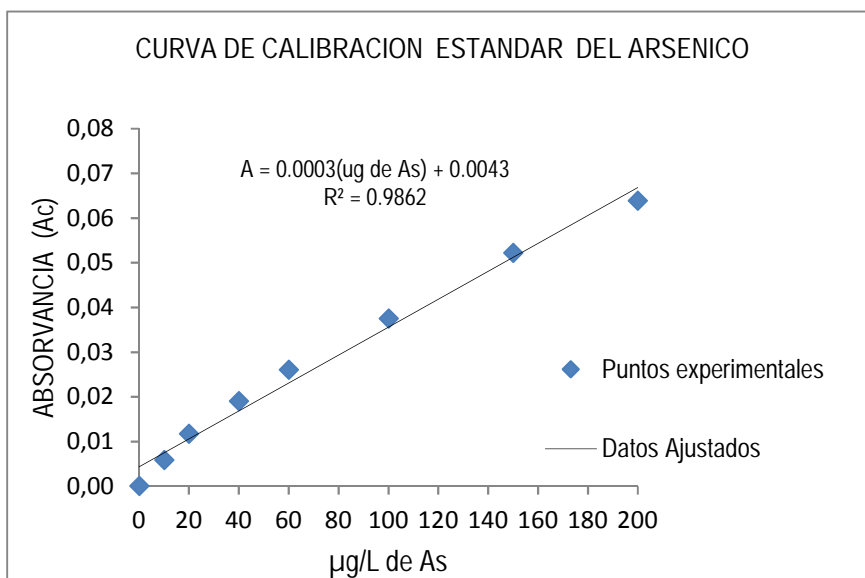


Espectrofotometría U.V. visible

**CURVA DE CALIBRACION ESTANDAR DEL ARSENICO**

As(ug/L)	Transmitancia(T)	Absorbancia (A)	Absorbancia corregida (Ac)
0	0.980	0.009	0.00
10	0.967	0.015	0.01
20	0.954	0.020	0.01
40	0.938	0.028	0.02
60	0.923	0.035	0.03
100	0.899	0.046	0.04
150	0.869	0.061	0.05
200	0.846	0.073	0.06

Fuente: Elaboración propia.



Fuente: Elaboración propia.

ANEXO 2

Estándar Nacional de Calidad Ambiental para el Agua

CATEGORIA 4: Conservación del Ambiente Acuático

PARAMETROS	UNIDADES	LAGUNA Y LAGOS	RIOS		ECOSISTEMA MARINO COSTEROS	
			COSTA Y SIERRA	SELVA	ESTUARIOS	MARINOS
<b>FISICOS Y QUIMICOS</b>						
Aceites y grasas	mg/l	Ausencia de película visible	Ausencia de película visible	Ausencia de película visible	1	1
Demanda Bioquímica de Oxígeno(DBO5)	mg/l	<5	<10	<10	15	10
Nitrógeno amoniaco	mg/l	<0.02	0.02	0.05	0.05	0.06
Temperatura	Celsius					3 °C
Oxígeno Disuelto	mg/l	≥5	≥5	≥5	≥4	≥4
pH	Unidad	6.5-8.5	6.5-8.5		6.5-8.5	6.5-8.5
Solidos totales disueltos	mg/l	500	500	500	500	
Solidos suspendidos totales	mg/l	≤25	≤25-100	≤25-400	≤25-100	30.00
<b>INORGANICOS</b>						
<b>Arsénico</b>	<b>mg/l</b>	<b>0.01</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>
Bario	mg/l	0.7	0.7	1	1	-
Cadmio	mg/l	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005
Cianuro libre	mg/l	0.022	0.022	0.022	0.022	-
Clorofila A	mg/l	10	-	-	-	-
Cobre	mg/l	0.02	0.02	0.02	0.05	0.05
Cromo VI	mg/l	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Fenoles	mg/l	0.001	0.001	0.001	0.001	
Fosfato Total	mg/l	0.4	0.5	0.5	0.5	0.031- 0.093
Mercurio	mg/l	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Nitratos	mg/l	5	10	10	10	0.07-0.28
Níquel	mg/l	0.025	0.025	0.025	0.002	0.0082
Plomo	mg/l	0.001	0.001	0.001	0.0081	0.0081
Silicatos	mg/l	-	-	-	-	0.14-0.7

Fuente: Ministerio del Ambiente-Dirección General de Calidad Ambiental. D.S. N° 002-2008-MINAM



**ANEXO 3****FOTOS DE MUESTREO Y EXPERIMENTACION DE LA REMOCIÓN DE  
ARSENICO POR ELECTROCOAGULACION DE AGUAS MINERAS DE  
LAVADEROS DE ORO EN ANANEA**

Explotación minera a tajo abierto - Lavaderos de oro Ananea



Aguas abajo lavaderos de oro – rio Ananea



Toma de muestra, aguas abajo lavaderos de oro



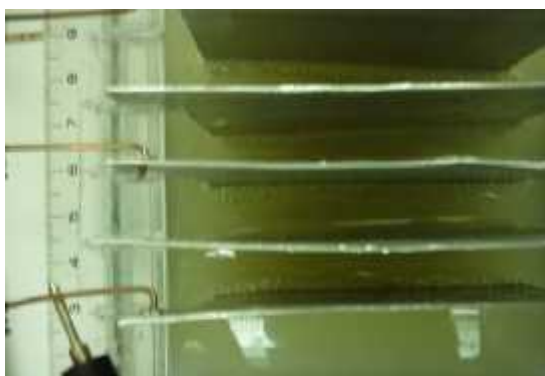
Elaboración de electrodos y celda de electrocoagulación



Sistema de electrocoagulación



Electrocoagulación de muestra



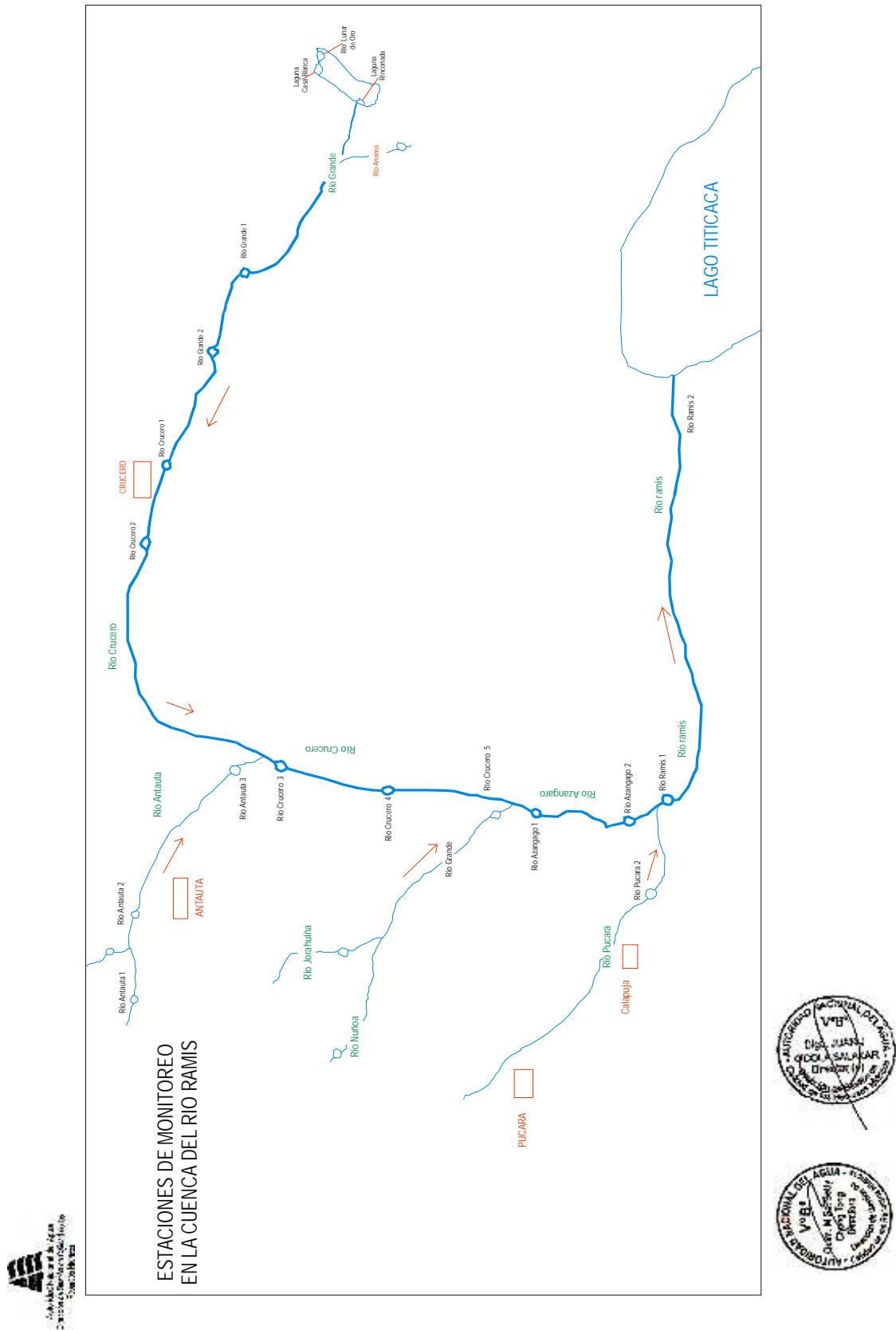
Formación de flocs



Análisis de arsénico - espectrofotometría U.V.

ANEXO 4

Esquema de la red de estaciones de monitoreo de calidad del agua en la sub cuenca Ananea-Crucero-Azángaro-Ramis.



# ANEXO 5



UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN DE AREQUIPA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y FORMALES  
Unidad de Producción de Bienes y Prestación de Servicios  
Laboratorio SERVILAB



## INFORME DE ENSAYO FISICO QUIMICO

Nº DE REPORTE: 12029-13

NOMBRE DEL CLIENTE	: HUGO PORTO HUAQUIPACO
DIRECCIÓN	:
ASUNTO	: ANÁLISIS FISICO QUIMICO
PRODUCTO	: AGUA
CANTIDAD DE MUESTRAS	: 01
LUGAR Y FECHA DE RECEPCIÓN	: AREQUIPA, 2013-04-29
CARACTERÍSTICAS Y CONDICIONES	: ENVASE DE PLASTICO
FECHA DE ENTREGA DE RESULTADOS	: 2013-04-30
PROCEDENCIA	: AGUAS ABAJO CENTRO MINERO LUNAR DE ORO ANANEA-SAN ANTONIO DE PUTINA LONGITUD 14°37'35.25"S LONGITUD 69°27'25.563"W
OBRA	:
CODIGO DE REGISTRO DE MUESTRA	: 15945

- LOS RESULTADOS OBTENIDOS CORRESPONDEN AL ANÁLISIS SOLICITADO EN LA MUESTRA RECIBIDA.
- ESTE FORMATO NO SERÁ REPRODUCIDO SIN AUTORIZACIÓN DEL LABORATORIO SERVILAB

PAGINA 1 DE 2

SERVILAB  
SERVICIOS QUÍMICOS EN GENERAL  
Pabellón MARIANO DE RIVERO Y USTARIZ (QUÍMICA)  
Av. Independencia s/n • Ciudad Universitaria • Laboratorio 108 (Primer Piso)  
Teléfono: (054) 220360 • e-mail: uphs.servilab@hotmail.com  
Arequipa - Perú



UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN DE AREQUIPA  
 FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y FORMALES  
 Unidad de Producción de Bienes y Prestación de Servicios  
 Laboratorio SERVILAB



## INFORME DE ENSAYO

Nº DE REPORTE: 12029-13

DETERMINACIÓN DE :					
pH		3.27			
Arsénico	mg/L	0.160			
Fosfatos	mg/L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.00			
OBSERVACIONES:					

### METODO DE ENSAYO

DETERMINACIÓN	METODO DE ENSAYO APLICADO NORMA /REFERENCIA / NOMBRE
pH	Método de la AOAC
Arsénico	Método del Dietilditiocarbamato de plata
Fosfatos	Método de la AWWA

Emitido en Arequipa (Perú), el 30 de Abril del 2013

PAGINA 1 DE 2

**MSc. Adriana Larrea Valdivia**  
**Jefe de Laboratorio**  
 RCQP - 479



**Ana. Qm. Ruth Begazo Guillén.**  
**Químico Responsable**

**SERVILAB**  
 SERVICIOS QUÍMICOS EN GENERAL  
 Pabellón MARIANO E. DE RIVEIRO Y USTARIZ (QUÍMICA)  
 Av. Independencia s/n • Ciudad Universitaria • Laboratorio 108 (Primer Piso)  
 Teléfono: (054) 220360 • e-mail: upbs.servilab@hotmail.com  
 Arequipa - Perú



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO –  
PUNO  
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS  
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERIA AGRONOMICA  
LABORATORIO DE AGUAS Y SUELOS



## CONSTANCIA

EL QUE SUSCRIBE, JEFE DE LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD DE AGUAS Y SUELOS DE LA ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AGRONÓMICA.

### HACE CONSTAR:

Que el Bach. HUGO PORTO HUAQUIPACO, egresado de la Escuela profesional de Ingeniería Química de la UNA-PUNO, quien ha desarrollado las pruebas experimentales como parte de su trabajo de Tesis intitulado "EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO POR ELECTROCOAGULACIÓN DE AGUAS MINERAS" en las instalaciones del Laboratorio de Control de Calidad de Aguas y Suelos de la Facultad de Ciencias Agrarias, iniciando su trabajo el día 09 de setiembre hasta el 31 de octubre del 2013, tiempo en el cual realizó los experimentos y análisis correspondientes.

Por lo cual se expide la presente constancia a solicitud del interesado para los fines que estime por conveniente.

Puno, 08 de noviembre del 2013

  
Ing. M.Sc. Alberto Herrera Torres  
Jefe de Laboratorio de Aguas y Suelos  
UNA-PUNO

## PRÁCTICA DE LABORATORIO: ELECTROCOAGULACIÓN

### I. OBJETIVO:

- Determinar el amperaje - voltaje suministrado a la celda de electrocoagulación aplicando la ley de Ohm
- Determinar la cantidad de coagulante generado  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$  por la oxidación del ánodo sacrificio en este caso ánodos de aluminio.
- Determinar la densidad de corriente (DC) suministrado a la celda de electrocoagulación.

### II. FUNDAMENTO TEORICO

#### 2.1.- COAGULACION - FLOCOLACION

Se admite que el proceso de la coagulación es el fenómeno químico y la floculación es el fenómeno físico. La coagulación consiste en la desestabilización de las partículas coloidales causadas por la adición de un reactivo químico que neutraliza sus cargas electrostáticas, disminuye las fuerzas de atracción entre ellas, se aglomeran y luego decantan. Los coagulantes químicos más utilizados para promover la agregación de partículas son los basados en hierro (sulfato ferroso y el cloruro férrico) o aluminio (sulfato de aluminio o alúmina). Estos coagulantes pueden presentar desventajas como incrementar los sulfatos en el agua y formar flóculos más difíciles de sedimentar en el caso de la alúmina, o aumentar la concentración de cloruros en el agua y pH ácidos en el caso del cloruro férrico. Para lograr una floculación óptima se suelen utilizar productos como coadyuvantes, los más utilizados son los polielectrolitos

#### 2.2.- ELECTROCOAGULACION

La electrocoagulación o coagulación asistida electroquímicamente la cual se define como un proceso efectivo para desestabilizar finamente las partículas dispersas en el agua natural o residual, usualmente se utilizan electrodos (ánodos o electrodos de trabajo y cátodos o electrodos inertes) de hierro o aluminio en este proceso, y cuando se aplica corriente eléctrica los ánodos producen iones de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) o ( $\text{Al}^{3+}$ ), estos iones generados electroquímicamente son buenos coagulantes y pueden hidrolizarse cerca del ánodo para producir una serie de intermediarios activados que son capaces de desestabilizar las partículas dispersas presentes en el agua, las partículas desestabilizadas se unen para formar flocs. Al mismo tiempo las pequeñas burbujas de hidrógeno generadas en el cátodo por hidrólisis del agua hacen flotar a los flocs formados facilitando la separación de partículas del agua residual. Los gases generados en los electrodos (hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo) originan una suspensión coloidal (espuma) en la superficie, cuyas burbujas son muy estables. Para ello consideramos los siguientes elementos:

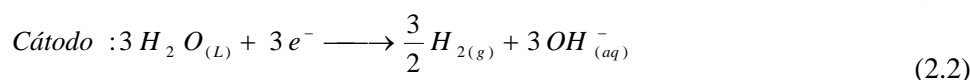
:



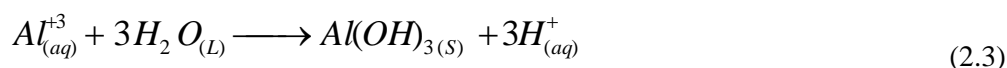
- **Celda electrolítica:** es el recipiente que contiene al electrolito y donde se desarrolla el fenómeno electrólisis.
- **Electrolitos;** sustancias iónicas (o polares) que se descomponen en iones (ácidos, bases y sales); ya sea en soluciones acuosas o al ser fundidos (al estado líquido).
- **Electrodos;** son barras o cuerpos conductores de la corriente eléctrica que logran el contacto entre la fuente de corriente continua (C.C.) y la solución electrolítica, son de dos clases ánodo y cátodo.
- **Ánodo;** o polo positivo, que atrae a los iones negativos conocido como aniones. En este polo se lleva a cabo la oxidación del ánodo.
- **Cátodo;** o polo negativo, que atrae a los iones positivos conocidos como cationes aquí se desarrolla la reducción del cátodo.
- **Fuente de energía;** Para ejecutar el proceso de electrólisis se usan generadores de corriente continua (C.C.) que pueden ser baterías o pilas conectadas en serie. El rectificador es capaz de transformar corriente alterna en continua; también tiene un variador de voltaje (V), y un amperaje(A) independientes entre si. El voltaje se deja fijo, y debe ser regulado el amperaje, por ser este el que determina la migración de especies catiónicas del ánodo para que se produzca la electrolisis del agua, de esta manera se está generando OH- y acelerando las reacciones de óxido – reducción.

### 2.3.- MECANISMO DE ELECTROCOAGULACION

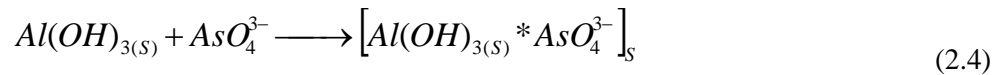
El ánodo de sacrificio produce hidróxidos poliméricos constantemente y la coagulación ocurre cuando los cationes del metal se combinan con la carga negativa. En el presente caso el aluminio ha sido usado como ánodo y las reacciones son:



Los iones  $Al^{3+}$  y  $OH^{-}$  generados durante las reacciones de electrocoagulación reaccionan para formar varias especies de monómeros como  $Al(OH)_2^{+}$ ,  $Al_2(OH)_2^{2+}$  y otras poliméricas como  $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ ,  $Al_7(OH)_{17}^{4+}$ ,  $Al_8(OH)_{20}^{4+}$ ,  $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ ,  $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$ , , transformándose por precipitación en  $Al(OH)_3(s)$ , de acuerdo a las siguientes reacciones:



El  $Al(OH)_{3(s)}$  es una sustancia amorfa de carácter gelatinoso, que expone una gran área superficial con propiedades adsorbentes.; Así por ejemplo estos coagulantes  $Al(OH)_3$  capturan las moléculas de arsénico presentes en la solución por el mecanismo de complejación de superficie.



### 2.3.- LEY DE FARADAY

Michael Faraday descubrió la relación fundamental entre la cantidad de electricidad que pasa a través de una solución electrolítica y el peso de la sustancia que se forma por reacción química en los electrodos. La carga eléctrica transportada por  $6.02 * 10^{23}$  electrones se denomina constante de Faraday y es equivalente a 96480 Culombios:

$$1 \text{ mol de } e^- = 1F = 96480 \text{ Culombios}$$

La velocidad de flujo de electricidad se expresa en amperios. Un amperio representa el flujo de un Culombio en un segundo:

$$\text{Culombio} = \text{Amperio} * \text{Segundo}$$

#### Primera ley de Faraday:

“La cantidad de una sustancia liberada o depositada en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa por un electrolito.

$$m(g) = \frac{I(A) * t(s) * P.A_{Al} \left( \frac{g}{mol} \right)}{n * F \left( \frac{C}{mol} \right)} \quad (2.5)$$

m: masa liberada o depositada de un electrodo (gramos)

I: Intensidad de corriente (amperios)

t : tiempo (segundos)

P.A.<sub>Al</sub>: Peso atómico del aluminio (26.98g/mol)

n: número de electrones de oxidación o reducción (3 para el aluminio)

F: Constante de Faraday 96480 culombios/mol

### 2.4.-LEY DE Ohm

La ley de ohm se puede resumirse con la siguiente ecuación.

$$I = \frac{V}{R} \quad (2.6)$$

Dónde:

I : es la intensidad de la corriente, amperios(A)

V: es el voltaje, voltios (V)

R: es la resistencia, (Ohm)

### III.- MATERIALES Y REACTIVOS

#### ✓ MATERIALES

- Pipetas de 1, 2, 5,10 y 25 mL.
- Placas de aluminio y acero inoxidable (8cm\*10cm\*0.1cm)
- Conectores eléctricos.
- Matraces volumétricos: 100, 500 y 1000 mL.
- Matraces Erlenmeyer: 50, 100, 250 ml
- Papel filtro.
- Embudos de vidrio y soporte de embudo (filtración).

#### ✓ EQUIPOS

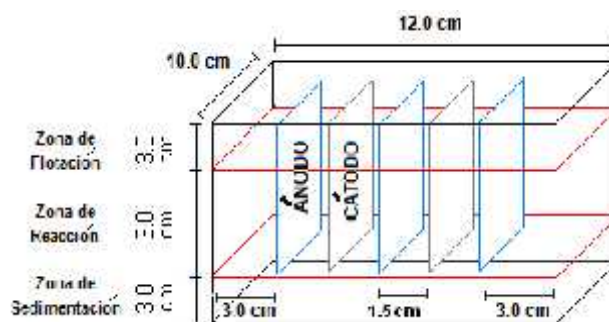
- Rectificador de corriente alterna (CA) a continua (CC) 0-5A y 10V - FUMALUX.
- celda de electrocoagulación
- Multímetro digital DT 830B.
- Agitador magnético
- cronometro

#### ✓ REACTIVOS

- Muestra experimental – contaminante a remover.
- Ácido clorhídrico concentrado (HCl)
- Hidróxido de sodio Na(OH); para ajuste del pH de la muestra experimental
- Potenciómetro

### IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

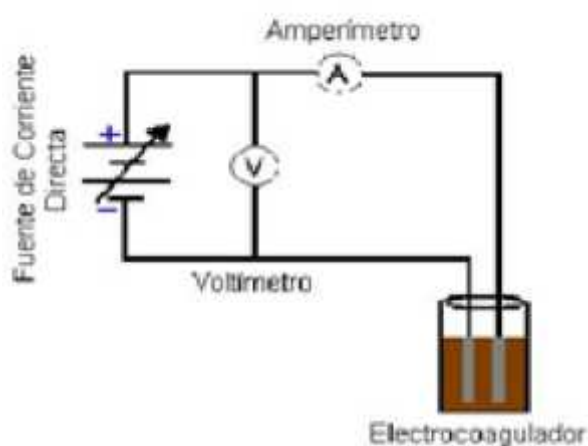
En la figura 1 se puede mostrar la celda de electrocoagulación diseñada para la presente practica de laboratorio, el cual consiste en 3 ánodos de aluminio 2 cátodos de acero inoxidable configurados en una conexión monopolar paralela. Cabe resaltar que esta celda está diseñada para añadir 2 placas más si el experimentador lo crea conveniente.



**Figura 1.** Zonas del reactor de electrocoagulación – vista lateral

### 1.- DETERMINACIÓN DEL AMPERAJE - VOLTAJE SUMINISTRADO A LA CELDA DE ELECTROCOAGULACIÓN.

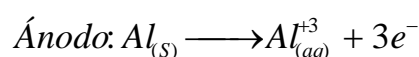
Para energizar el sistema se utilizó una fuente de corriente directa, en la que se podía regular la corriente y el voltaje aplicado; mediante la conexión de un amperímetro y un voltímetro, en serie y paralelo respectivamente. Los electrodos fueron conectados en paralelo. La instalación eléctrica se muestra en la figura 2.



**Figura 2** instalación eléctrica

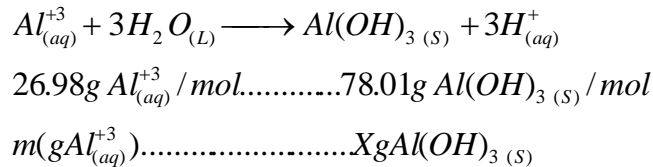
### 2.- DETERMINACION DE LA CANTIDAD DE COAGULANTE GENERADO $Al(OH)_3(s)$

1° Como se puede apreciar en la ecuación (2.1), en el ánodo el aluminio disuelto pasa a formar el ion  $Al^{3+}$  en su totalidad, ahora aplicamos la Ley de Faraday de la ecuación (2.5) esta ecuación nos permitirá determinar la masa (en gramos) del ion  $Al^{3+}$  formado; solo es necesario conocer la intensidad de corriente (en Amperios) que pasa por la celda su tiempo (en segundos) de aplicación, los cuales pueden variar según la experimentación.



$$m(\text{g Al}^{3+}) = \frac{I(A) \cdot t(s) \cdot PA_{\text{Al}} \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)}{n \cdot F \left( \frac{\text{C}}{\text{mol}} \right)}$$

2° Mediante una relación estequiometrica de la ec (2.3) podemos determinar la cantidad en gramos del coagulante  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$  generado en la electrocoagulación:

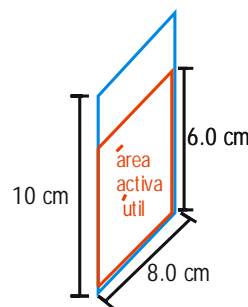


Entonces el coagulante (X) generado en la electrocoagulación será:

$$X \text{ g Al(OH)}_{3(s)} = m(\text{gAl}_{(aq)}^{+3}) * \frac{78.01\text{g Al(OH)}_{3(s)} / \text{mol}}{26.98\text{g Al}_{(aq)}^{+3} / \text{mol}}$$

**3.- DETERMINACION DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE (DC) SUMINISTRADO A LA CELDA DE ELECTROCOAGULACIÓN.**

- Para determinar la densidad de corriente (DC) solo es necesario dividir el Amperaje suministrado a la celda con el área útil de aluminio activo figura 3.



**Figura 3.** Área útil o activa de aluminio por placa

$$\text{Área activa útil total} = (8 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}) \text{ cara} \times (3 \text{ placas} \times 2 \text{ caras/placa}) = 288.0 \text{ cm}^2 = 0.0288 \text{ m}^2$$

Entonces la densidad de corriente aplicada al sistema se puede hallar de la siguiente manera:

$$DC = \frac{\text{Amperaje suministrado (lectura del multimetro)}}{\text{Area activa util (288 cm}^2\text{ para esta celda)}}$$