



Dyna

ISSN: 0012-7353

dyna@unalmed.edu.co

Universidad Nacional de Colombia  
Colombia

Prieto-García, Francisco; Callejas-Hernández, Judith; Reyes-Cruz, Víctor Esteban; Marmolejo-Santillán, Yolanda; Prieto-Méndez, Judith

Electrodissolution aluminum electrode during an electrocoagulation acid whey

Dyna, vol. 81, núm. 187, octubre, 2014, pp. 129-136

Universidad Nacional de Colombia  
Medellín, Colombia

Available in: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49632363017>

- ▶ How to cite
- ▶ Complete issue
- ▶ More information about this article
- ▶ Journal's homepage in redalyc.org

# Electrodisolution aluminum electrode during an electrocoagulation acid whey

Francisco Prieto-García <sup>a</sup>, Judith Callejas-Hernández <sup>b</sup>, Víctor Esteban Reyes-Cruz <sup>c</sup>,  
Yolanda Marmolejo-Santillán <sup>d</sup> & Judith Prieto-Méndez <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México. [prietog@uaeh.edu.mx](mailto:prietog@uaeh.edu.mx)

<sup>b</sup> Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México. [judith\\_callejas@yahoo.com.mx](mailto:judith_callejas@yahoo.com.mx)

<sup>c</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México. [reyescruz16@yahoo.com](mailto:reyescruz16@yahoo.com)

<sup>d</sup> Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México. [lloala56@yahoo.com.mx](mailto:lloala56@yahoo.com.mx);

<sup>e</sup> Área Académica Agroindustrial Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México. [jud\\_292003@yahoo.com.mx](mailto:jud_292003@yahoo.com.mx)

Received: November 11th, de 2013. Received in revised form: June 9th, 2014. Accepted: June 10th, 2014

## Abstract

Electrodisolution of aluminum in solutions containing chloride or sulfate ions during electrocoagulation acid whey, has been the objective of this work. The alkaline pH increases the rate of dissolution by several orders of magnitude. The electrolytic medium ( $\text{Cl}^-$  or  $\text{SO}_4^{2-}$ ) does not seem to significantly influence the dissolution of aluminum, but increase the charge density, which helps in the electrochemical process. The results are related to the nature of aluminum hydroxide species formed during anodic dissolution. In acidic and neutral conditions,  $\text{OH}^-$ -ions from the cathode do not fully participate in the formation of neutral species of aluminum hydroxide and excess  $\text{OH}^-$ -ions increases the pH of the medium. In contrast, the pH decreases in highly alkaline conditions attributed to the consumption of large amounts of  $\text{OH}^-$  ions to form an anionic species such as  $\text{Al(OH)}_4^-$  and  $\text{Al(OH)}_5^{2-}$ , and other polymeric species of aluminin.

**Keywords:** electrocoagulation; acid whey; chemical dissolution; electrodisolution; aluminum electrodes

# Electrodisolución de electrodos de aluminio durante la electrocoagulación de un lactosuero ácido

## Resumen

La electrodisolución de aluminio en soluciones conteniendo iones cloruros o sulfatos durante el proceso de electrocoagulación del lactosuero ácido, ha sido el objetivo de este trabajo. Los pH alcalinos aumentan la velocidad de disolución en varios órdenes de magnitud. El medio electrolítico ( $\text{Cl}^-$  o  $\text{SO}_4^{2-}$ ) no parece influir significativamente en la disolución de aluminio, pero aumentan la densidad de carga, que ayuda en el proceso electroquímico. Los resultados están relacionados con la naturaleza de las especies de hidróxidos de aluminio formados durante la disolución anódica. En condiciones ácidas y neutras, los iones  $\text{OH}^-$  del cátodo no participan completamente en la formación de especies neutras de hidróxido de aluminio y el exceso de iones  $\text{OH}^-$  aumenta el pH del medio. En contraste, el pH disminuye en condiciones altamente alcalinas atribuido al consumo de grandes cantidades de iones  $\text{OH}^-$  para formar especies aniónicas, tales como  $\text{Al(OH)}_4^-$  y  $\text{Al(OH)}_5^{2-}$  y otras especies oligoméricas de aluminio.

**Palabras clave:** electrocoagulación, lactosuero, disolución química, electrodisolución, electrodos de aluminio.

## 1. Introducción

Las tecnologías electroquímicas de tratamiento de aguas residuales han experimentado un rápido desarrollo. La coagulación electroquímica puede competir con el proceso químico convencional de coagulación en el tratamiento de los coloides de residuos contaminados o en el tratamiento de emulsiones [1-5]. La electrocoagulación ha sido muy utilizada en los últimos años, donde se ha comenzado a evaluar el uso del electrón como un agente coagulante [6-8]. La Fig. 1 muestra los procesos principales implicados.

En una celda electroquímica se producen iones metálicos ( $\text{Me}^{\text{n}+}$ ) derivados del ánodo, que reaccionan con los iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) formados en el cátodo, actuando como reactivos coagulantes que se unen con los contaminantes coloidales (rompen las emulsiones), de forma similar a lo que ocurre en un proceso de coagulación convencional. La turbulencia generada por el oxígeno en el ánodo y el desprendimiento de hidrógeno en el cátodo, ayudan a floacular los coloides desestabilizados (Figs. 1 y 2). Estos procesos son llamados electroflotación, electrofloculación y electrocoagulación. Finalmente los contaminantes pueden ser removidos por sedimentación, filtración o flotación.

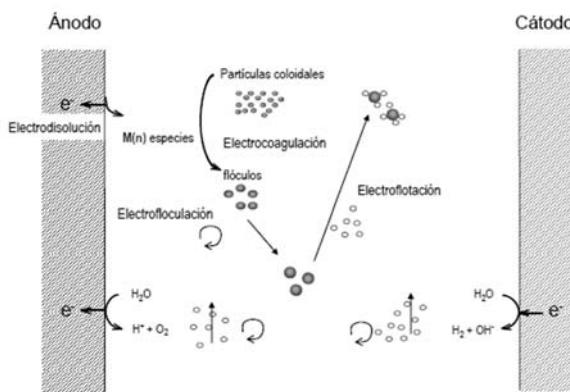


Figura 1. Procesos involucrados en un reactor de electrocoagulación  
Fuente: Cañizares. et al, 2005.

La pasividad que pueden presentar los electrodos de aluminio ha sido un problema en el tratamiento de efluentes industriales por electrocoagulación [7-8].

Películas pasivas se forman fácilmente en la superficie de aluminio y sus aleaciones, sobretodo en presencia aire libre y en medios acuosos [10-11]. La resistencia a la corrosión del aluminio depende en gran medida la formación de una película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  químicamente inerte. Esta película se forma en la superficie del ánodo e impide la disolución de aluminio y restringe la transferencia de carga entre la solución y los electrodos. La pasivación de ánodos de sacrificio conduce a un consumo excesivo de electricidad y reduce la eficiencia del tratamiento de aguas residuales mediante electrocoagulación [6].

El Al es mucho más susceptible a las picaduras que otros metales y una variedad de aniones que puedan existir en la solución, pueden producir picaduras. Pocos investigadores [6, 13-16] han sugerido la adición de electrolitos de soporte, tales como cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ), para reducir la pasivación de los electrodos de trabajo y para aumentar la conductividad del medio. Adicionalmente, la aplicación de corriente alterna para evitar la formación de un depósito en la superficie del electrodo también se ha sugerido [13-15].

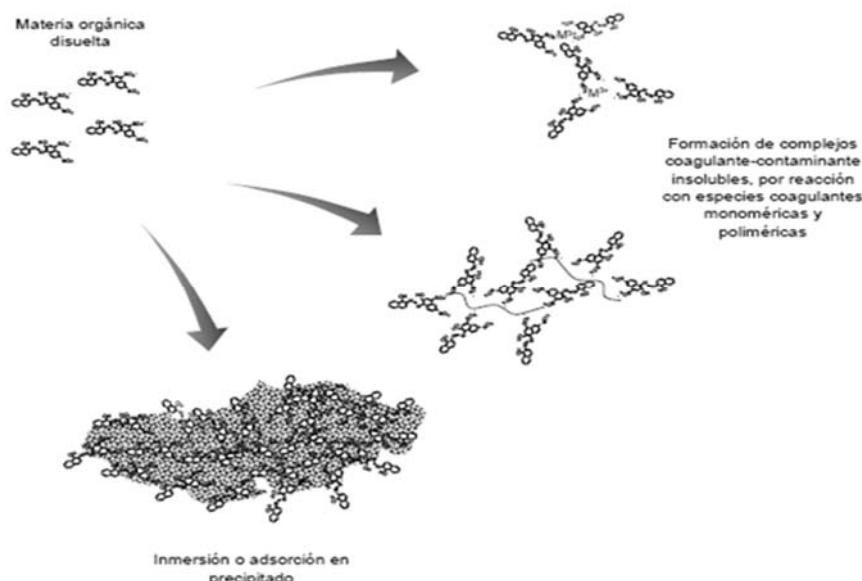


Figura 2. Mecanismos de coagulación de partículas disueltas y coloidales, formación de compuestos insolubles a partir de materia orgánica soluble.  
Fuente: Martínez, 2007.

Sin embargo, poco se informa sobre el efecto de otros parámetros como la naturaleza y concentración del electrolito ( $\text{Cl}^-$  o  $\text{SO}_4^{2-}$ ), el pH inicial del medio y la densidad de corriente, sobre la velocidad de destrucción de la película protectora de aluminio que se forma, que a su vez influye en la tasa global de reacciones electroquímicas y mecanismos implicados en la electrocoagulación. Tampoco se reporta acerca de los mecanismos de disolución del ánodo de Al en los procesos de electrocoagulación en un lactosuero ácido. El objetivo de este trabajo ha sido obtener información acerca de los procesos de disolución anódica con el uso de ánodos de Al y evaluar los efectos de la naturaleza y concentración de electrolitos, el pH inicial del medio y la densidad de corriente sobre la disolución electroquímica del Al y sus diferencias potenciales con la disolución.

## 2. Materiales y métodos

Las disoluciones acuosas fueron preparadas disolviendo  $\text{NaCl}$  o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en agua desionizada, con resistividad de 18  $\text{m}\Omega$  a 25 °C. Se utilizó un lactosuero ácido obtenido de la planta productora de lácteos San Francisco, en el municipio de Santiago de Anaya, Hidalgo, México, caracterizado en estudios previos [17]. Como electrodos de trabajo (ánodo) se utilizaron placas cortadas de Al puro (99.9 %) de 2 mm de espesor. Como contraelectrodo (cátodo) fue utilizado el electrodo de  $\text{Ti}/\text{RuO}_2$ . El electrodo de trabajo se enjuagó y activó con solución 1,5 M de  $\text{HCl}$ , seguido de un enjuague con agua desionizada, y se secó antes de la inmersión en el lactosuero [6]. Se tomaron muestras de la solución en tratamiento de forma periódica y se analizó la concentración de  $\text{Al}^{3+}$  disuelto y el valor del pH inicial se ajustó

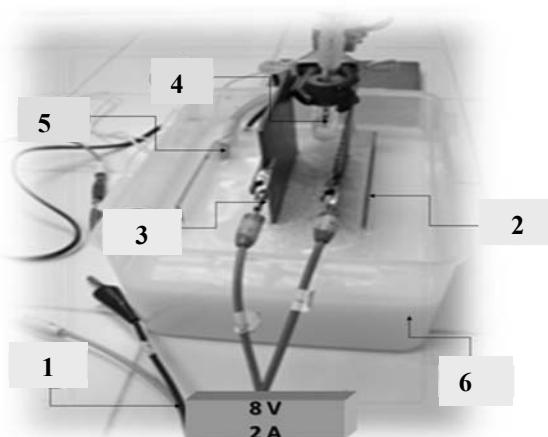


Figura 3. Fotografía de la celda electroquímica con flujo de recirculación de lacosuero ácido que se utilizó. (1. Potenciómetro, 2. Cátodo de Ti/RuO<sub>2</sub>, 3. Ánodo de Aluminio, 4. Electrodo Calomel (referencia), 5. Bomba para recirculación, 6. Efluente de la industria láctea (lacosuero)).

Fuente: Los autores

con disolución de NaOH 0.15 M. Para determinar la concentración total de Al, las muestras se diluyeron 10:10 v/v con disolución 4 M de HNO<sub>3</sub>, y posteriormente, se midieron mediante espectroscopía de emisión con plasma acoplado inductivamente; se utilizó un equipo Varian Liberty, y se procedió de acuerdo con el método estándar [18].

El pH se midió utilizando un medidor equipado con un electrodo de vidrio combinado (Orion). La conductividad se midió utilizando un equipo MeterLab, tipo CDM230, equipado con celda de conductividad de dos electrodos de platino. La corriente eléctrica se aplicó mediante una fuente de alimentación de CC, PAR 263A. La corriente, a través de la celda, se midió con un multímetro digital Steren Mul040. Para determinar la influencia del pH inicial, se ajustaron a 4.7, valor del pH inicial del lacosuero ácido y a valores de 6.8 y 8.8 por adiciones controladas de NaOH [19]. Para determinar la influencia de la densidad de corriente y flujo en la solución del lacosuero, se cambiaron simultáneamente, en el orden de obtener la misma cantidad de corriente circulando. Para evaluar la influencia de los iones del medio electrolítico, se añadieron disoluciones de NaCl o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de manera que se alcanzaran concentraciones de 1850 mg/L de iones Cl<sup>-</sup> o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Los experimentos se corrieron en una celda según el montaje que se muestra en la Fig. 3.

La velocidad de disolución del Al fue calculada por balance de masas. Los pesos iniciales y finales del electrodo de Al, fueron utilizados para confirmar los resultados obtenidos mediante el método gravimétrico.

### 3. Resultados y discusión

La Fig. 4 muestra, para los diferentes valores de pH, el comportamiento de la concentración del Al<sup>3+</sup> en el tiempo, en lotes y con presencia de NaCl o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente y con un área sumergida del electrodo de 40 cm<sup>2</sup> y 2 mm de espesor. Como puede observarse en todos los casos, la disolución del Al presentó un comportamiento lineal en el

tiempo (24 horas). En todos los casos, la presencia de iones Cl<sup>-</sup> mostró una ligera tendencia al incremento de la disolución del Al con relación a la presencia de iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Esto puede notarse a partir de los valores de las pendientes de las ecuaciones lineales que muestran la velocidad de incremento de la concentración de Al<sup>3+</sup> desde 0.15 hasta 0.25 mg/L.h, para diferentes pH con NaCl, con relación a la variación desde 0.15 hasta 0.22 mg/L.h a los diferentes pH con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Sin embargo, si se hace notar el incremento de la disolución del Al con el incremento del pH, al menos para el intervalo probado (desde 4.7 a 8.8); este incremento es de aproximadamente 1.6 veces mayor.

En la Fig. 5 se observa la variación del voltaje y la influencia del pH en el tiempo, durante un proceso exclusivamente electroquímico. En la Fig. 6 se observa la influencia del pH en el estado estacionario (24 horas) sobre la concentración del Al disuelto. También se aprecia el valor teórico de concentración de Al cuando el proceso es solamente electroquímico. Se corrobora nuevamente la ligera incidencia del medio electrolítico, mayor para el caso del NaCl en aproximadamente 1.4 veces.

La oxidación electroquímica en el ánodo y la reducción del agua en el cátodo, provocan un cambio significativo en el pH del medio y sobre todo sobre las superficies de los electrodos. Esto se hace especialmente importante en el cátodo donde el pH puede resultar fuertemente alcalino (> 9.5). Para confirmar el papel que juega la disolución química, se ha propuesto un modelo que considera los procesos de disolución anódica, tanto química como electroquímicamente.

De acuerdo con la literatura [20] los procesos de disolución química corresponden a la oxidación del Al, según 1:

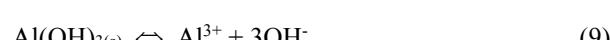
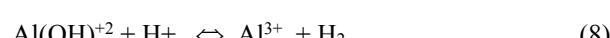
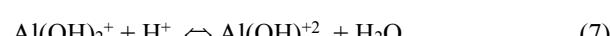
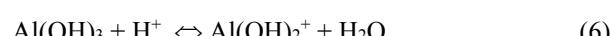
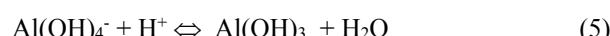


Por otro lado, el proceso electroquímico que ocurre sobre las superficies del ánodo y del cátodo estarán representadas por las ecuaciones 2-4:



En el ánodo las reacciones de disolución del Al (1) y la evolución de la formación de oxígeno (3), compiten con las reacciones de formación y evolución de hidrógeno (4). Es de notar que la formación de H<sub>2</sub> ocurre tanto química como electroquímicamente.

También para el Al disuelto (química o electroquímicamente) es posible describir la formación de algunas especies monoméricas en dependencia del pH que alcance la disolución; algunas de estas especies se indican en las ecuaciones 5-9 [21-22].



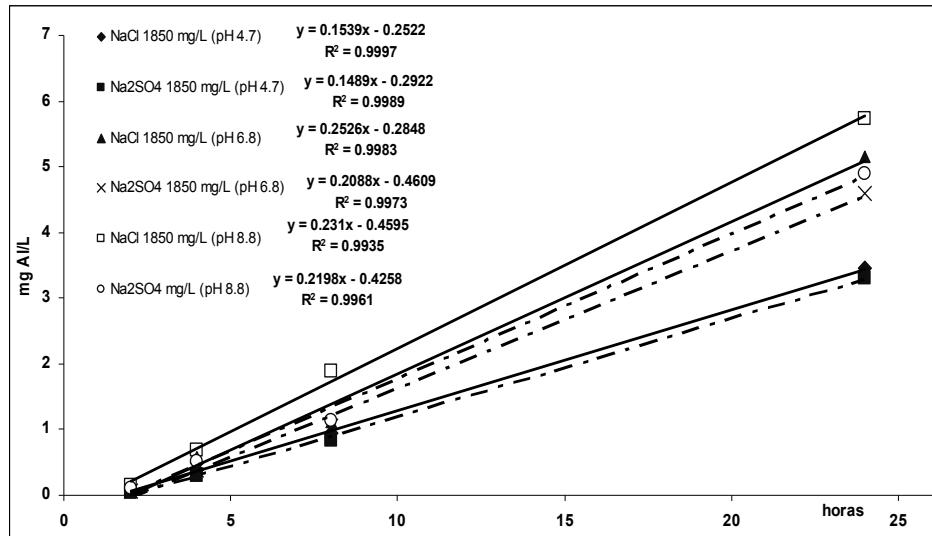


Figura 4. Disolución del ánodo de aluminio a diferentes pH del lactosuero en función del tiempo, acondicionado con medios salinos: ◆ NaCl 1850 mg/L (pH 4.7); ■ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1850 mg/L (pH 4.7); ▲ NaCl 1850 mg/L (pH 6.8); × Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1850 mg/L (pH 6.8); □ NaCl 1850 mg/L (pH 8.8); ○ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1850 mg/L (pH 8.8).

Otro aspecto importante a considerar en el modelo es la condición de trabajar bajo un fluido (condiciones dinámicas). Como se ha indicado, el pH, muestra una fuerte influencia en el proceso de disolución química y este parámetro puede incrementarse en varios órdenes hasta un pH alcalino. En cada celda electroquímica, hay una gran diferencia en el pH entre el ánodo y el cátodo. En el ánodo, el proceso de oxidación del agua (evolución de oxígeno) genera una alta concentración de protones y, por tanto, un pH más bajo. En el cátodo, los resultados del proceso de reducción del agua, conducen a la formación de iones hidroxilo y por tanto un pH superior se tendrá en esta zona.

Existe una marcada diferencia en el pH y en general no es un buen indicador para determinar la tasa de disolución química del Al, debido a que difieren considerablemente los valores reales con los de las superficies de los respectivos electrodos.

El modelo dinámico de fluidos debe tener en cuenta esta variación en el pH. Una descripción exhaustiva de la disolución electroquímica del electrodo de Al es extremadamente difícil, ya que daría lugar a un sistema matemático que implicaría varias ecuaciones diferenciales parciales. Por esto se han considerado las hipótesis que han tenido en cuenta y han sido propuestas por algunos autores [23-24] y que han ayudado a representar los procesos de oxidación electroquímica en aguas residuales [25].

El modelo se puede simplificar dividiendo el reactor electroquímico en tres zonas: dos zonas (electroquímicas) cerca de los electrodos (ánodo y cátodo) y una tercera zona correspondiente a la solución (zona química). En estas tres zonas, la concentración de cada compuesto se considera que está en correspondencia directa con la posición y la cantidad depende solamente del tiempo. Este supuesto es válido si el tiempo de residencia en la celda electroquímica

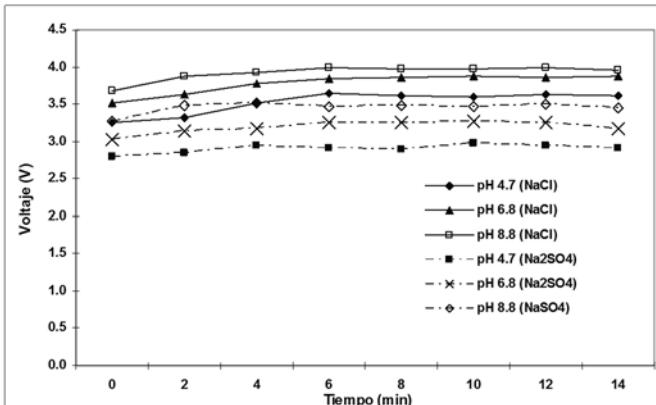


Figura 5. Perfiles de variación del voltaje a diferentes pH, con relación al tiempo (respuesta dinámica) durante la electrodissolución del aluminio. Densidad de corriente 5.5 A/m<sup>2</sup>, temperatura 25 °C, pH 4.7, 6.8 and 8.8. ◆ NaCl 1850 mg/L (pH 4.7); ■ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1850 mg/L (pH 4.7); ▲ NaCl 1850 mg/L (pH 6.8); X Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1850 mg/L (pH 6.8); □ NaCl 1850 mg/L (pH 8.8); ○ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1850 mg/L (pH 8.8).

es pequeño. La concentración de cada compuesto en la zona química se toma como el valor medido experimentalmente.

La concentración en la zona electroquímica se supone que debe tener un valor intermedio entre la concentración en la superficie del electrodo y la concentración en la zona química. El volumen de cada zona se puede calcular fácilmente según proponen algunos autores [26-27], si se supone que el espesor de la zona electroquímica es equivalente a la capa de difusión de Nernst ( $\delta$ ). Esta suposición es aceptable debido a que la oxidación directa y los procesos de oxidación medidos (aquejados con altas velocidades de reacción) se producen en esta zona. El espesor de esta zona se puede evaluar como una función del coeficiente de transferencia de masa ( $k$ ) y difusividad ( $D$ ) usando la ecuación 10:

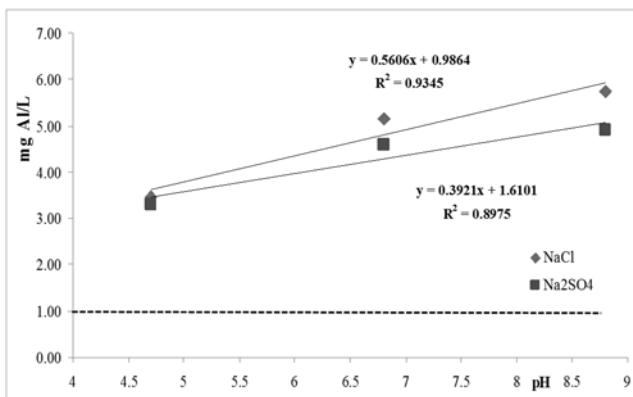


Figura 6. Influencia del pH sobre la concentración de aluminio en el estado estacionario (24 horas) producido durante un proceso electroquímico: ----- Valor teórico dado a partir de la Ley de Faraday; concentración de aluminio químicamente disuelto al los diferentes pH del medio en la celda electroquímica. Temperatura, 25°C, densidad de corriente 5.5 A/m<sup>2</sup>, medios adicionados 1850 mg/L NaCl o 1850 mg/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Fuente: Los autores.

$$\delta = D/k \quad (10)$$

El área superficial del electrodo es conocida, y así el volumen de cada zona electroquímica ( $V_{\text{anódico}}$  y  $V_{\text{catódico}}$ ) se puede calcular fácilmente multiplicándola por el espesor ( $\delta$ ). El volumen restante del sistema corresponde al volumen de la zona química ( $V_{\text{zona química}}$ ). Los procesos de comunicación y transporte de cargas entre las zonas electroquímicas y química se cuantificaron por el supuesto de que la tasa de cambio local es proporcional a la diferencia de concentración entre las dos zonas. La tasa de transferencia de masa se puede calcular por la ecuación 11, donde  $[M_i]^*$  y  $[M_i]$  son las concentraciones (mol/m<sup>3</sup>) del componente  $i$  en las zonas electroquímica y química, respectivamente,  $k$  (en m/s) es el coeficiente de transferencia de masa, y  $A$  (en m<sup>2</sup>) es el área específica interfacial entre ambas zonas.

$$r_i = kA([M_i]^* - [M_i]) \quad (11)$$

Así, el sistema de ecuaciones se reduce a un sistema más sencillo de ecuaciones diferenciales ordinarias:

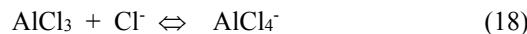
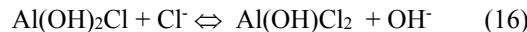
$$V_{\text{anódico}} \frac{d[M_i]^*_{\text{anódico}}}{dt} = kA([M_i]_{\text{zona química}} - [M_i]^*_{\text{anódico}}) + r_{i,a(\text{electroquím})} + r_{i,a(\text{quím})} V_{\text{anódico}} \quad (12)$$

$$V_{\text{catódico}} \frac{d[M_i]_{\text{zona química}}}{dt} = kA([M_i]_{\text{zona quím}} - [M_i]^*_{\text{catódico}}) + r_{i,c(\text{electroquím})} + r_{i,c(\text{quím})} V_{\text{catódico}} \quad (13)$$

$$V_{\text{zona química}} \frac{d[M_i]_{\text{zona química}}}{dt} = q([M_i]_0 - [M_i]_{\text{zona quím}}) + kA([M_i]^*_{\text{anódico}} - [M_i]_{\text{zona quím}}) + kA([M_i]^*_{\text{catódico}} - [M_i]_{\text{zona quím}}) + r_{i,b(\text{quím})} V_{\text{catódico}} \quad (14)$$

La concentración de cualquiera de estas especies es dependiente de la concentración total del Al disuelto y del pH, y esto hace al sistema complejo, desde un punto de vista matemático y por lo tanto difícil de resolver. Estos iones H<sup>+</sup> se caracterizan por su capacidad para penetrar a través de la película de Al(OH)<sub>3</sub> [28-30].

El aumento de la concentración de iones Cl<sup>-</sup> propicia que disminuya la diferencia de potencial. Esto implica una mayor remoción de la película pasiva hidratada de Al y por tanto su degradación, como se describe en las siguientes reacciones:



En presencia de iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, el nivel de picaduras observados fue mucho más bajo que los observados en la presencia de iones Cl<sup>-</sup>. Para soluciones que contienen SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, la capa pasiva de Al(OH)<sub>3</sub> se disuelve parcialmente y, en consecuencia, la tasa de corrosión electroquímica de Al es menor. Estos resultados indican la importancia de electrolito soporte en la corrosión del Al. Se ha observado que la corrosión del Al es más favorable en la presencia de iones Cl<sup>-</sup> que en presencia de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.



De acuerdo con la literatura [31-33], la eficiencia del proceso de electrocoagulación en el tratamiento de aguas residuales depende en gran medida de la cantidad y la especiación de Al disuelto durante el proceso de tratamiento electroquímico.

Adicionalmente, la Fig. 7 confirmó la formación de Al(OH)<sub>3</sub> precipitado durante la disolución anódica del Al. Los iones Al<sup>3+</sup> reaccionan con los iones OH<sup>-</sup> para producir Al(OH)<sub>3</sub> sólido, que se observó visualmente en los reactores. La cantidad de precipitado blanco aumentó con el tiempo, está de acuerdo con la cantidad medida de Al disuelto durante la electrólisis. Varios investigadores han informado también de la misma conducta [12, 18, 34-36].

Un grupo de experimentos se llevó a cabo en el que las placas de Al, de pesos conocidos, se sumergieron en disoluciones ligeramente alcalinizadas de 1850 mg/L de NaCl (llevadas a pH = 8.8 con NaOH). Estas condiciones fueron seleccionadas para imitar las condiciones de pH cerca del cátodo, donde la disolución química de Al es más probable que ocurra. La Fig. 8 muestra los cambios de concentración de Al con el tiempo, según lo determinado por el método gravimétrico (40 cm<sup>2</sup> de área de electrodo sumergida) en disoluciones acuosas de NaCl 1850 mg/L a pH 8.8.

Como puede observarse, la concentración de Al aumentó linealmente con el tiempo hasta las primeras 8 horas, después de lo cual se alcanzó una meseta a aproximadamente 3 mg de Al/L para el resto del tiempo de funcionamiento. Este comportamiento puede ser explicado por la formación de una capa protectora de hidróxido de aluminio/óxido Al(OH)<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sobre la superficie del electrodo de Al, que inhibe la disolución química adicional de Al, lo que no sucede tan notablemente en el proceso de disolución electroquímica [7-8].

La disolución electroquímica del Al se produce más lentamente en las primeras 8 horas (comparar Figs. 4 y 8), esto es unas 0,58 veces menor. La formación de esta capa protectora en soluciones aireadas puede ser dada por las siguientes reacciones:



Figura 7. Foto tomada a las muestras obtenidas durante la disolución anódica de aluminio en el tiempo.

Fuente: Los autores.

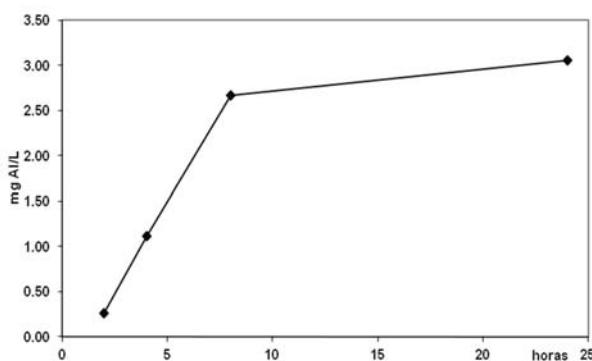


Figura 8. Cambio de la concentración de aluminio disuelto con el tiempo durante la inmersión de la placa de aluminio ( $40 \text{ cm}^2$ ) en una solución acuosa 1850 mg/L de NaCl a pH 8.8, medida por el método gravimétrico.

Fuente: Los autores.



La reacción global es:



Además, en presencia de oxígeno disuelto, el Al puede ser directamente oxidado a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como se muestra por la siguiente reacción:



Estos resultados confirmaron que el Al puede ser químicamente disuelto, pero la cantidad disuelta por oxidación química por el oxígeno presente, a pH 8.8, es insignificante en comparación con el que se disolvió por oxidación anódica. La diferencia en el contenido total de Al disuelto que puede verse entre la disolución química y electroquímica, puede explicarse por el hecho de que las condiciones de funcionamiento durante la disolución química son diferentes de las condiciones reales y la hidrodinámica del pH en las zonas cercanas a los electrodos de Al utilizados durante la electrólisis. Especialmente, las condiciones de pH en el cátodo son fuertemente alcalinas.

Los resultados anteriores muestran que el pH de la solución influye en la velocidad de disolución de Al

durante la electrólisis de soluciones acuosas que utilizan electrodos de aluminio. En la literatura [37-41] se confirma que el pH inicial, la densidad de corriente y la naturaleza de electrolito de soporte son los principales parámetros que pueden causar cambios en el pH durante la electrólisis.

Para condiciones iniciales de pH ácido, el aumento en el pH puede ser explicado por la concentración de iones  $\text{OH}^-$  que aumentó el pH del medio. En contraste, para las soluciones con un pH inicial mayor que 9, la disminución en el pH puede atribuirse al consumo de mayores cantidades de iones  $\text{OH}^-$  para formar especies aniónicas de compuestos aluminio, tales como  $\text{Al(OH)}_4^-$  y  $\text{Al(OH)}_5^{2-}$ .

Al final de la electrólisis, la mayoría de las soluciones acuosas se estabilizan en un valor de pH cercano a 9. La estabilización a este valor, para todos los valores iniciales de pH, puede ser explicada por un efecto amortiguador de especies hidroxo-aluminio que equilibran la variación de la concentración de iones hidroxilo a través de la formación de complejos monoméricos y poliméricos de Al como  $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ ,  $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ ,  $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ ,  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$  y  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$  [16, 41].

#### 4. Conclusiones

Disolución química del Al está fuertemente influenciada por el pH. A pH alcalinos puede aumentar la velocidad de disolución en varios órdenes de magnitud. Dentro de las condiciones experimentales la naturaleza de los medios electrolitos (NaCl o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) no parece influir en gran medida el proceso de disolución química. El proceso de disolución electroquímica depende principalmente de la carga eléctrica específica y de la salinidad. Para modelar el proceso, se debe considerar el pH en las superficies de los electrodos, que difiere significativamente del resto de la solución, con el fin de justificar adecuadamente el proceso de disolución química. La presencia de NaCl y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puede potenciar la disolución de Al pero los resultados indican que esta reacción está catalizada por la presencia de dichas sales, debido a un aumento de la conductividad del medio. Se ha demostrado que las concentraciones de Al medidas fueron ligeramente superiores a los valores teóricos calculados utilizando la ley de Faraday; la diferencia se debe al incremento de la densidad de carga. Los cambios de pH, durante la electrólisis, dependen principalmente de pH inicial y la naturaleza de electrolito de soporte. Para condiciones iniciales de pH ácido, éste se incrementó durante la electrólisis, sin embargo, disminuyó en soluciones con un pH inicial cerca de 9. Estos resultados pueden ser debido a la naturaleza de las especies de hidróxido de Al formados durante la disolución anódica del Al. En condiciones ácidas y neutras, parece que los iones hidroxilo formados en el cátodo no participan completamente en la formación de especies neutras de hidróxido de aluminio y el exceso de iones  $\text{OH}^-$  aumenta el pH del medio. En contraste, el pH disminuye en condiciones altamente alcalinas y puede ser atribuido al consumo de grandes cantidades de iones  $\text{OH}^-$  para formar especies aniónicas, tales como  $\text{Al(OH)}_4^-$  y  $\text{Al(OH)}_5^{2-}$  y otras especies oligoméricas de aluminio. La estabilización de pH, a un valor cercano a 9, puede explicarse por un efecto de amortiguación de las especies de oxihidróxidos de Al que generaría un equilibrio a la variación en la concentración de iones hidroxilo a través de la formación de especies químicas complejas: monoméricos, dímeros, trímeros y oligoméricos de hidróxidos de Al.

## Referencias

- [1] Jiang, J.Q., Graham, N., Andre', C.A., Kelsall, G.H. and Brandon, N., Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. *Water Res.*, 36 (16), pp. 4064-4078, 2002.
- [2] Holt, P.K., Barton, G.W., Wark, M. and Mitchell, C.A., A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids Surf., A*, 211, pp. 233-248, 2002.
- [3] Chen, X.M., Chen, G.H. and Yue, P.L. Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation, *Chem. Eng. Sci.*, 57 (13), pp. 2449-2455, 2002.
- [4] Dávila-Rincón J., Mariaga-Cabral N. and Machuca-Martínez F., Total solid removal of vinasse by Electrocoagulation - electroflotation. *DYNA*, 76 (158), pp. 41-47, 2009.
- [5] Bayramoglu, M., Kobya, M., Can, O.T. and Sozbir, M., Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater, *Sep. Purif. Technol.*, 37 (2), pp. 117-125, 2004.
- [6] Mansouri, K., Ibrik, K. and Abdel, A., Anodic dissolution of pure Aluminum during electrocoagulation process: Influence of supporting electrolyte, initial pH, and current density, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, pp. 13362-13372, 2011.
- [7] Giovannardia, R., Fontanesib, C. and Dallabarbac, W., Adsorption of organic compounds at the aluminium oxide/aqueous solution interface during the aluminium anodizing process. *Electrochim. Acta*, 56, pp. 3128-3138, 2011.
- [8] Xiong, W., Qi, G.T., Guo, X.P. and Lu, Z.L., Anodic dissolution of Al sacrificial anodes in NaCl solution containing Ce, *Corros. Sci.*, 53, pp. 1298-1303, 2011.
- [9] Martínez, F. Tratamiento de aguas residuales industriales mediante electrocoagulación y coagulación convencional. Dr. Tesis, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Castilla-La Mancha, Ciudad Real, España, 2007.
- [10] Koroleva, E.V., Hashimoto, T., Thompson, G.E. and Skeldon, P. Anodic film formation on aluminum in nitric acid., *J. Electrochem. Soc.*, 155, pp. C557-C564, 2008.
- [11] Yakovleva, N.M., Anicai, L., Yakovlev, A.N., Dima, L., Ya, E., Khanina, M., Buda, E. and Chupakhina, A., Structural study of anodic films formed on aluminum in nitric acid electrolyte, *Thin Solid Films*, 416, pp. 16-23, 2002.
- [12] Cañizares, P., Carmona, M., Lobato, J., Martínez, F. and Rodrigo, M.A., Electrodissolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, pp. 4178-4185, 2005.
- [13] Mao, X., Hong, S., Zhu, H., Lin, H., Wei, L. and Gan, F., Alternating pulse current in electrocoagulation for wastewater treatment to prevent the passivation of al electrode, *Chem. Mater. Sci.*, 23, pp. 239-241, 2008.
- [14] Vasudevan, S., Lakshmi, J. and Sozhan, G., Effects of alternating and direct current in electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.*, 192, pp. 26-34, 2011.
- [15] Eyyaz, M., Kirlaroglu, M., Aktas, T. S. and Yuksel, E., The effects of alternating current electrocoagulation on dye removal from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.*, 153, pp. 16-22, 2009.
- [16] Barrera-Diaz, C., Bilyeu, B., Roa, G., Bernal-Martinez, L. Physicochemical aspects of electrocoagulation. *Sep. Purif. Rev.*, 40, pp. 1-24, 2011.
- [17] Callejas, J., Prieto, F., Reyes, V.E., Marmolejo, Y. y Méndez, M.A., Caracterización fisicoquímica de un lactosuero: potencialidad de recuperación de fósforo, *Acta Universitaria*, 22 (1), pp. 11-18, 2012.
- [18] APHA, AWWA, WPCF, Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th ed., Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., Eaton, A. D., Franson, M. A. H., Eds., American Public Health Association: Washington, DC, 1989.
- [19] Prieto-Méndez, J., Prieto-García, F., Acevedo-Sandoval, O.A. and Méndez-Marzo, M.A.. Correlation of moisture, pH and zeta potential ( $\zeta$ ) in sandy-clay-loam soils of the southern state of Hidalgo, *Asian Journal of Chemistry*, 26 (10), pp. 3001-3005, 2014.
- [20] Picard, T., Cathalifaud-Feuillade, G., Mazet, M. and Vandesteendam, C., Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes, *J. Environ. Monit.*, 2 (1), pp. 77-80, 2000.
- [21] Lide, D.R., *Handbook of Chemistry and Physics*, 71<sup>st</sup> ed., CRC Press: Boca Raton, FL., USA, 1990.
- [22] Harris, D.C., *Quantitative chemical analysis*, 5<sup>th</sup> ed., Freeman: New York, USA, 1998.
- [23] Cañizares, P., García-Gómez, J., Lobato, J. and Rodrigo, M.A., Modelization of wastewater electro-oxidation processes. Part I. General description and application to nonactive electrodes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, pp. 1915-1922, 2004a.
- [24] Cañizares, P., García-Gómez, J., Lobato, J. and Rodrigo, M.A., Modelization of wastewater electro-oxidation processes. Part II. Application to active electrodes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, pp. 1923-1931, 2004b.
- [25] Cañizares, P., Sáez, C., Lobato, J. and Rodrigo, M.A., Electrochemical treatment of 4-Nitrophenol aqueous wastes using boron doped diamond anodes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, pp. 1944-1951, 2004c.
- [26] Cañizares, P., Díaz, M., Domínguez, J.A., García-Gómez, J. and Rodrigo, M.A., Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes on synthetic diamond thin-film electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (17), pp. 4187-4194, 2002.
- [27] Cañizares, P., García-Gómez, J., Lobato, J. and Rodrigo, M.A., Electrochemical oxidation of aqueous carboxylic acid wastes using diamond thin-film electrodes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, pp. 956-962, 2003a.
- [28] Trompette, J.L. and Vergnes, H., On the crucial influence of some supporting electrolytes during electrocoagulation in the presence of aluminum electrodes, *J. Hazard. Mater.*, 163, pp. 1282-1288, 2009.
- [29] Zaid, B., Saidi, D., Benzaid, A. and Hadji, S., Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy, *Corros. Sci.*, 50, pp. 1841-1847, 2008.
- [30] El-Maghriby, A.A., Corrosion inhibition of aluminum in hydrochloric acid solution using potassium iodate inhibitor, *Open Corros. J.*, 2, pp. 189-196, 2009.
- [31] Cañizares, P., Martínez, F., Jiménez, C., Lobato, J. and Rodrigo, M.A. Comparison of the aluminum speciation in chemical and electrochemical dosing processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, pp. 8749-8756, 2006.
- [32] Cañizares, P., Martínez, F., Rodrigo, M.A., Jiménez, C., Sáez, C. and Lobato, J., Modelling of wastewater electrocoagulation processes Part II: Application to dye-polluted wastewaters and oil-in-water emulsions, *Sep. Purif. Technol.*, 60, pp. 147-154, 2008.
- [33] Cañizares, P., Jiménez, C., Martínez, F., Sáez, C. and Rodrigo, M.A., Study of the electrocoagulation process using aluminium and iron electrodes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, pp. 6189-6195, 2007.
- [34] Soltis, J., Laycock, N.J. and Krouse, D., Temperature dependence of the pitting potential of high purity aluminium in chloride containing solutions, *Corros. Sci.*, 53, pp. 7-10, 2011.
- [35] Vasudevan, S., Lakshmi, J. and Sozhan, G., Effects of alternating and direct current in electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.*, 192, pp. 26-34, 2011.
- [36] Eyyaz, M., Kirlaroglu, M., Aktas, T. S. and Yuksel, E., The effects of alternating current electrocoagulation on dye removal from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.*, 153, pp. 16-22, 2009.
- [37] Emamjomeh, M.M., and Sivakumar, M., Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes, *J. Environ. Manage.*, 90, pp. 1663-1679, 2009.
- [38] Can, O.T. and Bayramoglu, M., The effect of process conditions on the treatment of benzoquinone solution by electrocoagulation, *J. Hazar. Mater.*, 173, pp. 731-736, 2010.
- [39] Chou, W.L., Wang, C.T. and Huang, K.Y., Effect of operating parameters on indium (III) ion removal by iron electrocoagulation and evaluation of specific energy consumption, *J. Hazard. Mater.*, 167, pp. 467-474, 2009.
- [40] Chou, W.L., Wang, C.T., Liu, T.C. and Chou, L.C., Effect of process parameters on removal of salicylic acid from aqueous solutions via electrocoagulation, *Environ. Eng. Sci.*, 28, pp. 365-372, 2011.
- [41] Chou, W.L., Removal and adsorption characteristics of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.*, 177, pp. 842-850, 2010.

**F. Prieto-García**, es graduado en Lic. en Química en 1978 de la Universidad Central de Las Villas, Cuba, Dr. en Química en 1997 de la Universidad de Valladolid, España. Es investigador del Sistema Nacional de México, Nivel I. Trabaja como Profesor Investigador titular nivel C, en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México desde hace 15 años.

**J. Callejas-Hernández**, es graduada en Lic. en Química en Alimentos en 2005 y Dra. en Ciencias Ambientales en 2012, ambos de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México. Trabaja como Profesora Investigadora titular Nivel A, en la Universidad Politécnica de Francisco I. Madero, en México.

**V. E. Reyes-Cruz**, es graduado en Lic. en Ingeniería Química en 1991, del el ITP de México, MSc- en Química con especialidad Electroquímica en 1998 de la UAM-Iztapalapa, México, Dr. en Química con opción Ingeniería Electroquímica en 2002, de la UAM-Iztapalapa, México.

**Y. Marmolejo-Santillán**, es graduada en Lic. en Biología en 1998 y Dra. en Ciencias Ambientales en 2012, de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México. Trabaja como Profesora en el Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería de la misma Universidad.

**J. Prieto-Méndez**, es graduada en Lic. en Química en Alimentos en 2005 y Dra en Ciencias Ambientales en 2011, de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México. Trabaja desde 2011 como Profesora Investigadora titular Nivel B, en el Instituto de Ciencias Agropecuarias de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.