

**REMOCIÓN DE AMONIO Y DE METALES PESADOS DE LOS LIXIVIADOS
DEL RELLENO SANITARIO “LA ESMERALDA” DE LA CIUDAD DE
MANIZALES POR ELECTROCOAGULACIÓN**

JOSÉ NICOLÁS RÍOS CARDONA

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA
INGENIERIA QUÍMICA
2005**

**REMOCIÓN DE AMONIO Y DE METALES PESADOS DE LOS LIXIVIADOS
DEL RELLENO SANITARIO “LA ESMERALDA” DE LA CIUDAD DE
MANIZALES POR ELECTROCOAGULACIÓN**

JOSÉ NICOLÁS RÍOS CARDONA

Trabajo de grado

**Modalidad: Proyecto Final para optar al título de
INGENIERO QUIMICO**

Línea de profundización en Ingeniería Ambiental

Director

GONZALO MORANTE G.

Ingeniero Químico

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA
INGENIERIA QUÍMICA
2005**

Nota de aceptación

Jurado

Jurado

Manizales, Febrero de 2005

**Gracias a Dios, por todo su amor.
Gracias a mi madre por su lucha
y por nunca haber desfallecido.**

RESUMEN

El problema de la gestión de los residuos sólidos no termina con su almacenamiento en rellenos controlados. La transformación de la materia orgánica junto con las infiltraciones de agua lluvia, que disuelven y arrastran a su paso residuos en proceso de degradación, generan un efluente llamado lixiviado que contiene un alto grado de contaminantes.

En el afán de buscar tratamientos o alternativas diferentes para aminorar los niveles de contaminación de los lixiviados en los rellenos sanitarios, se pretende estudiar en este trabajo la reducción de amonio y de metales pesados presentes en los lixiviados del relleno sanitario LA ESMERALDA de la ciudad de Manizales, por medio de la técnica de electrocoagulación. La parte inicial de este trabajo, tiene que ver con la electrocoagulación de estos lixiviados en un proceso por lotes, del cual se obtendrán los parámetros óptimos (tiempo de residencia, voltaje y tipo de electrodo) que en la etapa final del estudio, se utilizaran en la realización de pruebas en un proceso en continuo.

ABSTRACT

The trouble in management of solid residues does not end at its storage into disposal site. Transformation of organic material together with rainwater infiltration which dissolve and drag residues in decomposition process along its rout, generate a flow of leached substances, which contains a high degree of contaminating substances.

Searching for treatments or different alternatives for reducing the levels of contamination by leached substances in garbage heap, I intend to study in this paper the reduction of ammonium and heavy metals that are found in leached substances from LA ESMERALDA disposal site of Manizales making use of electrocoagulation technique. The initial stage of this study deals with electrocoagulation of these waterwaste at the batch process, from which I shall obtain available parameters (residence time, voltage and sort of electrode) that I shall use at the final stage of this study for performing the samples in a continuous process.

TABLA DE CONTENIDO

1. <u>OBJETIVOS</u>	7
2. <u>MARCO TEORICO</u>	8
2.1 <u>ELECTROQUIMICA</u>	8
2.1.1 <u>Conceptos Básicos</u>	8
2.1.2 <u>Leyes de Faraday</u>	9
2.1.3 <u>Migración Iónica</u>	10
2.2 <u>ELECTROCOAGULACION</u>	11
2.2.1 <u>Análisis de las Variables</u>	14
2.3 <u>COAGULACION QUIMICA</u>	15
2.4 <u>NORMATIVIDAD AMBIENTAL</u>	16
3. <u>METODOLOGIA</u>	17
3.1 <u>GENERALIDADES</u>	17
3.2 <u>ELECTROCOAGULACION PROCESO BATCH</u>	18
3.3 <u>DISEÑO EXPERIMENTAL</u>	19
3.4 <u>PORCENTAJE DE REMOCIÓN (PR)</u>	20
3.5 <u>COSTOS</u>	21
4. <u>RESULTADOS</u>	22
5. <u>ANALISIS DE LOS RESULTADOS</u>	24
5.1 <u>VARIACION DEL LIXIVIADO</u>	24
5.2 <u>DESGASTE DE LOS ELECTRODOS</u>	25
5.3 <u>MUESTREO</u>	26
5.4 <u>TIEMPO DE RETENCION</u>	27
5.5 <u>TIEMPO DE EXPERIMENTACION</u>	28
6. <u>DISEÑO DE UN ELECTROCOAGULADOR PARA EMAS S.A E.S.P</u>	29
6.1 <u>COSTOS DEL PROCESO</u>	31

7. <u>CONCLUSIONES</u>	32
8. <u>RECOMENDACIONES</u>	33
9. <u>BIBLIOGRAFIA</u>	35
<u>ANEXO A. REACTOR DE ELECTROCOAGULACION</u>	37
<u>ANEXO B. METODOS DE ANALISIS</u>	42

INTRODUCCIÓN

La disposición final de los residuos sólidos producidos por los núcleos de generación urbanos y rurales, ha constituido un grave problema de higiene ambiental desde hace muchos años, el ¿ Que hacer con los residuos sólidos que producimos ? es el interrogante mas difícil de responder día a día, el incremento poblacional ha incurrido en un aumento de dichos residuos y la sociedad de consumo, cuyos hábitos están dirigidos a la compra de productos de "usar y tirar" que, lejos de ofrecernos una mejor calidad de vida por la supuesta comodidad de su empleo, nos conducen a una irrefrenable generación de productos, muchos de ellos elaborados con materiales no reutilizables ni reciclables, como los plásticos, que una vez finalizada su utilidad, se "tiran a la basura". Sin embargo, la basura no desaparece sino que se traslada, la mayoría, a rellenos sanitarios.

En los rellenos existe gran acumulación de desechos al aire libre, aspecto este que causa un impacto ambiental bastante marcado, sobre todo a nivel salud publica, ya que en ellos, se producen reacciones químicas y biológicas entre los constituyentes de la basura, dando como resultado la descomposición anaeróbica de la misma, la mezcla de estas sustancias con las infiltraciones de agua lluvia y con cualquier otro liquido que escurra como resultado de la degradación, generan productos líquidos tóxicos llamados lixiviados, que contaminan el suelo y las aguas subterráneas, o emitidos a la atmósfera (en forma de gases) contaminan el aire.

El presente trabajo se centra en el estudio de la viabilidad en costos y en eficiencia, de la remoción de metales pesados: mercurio, hierro y plomo (aunque no son los únicos que están presentes en los lixiviados de los rellenos sanitarios, son algunos de los que se encuentran en mayor proporción y por tanto poseen un alto índice contaminante) y de

nitrógeno amoniacal de los lixiviados del relleno sanitario la Esmeralda, por medio de la electrocoagulación, utilizando el reactor piloto de la Universidad Nacional sede Manizales.

El plomo que procede principalmente de las baterías de los automóviles, aparatos electrónicos, plásticos, vidrio, cerámica, pigmentos entre otros, ocasiona lesiones cerebrales en los niños e hipertensión arterial en adultos. La fuente de mercurio es fundamentalmente las pilas, el mercurio produce lesiones renales y neurológicas. El nitrógeno amoniacal proviene principalmente de la conversión por acción de bacterias saprofitas del nitrógeno orgánico presente en las proteínas no asimilables y la urea contenidas en la orina de los animales, este proceso ocurre bajo condiciones tanto aeróbicas como anaeróbicas. [1]

Estos metales pesados y el amonio son un problema en el manejo de los lixiviados del relleno, una alta cantidad de metales pesados hacen que los lodos resultantes no puedan ser utilizados en otras áreas y una gran presencia de nitrógeno amoniacal da pie a una baja eficiencia de los futuros tratamientos biológicos que se podrían llevar a cabo con estos lixiviados, si alcanzáramos una reducción significativa en estos aspectos, contribuiremos a disminuir su concentración, a cumplir la normatividad ambiental vigente sobre vertimiento de lixiviados y sobre todo a contaminar menos.

1. OBJETIVOS

- **OBJETIVO GENERAL**

Estudio de tratabilidad del amonio y los metales pesados en las aguas residuales del relleno sanitario LA ESMERALDA (lixiviados) utilizando la técnica de electrocoagulación.

- **OBJETIVOS ESPECIFICOS**

1. Determinar el porcentaje de remoción de amonio.
2. Determinar el porcentaje de remoción de mercurio, hierro y plomo.
3. Analizar los costos de la remoción de amonio y metales pesados (mercurio, hierro y plomo) por electrocoagulación.

2. MARCO TEORICO

2.1 ELECTROQUIMICA

2.1.1 Conceptos Básicos

La Electroquímica estudia las reacciones de oxidación-reducción, en las que tiene lugar la transferencia de electrones y la producción y uso de la corriente eléctrica. Para lograr esta transferencia, se utiliza un campo eléctrico que se crea mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre dos fases conductoras (normalmente metales). Este tipo de movimiento dota a la fase (normalmente una disolución) en la que están presentes los iones, de una propiedad denominada conductividad, dado a esta se produce un campo eléctrico entre los electrodos y la fase, dándose una transferencia de electrones de los electrodos a la disolución o viceversa, produciendo una reacción química.

Michael Faraday, químico y físico que sentó las bases para la aplicación de la electricidad, llamo electrolito al líquido conductor de la corriente eléctrica y electrodos a los conductores metálicos en contacto con la disolución, el recipiente que contiene la disolución y los electrodos recibe el nombre de celda electrolítica. El voltaje de una celda es una medida de la tendencia de una reacción a ocurrir. La energía de la celda se calcula de acuerdo a los potenciales normales de los electrodos. [2]

El paso de corriente a través de la celda causa cambios en la concentración, caídas de voltaje y efectos calóricos. Para que la corriente pase a través de la celda deberán ocurrir los procesos de oxido-reducción en ambos electrodos, hasta el grado de un mol por cada ion intercambiado.

2.1.2 Leyes 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 sustancia que se forma por reacción química en los electrodos, esto se expresa en las leyes cuantitativas que rigen la electrolisis postuladas por Faraday.

La primera ley de Faraday establece que: “La masa de producto obtenido en un electrodo durante la electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad (Culombio) que pasa a través del electrolito”.

La segunda ley dice: “La masa, en gramos, de un producto obtenido o consumido en un electrodo durante la electrolisis, es directamente proporcional a la masa de dicho producto”.

La tercera ley dice: “La cantidad de masa depositada o retirada durante la electrolisis es inversamente proporcional a la valencia de dicho material”

Estas leyes pueden combinarse en una sola relación si se introduce la constante de proporcionalidad F, llamada constante de Faraday, así:[3]

$$m = \frac{Q * E}{F} \quad (1)$$

Donde:

m : Cantidad de un elemento depositado (gr).

Q : Cantidad de electricidad en culombios.

E : Equivalente químico del elemento.

La constante de Faraday se determinó experimentalmente y es igual 96500 Culombios, y se entiende como la cantidad de electricidad necesaria para liberar un equivalente químico de cualquier elemento, esto es, para depositar un equivalente químico de cualquier elemento se necesitan una transferencia de 96500 culombios y para los iones positivos monovalentes un equivalente gramo es igual a la masa atómica en gramos, es decir, a una mol, ya que la valencia es 1.

$$\frac{96500 \text{culombios}}{1 \text{equivalente}} * \frac{1 \text{equivalente}}{1 \text{mol}} * \frac{1 \text{mol}}{6.02 * 10^{23} \text{electrón}} = 1.622 * 10^{-19} \text{culombios/ electrón}$$

Es decir la cantidad de electricidad que se necesita para depositar un ión o un átomo de cualquier elemento es igual a un múltiplo de $1.622 * 10^{-19}$ culombios, lo que hace suponer que la electricidad está formada por partículas que contienen esta cantidad de carga eléctrica.

2.1.3 Migración Iónica

Los iones existentes dentro de la celda electrolítica adquieren un movimiento uniformemente acelerado de migración, por el campo electrostático que se genera al inducir una diferencia de potencial entre los electrodos, es claro pensar que con el tiempo crecerían tanto el número de iones que llegan a los electrodos por segundo como la intensidad de la corriente que atraviesa la celda, sin embargo, la experiencia enseña que la celda electrolítica obedece a la ley de Ohm, siendo constante en el tiempo la intensidad de la corriente (siempre que no varíe la concentración iónica), por lo que hemos de aceptar que el rozamiento viscoso de los iones durante el desplazamiento crea una fuerza opuesta al movimiento que compensa exactamente la debida a el campo eléctrico, originando la

constancia de la velocidad de migración iónica que es proporcional a la fuerza de rozamiento.[4]

Se puede expresar lo anterior, así:

$$E * z * e = C * u \quad (2)$$

Donde:

E : Intensidad de la corriente.

C : Constante de proporcionalidad.

ze : Carga del Ion.

u : Constancia de la velocidad de migración.

La razón u/E , se denomina movilidad iónica, y depende enteramente de la naturaleza del ion y del disolvente. La movilidad iónica es en resumidas cuentas, la velocidad absoluta que adquiere un ion bajo la acción de un campo eléctrico de intensidad unitaria o bajo la acción de un gradiente de potencial unitario. Esta movilidad se define para disponer de una magnitud que no dependa del campo eléctrico.

2.2 ELECTROCOAGULACION

La Electrocoagulación (EC) es un procedimiento físico-químico que provoca la coagulación de la materia suspendida en aguas contaminadas, introduciendo corriente eléctrica (Corriente directa), generalmente menor a 15 voltios [5], para inducir una reacción química en el agua ocasionando la desestabilización y agregación de partículas menores en más grandes. El proceso electrolítico de coagulación consiste en establecer una diferencia

de potencial mediante un par de electrodos dentro de una dispersión coloidal, proporcionando en esta, una migración de los coloides hacia los electrodos, lo cual indica que los coloides tienen carga eléctrica. Esta migración se realiza con una velocidad proporcional al gradiente de potencial establecido en la solución.

Las partículas suspendidas en el agua presentan un grado elevado de estabilidad debido a su carga, que generalmente es negativa; lo que se consigue con la Electrocoagulación es, por medio de una corriente eléctrica, generar una buena cantidad de iones de carga contraria (positiva), provenientes de electrodos de sacrificio, que producen la neutralización (desestabilización) de esas partículas; la materia desestabilizada se agrega para formar partículas de mayor peso, lo que hace más fácil su eliminación, debido a la decantación que además, mejora la eficiencia de los métodos de separación como la filtración [2].

Con la aplicación de corriente eléctrica se presentan los siguientes procesos físico-químicos: Oxidación anódica y reducción catódica de impurezas presentes en el agua, descarga y coagulación de partículas coloidales, electrofóresis, flotación de partículas sólidas o electroflotación y precipitación de iones metálicos sobre los cátodos [6], en este último, que es un proceso importante a evaluar en la recuperación y remoción de metales pesados, los iones del metal viajan hacia el cátodo donde sufren una reducción y quedan depositados (electrodeposición), haciendo posible su remoción.

Durante el proceso de electrocoagulación ocurre una disolución anódica donde se liberan iones que reaccionan con algunos contaminantes en solución precipitándolos. En los electrodos se generan microburbujas de hidrógeno y oxígeno que chocan y se adhieren a los floculos [3], arrastrándolos a la superficie del líquido donde se forma una espuma que en algunos casos puede ser removida mecánicamente (electroflotación)[13].

Relacionando los conceptos electroquímicos con la electrocoagulación, se puede determinar la corriente I en amperios y por tanto, el tamaño de la fuente que se necesita:[7]

$$I = \frac{6.085 * Con * Q}{PM * Eff} \quad (3)$$

Donde:

Con : Cantidad necesaria de electrodo a sacrificar, referida a la concentración de la variable a remover en (ppm).

PM : Peso equivalente gramo de la variable a remover.

Eff : Eficiencia del sistema.

Q : Caudal en galones por minuto.

Si se conoce el valor de la conductividad del agua residual a tratar, podemos determinar el área en pies² que se requiere de los electrodos:

$$A = \frac{0.002735 * Ci * d * I}{E} \quad (4)$$

Donde:

Ci : Conductividad de agua a tratar en uOhm/cm.

I : Corriente total en Amperios.

E : Voltaje del sistema en Voltios.

d : Distancia entre laminas en pulgadas.

2.2.1 Análisis de las Variables

Las variables de diseño de un reactor de electrocoagulación son primordialmente, el tiempo de retención; el caudal a tratar; el voltaje entre placas (la corriente) y la cantidad de material a remover, con estos parámetros podemos determinar el tamaño de nuestro reactor.

La velocidad de movimiento iónico de un electrolito viene dada en centímetros por segundo, por unidad de diferencia de potencial, y el promedio de esta velocidad para la gran mayoría de los contaminantes que atraen nuestro interés por la necesidad de removerlos es cerca de una pulgada por hora por voltio por pulgada (ver ecuación 5). Esto quiere decir, que dependiendo de las condiciones físicas y técnicas del reactor, la interacción de las variables: espacio y voltaje entre electrodos, determinan la magnitud del tiempo de reacción, así, entre mas grande sea el espacio que separe los electrodos y mas corto sea el tiempo de retención, habrá menos posibilidades de tratar todos los contaminantes.[4]

$$\frac{\frac{1in}{1Vol}}{1in} = \frac{\frac{e}{f_{RET}}}{e} \quad (5)$$

Donde:

f_{RET} : Tiempo de retención en horas.

e : Espacio entre electrodos en pulgadas.

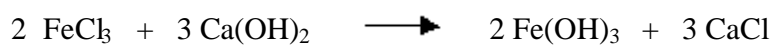
V : Voltaje entre electrodos en voltios.

2.3 COAGULACION QUIMICA

La coagulación química puede definirse como un proceso unitario por el cual se reducen las fuerzas repelentes existentes entre partículas coloidales para formar partículas de mayor tamaño y mejor sedimentación [8]. Usado para causar la coalescencia o agregación de material suspendido en el agua. El proceso consiste en la adición de sustancias químicas al agua, su distribución uniforme en ella y la formación de un floc fácilmente sedimentable. La coagulación prepara el agua para la sedimentación, incrementa grandemente la eficiencia de los sedimentadores y tiene como función principal desestabilizar, agregar y unir las sustancias coloidales presentes en el agua [9].

Las partículas coloidales presentan cargas superficiales electrostáticas que hace que existan fuerzas de repulsión entre ellas y les impida aglomerarse para sedimentarse. Estas cargas son, en general, negativas, aunque los hidróxidos precipitados con cal las suelen tener positivas. La coagulación consiste en la neutralización de las cargas superficiales, para precipitar los coloides, mediante la adición de un electrolito de carga opuesta a la de las partículas coloidales, y además el efecto aumenta marcadamente con el número de cargas que lleva el electrolito. Los químicos adicionados al agua, que poseen los iones trivalentes (Al^{+3} y Fe^{+3}), son los electrolitos encargados de la neutralización.

Al añadir hierro, Fe^{+3} , como coagulante, parte de los iones trivalentes se dirigen a la neutralización de las cargas negativas del coloide, mientras que, simultáneamente, la mayor parte reacciona con agua formando hidróxido insoluble, este atrapa los coloides neutralizados y facilita su decantación, según la reacción:



2.4 NORMATIVIDAD AMBIENTAL

Desde la creación del Ministerio del Medio Ambiente en nuestro país, se le dio mucha más importancia a todo lo relacionado con los problemas de contaminación ambiental, reflejado esto en la implementación de medidas legales mucho más estrictas para aquellos que hasta ese momento no estaban cumpliendo con la ley existente o no eran partícipes de cumplirla. Dentro de la reglamentación presentada en el Decreto-Ley 2811 de 1974 y la Ley 99 de 1993 dispuestos en el régimen legal del medio ambiente, se encuentra en materia, la prestación del servicio público de aseo, incluido lo referente al manejo de los lixiviados dentro de los rellenos sanitarios, el cual es total responsabilidad de las personas que los operan, y que además, deben asegurar que el lixiviado generado se trate antes del vertimiento final, de tal manera que el efluente cumpla con las normas de vertimiento vigentes, lo cual será objeto de evaluación en los estudios ambientales correspondientes, como lo expresa el artículo 94 del Decreto 1713 de octubre de 2002 del régimen legal del medio ambiente.[10]

En nuestro país a las empresas encargadas de la recolección y disposición de las basuras se les está exigiendo por parte de las autoridades ambientales el tratamiento de los lixiviados antes de verterlos a un cauce hídrico, como parte del plan para la gestión integral de residuos sólidos (PGIRS), en el cual, los municipios y distritos deberán elaborar y mantener actualizado un plan municipal o distrital para la gestión integral de residuos o desechos sólidos en el ámbito local y/o regional según sea el caso, dentro de este plan se encuentra estipulado la identificación y análisis de factibilidad de las mejores alternativas para su incorporación como parte de los programas del plan, todo esto enmarcado en la política para la gestión integral de los residuos expedida por el Ministerio del Medio Ambiente.[10]

3. METODOLOGIA

3.1 GENERALIDADES

Para el desarrollo de este estudio se utilizó lixiviado crudo, realizando muestreos de forma puntual en el vertedero ubicado a la entrada de la planta de tratamiento físico-químico, se ejecutaban en las horas de la mañana recogiendo 70 litros, que se transportaban al laboratorio de aguas residuales de la Universidad Nacional sede Manizales, donde se homogenizaban en una caneca antes de ser electrocoagulados y después de utilizados se retornaban al relleno.

La electrocoagulación se realizó en escala banco, el mismo día de los muestreos y en el reactor electrolítico de la Universidad Nacional; cuya descripción física y el procedimiento para su uso se encuentran en el Anexo A.

Las pruebas de laboratorio que se le realizaron a las muestras antes y después de la electrocoagulación, contaban con la cuantificación de plomo por absorción atómica con lámpara de descarga; de hierro por absorción atómica con lámpara de cátodo hueco; de mercurio por generador de hidruros y nitrógeno amoniacal por destilación, todos estos realizados en las instalaciones de la Universidad Nacional sede Manizales. La descripción de los anteriores métodos se encuentra en el Anexo B.

3.2 ELECTROCOAGULACION PROCESO BATCH

Para la realización de las electrocoagulaciones se contó con algunos parámetros del reactor electrolítico fijos y otros variables:

Los fijos son:

- Número de electrodos: ocho
- Volumen a tratar en las pruebas batch o por lotes: 21 litros.

Se eligió ocho electrodos porque este número proporcionaba una distribución en la que los espacios entre ellos es igual y la distancia entre las paredes del reactor y los electrodos siguientes, era la menor.

Los 21 litros son en el compartimiento de reacción (sin el sedimentador), se escoge este volumen de trabajo para no incluir el sedimentador en las pruebas por lotes, ya que estos dos se comunican por una ranura ubicada a dos centímetros de la parte superior del reactor. Este volumen cubre más del 70% del reactor, y por lo tanto de los electrodos, lo que deja claro que es un volumen bueno de trabajo. (Ver figura anexo A)

Los variables son:

- El voltaje de electrocoagulación. (V)
- El tiempo de electrocoagulación. (?)
- Tipo de electrodos. (E)

Los valores iniciales de cada uno de los parámetros se presentan en la siguiente tabla:

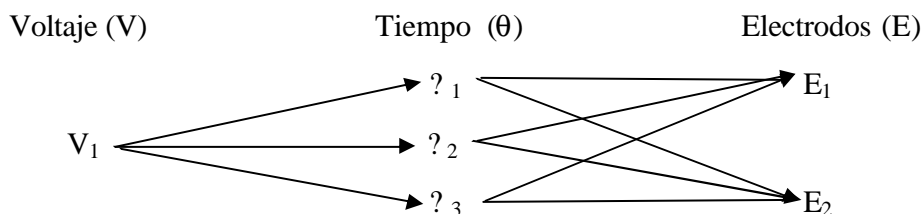
Tabla 1. Valores Iniciales

VOLTAJE (voltios)			TIEMPO (Minutos)			ELECTRODOS	
V ₁	V ₂	V ₃	? ₁	? ₂	? ₃	E ₁	E ₂
2.0	2.5	3.0	10	15	20	Aluminio	Cobre

Los parámetros de la tabla 1 fueron elegidos teniendo en cuenta estudios como: “Remoción de grasas y aceites por electrocoagulación en aguas residuales de la productora de gelatina Progel S.A” en el cual se obtuvieron excelentes remociones de grasas con este rango de valores [11], y siguió con su utilización en ensayos hechos en el reactor piloto de la Universidad dentro de la investigación “Diseño y construcción de un reactor por lotes para electrocoagulación de aguas residuales”, dando también muy buenos porcentajes de remoción de sólidos y grasas en las mismas aguas.

3.3 DISEÑO EXPERIMENTAL

Teniendo en cuenta los parámetros anteriores, las posibles combinaciones o rutas entre estas, dentro de un proceso experimental se calculan multiplicando las variables entre si, definiendo de esta forma lo que se conoce como la matriz experimental, así: 3 voltajes * 3 tiempos * 2 electrodos = 18 rutas o en este caso 18 electrocoagulaciones.



Podemos observar del diagrama anterior, que para 2 voltios (V_1) hay seis posibles rutas, una de ellas por ejemplo, es el ensayo con 2 voltios (V_1); 20 minutos (t_3) y electrodos de cobre (E_2). Lo mismo ocurre tanto para 2.5 voltios (V_2) como para 3 voltios (V_3).

La primera etapa experimental se cumplió en siete días no continuos y contó con la realización de las 18 rutas en un proceso batch efectuadas de la siguiente manera: 15 se realizaron en 5 días, porque con cada muestreo se llevaron acabo tres electrocoagulaciones, 2 se realizaron en un día mas y finalmente la ultima se debió realizar sola en un día adicional, en total se llevaron acabo 108 análisis químicos en esta etapa, comprendidos por, la cuantificación de mercurio; plomo; hierro y nitrógeno amoniacal del lixiviado antes y después de ser electrocoagulado y de 2 blancos (el blanco es la realización de los análisis a agua desionizada). La descripción del procedimiento del proceso de electrocoagulación batch esta en el Anexo A.

Algunos resultados obtenidos en la primer etapa presentaron inconsistencias que generaron la realización de replicas con los valores ya trabajados, utilizando mejores condiciones en el proceso de preparación de muestras para los análisis químicos. Esto genero una segunda etapa experimental llevada acabó en cinco días no continuos también, y que contó con 15 electrocoagulaciones y un total de 88 análisis químicos semejantes a los de la etapa inicial incluyendo otros dos blancos.

3.4 PORCENTAJE DE REMOCIÓN (PR)

Este porcentaje se calculara por la siguiente ecuación:

$$PR = \left(1 - \frac{VF}{VI}\right) * 100 \quad (6)$$

Donde:

VF: Resultado de la medida del lixiviado electrocoagulado.

VI : Resultado de la medida del lixiviado no electrocoagulado (inicial).

3.5 COSTOS

El costo de la electrocoagulación se ve reflejado en el gasto energético producido por las celdas electrolíticas y su vida útil.

Para calcular la energía consumida (E) en kw.h por m³ de agua tratada se utiliza la siguiente ecuación:

$$E = \frac{U * I}{Q * 1000} \quad (7)$$

Donde:

E : Energía consumida en Kw.h/m³.

U : Potencial aplicado, V.

I : Corriente desarrollada, A.

Q : Caudal a tratar, m³/h.

1000: Conversión de W a Kw.

Para determinar la vida útil de los electrodos utilizamos la ley de Faraday dada en la ecuación 1.

4. RESULTADOS

En la búsqueda de las mejores condiciones de operación del reactor, era de suma importancia determinar el comportamiento de las cuatro variables en estudio (plomo; hierro; mercurio y amonio) en conjunto, esperando que dichas condiciones generen los mejores porcentajes de remoción. A continuación se muestra dichos resultados y las condiciones a las que se obtuvieron.

Tabla 2. Mejores Condiciones de Operación

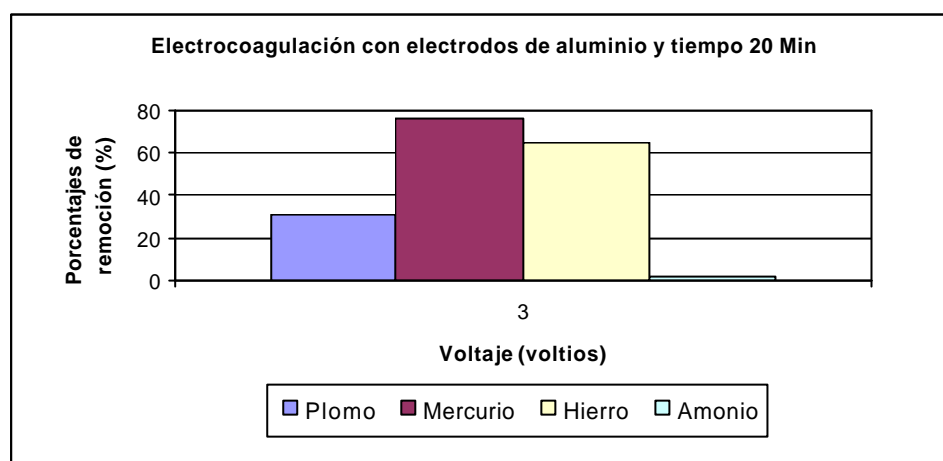
CONDICIONES DE OPERACIÓN					
Material de los electrodos	Tiempo de reacción <min>	Voltaje <voltios>	Corriente <amperios>		
			Inicial	Final	Promedio
Aluminio	20	3.0	13.2	14.4	13.8
RESULTADOS					
Concentración	Blanco	Lixiviado crudo	Lixiviado electrocoagulado	% Remoción	
Mercurio <microgr/L>	7.09	68.9	21.6	76.5	
Hierro <mg7L>	0.54	59.7	21.8	64.1	
Plomo <mg/l>	0.01	0.17	0.12	31.2	
Amonio <mg/L>	-	688.7	673.9	2.2	

Estos resultados se pueden apreciar mejor en la grafica a continuación.

Las tablas y las graficas de los resultados de todos los ensayos se encuentran completas al final de este trabajo.

Para nitrógeno amoniacal, en otras condiciones de operación se llegó a una remoción de 18%, la más alta obtenida, pero los porcentajes de remoción de los metales a estas mismas

condiciones fueron bajas, teniendo en cuenta esto y que no se reprodujo este resultado, se revalido estas condiciones de operación como las mejores para el grupo de variables.



Con respecto a la remoción de plomo, los tres mejores porcentajes de remoción se dieron en el ensayo 1, (ver Tabla 3) con electrodos de aluminio; 10 minutos de tiempo de reacción y los tres voltajes. Para este ensayo se tuvo la mayor concentración inicial de plomo en el lixiviado crudo, condición que no se repitió, en los demás ensayos la concentración fue en promedio de 0.17 mg/L, lo anterior dificulta la tenencia de datos comparables para conclusiones mejor sustentadas.

Tabla 3. Resultados Para Plomo Ensayo1

Propiedad	Lixiviado crudo	Lixiviado Electrocoagulado		
		2.0 voltios	2.5 voltios	3.0 voltios
Concentración de Plomo <mg/L>	0.71	0.11	0.18	0.33
% remoción de Plomo	-	87.7	75.7	54.3

5. ANALISIS DE LOS RESULTADOS

La electrocoagulación es un proceso que industrialmente representa una alternativa de tratamiento en aguas residuales bastante efectiva, las mejoras al proceso a partir de la experimentación han consolidado a la electrocoagulación como un tratamiento de remoción mucho mas efectivo que los tratamientos convencionales y de menor costo, este aspecto a influido en que sea bastante difícil encontrar especificaciones técnicas del proceso, ya que las fuentes de esta información se lucran de ello.

En este trabajo se obtuvieron resultados de porcentajes de remoción que se apartaron de un valor medio consistente. Un análisis de las posibles causas es el siguiente:

5.1 VARIACION DEL LIXIVIADO

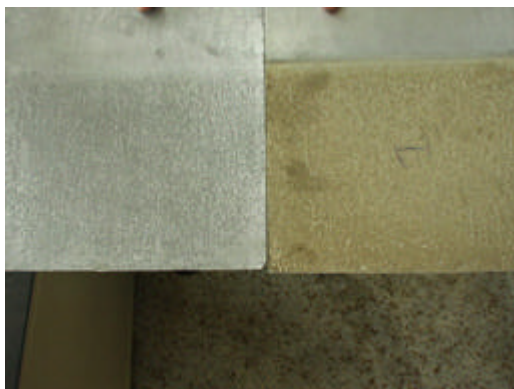
La composición del lixiviado se ve afectada no solo por factores climáticos, sino además, por la fase de degradación en el cual se encuentre, esta variabilidad que se manifestó en los análisis de las muestras estudiadas y se reportan en las tablas de datos anexas a este trabajo en medio magnético, no son el único antecedente que se tiene de este aspecto, en el trabajo “Estudio de la calidad del lixiviado del relleno sanitario LA ESMERALDA y su comportamiento bajo el filtro anaerobio de flujo ascendente” que se realizó simultaneo a esta investigación, se efectuaron caracterizaciones completas de los lixiviados en periodos de invierno y verano, llegando a resultados inconstantes también, la fragilidad de las condiciones iniciales dio pie a que algunos resultados no fueran reproducibles, y por tanto no se haya podido ahondar en el comportamiento de la electrocoagulación a estas características específicas de lixiviado crudo.

5.2 DESGASTE DE LOS ELECTRODOS

Partiendo de la certeza de que en el proceso de electrocoagulación los electrodos son de sacrificio y que por este motivo tienen una vida útil establecida, característica que limita la eficiencia del proceso, se pudo determinar que las deposiciones que se presentan sobre las placas crean una resistencia adicional a la migración de los iones, afectando también la eficiencia del proceso.

Como se puede observar en la siguiente imagen, la deposición es bastante notoria, a pesar que dentro del procedimiento que se llevo acabo, las placas se lavaban después de cada ensayo, para una mejora del proceso a futuro, es conveniente que se mejore este tipo de lavado.(Ver recomendaciones)

Electrodo de Al antes y después de la investigación

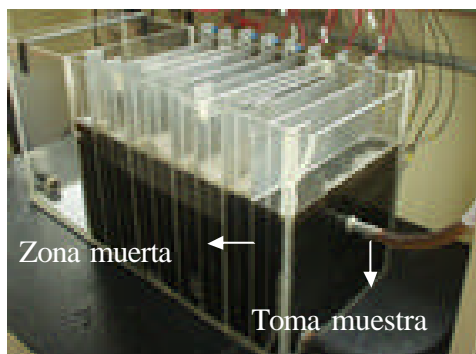


Otro aspecto que influyo en la eficiencia de los electrodos, es que por la carga eléctrica con la que contaba el electrodo y su disposición fija dentro del reactor unos se desgastaban más que otros, en este caso, invertir la polaridad de las placas seria una buena solución.(Ver recomendaciones)

5.3 MUESTREO

Para tomar la muestra de análisis se utilizó el toma muestra dispuesto en el reactor, después de cada electrocoagulación se sacaban los electrodos y se dejaba sedimentar por 5 minutos, se purgaba el toma muestras con aproximadamente 500 ml y después se tomaba la muestra, aunque se tuvo mucho cuidado en el procedimiento seguido y su continua repetición se realizó cumpliendo tiempos y condiciones, esto no garantiza que la muestra haya sido representativa, debido a que, la zonas comprendidas entre las paredes del reactor y el electrodo mas próximo a ellas, son zonas muertas para la electrocoagulación, lo que quiere decir, que en dichas zonas no se produjo ningún tipo de reacción, y por lo tanto ningún tipo de remoción. Esto se puede ver en la siguiente fotografía del reactor.

Detalles del reactor



Pensar en que esa zona muerta es el volumen de agua mas cercano al toma muestra y que dicho volumen no sufrió ningún cambio por la acción de la electrocoagulación, genera de inmediato la duda de la efectividad del toma muestra. Estudiar e implementar otra alternativa que garantice que la muestra constituye un verdadero reflejo de la acción del proceso de electrocoagulación en el lixiviado, eliminaría el error inherente a este aspecto.

5.4 TIEMPO DE RETENCION

Dentro de este trabajo se utilizaron condiciones de operación que fueron el resultado de un proceso de investigación que contó con varios estudios previos relacionados a la electrocoagulación de aguas residuales realizados en nuestra sede, la obtención de resultados inconsistentes en el tratamiento de los lixiviados generó un examen detallado de las variables del proceso.

Analizando nuestras condiciones de trabajo y teniendo en cuenta el concepto de movilidad iónica representado en la ecuación 5, que relaciona el voltaje y la distancia entre electrodos, se pudo calcular un tiempo de retención que servía como referente para dichas condiciones.

Dentro de este trabajo se utilizaron tres tiempos de retención, que fueron 10; 15 y 20 minutos, con un espaciado entre electrodos de 4 centímetros y tres voltajes de 2.0; 2.5 y 3.0 voltios, reemplazando estos valores en la ecuación 5, se obtuvo:

Para 4 centímetros = 1.574 pulgadas y 2 voltios, el tiempo sería:

$$\frac{\frac{1in}{1Vol}}{1in} = \frac{\frac{1.574in}{2Vol}}{1.574in}$$

Despejando $f_{RET} = 1.238$ horas, que son alrededor de 74 minutos. Para 2.5 voltios $f_{RET} = 0.99$ horas ~ 60 minutos y para 3.0 voltios $f_{RET} = 0.83$ horas ~ 50 minutos.

El mayor tiempo de retención que se trabajó experimentalmente fue 20 minutos, tiempo menor al que calculamos con las mejores condiciones de operación que es 50 minutos, de todas maneras, este tiempo es demasiado alto como para pensar en un proceso continuo, esto lleva a asegurar que la distancia entre los electrodos se debe disminuir considerablemente si se quiere obtener tiempos de retención bajos, que a su vez representarían una disminución en los costos de operación.

5.5 TIEMPO DE EXPERIMENTACION

La elaboración de este trabajo tuvo la limitante del tiempo de experimentación, la demora en el reporte de los resultados de laboratorio de los análisis de metales y el daño del equipo de destilación, impidieron la modificación del diseño experimental a medida que se daban los resultados y se evidenciaba la falta de una tendencia clara en ellos, por este motivo, se debió terminar los ensayos sin tener resultados mucho más detallados de este proceso.

6. DISEÑO DE UN ELECTROCOAGULADOR PARA EMAS S.A E.S.P

La electrocoagulación es un proceso eficiente, de bajo costo de operación y muy utilizado en procesos de descontaminación de aguas residuales en el ámbito industrial mundial, eso es muy difícil negarlo hoy en día, por eso los costos de adquisición de un reactor de estos esta alrededor de los \$ 130.000 dólares^I valor que no todas las empresas de nuestro medio estarían dispuestas a pagar.[14]

Para iniciar el diseño de la cuba electrolítica, tendremos en cuenta el caudal máximo para el cual esta diseñado el vertedero de entrada a la planta de tratamiento fisicoquímico del relleno sanitario La Esmeralda que es de 2.2 L/s aproximadamente 35 galones por minuto (gpm).

Como la corriente que se utiliza en la electrocoagulación es corriente directa (DC), se convierte la corriente alterna (AC) a directa con un rectificador, que elimina los picos de la alterna y evitaría la utilización de un transformador eléctrico disminuyendo los costos.

Matemáticamente este proceso se expresa por la multiplicación de la corriente por $\sqrt{2}$.

Rectificando el voltaje será: $110 \text{ voltios} * \sqrt{2} = 156 \text{ voltios}$, este voltaje es el total de trabajo, como el voltaje entre placas con el cual deseamos trabajar es de 3 voltios^{II}, nuestro parámetro óptimo, el numero de electrodos que se necesitarían, es:

$$\# \text{ placas} = \frac{156V}{3V} = 52 \quad (8)$$

^I Cifras que maneja Powel Water Systems, Inc.

^{II} Voltaje utilizado por Powel Water Systems, Inc.

Teniendo en cuenta el concepto de movilidad iónica y la ecuación (5), se tomara de espacio entre placas un valor de 1/8 pulgada, que proporcionan un tiempo de retención pequeño, por tanto:

El tiempo de retención $f_{RET} = 5.2 * 10^{-6} \text{ h} \sim 19 \text{ segundos}$, con este tiempo de retención y el volumen de agua a tratar que son 2.2 L/s, calculo el volumen hidráulico del reactor:

$$Q = \frac{V}{t} \rightarrow V = Q * t = 2.2L / s * 19s \approx 42 \text{ Litros} \quad (9)$$

Utilizando electrodos de 36in de largo, 12in de ancho y 1/8in de espesor, y teniendo en cuenta que en el arreglo de los electrodos dentro del reactor las dos placas laterales van pegadas a la pared del reactor (para no tener volúmenes de agua sin tratar), el volumen libre entre placas seria:

$$\text{Volumen entre placas} = 36 * 12 * 1/8 = 54 \text{ in}^3 * 51 = 2754 \text{ in}^3 \sim 45 \text{ Litros}$$

Este volumen entre placas real, garantizaría el volumen hidráulico en el reactor, calculado con el caudal máximo.

Por ultimo, utilizando la ecuación (3) puedo despejar la corriente que necesita el sistema, conociendo la conductividad del lixiviado (17020 uOhm/cm). [12]

$$I = \frac{A * E}{0.002735 * Ci * d} = \frac{156 \text{ ft}^2 * 3 \text{ voltios}}{0.002735 * 17020 \text{ uOhm} / \text{ cm} * 1/8 \text{ in}} = 80.5 \text{ amperios}$$

Otras condiciones de diseño para tener en cuenta, están consignadas en las recomendaciones de este trabajo.

6.1 COSTOS DEL PROCESO

Los costos de proceso de la electrocoagulación están relacionados con el desgaste de los electrodos y la energía consumida por estos, para este diseño en particular y utilizando electrodos de hierro solo podemos calcular el desgaste.

Para conocer el desgaste de los electrodos y su vida útil, calculamos:

Utilizando electrodos de hierro y con el volumen de cada electrodo = $36 \times 12 \times 1/8 = 54 \text{ in}^3 = 0.03125 \text{ ft}^3$. La densidad del hierro = 468 lb/ft^3 .

Los gramos de hierro en las placas seria = $0.03125 \text{ ft}^3 * 468 \text{ lb/ft}^3 * 52 \text{ placas} = 760.5 \text{ lb} = 344957 \text{ gramos}$.

Aplicando las leyes de Faraday expresadas en la ecuación (1):

El peso de 1Equivalente de hierro = peso molecular del hierro/# de Equivalentes

$$\text{Peso1Equiv} = \frac{55.847 \text{ g / gmol}}{3\text{Equiv / gmol}} = 18.62 \text{ g / Equiv}$$

$$\text{La velocidad de consumo del hierro} = \frac{Q * E}{F} = \frac{80.5 \text{ Amp} * 18.62 \text{ gr}}{96500 \text{ C / 60seg}} = 0.932 \text{ gr / min}$$

Por lo tanto, en el día se consumirían = 1342.08 gramos de hierro y el tiempo de duración de los electrodos es:

$$\text{tiempo} = \frac{344957 \text{ gr}}{1342.08 \text{ gr / día}} = 257 \text{ días}$$

7. CONCLUSIONES

- La obtención de porcentajes de remoción mas elevados no solo en este trabajo sino también, en el trabajo que se llevo simultaneo a este, “Estudio De Tratabilidad Por Electrocoagulación De Los Lixiviados Del Relleno Sanitario LA ESMERALDA” [11], esta directamente relacionada a un aumento en la cantidad de electrodos dentro del reactor y a la disminución en el espaciado entre ellos, debido a que, el tiempo de retención que se obtendría con estas nuevas condiciones, seria bastante menor.
- La tenencia de zonas muertas para el proceso dentro del reactor, dieron como resultado volúmenes de lixiviado no tratado, que mezclados con la parte tratada, afectaron negativamente la eficiencia real del reactor.
- Se demostró la dificultad de remover contaminantes que son altamente solubles en sales como el amonio, confirmando lo que reporta la bibliografía; que no son fáciles de remover y que su reducción depende de una correcta selección de los electrodos y de si ocurren la flotación y las reacciones de precipitación.[7]
- Los electrodos de cobre presentaron una menor eficiencia que los de aluminio , en el tratamiento de este tipo de agua residual por medio de la electrocoagulación.

8. RECOMENDACIONES

Algunos aspectos a tener en cuenta a futuro en la construcción de un reactor electrolítico:

1. Se recomienda el uso de flujo ascendente dentro del reactor y de un sistema de purga automático con aire para evitar la acumulación de escombros dentro del reactor y para mejorar las condiciones de flotación de la materia como de las burbujas de hidrogeno y oxigeno que salen de los electrodos.
2. La conexión de los electrodos solo se realice en los extremos, un positivo y otro negativo, que los demás por la acción capacitante de la celda pasan la corriente, disminuyendo el gasto de corriente y la utilización de más conectores. Además, es muy importante que se pueda cambiar automáticamente la polaridad del sistema, para garantizar un desgaste parejo en todos los electrodos.
3. Muchos de los componentes de las aguas residuales afectan los electrodos, por tanto hay que incluir un sistema de limpieza automático con una solución ácida, que contendría un tanque para acumular el agua mientras se limpian los electrodos.
4. Los electrodos más próximos a las paredes del reactor deben ir pegados a ellas, para evitar volúmenes de agua sin electrocoagular y asegurar el tratamiento del volumen efectivo del reactor.
5. Que la corriente que maneje el reactor sea corriente directa DC, si se convierte la corriente alterna AC por medio del rectificador, este diseño elimina la necesidad de un transformador y esto reduce los costos tanto de construcción como de operación del reactor.

6. Teniendo en cuenta el avance que se obtuvo con esta investigación con respecto a los parámetros del electrocoagulador, el paso a seguir en estas investigaciones es mejorar las condiciones físicas del reactor: aprovechar la facultad capacitante de la celda utilizando solo dos o tres conectores, dependiendo del número de electrodos, esto nos evitaría pérdidas de corriente, aumentar el número de electrodos y disminuir el espacio entre ellos.
7. Se obtuvo un parámetro de voltaje óptimo igual a 3 voltios, que se reafirmó al conocer que es la variable con la que se trabaja industrialmente, partiendo de este hecho, se puede acondicionar el reactor a tener no solo control de voltaje, sino también un control de corriente, en el que se pueda inducir una corriente específica al proceso.
8. Estudiar como parámetros variables del proceso: el área de electrocoagulación inherente a la cantidad de electrodos, el espacio entre electrodos y la corriente.

9. BIBLIOGRAFIA

- [1] GIRALDO, G. Gloria Inés. Manual De Análisis De Aguas. Universidad Nacional. Manizales 1995.
- [2] VASSOS, Basi y EWING, Galen. Electroquímica Analítica. Editorial Limusa. México DF, 1980
- [3] TIPPENS, Paul E. Física. Editorial McGraw Hill 1992.
- [4] ATKINS, Peter. The Elements Of Physical Chemistry. WH Freeman And Company. Estados Unidos. 2002.
- [5] BECK, E. C., GIANNINI, A. P. Y RAMIREZ, E. R. Electrocoagulation Clarifies Food Wastewater. Food Technology, Febrero 1974.
- [6] CENKIN, V. E. And BELEVTSSEV, A. N. Electrochemical Treatment of Industrial Wastewater. Efluent and Water Treatment Journal, julio 1985.
- [7] SMITH, Edmond C. (Article) Waste Water Treatment Through Electrochemistry. Applications of New Concepts of Physical-Chemical Wastewater Treatment. September 18-22, 1972
- [8] RIGOLA, Lapeña Miguel. Tratamiento de Aguas Industriales. Editorial Alfa-Omega. México DF, 1999.

[9] REYES, Deisy y MERCADO, Ivan. Estudio de Tratabilidad por Electrocoagulación De Los Lixiviados Del Relleno Sanitario La Esmeralda. Tesis de Grado. Universidad Nacional De Colombia. Diciembre 2003.

[10] Régimen Legal del Medio Ambiente. Editorial Legis Editores S.A de 2002.

[11] CAICEDO, Claudia y CALVACHE, Edwin. Remoción De Grasas Y Aceites Por Electrocoagulación En Aguas Residuales De La Productora De Gelatina Progel S.A Tesis de Grado. Universidad Nacional De Colombia. Diciembre de 2000.

[12] LOPEZ CANO, Lorenza del Pilar. Búsqueda Y Posible Solución Al Tratamiento De Los Lixiviados. Trabajo de Especialización en Ingeniería Ambiental. Universidad Nacional de Colombia. Manizales 1998.

Direcciones en Internet:

[13] www.ecofield.com.ar/archivo/a-011.htm

[14] www.powellwater.com E-mail: powellwater@powellwater.com

ANEXO A. REACTOR DE ELECTROCOAGULACION

En el laboratorio de agua residual de la Universidad Nacional sede Manizales se cuenta con un reactor de electrocoagulación, es un recipiente de acrílico, consta de dos compartimientos que en su máxima capacidad ocupan un volumen de 46 litros, el primero actúa como un sedimentador, el otro que es donde realmente ocurre la electrocoagulación posee 18 termocuplas en forma de bayoneta ubicadas a la mitad del reactor (verticalmente), un desagüe en el fondo y un toma muestra ubicado a una altura del 65% de la altura total de este (de abajo hacia arriba), en dicho compartimiento se introducen los electrodos, su máxima capacidad son 18 electrodos (pero se puede trabajar con menos dependiendo de la necesidad) dispuestos de tal forma que generan un flujo ascendente-descendente entre ellos (proceso en continuo).

El reactor se complementa con un panel de control donde se ubican, una fuente de energía para inducir la corriente eléctrica la cual sale independiente para cada uno de los electrodos, una perilla para graduar el voltaje, 18 tomas de encendido de los cuales se puede seleccionar si el electrodo trabaja como ánodo o como cátodo en el proceso, seis visualizadores, cuatro de temperatura en el que cada visualizador muestra la temperatura de cinco termocuplas, uno de voltaje en escala de 0 a 30 voltios y otro de corriente con escala de 0 a 20 amperios, un multímetro que gracias a sus escalas más detalladas de voltaje ayudan a posicionar el voltaje de trabajo y un reloj para el control del tiempo.

Se cuenta con dos tipos de electrodos, de aluminio y de cobre, electrodos que son de sacrificio, según Faraday, debido a que en el proceso electrolítico desprenden en el agua los iones que desestabilizan los coloides, iones estos multivalentes como Fe^{+++} , Cu^{+++} y Al^{+++} . [5]

En la siguiente fotografía se detallan las partes mencionadas anteriormente:

FIGURA 1. REACTOR ELECTROCOAGULACION

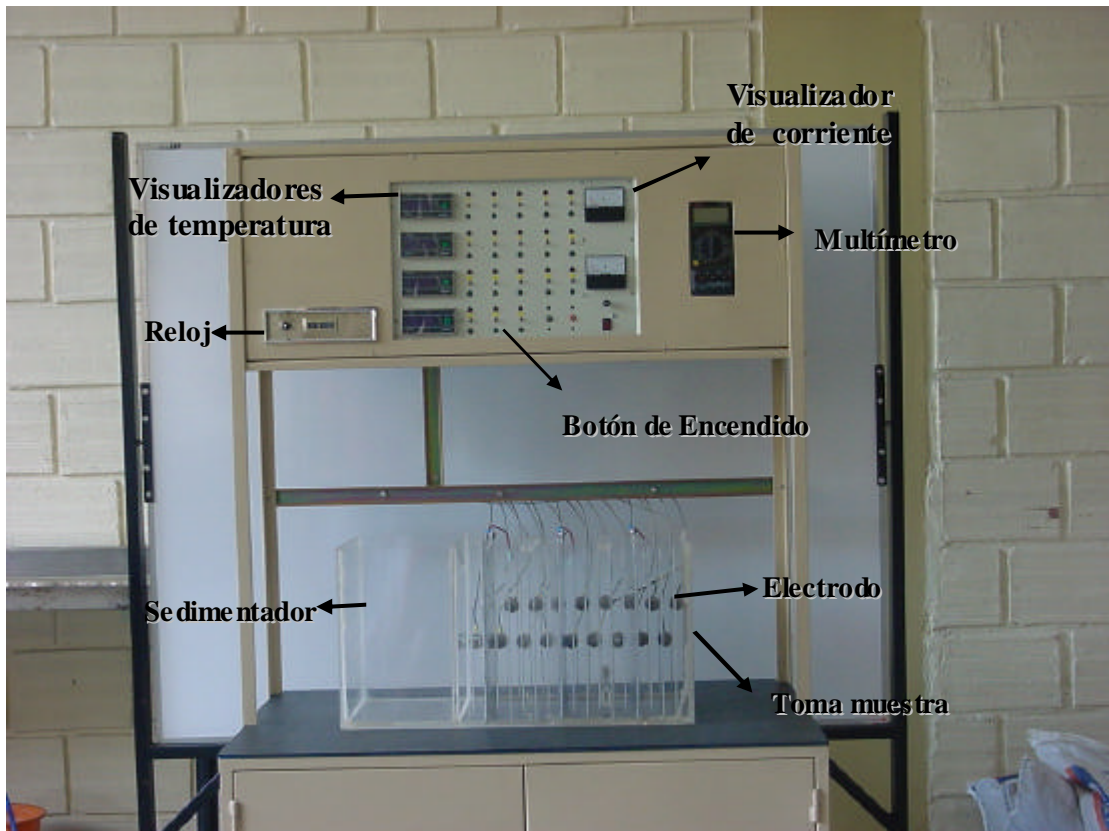
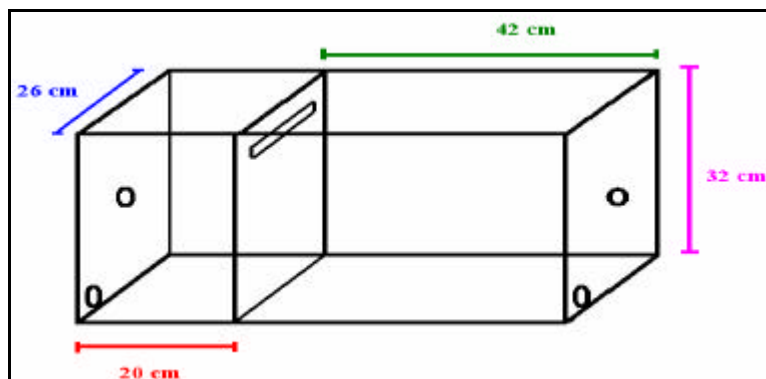


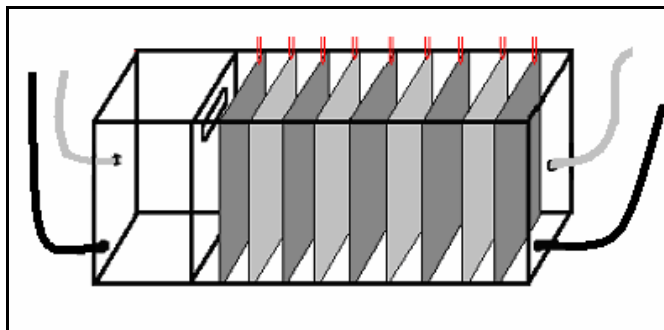
FIGURA 2. DIMENSIONES DEL REACTOR ELECTROLÍTICO





A.1 ELECTROCOAGULACIÓN EN SISTEMA BATCH

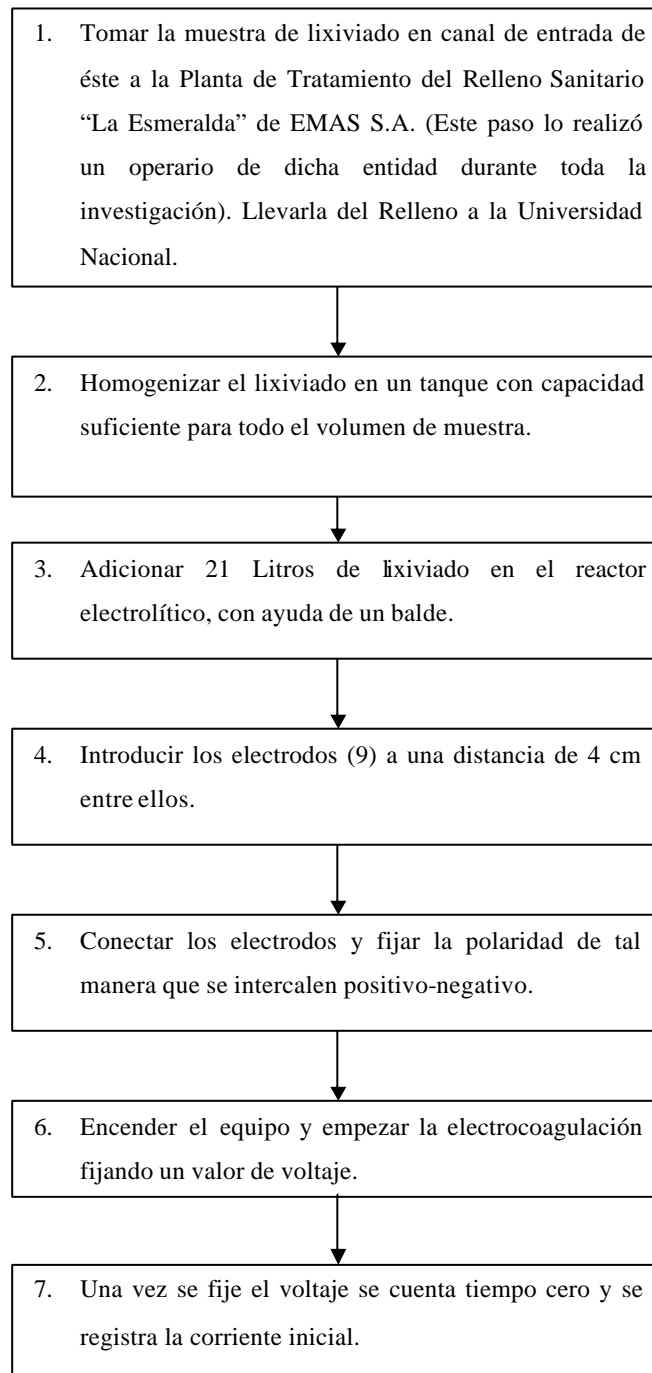
El procedimiento que se describe a continuación se empleó para realizar las pruebas correspondientes a la búsqueda de las mejores condiciones de operación de voltaje, tiempo y tipo de electrodo, en la electrocoagulación de lixiviados usando sistema batch. Para este tipo de flujo no se empleó el presedimentador, las placas tanto de aluminio como de cobre se incertaban en las ranuras y no estaban pegadas al reactor, de tal manera que al inicio se introdujeron y al final se sacaron para su limpieza. La disposición de los electrodos es la que se muestra en la siguiente figura.

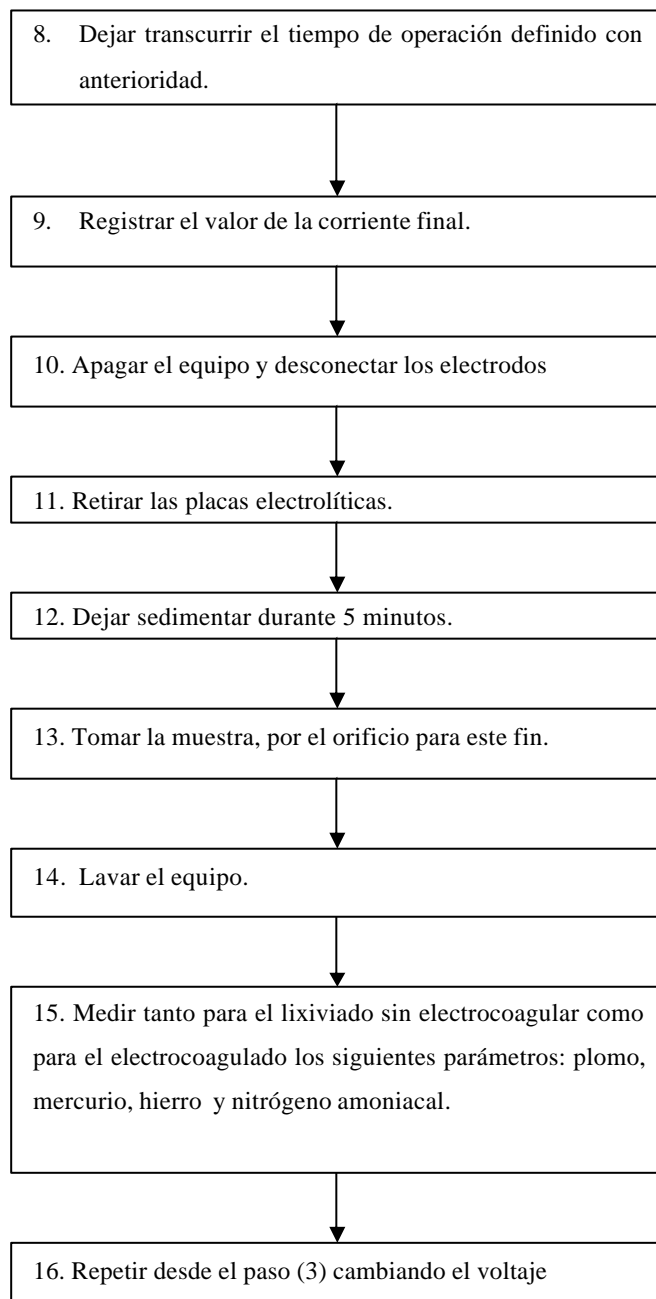
FIGURA 3. DISPOSICIÓN DE LOS ELECTRODOS EN SISTEMA BATCH



Los diferentes tonos de gris representan la polaridad empleada para la electrocoagulación de lixiviados en sistema batch, siendo  positivo y  negativo. El material de los nueve (9) electrodos es el mismo.

Procedimiento





ANEXO B. METODOS DE ANALISIS

DETERMINACIÓN DE AMONIO

B.1 METODO DE DESTILACION

B.1.1 MATERIAL Y EQUIPO

- Equipo de destilación Büchi 320
- PH-metro
- Pipetas volumétricas
- Buretas
- Erlenmeyer

B.1.2 REACTIVOS

Agua libre de amonio: adicione 0.1 ml de ácido sulfúrico concentrado por litro de agua destilada, redestile y descarte los primeros 100 ml de destilado.

Solución buffer de borato: Mezcle 88 ml de NaOH 0.1 N, con 500 ml de solución de tetraborato de sodio 0.025 M y diluya a un litro.

Hidroxido de sodio 32%: 320 gr de NaOH en agua destilada libre de amonio por litro de solución.

Agente decolorante: Usar 1 ml de alguno de los siguientes reactivos para remover 1 mg/l de cloro residual con 500 ml de muestra.

Arsenito de sodio: Disuelva 0.93 gr de NaAsO_2 en agua libre de amonio y diluya a un litro con agua libre de amonio.

Sulfito de sodio: Disuelva 0.9 gr Na_2SO_3 en agua libre de amonio y diluya a un litro con agua libre de amonio.

Tiosulfato de sodio: Disuelva 3.5 gr de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada libre de amonio y diluya a un litro con agua libre de amonio.

NaOH 1 N: 40 gr de NaOH por litro de solución.

Ácido sulfúrico 1 N: 28 ml H_2SO_4 del 96% de pureza y 1.84 de densidad, por litro de solución.

Ácido bórico 2%: 20 gr en agua libre de amonio y en un litro de solución.

Ácido sulfúrico al 0.04 N: diluya 1 ml de H_2SO_4 concentrado en un litro de solución.

Indicador: disuelva 230 ml de rojo de metilo en 100 ml de alcohol etílico o isopropílico.

Disuelva 100 mg de azul de metileno en 50 ml de alcohol etílico o isopropílico del 95%.

Combine las dos soluciones.

B.1.3 PROCEDIMIENTO

Preparación del equipo: A 50 ml de agua destilada libre de amonio, adicione 20 ml de solución buffer de borato y ajuste el PH a 9.5 con NaOH 8N adicione unas perlas de ebullición y conecte el tubo al equipo de destilación, inicie la destilación recogiendo el destilado en solución de ácido bórico con indicador. Si se presenta cambio de color del indicador del violeta a verde, cambie la solución absorbente y continúe la titulación hasta que se hayan eliminado todas las trazas de amonio en el equipo.

Preparación de las muestras: Tome 50 ml de muestra o una porción menor diluida a 50 con agua destilada exenta de amonio, cuando la cantidad de amonio sea alta. Cuando el N-NH_3 es menor de 100mg/l use un volumen de muestra de 100 ml. Remueva el cloro residual, agregando la cantidad de agente decolorante necesario para eliminarlo.

Si es necesario, ajuste el PH a 7 con ácido o base diluido, utilizando PH-metro.

Adicione 25 ml de solución buffer de borato y ajuste el PH a 9.5 con NaOH 8N.

B.1.4 DESTILACION

Para evitar la contaminación tenga el equipo ensamblado hasta antes de destilar la muestra; desajuste el tubo y vacíe la muestra en el tubo de destilación; destile a una rata de 6-10 ml/min, recoja el destilado en 50 ml de solución absorbente de ácido bórico mientras destila mantenga la alargadera sumergida en la solución absorbente.

Si va a determinar el amonio por titulación reciba la muestra en 50 ml de ácido bórico al 2% y adiciónale unas gotas de indicador mixto, destile hasta coleccionar unos 200 ml de destilado y retire el adaptador del destilado; continúe destilando unos dos minutos mas para enjuagar el condensador.

B.1.4.1 TITULACION COLORIMETRICA

Titule el destilado con ácido sulfúrico 0.01 N hasta viraje del indicador de verde a violeta. Efectué un blanco durante todo el proceso.

Calculo:

$$N - NH_3(mg/l) = \frac{(A - B) * N * 14000}{muestra(ml)}$$

Donde:

A: Volumen de H₂SO₄ gastados en las titulación de la muestra.

B: Volumen de H₂SO₄ gastados en las titulación del blanco.

N: Normalidad de la solución de H₂SO₄.

DETERMINACION DE METALES PESADOS

PREPARACION DE LA MUESTRA

Para la determinación de plomo y hierro por absorción atómica y la determinación de mercurio por generador de hidruros, se prepararon las muestras de la siguiente manera:

Se tomaron 100ml de muestra en los ensayos iniciales, en las replicas se tomo muestras de 200ml a los cuales se le adiciono 2ml de ácido nítrico de alta pureza, se sometió esta mezcla a digestión hasta obtener una cantidad $>$ de 50ml, se dejo enfriar y se filtro la muestra, después se aforo en un balón de 50ml. Para medir plomo se utilizaba directamente agua de este aforo final, para hierro y mercurio se debían diluir las muestras hasta que los equipos de absorción y generador de hidruros respectivamente pudieran leerlas.

B.2 METODO DE ABSORCION

ASPECTOS TEÓRICOS

La Absorción Atómica comprende el estudio de absorción de energía radiante (generalmente en las regiones ultravioletas y visible) por átomos neutros en estado gaseoso.

El elemento que se determina debe ser reducido al estado elemental, vaporizado e introducido en un haz de radiación procedente de la fuente.

Esto se logra llevando un soluto de la muestra, como niebla fina a una llama apropiada, la cual cumple la función de celda donde se deposita la muestra en la espectroscopia de absorción ordinaria.

La cantidad de energía absorbida en la llama a una longitud de onda característica, es proporcional a la concentración del elemento en la muestra en un intervalo de concentraciones limitadas.

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

El espectrómetro está compuesto por una fuente de luz, el sistema atomizador un monocromador y un detector.

La fuente de luz: generalmente se usan las lámparas de cátodo hueco o las lámparas de descarga sin electrodo.

El sistema atomizador: Provee la energía necesaria para disociar los componentes químicos, se utiliza la llama; está compuesto de: el nebulizador, la cámara de mezcla de gases, cabeza del quemador y sistema de gases.

El nebulizador es usado para aspirar la solución de la muestra, formando una fina niebla, que pasa a la cámara de combustión. En la cámara, la muestra en forma de niebla se mezcla con los gases de combustión antes de la ignición.

El flujo de gases se controla desde el panel de control de gases de instrumento.

El sistema de gases para operar el equipo: acetileno, aire, oxido nitroso.

B.3 GENERADOR DE HIDRUROS

Este método determina la cantidad de algunos metales por la transformación de los mismos en sus hidruros volátiles, estos se purgan continuamente en un atomizador apropiado de un espectrómetro de absorción atómica.

La unidad básica esta compuesta de dos partes: una bomba peristáltica de precisión, utilizada para medir y mezclar reactivos y soluciones de muestras, y el separador gas liquido en el que un flujo constante de argón arrastra el hidrogeno y los gases de hidruros de metálicos formados en la reacción y los lleva a la célula de absorción dispuesta en la parte de encima de la cabeza del quemador de aire acetileno regular.

TABLAS DE RESULTADOS

Resultados Para Electrodo De Aluminio

CONDICIONES DE OPERACIÓN

Ensayo No.	1
Fecha D/M/A	24/04/2003

Material del electrodo:	Aluminio			
No. De Electrodo:	9			
Cátodos:	5			
Ánodos:	4			
Tiempo de Reacción <min>:	10			
Parámetro		Lixiviado Electrocoagulado		
		2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios
Corriente Inicial	<A>	0.9	4.0	12.5
Corriente Final	<A>	1.1	5.8	15.2
Corriente Promedio	<A>	1.0	4.9	13.8

RESULTADOS

Propiedad		Blanco	Lixiviado sin Tratar	Lixiviado Electrocoagulado		
				2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios
Plomo	<mg/L>	0.01	0.71	0.11	0.18	0.33
Hierro	<mg/L>	0.54	75.4	63.5	61.3	66
Mercurio	<microgr/L>	7.09	32.6	37.8	72.9	91.7
Amonio	<mg/L>	-	755.4	755.4	755.4	733.2

PORCENTAJES DE REMOCIÓN

Propiedad		Lixiviado Electrocoagulado		
		2,0 Voltios	2,5 Voltios	3,0 Voltios
Plomo	<%>	87.7	75.7	54.3
Hierro	<%>	15.9	18.8	12.5
Mercurio	<%>	-20.4	-157.9	-231.7
Amonio	<%>	0	0	2.9

OBSERVACIONES: Se observo formación de espuma..

Ensayo No.	2
Fecha D/M/A	28/04/2003

CONDICIONES DE OPERACIÓN

Material del electrodo:	Aluminio			
No. De Electrodo:	9			
Cátodos:	5			
Ánodos:	4			
Tiempo de Reacción <min>:	20			
Parámetro		Lixiviado Electrocoagulado		
		2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios
Corriente Inicial	<A>	6	10,8	13,2
Corriente Final	<A>	6,7	11	14,4
Corriente Promedio	<A>	6,35	10,9	13,8

RESULTADOS

Propiedad		Blanco	Lixiviado sin Tratar	Lixiviado Electrocoagulado		
				2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios
Plomo	<mg/L>	0.01	0.17	0.16	0.19	0.12
Hierro	<mg/L>	0.54	59.7	44.6	33.9	21.8
Mercurio	<microgr/L>	7.09	68.9	50.6	89.2	21.6
Amonio	<mg/L>	-	688.7	688.7	673.9	673.9

PORCENTAJES DE REMOCIÓN

Propiedad			Lixiviado Electrocoagulado		
			2,0 Voltios	2,5 Voltios	3,0 Voltios
Plomo	<%>		6.3	-12.5	31.25
Hierro	<%>		25.5	43.6	64.1
Mercurio	<%>		29.6	-32.8	76.5
Amonio	<%>		0	2.2	2.2

OBSERVACIONES: En este ensayo no se realizo blanco y se tomaron los datos del ensayo anterior, porque se trabajo con los mismos reactivos. Se observo formación de espuma.

Ensayo No.	3
Fecha D/M/A	29/04/2003

CONDICIONES DE OPERACIÓN

Material del electrodo:	Aluminio			
No. De Electrodo:	9			
Cátodos:	5			
Ánodos:	4			
Tiempo de Reacción <min>:	15			
Parámetro		Lixiviado Electrocoagulado		
		2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios
Corriente Inicial	<A>	8.2	10.8	-
Corriente Final	<A>	8.5	12.0	-
Corriente Promedio	<A>	8.35	11.4	-

RESULTADOS

Propiedad		Blanco	Lixiviado sin Tratar	Lixiviado Electrocoagulado		
				2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios
Plomo	<mg/L>	0.01	0.18	0.13	0.13	-
Hierro	<mg/L>	0.54	74.6	60.6	45.7	-
Mercurio	<microgr/L>	7.09	73.3	64.3	28.6	-
Amonio	<mg/L>	-	866.5	866.5	859.1	-

PORCENTAJES DE REMOCIÓN

Propiedad			Lixiviado Electrocoagulado		
			2,0 Voltios	2,5 Voltios	3,0 Voltios
Plomo	<%>		29.4	29.4	-
Hierro	<%>		18.9	39.1	-
Mercurio	<%>		13.6	67.5	-
Amonio	<%>		0	0.8	-

OBSERVACIONES: No se realizaron ensayos a tres voltios por daños en el reactor. No se cambiaron los reactivos, por tanto se trabajo con lo blancos anteriores. Se observo formación de espuma.

Ensayo No.	4
Fecha D/M/A	08/05/2003

CONDICIONES DE OPERACIÓN

Material del electrodo:	Aluminio	
No. De Electrodo:	9	
Cátodos:	5	
Ánodos:	4	
Tiempo de Reacción <min>:	15	
Parámetro		Lixiviado Electrocoagulado
		3 voltios
Corriente Inicial	<A>	13.5
Corriente Final	<A>	14.5
Corriente Promedio	<A>	14

RESULTADOS

Propiedad		Blanco	Lixiviado sin Tratar	Lixiviado Electrocoagulado
				3 voltios
Plomo	<mg/L>	0.01	0.26	0.18
Hierro	<mg/L>	0.54	75.7	52.8
Mercurio	<microgr/L>	7.09	67.9	28.6
Amonio	<mg/L>	-	718..3	710.9

PORCENTAJES DE REMOCIÓN

Propiedad		Lixiviado Electrocoagulado
		3 voltios
Plomo	<%>	31
Hierro	<%>	30
Mercurio	<%>	64
Amonio	<%>	1.0

OBSERVACIONES: Prueba que faltaba del ensayo anterior. Se observó formación de espuma. Se utilizaron los mismos reactivos.

Resultados Para Electroodos De Cobre

CONDICIONES DE OPERACIÓN

Ensayo No.	5
Fecha D/M/A	19/05/2003

Material del electrodo:	Cobre			
No. De Electroodos:	9			
Cátodos:	5	5		
Ánodos:	4	4		
Tiempo de Reacción <min>:	10			
Parámetro		Lixiviado Electrocoagulado		
		2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios
Corriente Inicial	<A>	4	5,8	8,3
Corriente Final	<A>	3,2	4,8	8
Corriente Promedio	<A>	3,6	5,3	8,15

RESULTADOS

Propiedad		Blanco	Lixiviado sin Tratar	Lixiviado Electrocoagulado		
				2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios
Plomo	<mg/L>	0.01	0.23	0.15	0.29	0.39
Hierro	<mg/L>	0.54	100.23	100.27	96.9	95.2
Mercurio	<microgr/L>	6.38	190.6	72.9	65.9	94.1
Amonio	<mg/L>	-	651.7	636.9	636.9	644.3

PORCENTAJES DE REMOCIÓN

Propiedad			Lixiviado Electrocoagulado		
			2,0 Voltios	2,5 Voltios	3,0 Voltios
Plomo	<%>		36.4	-13.6	-72.7
Hierro	<%>		-0.04	3.3	5.0
Mercurio	<%>		63.9	67.7	52.4
Amonio	<%>		2.3	2.3	1.1

OBSERVACIONES: Ausencia de espuma. Formación de una sustancia verde en la superficie del agua y en los electrodos.

Ensayo No.	6
Fecha D/M/A	20/05/2003

CONDICIONES DE OPERACIÓN

Material del electrodo:	Cobre			
No. De Electrodo:	9			
Cátodos:	5	5		
Ánodos:	4	4		
Tiempo de Reacción <min>:	20			
Parámetro		Lixiviado Electrocoagulado		
		2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios
Corriente Inicial	<A>	1,3	3	6,8
Corriente Final	<A>	1	2,5	6,2
Corriente Promedio	<A>	1,15	2,75	6,5

RESULTADOS

Propiedad		Blanco	Lixiviado sin Tratar	Lixiviado Electrocoagulado		
				2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios
Plomo	<mg/L>	0.01	0.04	0.09	0.09	0.1
Hierro	<mg/L>	0.54	102.1	104.9	103.2	101.9
Mercurio	<microgr/L>	6.38	77.6	74.3	46.5	48.8
Amonio	<mg/L>	-	807.3	807.3	807.3	799.8

PORCENTAJES DE REMOCIÓN

Propiedad		Lixiviado Electrocoagulado		
		2,0 Voltios	2,5 Voltios	3,0 Voltios
Plomo	<%>	-166.7	-166.7	-200
Hierro	<%>	-2.7	-1.1	0.2
Mercurio	<%>	4.6	43.6	40.3
Amonio	<%>	0	0	0.9

OBSERVACIONES: Ausencia de espuma. Formación de una sustancia verde en la superficie del agua y en los electrodos.

Ensayo No.	7
Fecha D/M/A	27/05/2003

CONDICIONES DE OPERACIÓN

Material del electrodo:	Cobre			
No. De Electrodo:	9			
Cátodos:	5			
°Ánodos:	4			
Tiempo de Reacción <min>:	15			
Parámetro		Lixiviado Electrocoagulado		
		2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios
Corriente Inicial	<A>	1	2,5	4,5
Corriente Final	<A>	0,1	1	3,5
Corriente Promedio	<A>	0,55	1,75	4

RESULTADOS

Propiedad		Blanco	Lixiviado sin Tratar	Lixiviado Electrocoagulado		
				2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios
Plomo	<mg/L>	0.01	0.16	0.07	0.17	0.2
Hierro	<mg/L>	0.54	58.1	59.2	60.4	60
Mercurio	<microgr/L>	6.38	32.6	50	82.9	79.9
Amonio	<mg/L>	-	1029.4	1022.1	1007.2	1022.1

PORCENTAJES DE REMOCIÓN

Propiedad		Lixiviado Electrocoagulado		
		2,0 Voltios	2,5 Voltios	3,0 Voltios
Plomo	<%>	60	-6.7	-26.7
Hierro	<%>	-1.9	-3.9	-3.3
Mercurio	<%>	-66.4	-229.9	-180.4
Amonio	<%>	0.7	2.1	0.7

OBSERVACIONES: Ausencia de espuma. Formación de una sustancia verde en la superficie del agua y en los electrodos.

REPLICAS

Resultados Para Electrodo De Aluminio

CONDICIONES DE OPERACIÓN

Ensayo No.	8
Fecha D/M/A	27/06/2003

Material del electrodo:	Aluminio			
No. De Electrodo:	9			
Cátodos:	5	5		
Ánodos:	4	4		
Tiempo de Reacción <min>:	10			
Parámetro	Lixiviado Electrocoagulado			
	2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios	
Corriente Inicial	<A>	6.0	8.0	11.0
Corriente Final	<A>	6.9	9.1	13.0
Corriente Promedio	<A>	6.45	8.55	12.0

RESULTADOS

Propiedad		Blanco	Lixiviado sin Tratar	Lixiviado Electrocoagulado		
				2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios
Plomo	<mg/L>	0.01	0.1425	0.14	0.11	0.0925
Hierro	<mg/L>	0.21	75.4	63.4	61.2	66
Mercurio	<microgr/L>	5.41	288	90	98	80
Amonio	<mg/L>	-	927.6	927.6	926.7	925.9

PORCENTAJES DE REMOCIÓN

Propiedad			Lixiviado Electrocoagulado		
			2,0 Voltios	2,5 Voltios	3,0 Voltios
Plomo	<%>	1.9	24.5	37.7	
Hierro	<%>	16	18.9	12.5	
Mercurio	<%>	70	67.2	73.6	
Amonio	<%>	0	0.1	0.18	

OBSERVACIONES: Se observo formación de espuma.

Ensayo No.	9
Fecha D/M/A	14/07/2003

CONDICIONES DE OPERACIÓN

Material del electrodo:	Aluminio			
No. De Electrodo:	9			
Cátodos:	5	5		
Ánodos:	4	4		
Tiempo de Reacción <min>:	20			
Parámetro	Lixiviado Electrocoagulado			
	2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios	
Corriente Inicial	<A>	5.8	9.9	12.5
Corriente Final	<A>	6.9	10.7	14.2
Corriente Promedio	<A>	6.35	10.3	13.35

RESULTADOS

Propiedad	Blanco	Lixiviado sin Tratar	Lixiviado Electrocoagulado		
			2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios
Plomo <mg/L>	0.01	0.1125	0.1375	0.15	0.095
Hierro <mg/L>	0.21	38.8	37.4	36.4	33.6
Mercurio <microgr/L>	5.41	252	316	260	248
Amonio <mg/L>	-	751.6	742.9	740.2	745.2

PORCENTAJES DE REMOCIÓN

Propiedad		Lixiviado Electrocoagulado		
		2,0 Voltios	2,5 Voltios	3,0 Voltios
Plomo	<%>	-24.3	-36.5	17
Hierro	<%>	3.6	6.2	13.5
Mercurio	<%>	-26.2	-3.2	1.63
Amonio	<%>	1.1	1.5	0.8

OBSERVACIONES: En este ensayo no se realizó blanco y se tomaron los datos del ensayo anterior, porque se trabajó con los mismos reactivos. Se observó formación de espuma.

Ensayo No.	10
Fecha D/M/A	04/08/2003

CONDICIONES DE OPERACIÓN

Material del electrodo:	Aluminio			
No. De Electrodo:	9			
Cátodos:	5			
Ánodos:	4			
Tiempo de Reacción <min>:	15			
Parámetro		Lixiviado Electrocoagulado		
		2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios
Corriente Inicial	<A>	3.2	5.2	9.5
Corriente Final	<A>	5.0	8.5	12.0
Corriente Promedio	<A>	4.1	6.85	10.75

RESULTADOS

Propiedad		Blanco	Lixiviado sin Tratar	Lixiviado Electrocoagulado		
				2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios
Plomo	<mg/L>	0.02	0.21	0.19	0.17	0.22
Hierro	<mg/L>	0.19	54.4	46.4	49.6	44.6
Mercurio	<microgr/L>	0	891.8	944.6	944.6	916.2
Amonio	<mg/L>	-	866.5	866.5	859.1	710.9

PORCENTAJES DE REMOCIÓN

Propiedad		Lixiviado Electrocoagulado		
		2,0 Voltios	2,5 Voltios	3,0 Voltios
Plomo	<%>	9.2	17.1	-5.3
Hierro	<%>	14.7	8.8	18.0
Mercurio	<%>	-5.9	-5.9	-2.7
Amonio	<%>	0	0.8	17.9

OBSERVACIONES: Se observo formación de espuma.

Resultados Para Electroodos De Cobre

CONDICIONES DE OPERACIÓN

Ensayo No.	11
Fecha D/M/A	24/06/2003

Material del electrodo:	Cobre			
No. De Electroodos:	9			
Cátodos:	5			
Ánodos:	4			
Tiempo de Reacción <min>:	15			
Parámetro		Lixiviado Electrocoagulado		
		2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios
Corriente Inicial	<A>	2.0	3.0	3.0
Corriente Final	<A>	0.8	0.8	0.8
Corriente Promedio	<A>	1.4	1.9	1.9

RESULTADOS

Propiedad		Blanco	Lixiviado sin Tratar	Lixiviado Electrocoagulado		
				2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios
Plomo	<mg/L>	0.01	0.14	0.09	0.14	0.13
Hierro	<mg/L>	0.21	83.8	81	80.2	81.2
Mercurio	<microgr/L>	5.41	426	178	198	336
Amonio	<mg/L>	-	819.5	819.5	815.2	811.1

PORCENTAJES DE REMOCIÓN

Propiedad			Lixiviado Electrocoagulado		
			2,0 Voltios	2,5 Voltios	3,0 Voltios
Plomo	<%>		38.4	0	7.7
Hierro	<%>		3.3	4.3	3.1
Mercurio	<%>		58.9	54.2	21.3
Amonio	<%>		0	0.5	1.0

OBSERVACIONES: Ausencia de espuma. Formación de una sustancia verde en la superficie del agua y en los electrodos.

Ensayo No.	12
Fecha D/M/A	05/08/2003

CONDICIONES DE OPERACIÓN

Material del electrodo:	Cobre			
No. De Electrodo:	9			
Cátodos:	5			
Ánodos:	4			
Tiempo de Reacción <min>:	20			
Parámetro		Lixiviado Electrocoagulado		
		2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios
Corriente Inicial	<A>	4.0	4.2	4.8
Corriente Final	<A>	3.0	3.3	4.0
Corriente Promedio	<A>	3.5	3.75	4.4

RESULTADOS

Propiedad		Blanco	Lixiviado sin Tratar	Lixiviado Electrocoagulado		
				2 Voltios	2,5 Voltios	3 Voltios
Plomo	<mg/L>	0.02	0.175	0.1425	0.1975	0.185
Hierro	<mg/L>	0.19	17.8	15.8	14.6	17.6
Mercurio	<microgr/L>	0	109.3	109.3	98	99.4
Amonio	<mg/L>	-	849.2	849.2	849.2	832.4

PORCENTAJES DE REMOCIÓN

Propiedad		Lixiviado Electrocoagulado		
		2,0 Voltios	2,5 Voltios	3,0 Voltios
Plomo	<%>	20.9	-14.5	-6.4
Hierro	<%>	11.3	18.1	1.1
Mercurio	<%>	0	10.3	9
Amonio	<%>	0	0	1.9

OBSERVACIONES: Ausencia de espuma. Formación de una sustancia verde en la superficie del agua y en los electrodos.

DIAGRAMAS DE LOS RESULTADOS

FIGURA 4. Ensayo 1.

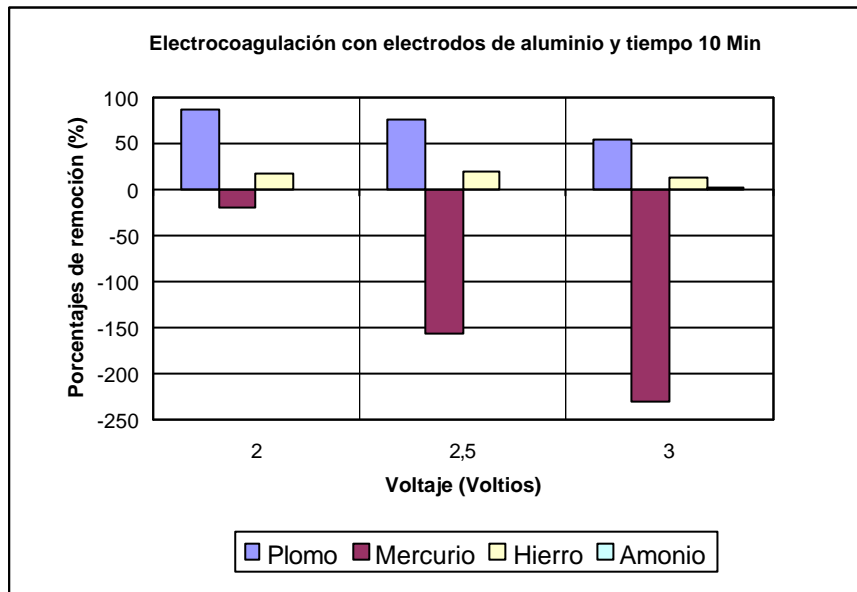


FIGURA 5. Ensayo 2.

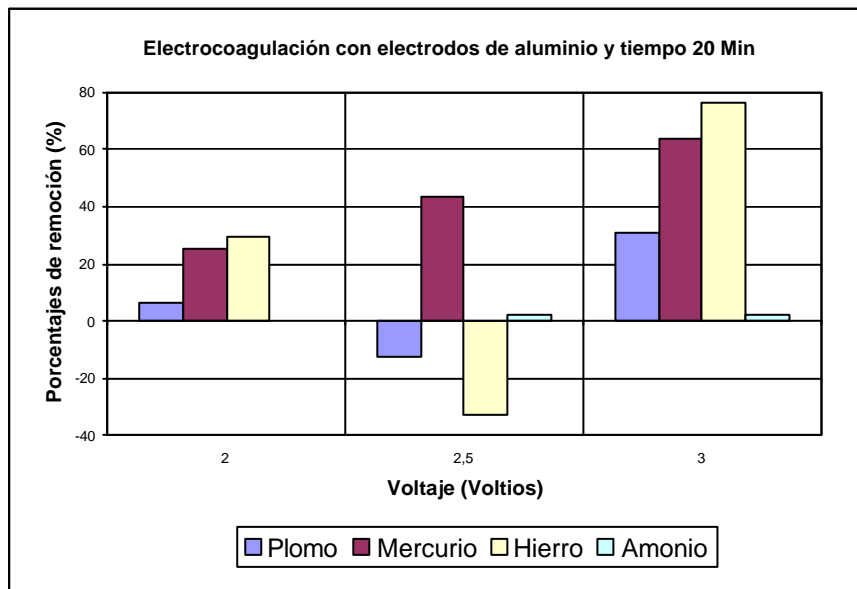


FIGURA 6. Ensayo 3.

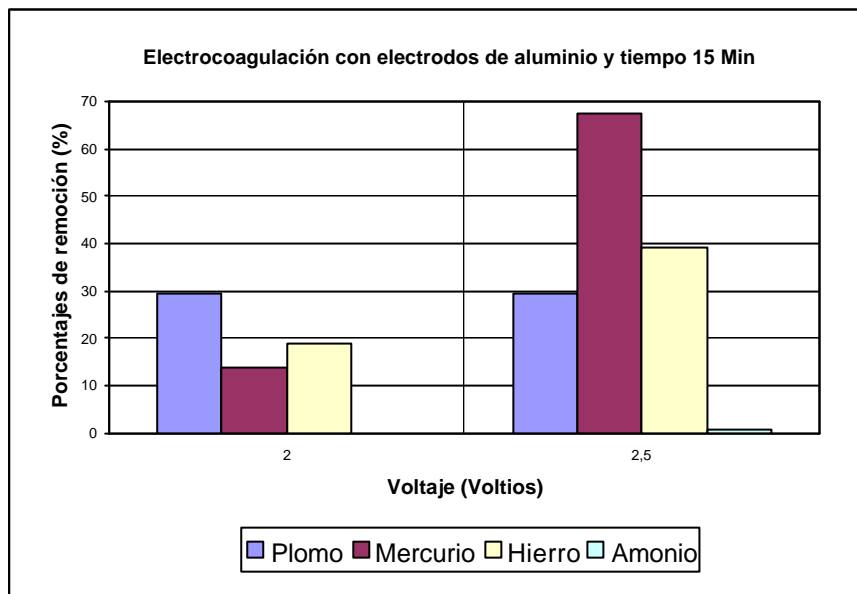


FIGURA 7. Ensayo 4.

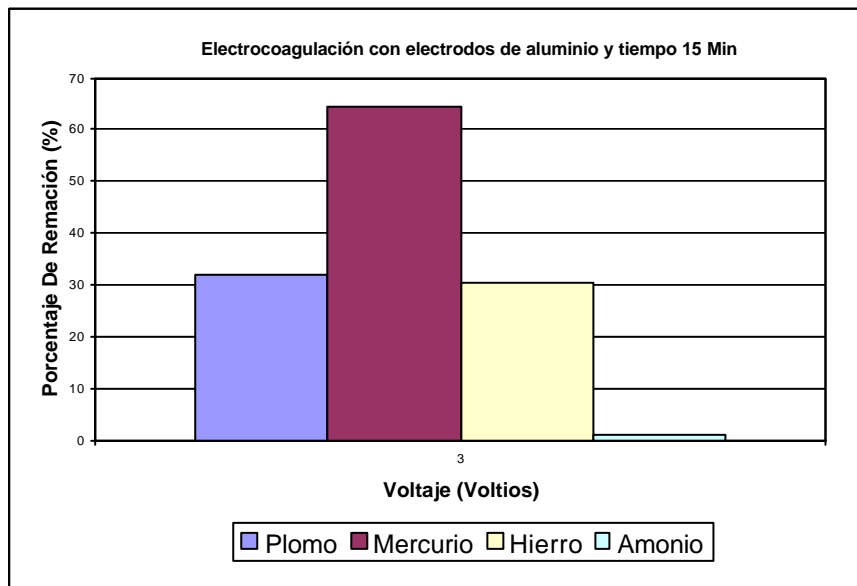


FIGURA 8. Ensayo 5.

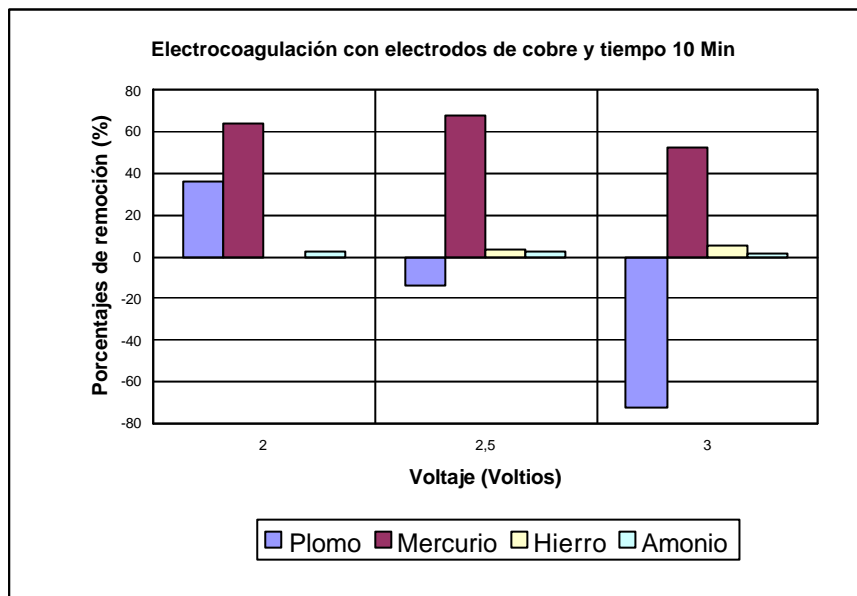


FIGURA 9. Ensayo 6.

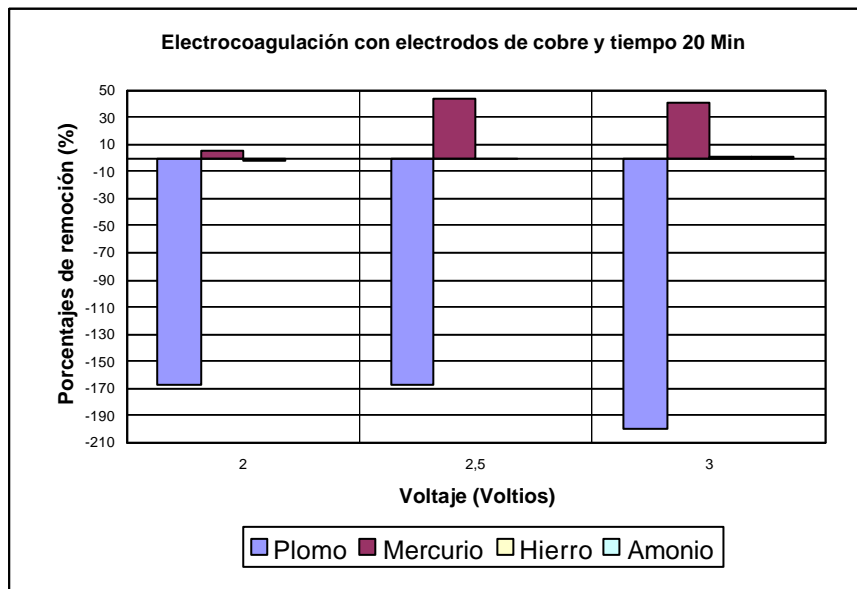
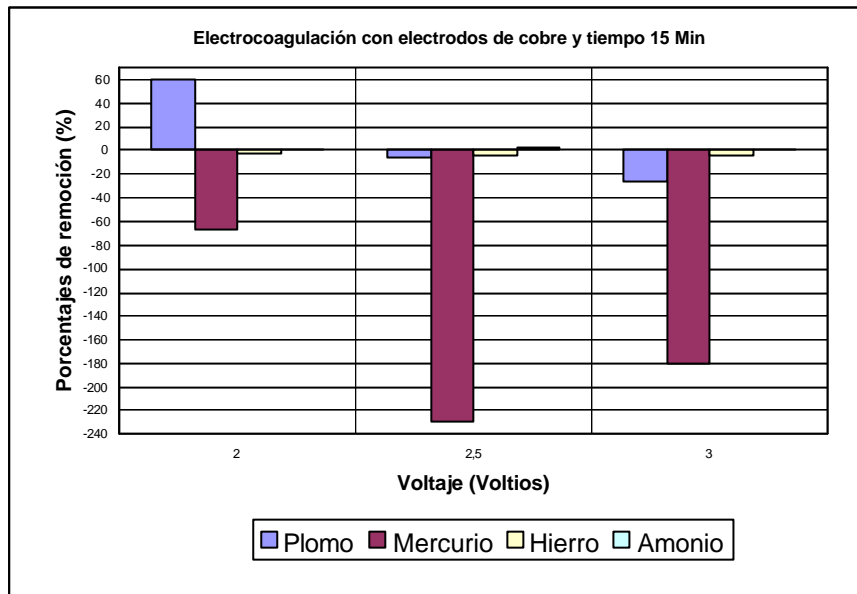


FIGURA 10. Ensayo 7.



REPLICAS

FIGURA 11. Ensayo 8.

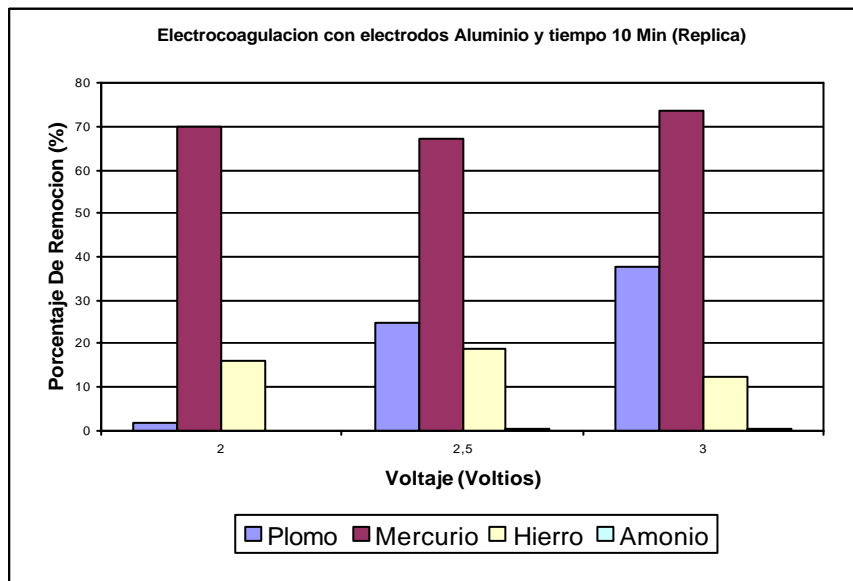


FIGURA 12. Ensayo 9.

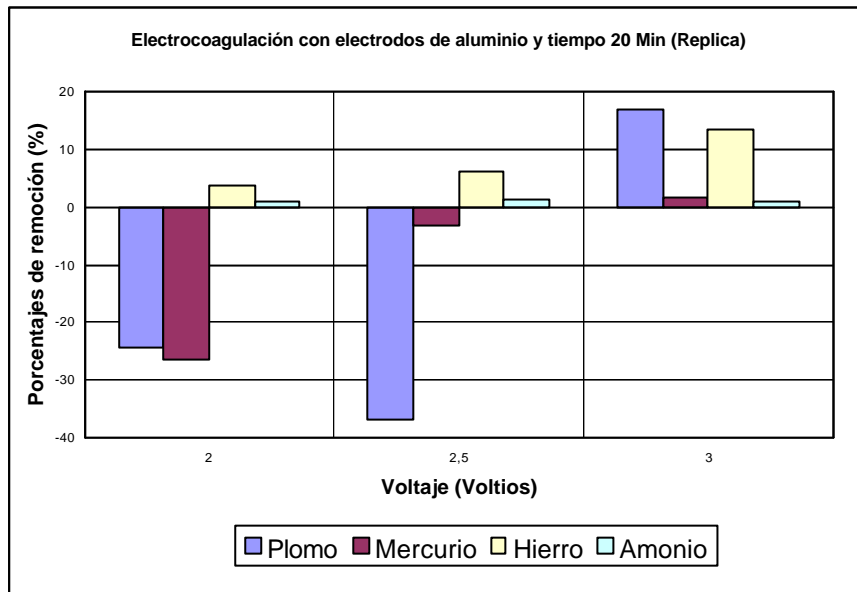


FIGURA 13. Ensayo 10.

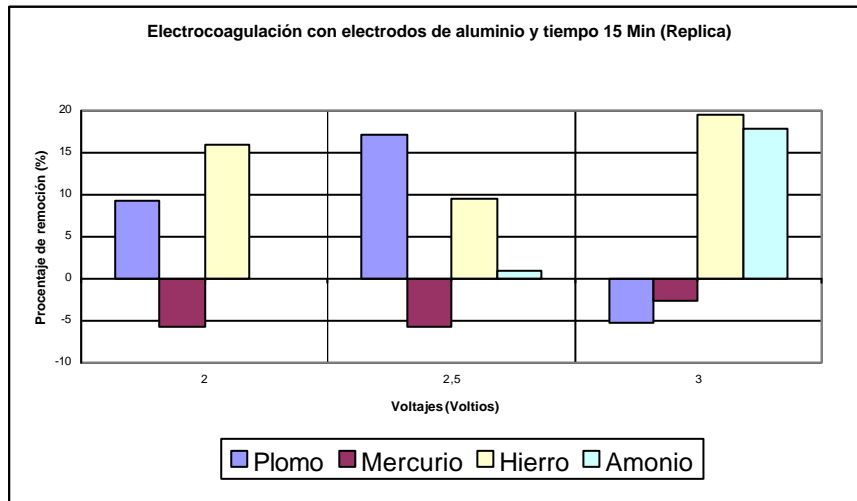


FIGURA 14. Ensayo 11.

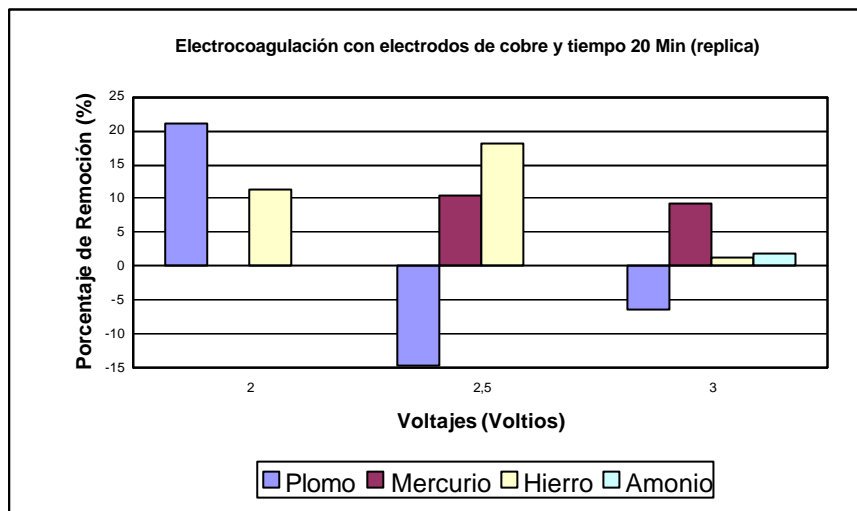


FIGURA 15. Ensayo 12.

