

# ÍNDICE MEMORIA PFC (I)

Índice memoria PFC(I) .....	77
Resumen .....	79
<b>Capítulo 1. Introducción .....</b>	<b>81</b>
1.1. Electrocoagulación .....	85
1.1.1. Ánodo de Fe o acero .....	86
1.1.2. Ánodo de Aluminio. ....	90
1.2. Reducción electroquímica.....	91
1.3. Oxidación Electroquímica. ....	93
1.3.1. Modelo para oxidación de materia orgánica con radicales hidroxilo heterogéneos. ....	93
1.3.2. Electroodos de Óxidos metálicos .....	95
1.3.3. Ánodo de Pt.....	96
1.3.4. Carbono y otros materiales.....	96
1.3.5. Electroodos de diamante Boro-Dopados. ....	97
1.4. Electro-Oxidación indirecta con oxidantes fuertes.....	99
1.4.1. Electro-oxidación con cloro activo.....	99
1.4.2. Método de Electro Fenton .....	104
1.4.3. Otras técnicas electroquímicas .....	105
1.5. Métodos foto-asistidos.....	105
1.5.1. Foto-Fenton.....	106
1.6. Conclusiones .....	106
<b>Capítol 2: Bibliografia .....</b>	<b>108</b>
2.1. Referencias bibliográficas.....	108
2.2. Bibliografía de consulta.....	108
<b>Capítol 3: Diagramas de Gantt.....</b>	<b>109</b>



## **RESUMEN**

Una gran cantidad de residuos industriales que son desechados por todo tipo de industrias, principalmente de industrias textiles, contiene un alto nivel de colorantes orgánicos sintéticos sobrantes de sus procesos, entre ellos lo azoicos, que al ser vertidos al medioambiente generan, además de problemas de contaminación estética, un serio factor de riesgo para la salud. En muchas ocasiones las plantas de tratamiento de aguas residuales no son capaces de degradar de forma completa estos contaminantes; lo cual ha ocasionado un gran interés para obtener nuevos métodos para la eliminación completa o parcial de estos colorantes, para que la polución no origine problemas al medio ni la humanidad. Para esto aplicamos métodos de sustracción de dichos contaminantes como son la electrocoagulación, la reducción electroquímica o la oxidación electroquímica, la electro-oxidación indirecta con Oxidantes fuertes, y señalaremos que tipo de colorantes degradan.



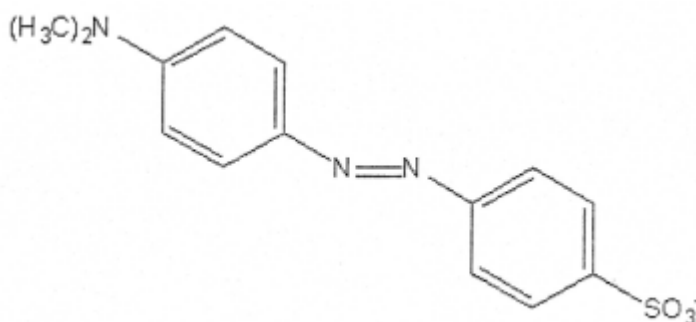
# CAPÍTULO 1.

## INTRODUCCIÓN

Aunque la cantidad exacta de colorantes orgánicos sintéticos producidos y utilizados por la industria es desconocida, hay informes financieros que nos muestran una mayor demanda y, por tanto, una mayor producción de estos compuestos.

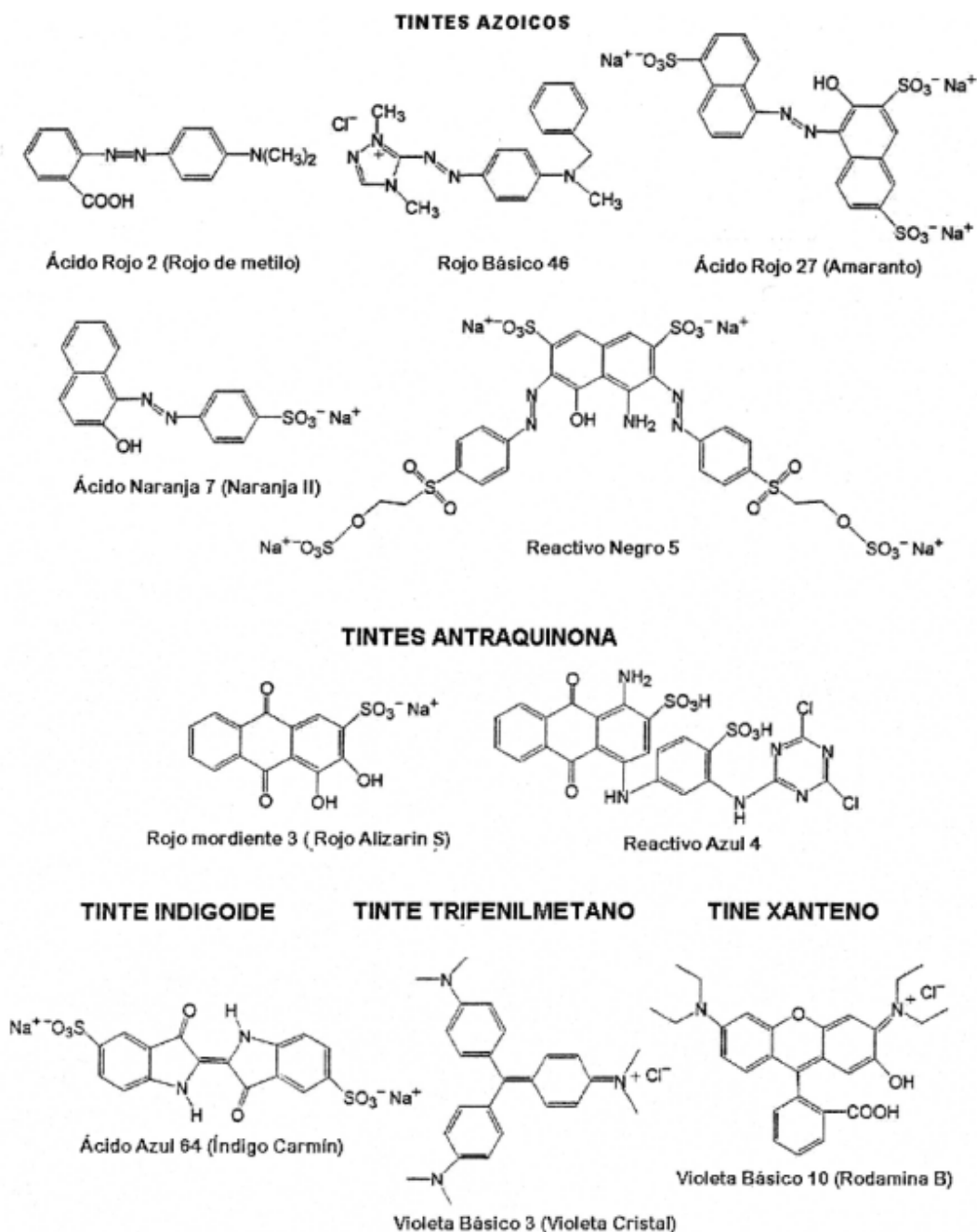
Una gran variedad de estos colorantes son empleados para tareas muy diversas tales como el control de eficacia del tratamiento de cloacas y aguas residuales, la determinación del área superficial específica de lodos activos para la localización de aguas subterráneas o, sin ir más lejos, en campos de avanzada tecnología, incluyendo varias ramas de la industria textil, industria del tratamiento del cuero, producción de papel, tecnología alimentaria, investigación agrícola, las células foto-electroquímicas y tintes para el cabello.

En cuanto a la clasificación de los colorantes, comúnmente se hace a partir de su grupo cromóforo. La mayoría de estos consumidos a escala industrial son los derivados del grupo **azoico** ( $-N=N-$ ), pudiendo ser también denominados azoderivados, compuestos **azoicos**, o azocompuestos, aunque la antraquinona, Xantenó, el trifenil-metil, azufre, el indigoide y derivados de la ftalocianina son utilizados con frecuencia.



**Figura 33.** Estructura química del Naranja de metilo (colorante azoico).

La Fig. 2 ilustra esta clasificación para varios tintes típicos, mostrando su estructura química, junto a su color indicador y/o su nombre común, nomenclatura que consiste en el nombre de una propiedad general del producto, seguido por el nombre de su color y un número de orden. El primer nombre puede ser Ácido (si es de carga negativa), Básico (si es de carga positiva), Reactiva (tinte aniónico utilizado en la industria textil), Mordiente (ión metálico es necesario para mostrar su color o tinción selectiva), Vat (si deriva del índigo natural), Disperso (tinte no iónico utilizado en dispersión acuosa) y así sucesivamente.

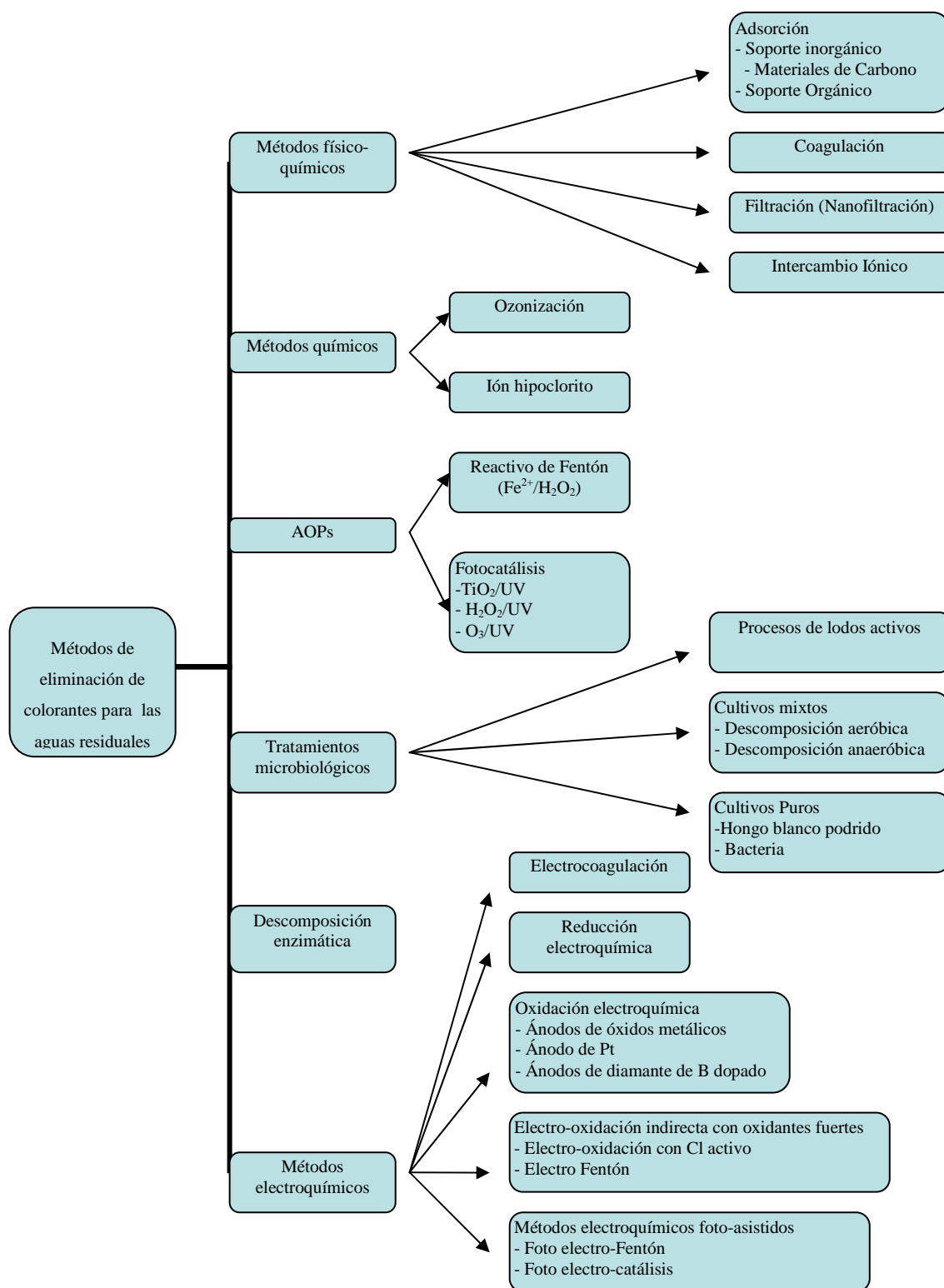


**Figura 34.** Estructura química de colorantes orgánicos sintéticos típicos, clasificados por su grupo cromóforo.

Los tintes sintéticos, debido a su gran escala de producción y su extensa aplicación, pueden causar una importante contaminación estética, al verterse en el medio ambiente a través de los efluentes industriales, además de ser factores de riesgo para la salud. A pesar de la creciente repercusión de la protección medioambiental sobre el desarrollo industrial promoviendo tecnologías ecológicas, la reducción del consumo de agua y de la producción de aguas residenciales, la liberación de importantes cantidades de colorantes sintéticos en el medio ambiente causa una preocupación pública y problemas legislativos, además de ser un serio desafío para científicos medioambientales. El impacto y la toxicidad de estos contaminantes, aun siendo ampliamente estudiados, son todavía incompletos respecto a los conocimientos relativos a sus propiedades cancerígenas, mutagénicas y bactericidas debido a la gran variedad de tintes producidos.

Desde que los tintes suelen presentar gran estabilidad bajo la luz solar y resistencia a los ataques microbianos y a la temperatura, la gran mayoría de estos compuestos no son degradables en plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales, lo que ha llevado a la búsqueda e investigación de nuevos y más poderosos tratamientos para tratar estos compuestos y eliminarlos de los efluentes industriales.

En la Fig. 3 se resumen las principales tecnologías utilizadas para la eliminación de estos contaminantes. Una extensa bibliografía informa de las características y aplicaciones de las más importantes tecnologías convencionales desarrolladas para este propósito, incluidos métodos físico-químicos y químicos, Procesos Avanzados de Oxidación (AOPs, siglas en inglés), tratamientos microbiológicos y descomposición enzimática, reunidos en varias revisiones críticas. Sin embargo, existe poca información demostrada sobre el interés de las tecnologías electroquímicas para la destrucción de los tintes de las aguas residuales, sin tener en cuenta los recientes avances de estos prometedores métodos, principalmente desarrollados desde el año 2002.



**Figura 35.** Principales métodos usados para la eliminación de tintes orgánicos de aguas residuales.

Algunos tratamientos físico-químicos tradicionales, de los nombrados en la Fig. 3, aplicados a la purificación de aguas residuales tintadas conducen a una decoloración efectiva, pero su aplicación está limitada por la formación de lodos a ser eliminados o por la necesidad de regenerar periódicamente el material absorbente. Los métodos químicos, así como los AOPs descritos en la Fig. 3, también producen una decoloración rápida junto con la degradación de los tintes.



En cambio, el uso de estos métodos no es completamente aceptado actualmente por su alto coste y por problemas operativos. Por otro lado, la aplicación de microorganismos para la biodegradación de los tintes sintéticos es un simple método de operación. Gran parte de los procesos de lodos activados (ver Fig. 3), cultivos mixtos con descomposición aeróbica y anaeróbica y cultivos puros con putrefacción blanca de hongos y bacterias, han sido probados para decoloración y la destrucción de tintes. Desafortunadamente, estos tratamientos son ineficientes porque la mayoría de estos compuestos son químicamente estables y resistentes al ataque microbiológico. Las características de las enzimas en microorganismos adecuados para la descomposición de los tintes, también han sido ampliamente investigadas para un mayor conocimiento de los procesos enzimáticos que participan en ellas, para su aplicación a la protección del medio ambiente.

En los últimos años, la tecnología electroquímica ha sido desarrollada en gran medida para su uso alternativo en el tratamiento de aguas residuales. En la actualidad ofrece enfoques prometedores para la prevención de los problemas de contaminación de efluentes industriales. La principal ventaja de esta tecnología es su compatibilidad medioambiental, debido al hecho de que su principal reactivo, el electrón, es un reactivo puro. Otras ventajas se refieren a su versatilidad, alta energía de eficiencia, la disponibilidad de la automatización y la seguridad, ya que opera en condiciones suaves. Las estrategias de la electroquímica incluyen tanto el tratamiento de efluentes y residuos y el desarrollo de nuevos procesos o productos con menos efectos nocivos, a menudo denominado proceso integrado de la protección del medio ambiente.

Los procesos más utilizados en la separación de los tintes en aguas residuales son los ya mencionados en la Fig. 3, electrocoagulación, oxidación electroquímica con diferentes ánodos y electro-oxidación indirecta con Cl activo.

Existen otros métodos más novedosos en el campo de gestión de este tipo de residuos, los cuales se están abriendo paso en el mercado industrial. En este grupo, tildado como procesos de oxidación electroquímica avanzada, entrarían procesos como la electro-oxidación Fenton y los sistemas foto-asistidos. Otros métodos novedosos, no han tenido quizás tan buena acogida como los anteriores, como sería el caso de la reducción electroquímica.

## 1.1. Electrocoagulación

El tratamiento tradicional para la descontaminación de aguas residuales tintadas ha sido la coagulación, la cual consiste en la adición de iones metálicos como el  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ , generalmente usado en su compuesto con cloruros. Estos agentes de coagulación acaban formando coágulos con los colorantes ocasionando su precipitación.

Ahora existen métodos similares pero mejorados, llamados métodos de electrocoagulación (EC). Esta técnica consiste en añadir los ánodos sacrificables ( $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ , generalmente) a una corriente contaminada, formando, creándose los iones metálicos correspondientes, que acabarán por reaccionar y formar hidróxidos metálicos (diferentes dependiendo del PH del sistema), los cuales al ser coagulantes o agentes desestabilizantes, causaran la neutralización de los agentes contaminantes, pudiendo proseguir a su separación. Las partículas coaguladas pueden también separarse vía electro-flotación, al unirse con las

partículas de  $H^2(g)$  el cual se desarrolla en el cátodo que consigue arrastrar los flóculos al inicio de la disolución donde pueden ser separados. Los procesos que suceden en la electrocoagulación son los siguientes.

1. Reacciones del electrodo para producir iones metálicos de los ánodos Fe o Al y del gas  $H_2$  en el cátodo;
2. Formación de coagulantes en la aguas residuales
3. Retiro de tintes de los coagulantes por la sedimentación o por electroflotación con  $H_2$  obtenido en el producto;
4. Otras reacciones electroquímicas y químicas que implican la reducción de las impurezas orgánicas y de iones metálicos en el cátodo y la coagulación de partículas coloidales.

Mediante la EC se han obtenido muchas ventajas en el tratamiento de aguas residuales textiles, siendo algunas de gran importancia.

1. Una separación más eficaz y más rápida de la materia orgánica que en la coagulación;
2. El control de pH no es tan necesario, a excepción de casos extremos
3. La cantidad de reactivos es reducida respecto la coagulación;
4. La cantidad de lodo producida es menor.
5. El coste de operación es mucho más bajo.

Sin embargo, este método presenta algunas desventajas de consideración.

1. La producción en modo continuo puede verse afectada por la volverse pasivo el ánodo o por deposición del lodo en los electrodos, inhibiendo el proceso electrolítico.
2. La acumulación de altas concentraciones de iones de Fe y Al en el efluente, los cuales deberían ser eliminados.

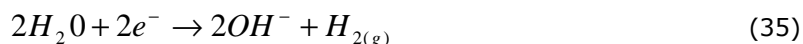
Existen diferentes tipos de EC, diferenciados en base al ánodo que se emplea en el proceso.

#### 1.1.1. Ánodo de Fe o acero

Cuando un ánodo de Fe o acero es utilizado en la EC, el Fe se disuelve en las aguas residuales de oxidándose, siguiendo la siguiente ecuación:

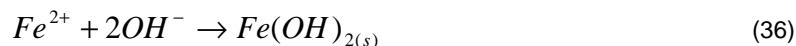


Mientras que el ión hidróxido y el gas  $H_2$  se generan en el cátodo de la reacción ( $E^0 = -0.83 \text{ V}$ ):

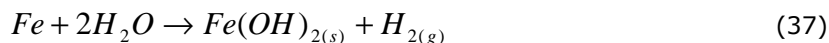


La producción de  $OH^{-}$  de la reacción 2 causa un aumento en el pH durante la electrólisis. Como se puede ver en la Fig.4,  $Fe(OH)_2$  insoluble precipita a  $pH > 5,5$

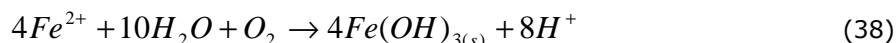
y restos en equilibrio con  $Fe^{2+}$  hasta pH 9,5 o con especies monoméricas en valores más altos de pH, por ejemplo  $Fe(OH)^+$ ,  $Fe(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_3^-$ . La formación de  $Fe(OH)_2$  insoluble se puede representar como:



Y la reacción total para el proceso (1+3) sería:



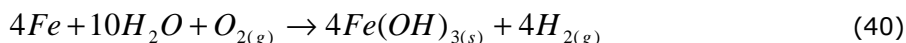
En presencia de  $O_2$ , el  $Fe^{2+}$  disuelto se oxida a  $Fe(OH)_3$  insoluble:



Y los protones se acaban reduciendo directamente a Hidrógeno gas en el cátodo.

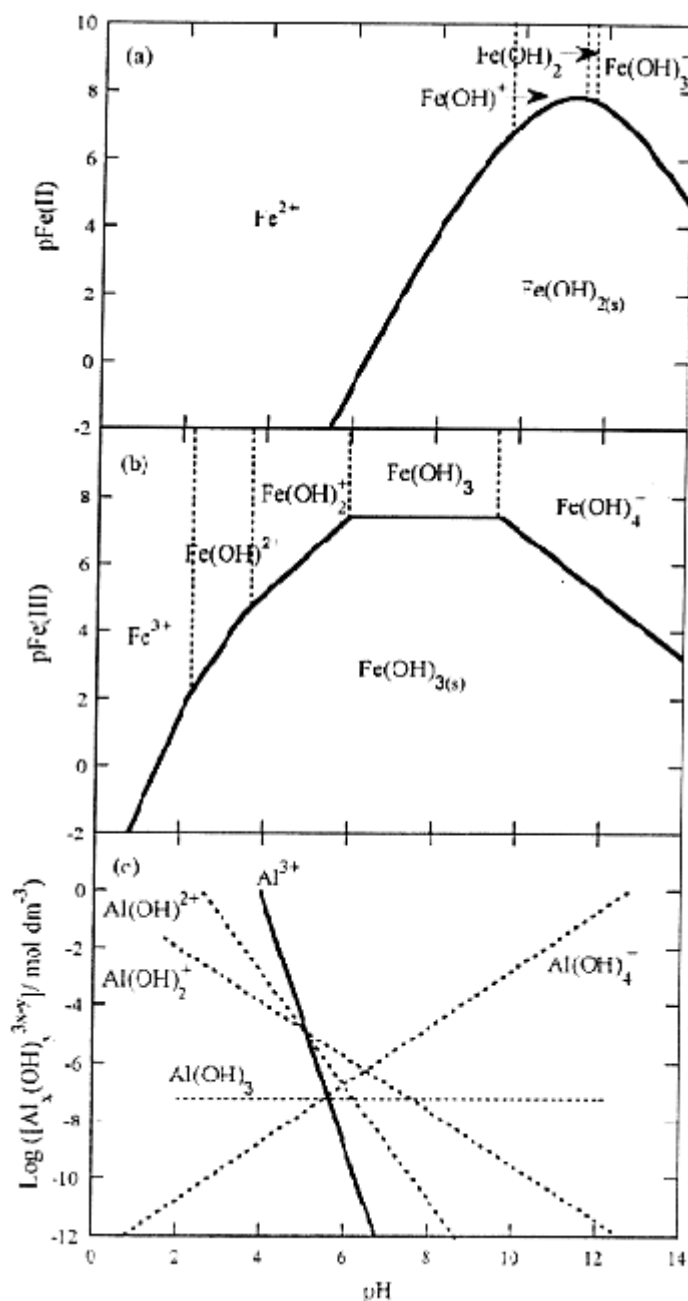


Correspondiendo a la reacción conjunta:



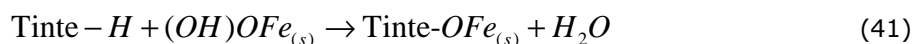
En medios ácidos  $pH < 5,0$ , sin embargo, al existir mayor concentración de protones, el Fe del ánodo se disuelve en rápidamente y en mayor medida, siguiendo la ley de Faraday.

En la Fig.4 se muestra que el hidróxido férrico coagula a partir de  $pH > 1,0$ , es decir, permanece presente en medios ácidos con mayor facilidad que el hidróxido ferroso (véase Fig.4). De esta forma, este precipitado puede estar en equilibrio con especies monoméricas, solubles como  $Fe^{3+}$ ,  $Fe(OH)^{2+}$ ,  $Fe(OH)_2^+$ ,  $Fe(OH)_3$ , y  $Fe(OH)_4^-$ , en función del rango de pH. Entre ellos los cationes del hidróxido de hierro tienen una tendencia a polimerizarse a  $pH\ 3,5 - 7,0$  para dar cationes poliméricos tales como  $Fe_2(OH)_2^{4+}$  y  $Fe_2(OH)_4^{2+}$ .



**Figura 36.** Diagramas de zonas de predominancia para especies Fe(II) (a) y Fe(III)(b) y Al (c) en solución acuosa.

Una vez que los flóculos insolubles de  $Fe(OH)_3$  se produzcan, pueden remover los colorantes disueltos por complejación superficial o atracción electrostática. El primer mecanismo considera al tinte como unión para atar una fracción de hidrato de hierro del floculo que da lugar a un complejo superficial:



Los flóculos de  $Fe(OH)_3$  con los complejos superficiales contienen áreas de carga aparente positiva o negativa que atraen las regiones opuestas al colorante. La coagulación de estos flóculos forma partículas que son separadas de las aguas residuales por sedimentación o electro-flotación.

A partir de esto, muchos sistemas y reactores han sido acondicionados con el fin de llevar a cabo este procedimiento, siendo útil para aguas residuales industriales.

Experimentalmente, la eficacia de la eliminación de los tintes contaminantes se determina por la expresión:

$$\text{eliminación del color (\%)} = \frac{ABS_0^M - ABS_t^M}{ABS_0^M} \cdot 100 \quad (42)$$

Donde  $ABS_0^M$  y  $ABS_t^M$  son las medias de la absorbancia de los reactivos antes de la electrolisis, después de un tiempo transcurrido a una longitud de onda visible máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) de las aguas residuales. El proceso de la descontaminación de los tintes en aguas residuales se supervisa a partir de la disminución de su DQO y/o del COT. De estos datos, los descensos en los porcentajes de DQO y COT se calculan a partir de las ecuaciones siguientes:

$$\text{Descenso de COD (\%)} = \frac{\Delta DQO}{DQO_o} \cdot 100 \quad (43)$$

$$\text{Descenso de TOD (\%)} = \frac{\Delta CTO}{CTO_o} \cdot 100 \quad (44)$$

Donde  $\Delta DQO$  y  $\Delta CTO$  son las eliminaciones correspondientes en el DQO (mg de  $O_2 \text{ dm}^{-3}$ ) en el tiempo  $t$  que transcurre la electrólisis, y el  $DQO_o$  y  $CTO_o$  son sus valores iniciales antes del proceso.

Parámetros energéticos específicos importantes tales como consumo de energía por volumen del efluente tratado ( $\text{kWh m}^{-3}$ ), masa del tinte ( $\text{kWh (kg de colorante)}^{-1}$ ), masa del ánodo, ( $\text{kWh (kg Fe)}^{-1}$ ) o cantidad de COD ( $\text{kWh (kg de COD)}^{-1}$ ) destruido, el cual puede ser obtenido a través de:

$$\text{Consumo de energía (kWhm}^{-3}\text{)} = \frac{IVt}{V_s} \quad (45)$$

$$\text{Consumo de energía (kWh(kg tinte)}^{-1}\text{)} = \frac{IVt}{\Delta m_{\text{tinte}}} \quad (46)$$

$$\text{Consumo de energía (kWh(kg Fe)}^{-1}\text{)} = \frac{IVt}{\Delta m_{\text{ánodo}}} \quad (47)$$

$$\text{Consumo de energía (kWh(kg COD)}^{-1}\text{)} = \frac{IVt}{(\Delta COD)V_s} \quad (48)$$

Donde  $I$  es la corriente medida aplicada (A),  $V$  es el voltaje medio de la célula (V),  $t$  es el tiempo el que transcurre la electrólisis (h),  $V_s$  es el volumen de la solución ( $\text{dm}^{-3}$ ),  $\Delta m_{\text{colorante}}$  es la masa del colorante removido (g),  $\Delta m_{\text{ánodo}}$  disuelto (g) y  $\Delta DQO$  es el descenso de DQO ( $\text{g dm}^{-3}$ ). Adaptando estas mismas ecuaciones, pueden calcularse también el rendimiento, pero para un ánodo de Al.

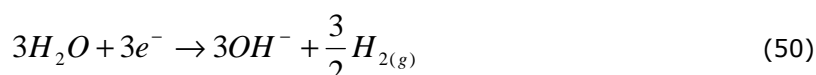
Aparte del sistema electrolítico, la eliminación de tintes depende principalmente sobre el pH de la solución, el tiempo de retención, agitación o caudal y densidad de corriente aplicada (o voltaje de la celda).

### 1.1.2. Ánodo de Aluminio.

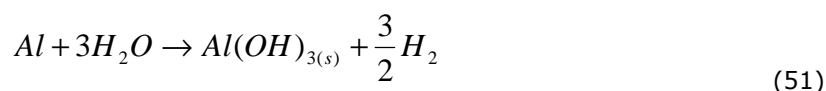
En el caso de EC con aluminio, en la reacción anódica se conduce a  $Al^{3+}$ , soluble a  $E^0=1.66$  V):



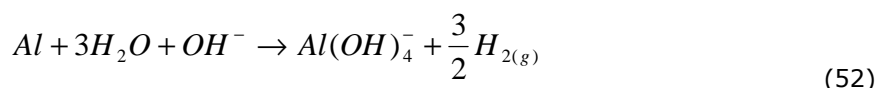
Y la reacción catódica es:



En la figura 4c se puede observar que el  $Al^{3+}$  es transformado en especies monoméricas insolubles como  $Al(OH)^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^{+}$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Al(OH)_4^{-}$  dependiendo del margen de pH. Cationes monoméricos predominan en el medio ácido y  $Al(OH)_4^{-}$  en medio alcalino. La anterior puede desarrollar a especies poliméricas como  $Al_2(OH)_2^{4+}$ ,  $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ ,  $Al_7(OH)_{17}^{4+}$ ,  $Al_8(OH)_{20}^{4+}$ ,  $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ ,  $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$ . Cationes, tanto monoméricos como poliméricos, se convierten en flóculos de  $Al(OH)_3$  por una cinética compleja de precipitaciones. La reacción total para obtener el producto final es:

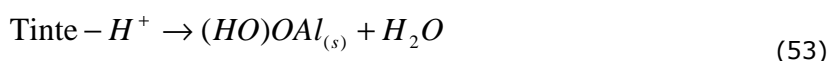


No obstante, cuando también se utiliza un cátodo de Al, este puede ser atacado químicamente por  $OH^{-}$  generando hidróxido de aluminio durante la evolución de  $H_2$  a valores de pH altos, siguiendo la siguiente ecuación:

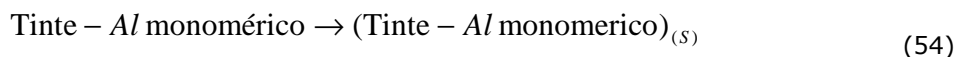


Y las aguas residuales tratadas contienen una gran cantidad de iones de Al que se consiguen tal y como hemos visto en la ecuación 16. El ánodo de Al no será atacado por  $OH^{-}$ , en medio alcalino, evitando así la formación excesiva productos.

De manera similar a la EC con Fe, la complexación superficial entre tintes y aluminio hidratado se forma de la siguiente forma:



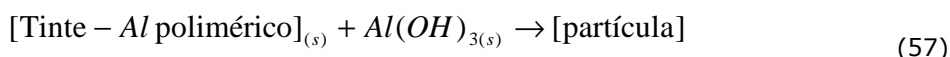
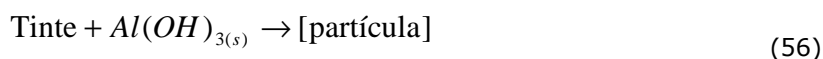
En este caso, la interacción de las atracciones entre las moléculas de colorante y cationes de Al monomérico y polimérico a través de las precipitaciones y/o mecanismos de adsorción se vuelven más importantes en el proceso de la EC. La precipitación por neutralización de cargas predomina en medio ácido, donde tendrá lugar la reacción de los tintes con especies monoméricas a  $pH < 5,0$ :



Y con especies poliméricas en pH 5-6:



Adsorción sobre flóculos de  $\text{Al(OH)}_3$ , seguidas por coagulación para formar partículas, principalmente se da a  $\text{pH} > 6.5$ :



Las grandes superficies de los flóculos amorfos recién formados de  $\text{Al(OH)}_3$  también puede absorber compuestos orgánicos solubles y/o atrapar partículas coloidales, que son, por lo tanto separados de la solución acuosa.

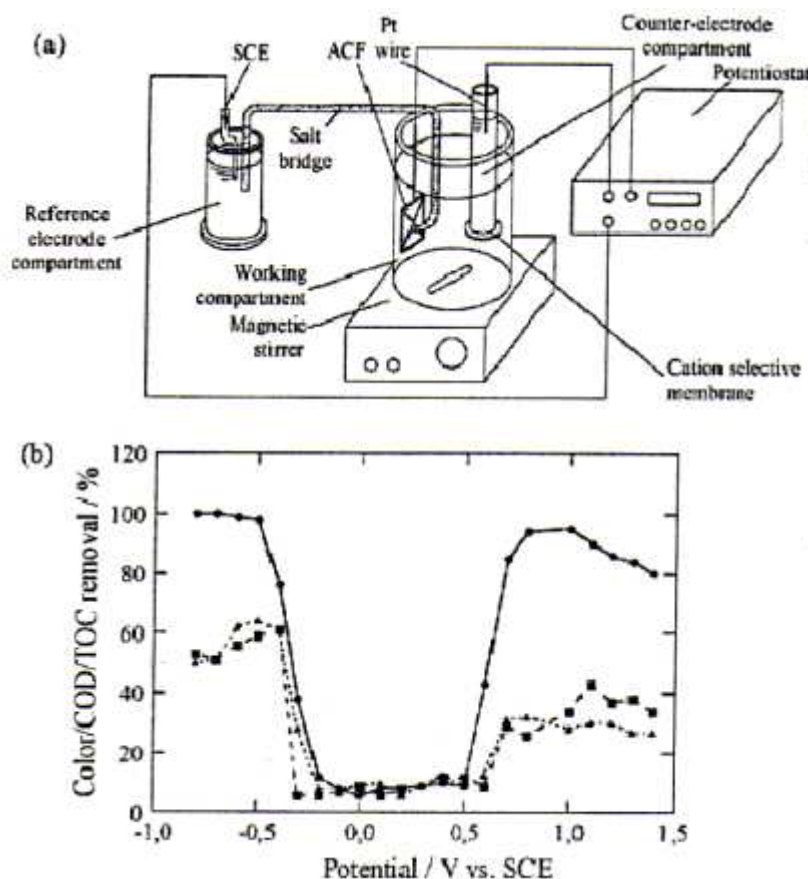
### 1.1.3 Comparación de los dos métodos estudiados.

La EC parece ser un método sencillo, rápido, eficaz y económico para la decoloración casi total de las aguas residuales, eliminando los colorantes cloruro, ya sea por cualquiera de los dos métodos. Pero, a la práctica ambos métodos consiguen un pobre resultado debido a la oxidación parcial de los tintes con  $\text{Fe}^{2+}$  y/o especies de Cl activo y deserción de los subproductos de los lodos formados. El Tratamiento comparativo echo en varios tipos de colorantes sintéticos, ha ayudado a clasificar en que ocasiones son más fructíferos el uso de ánodos de Fe o por el contrario de Al.

La mayoría de los estudios comparativos con colorantes sintéticos puros se han realizado con reactivos, disipantes y productos ácidos utilizados en la industria textil. Diversos experimentos determinan, por ejemplo que el ánodo de Fe es más apto para la decoloración de Discharge X-3LG frente a la dispersión Samaron Amarillo 4, ocurriendo totalmente lo contrario si utilizamos el ánodo de Al. Ocurre al similar con el reactivo Azul 49 y reactivo Amarillo 84 con aquellas de dispersión de Azul 106 y Dispersión Amarillo 54. En conclusión, el ánodo Fe obtiene mejores resultados con los colorantes reactivos frente al Al que los obtiene en los de dispersión.

## 1.2. Reducción electroquímica.

Se han publicado un número muy reducido de documentos referentes reducción directa de colorantes en solución acuosa con cátodos adecuados. La razón del bajo interés en esta técnica electroquímica convencional es que ofrece una pobre descontaminación de las aguas residuales frente a otros métodos como son los métodos indirectos de electro-oxidación.



**Figura 37** (a) Equipo experimental para el tratamiento de reducción electroquímica. (b) Cambio de color (círculo), DQO (cuadrado) y COT (triángulo)

En la Fig. 5 muestra una celda convencional de tres electrodos de dos compartimentos utilizados para el tratamiento electroquímico de los tintes **azoicos** amaranto a temperatura ambiente. El comportamiento de trabajo contiene un electrodo de fibra de carbón activo (FCA) y la disolución contaminada en continua agitación con una barra agitadora magnética, mientras que el contador del compartimiento del electrodo contiene un cable de Pt y la misma solución electrolítica (anolito). Ambos compartimentos están separados por una membrana catión selectiva como contacto iónico. El electrodo de referencia es del tipo saturado de calomelanos (ESC), que esta conectado al compartimiento de trabajo a través de un puente salino.

En la Fig. 5 B se presenta la relación de eliminaciones de color, DQO y el COT con el potencial de electrodo aplicado después de 500 minutos de electrolisis potestostática. Para la reducción electroquímica, en general se observa decoloración de potencial catódico ( $E_{cat}$ )  $> -0.500$  V, con la reducción de DQO y el COT de aprox. 60 %. Al analizar, los espectros confirman la destrucción de los enlaces **azoicos**  $E_{cat}$  de  $-0.200$  V hasta  $-0.800$  V. Se obtienen resultados similares de 95% de eliminación de color y el 62% de disminución de la DQO, obteniéndose operando a constante  $j$  de  $-1.0$  mA cm<sup>-2</sup> para 8h. La baja DQO y la eliminación del COT para soluciones de Amaranto se atribuyen a la adsorción en la ACF de los subproductos formados durante el proceso de la electro-reducción.



## 1.3. Oxidación Electroquímica.

La oxidación electroquímica (OE) es el procedimiento electroquímico normalizado para eliminar contaminantes orgánicos de aguas residuales. Esta técnica se utiliza en la actualidad para la decoloración y degradación de colorantes en soluciones acuosas. Esta técnica consiste en la oxidación de contaminantes en una celda electrolítica por:

1. Oxidación anódica directa (o transferencia de electrones al ánodo), la cual cede muy poca descontaminación
2. Reacción química con especies electro generadas de descargas de agua en el ánodo como "oxígeno activo" adsorbido químicamente (radical hidroxilo fisisorbido (\*OH)) o "oxígeno activo" quimisorbido (oxígeno en el enredado del ánodo de óxido metálico (MO)). La acción de estas especies oxidantes nos conducen a una descontaminación total o parcial respectivamente.

La existencia de la oxidación indirecta con diferentes especies heterogéneas (formadas del agua descargada) ha permitido la propuesta de dos enfoques principales para la reducción de la contaminación en aguas residuales por OE:

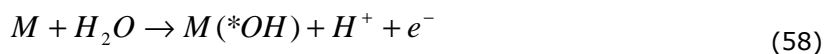
1. El método de conversión electroquímica (en cualquier refractario orgánico): se transforma selectivamente en compuestos biodegradables, generalmente ácidos carboxílicos, con "oxígeno activo" quimisorbido.
2. El método de combustión electroquímica (o incineración electroquímica), donde las sustancias orgánicas son completamente mineralizadas es decir, oxidados a CO<sub>2</sub>, iones inorgánicos con \*OH fisisorbido. Este radical es el segundo oxidante más fuerte después del flúor, con un potencial estándar alto ( $E^0=2.80$  V) que garantiza una rápida reacción con la mayoría de compuestos orgánicos resultando compuestos deshidrogenados o derivados de hidroxilados hasta la conversión en CO<sub>2</sub>.

En ambos casos, las celdas de alta tensión se aplican a la celda electroquímica para la oxidación simultánea de los contaminantes y el agua, manteniendo así la actividad del ánodo. El uso de celdas de baja tensión para evitar la evolución del O<sub>2</sub> con frecuencia causa la pérdida de actividad del ánodo, ya que algunos de los subproductos formados por oxidación anódica directa pueden ser adsorbidos en su superficie, por lo tanto, este procedimiento no se utiliza para el tratamiento de aguas residuales en la práctica. Se ha demostrado que la naturaleza del material del ánodo influye fuertemente tanto en la selectividad y en la eficacia del proceso de EO. Para interpretar esta conducta, Comninellis propuso un detallado modelo de destrucción de compuestos orgánicos en medio ácido incluyendo la competencia con la reacción de evolución del O<sub>2</sub>. Las predicciones de este modelo se adaptan bastante bien con los últimos resultados obtenidos con electrodos de diamante conductores, como BDD, que presentan la más alta sobretensión conocida de O<sub>2</sub>.

### *1.3.1. Modelo para oxidación de materia orgánica con radicales hidróxilo heterogéneos.*

Comninellis [1] explicó el comportamiento diferente de los electrodos considerando dos situaciones límite: los llamados todos "activos" y "no activos". Ejemplos típicos de estos son el Pt, IrO<sub>2</sub> y RuO<sub>2</sub>, para el primero; y PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> y

BDD para el último. El modelo propuesto supone que la reacción inicial en ambas clases de ánodos (generalmente denotados con un metal) corresponden a la oxidación de las moléculas de agua que conduzcan a la formación de radicales hidróxilo ( $M(*OH)$ ) fisisorbido:



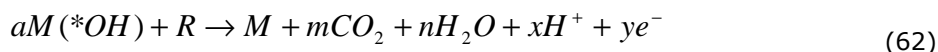
Tanto la electroquímica y reactividad química de  $M(*OH)$  heterogéneos dependen de la naturaleza del material del electrodo. La superficie de ánodos activos interactúa fuertemente con  $*OH$  y luego un llamado óxido mayor o superóxido ( $MO$ ) puede ser formado como indica la reacción 26. Esto puede ocurrir cuando los altos estados de oxidación están disponibles para un ánodo de óxido metálico, sobre el potencial estándar de evolución de oxígeno ( $E^0=1,23$  V).



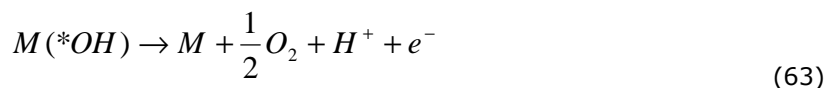
El par redox  $MO/M$  actúa como mediador en la oxidación de materia orgánica en la reacción (27), que compite la reacción lateral de la evolución del oxígeno a través de la descomposición química de las mayores especies de óxido de la reacción 28.



En contraste, la superficie de los ánodos inactivos, interactúa muy débilmente con  $*OH$  lo que permite a la reacción de la materia orgánica con  $M(*OH)$  para productos de reacción completamente oxidados como  $CO_2$  de la siguiente forma:



Donde  $R$  es un compuesto orgánico con átomos de carbono y sin ningún heteroátomo, los cuales requieren  $a=(2m+n)$  átomos de oxígeno para ser totalmente mineralizados a  $CO_2$ . La reacción de oxidación (27) con superficie del par redox  $MO/O$  es mucho más selectiva que la reacción de mineralización (29) con el radical hidroxilo heterogéneo fisisorbido. La última reacción también compite con la reacción lateral de  $M(*OH)$ , tales como la oxidación directa a  $O_2$  de la reacción 30 o consumo indirecto a través de la dimerización de peróxido de hidrógeno por la reacción 31:



Hay un electrodo inactivo que no participa directamente en la reacción anódica de los compuestos orgánicos y no proporciona ningún catalizador activo para su adsorción en medios acuosos. Éste sólo actúa como un sustrato inerte y como sumidero para la extracción de electrones. En principio, sólo las reacciones

externas y la oxidación del agua son posibles con esta clase de ánodo. Los radicales hidróxilo producidos a partir de la descarga del agua por la reacción 25 son en consecuencia involucrados en el proceso de oxidación de la materia orgánica.

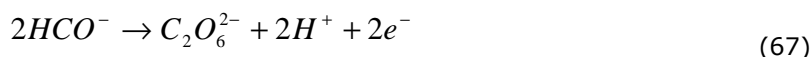
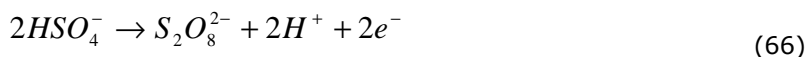
Gracias a la electro-generación de radicales hidroxilo como medida oxidante, la oxidación electroquímica se considera EAOP.

Cabe mencionar que existen oxidantes más débiles como el ozono que también pueden ser generados por una descarga del agua en el ánodo ( $E^0 = -1.51$  V) por la siguiente reacción generalizada:



Esto significa que se pueden generar en igualdad de oportunidades especies reactivas de oxígeno (ROS), como  $\cdot OH$  heterogéneo por la reacción 25,  $H_2O_2$  por la reacción 31 y  $O_3$  por la 32, aunque el  $\cdot OH$  fisisorbido es el contaminante más oxidante. Esta especie, en cambio, tiene una vida tan corta, que sólo actúa mientras se suministra una corriente directa al ánodo.

Cuando se utiliza BDD, otras especies oxidantes más débiles como el peroxodisulfato, peroxodicarbonato y peroxodifosfato también pueden competir con los ROS formados a partir de las oxidaciones anódicas de bisulfito (sulfato), bicarbonato y fosfatos presentes en el electrolito de la siguiente manera:



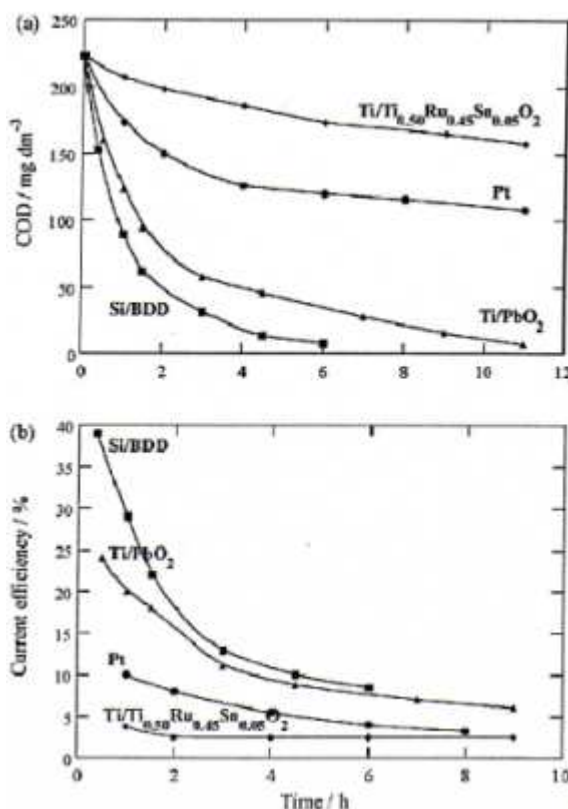
El proceso se comporta diferente cuando se involucran soluciones cloruro, ya que las especies de cloro activo ( $Cl_2$  principalmente, Hilo y/o  $ClO^-$ ) formadas a partir de la oxidación del  $Cl^-$  en el ánodo, puede efectivamente mineralizar los tintes y sus productos derivados en competencia con los ROS.

### 1.3.2. Electrodos de Óxidos metálicos

Para la electro-oxidación de colorantes sintéticos, han sido ampliamente utilizados los métodos por electrodos de óxidos metálicos, entre los que se encuentran el  $PbO_2$ , y óxidos de metal mixto de Ru, Ti, Sb, Sn y/o Ir.

El ánodo de  $PbO_2$  es uno de los materiales conocidos con mayor sobretensión con el oxígeno para llevar a cabo la incineración electroquímica de compuestos orgánicos. En la Fig. 6 se muestra una fuerte dependencia de la eliminación comparativa de la DQO (COD) en el material del ánodo, disminuyendo en el orden  $Si/BDD > Ti/PbO_2 > Pt > Ti/Ti_{0.50}Ru_{0.45}Sn_{0.05}O_2$ . Esta misma tendencia puede observarse en la Fig. 6b. En el caso de  $Ti/PbO_2$ , DQO se reduce a cerca de 0 en 11 h, es decir, la casi completas oxidación de los tintes **azoicos** y todos sus derivados. No obstante, la efectividad decae del 24 al 7% en 9h, tal y como se espera si se acumulan y destruyen por oxidaciones intermedias de compuestos como los ácidos alifáticos. Estos resultados demuestran que tintes como el Rojo

de Metilo se incinerarían principalmente en  $\text{Ti/PbO}_2$  y  $\text{Si/BDD}$  por el  $\cdot\text{OH}$  electrogenerado de la descarga del agua liberada por la reacción (25).



**Figura 38.** Comparación de la eliminación de DQO (COD) (a) y eficacia de la corriente en función del tiempo de la electrolisis (b)

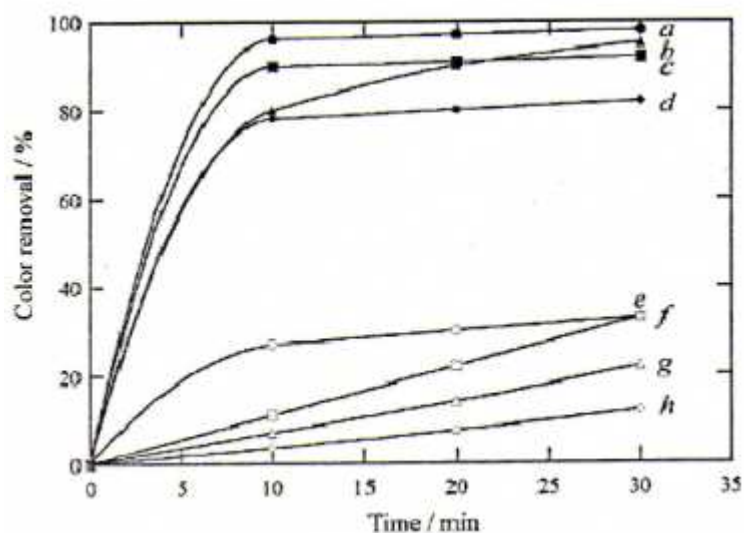
### 1.3.3. Ánodo de Pt

Este novedoso método solo se ha experimentado en pocas ocasiones, y aún falta concretar su poder separador. Aún así se han obtenido resultados del estudio de la destrucción de los colorantes **azoicos** (Amaranto, Rojo Directo 81, Negro Directo 36, Naranja Ácido 7, Naranja y Rojo de Metilo), trimetilmetanos (azul de bromofenol, rojo fenol, Fucsina, metil verde y violeta cristal), Índigo y polímeros de poli R-478, por EO, se ha hecho con Pt puro. También se ha probado el conjunto Ti con apoyo de Pt, para colorantes **azoicos** como Naranja 91, Rojo reactivo 184, Azul reactivo 182 y Negro Reactivo 5. Para ambos ánodos se ha estudiado la influencia del pH, contenido del colorante, temperatura, electrolitos de soporte, material del cátodo, densidad de corriente y potencial del ánodo; en condiciones óptimas de degradación.

### 1.3.4. Carbono y otros materiales.

Algunos ánodos compuestos de materiales carbonados como el carbono activo granular, ACF, carbono vidrioso y grafito, también han sido testados como componentes de la EO en aguas residuales tintadas. También se han testado como ánodos alternativos el Polipirrol y la perovskita ( $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$ )

Un estudio interesante de Cameselle et al [2], se ha centrado en seleccionar el mejor electrolito para la decoloración electroquímica de soluciones de Índigo de pH 7.0. Se utilizó un reactor de tanque indivisible con dos electrodos de grafito de  $7.5 \text{ cm}^2$ , para el tratamiento de  $100 \text{ cm}^3$  de  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de este colorante con  $0.035 \text{ M}$  de sal en una celda de voltaje de  $5 \text{ V}$ . Como se puede apreciar en la Fig. 7, la falta de electrolitos y el uso en medio de sulfato y nitrato dan rendimientos muy bajos de eliminación del color en 30 min. de electrolisis, siendo ambos electrolitos inútiles en la practica. En cambio, se puede observar un aumento de la eficacia de decoloración de 81, 90, 93, y 98 % para KI,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , NaCl, y KBr. El menor consumo de energía por parte del NaCl ( $84 \text{ kWh m}^{-3}$ ), seguido del KBr ( $92 \text{ kWh m}^{-3}$ ), significativamente más eficaz que los (valores de 123 y  $136 \text{ kWh m}^{-3}$ ) que KI y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  obtuvieron (respectivamente). Sin electrolito, solo se consiguió un 14% de decoloración y un gasto de  $6.93 \text{ kWh m}^{-3}$  de energía de circulación de  $j=0.43 \text{ mA cm}^{-2}$  obtenidos. El mejor ánodo resulto ser el NaCl, relacionado con la mediación de oxidación con especies de cloro activo electro-generado como  $\text{ClO}^-$ .



**Figura 39.** Decoloración electroquímica de  $100 \text{ cm}^3$  de  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de una solución de Índigo con  $0.035 \text{ M}$  de (a) KBr, (b) NaCl, (c)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , (d) KI, (e)  $\text{MnSO}_4$ , (f)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , (g)  $\text{NaNO}_3$ , y (h) experimento sin electrolito a pH 7 en un reactor indivisible agitado de grafito/grafito con electrodos de área  $7.5 \text{ cm}^2$  en una celda voltaje de  $5 \text{ V}$  y temperatura ambiente,

### 1.3.5. Electrodos de diamante Boro-Dopados.

El uso de materiales compuestos de unas finas películas de diamantes Boro-Dopados (BDD) para electrodos relativamente nuevos han llamado la atención en la industria textil, ya que poseen varias características tecnológicas importantes en el campo, incluyendo una superficie inerte con bajas propiedades de adsorción, y con una notable resistencia a la corrosión en medio ácido. Gracias a estas propiedades, son excelentes componentes para un proceso de EO. Los ánodos de BDD se han definido como electrodos inactivos, ya que no poseen ninguna sección catalíticamente activa para la adsorción de reactivos y productos en medio acuoso. El radical Hidroxilo ( $\text{BDD}(\cdot\text{OH})$ ) formado a partir de la

descarga del agua en la superficie de la reacción 25, considerándose como el responsable para la combustión electroquímica de los contaminantes orgánicos, aunque también son viables otras vías como el uso de oxidantes más débiles y lentos con otras ROS y electro-generados (peroxodisulfato, peroxodicarbonato o peroxodifosfato).

Se ha demostrado en diversos documentos que el uso de una película de BDD en la EO proporciona una mineralización total con alta eficiencia de corriente de los diferentes compuestos orgánicos en las aguas residuales en la práctica de la EO. Este material sintético instalado con diversos soportes, se ha adaptado recientemente en el tratamiento de colorantes. Cabe señalar que la mayoría de pruebas resueltas para la aplicación de este método en el tratamiento de colorantes se han realizado con dispositivos de Si, a pesar de su baja conductividad y a la fragilidad del sustrato de silicio. También se ha experimentado con dispositivos de Nb, pero la utilización en gran escala de este elemento es prácticamente inviable por su coste elevado. Las muestras de los ánodos Ti/BDD se han experimentado para la destrucción de varios tintes, sin embargo, la aplicación de la película fina de diamante en Ti aun no está disponible, debido a que al aplicarla surgen grietas y provocan el desprendimiento de la película de diamante en modo continuo durante el largo periodo de electrolisis.

Algunos experimentos realizados:

1. Electrodo de Ti/BDD: Resulta una mineralización de colorantes efectiva, demostrada por el grupo de Chen[3-4], donde degradaron entre 25-30 cm<sup>3</sup> de soluciones de Naranja II, Reactivo Rojo HE 3B y otros 15 colorantes reactivos utilizando una celda indivisible agitada con un ánodo de Ti/BDD de dimensiones 25x24x1.6 mm<sup>3</sup>, utilizándose un cátodo de acero de superficie similar.
2. Electrodo de Nb/BDD: Se utilizó un reactor discontinuo con dos ánodos de Nb/BDD de 14.9x6.9x1.0 cm<sup>3</sup>, de dimensión, alternados en 3 placas de fibra de carbono de igual superficie que los cátodos, los cuales están bajo burbujeo constante de aire que funcionan en conexión monopolar. Se han experimentado, gracias a Sakalis et al. [5], colores **azoicos** reactivos como el Naranja 91, reactivo rojo 184, azul 182 y Negro 5.
3. Electrodo de Si/BDD: También se han investigado ampliamente con recubrimiento de Si/BDD, el cual demuestra un mayor poder de oxidación que otros ánodos experimentados. La Fig. 6 es un ejemplo de decoloración de rojo de metilo, decayendo la DQO muy rápidamente con este ánodo que con el Ti/PbO<sub>2</sub>, Pt y Ti/TiO<sub>0.50</sub>Ru<sub>0.45</sub>Sn<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>. Al poseer una mayor sobretensión que da lugar a una mayor Producción de \*OH como la ROS principal. El uso de Si/BDD -3nos decolora totalmente la muestra a las 3h del inicio de la electrólisis, y casi completa mineralización en 6h. El deterioro progresivo de la eficacia es de aproximadamente 40 - 8.9% durante el tiempo de la operación, ya que se forman ácidos carboxílicos cortos, más difíciles de oxidar que los contaminantes aromáticos. Este hecho queda demostrado por Hattori et al.[6] con el tratamiento de 50 cm<sup>3</sup> de 100 mg dm<sup>-3</sup> de una solución de una solución de amaranto en presencia de una solución 50 g dm<sup>-3</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en dos celdas con sus respectivos ánodos de Si/BDD de 1 cm<sup>2</sup> de superficie. El experimento concluyó con un 100% satisfactorio de descenso de DQO y una reducción del COT del 94% con la aplicación de 20 mA cm<sup>-2</sup> para 6.5h (Q= 27

Ah dm<sup>-3</sup>). Cabe resaltar la formación como productos finales de maleico, acético y ácidos oxálicos, este último con mayor concentración frente los demás.

4. Electrodo de Diamante sin soporte específico: El experimento realizó por Dávila-Jiménez et al. [7], que comparó el proceso de EO de 50 cm<sup>3</sup> de 500 mg dm<sup>-3</sup> de cinco colorantes textiles (Naranja ácido 7, Violeta básico 16, Verde básico 4, el VAT azul 41 y amarillo natural 28) en una solución tampón fosfato de pH 7.0 usando tres celdas de un compartimiento no agitados, con ánodo de BDD, Pt o TiO<sub>2</sub>; mediante la aplicación de  $E_{\text{anod}} = 2.5$  V. Después de 2h de tratamiento, se obtiene un 50 – 80% de eliminación del color y un 60-80% de reducción de la DQO; en función del colorante, se encontró para BDD, diferentes valores mucho más satisfactorios que para el resto de ánodos.

## 1.4. Electro-Oxidación indirecta con oxidantes fuertes

Los métodos de electro-oxidación indirecta consiguen una reacción homogénea de los contaminantes orgánicos con potentes oxidantes que se generan durante la electrólisis, pudiendo descontaminar aguas residuales tintadas parcial o en su totalidad. Podemos subdividir este grupo en dos partes según sus diferentes características.

1. La electro-oxidación con Cl activo: la oxidación anódica directa de los iones cloruro presentes en el efluente resulta la formación de cloro libre u otras compuestos de cloro y oxígeno que se encargan de oxidar los contaminantes en el ánodo generalmente la mayoría hasta la mineralización.
2. El proceso de electro-Fenton en el que la materia orgánica puede ser mineralizada con \*OH homogéneo formado por la reacción de Fenton (añadiendo un catalizador) entre Fe<sup>2+</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, electro-generados de la reducción de O<sub>2</sub> en un cátodo.

En ambos casos, los tintes son destruidos por la oxidación anódica directa y por reacción con el \*OH heterogéneo y entre otros oxidantes ROS más débiles producidos por la oxidación anódica del H<sub>2</sub>O y del electrolito de aniones. Además de estos dos métodos también existen otros procedimientos indirectos.

### 1.4.1. Electro-oxidación con cloro activo

El cloro activo y las especies cloro-oxígeno, tales como HClO y ClO<sup>-</sup> son oxidantes químicos fuertes usados tradicionalmente para el tratamiento de aguas residuales industriales. Estos agentes también se usan en la desinfección de agua potable. En la actualidad disponemos de métodos como la electro-oxidación indirecta para la remoción de contaminantes orgánicos con especies de cloro activo generados por la oxidación directa del ión cloruro en ánodos adecuados. Este método difiere de la EO en el uso de las soluciones cloradas contaminadas, para producir in-situ cloro activo durante la electrólisis. Las ventajas que nos ofrece este sistema son:

1. El tratamiento del transporte y almacenamiento de sustancias del cloro peligrosas para el agua;
2. Se consigue una rápida destrucción de la materia orgánica gracias a la oxidación del ánodo.
3. Los costes de elaboración son muy inferiores a los de tecnología química convencional.

Y las principales desventajas que se presentan son:

1. La formación de derivados tóxicos cloro-orgánicos, como el cloroformo;
2. La electro-generación de subproductos de cloruro-oxígeno tales como  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  y  $\text{ClO}_4^-$ , que suponen un peligro para la vida.

- Fundamentos teóricos y aplicaciones

#### Electro-generación de especies de cloro activo.

La electrólisis del cloro en una celda indivisible por oxidación directa resulta la siguiente reacción:

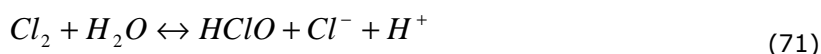


Y la reducción del agua que ya la hemos estudiado con anterioridad (2).

Si la concentración local de cloro excede a su solubilidad, la súper-saturación impulsa al cloro a formarse en burbujas de  $\text{Cl}_2(g)$ . Como el cloro electro-generado se mantiene en la celda cerrada, puede acabar reaccionando con iones cloruro.



O en contrapartida, el  $\text{Cl}_2(aq)$  puede hidrolizarse para formar ácido hipocloroso e ión cloruro.



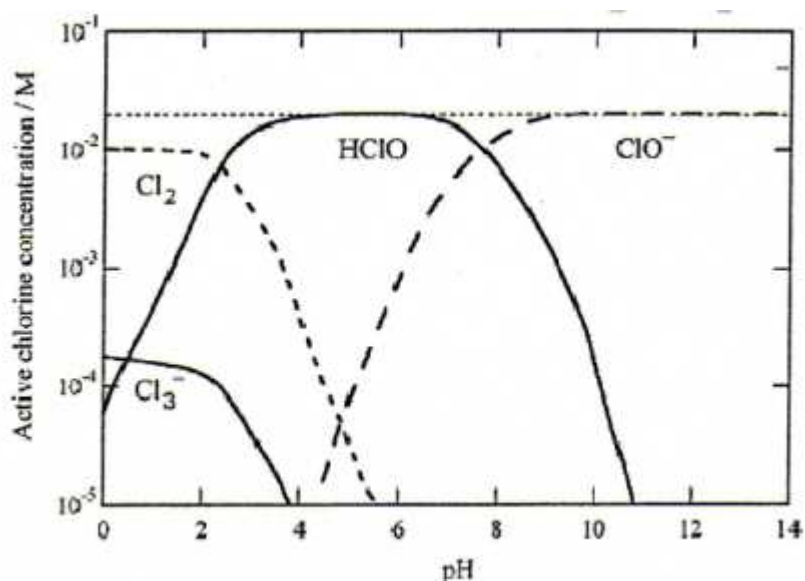
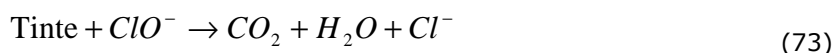
En la mayor parte de la solución, este ácido está en equilibrio con iones hipoclorito (valores de  $\text{pK}_a=7.55$ ) de la siguiente forma:



En la Fig. 8 se muestra el diagrama de la aparición de las especies de cloro activo ( $\text{Cl}_{2(aq)}$ ,  $\text{Cl}_3^-$ ,  $\text{HClO}$  y  $\text{ClO}^-$ ) calculado durante el proceso de electrolisis de 0,1 M de NaCl, con una conversión de 0,2 para  $\text{Cl}^-$ . Como podemos observar en el gráfico (Fig. 8), mientras el  $\text{Cl}_3^-$  se forma en poca cantidad hasta pH aproximado 4,0, la forma predominante es el  $\text{Cl}_2$ , hasta un valor de pH cercano a 3, donde la formación de hipocloroso empieza a predominar, hasta el medio alcalino, donde acaba formando  $\text{ClO}^-$ . La mayor eficacia del sistema para la oxidación de colorantes estará en el rango ácido dado que el  $\text{ClO}^-$  ( $E^0=0.89 \text{ V}$ ), tiene menor nivel de potencial que  $\text{Cl}_2$  y  $\text{HClO}$  ( $E^0=1.36 \text{ V}$ ,  $E^0= 1.49 \text{ V}$  respectivamente). Debido a que la mayoría de la electrolisis es en medio alcalino,

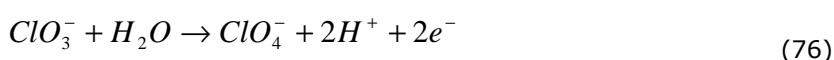
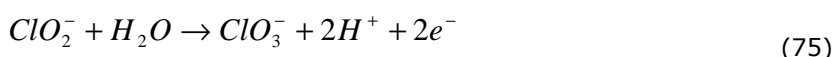
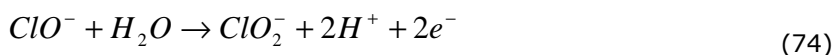


la mineralización general de los tintes orgánicos se refiere sólo a la acción química del  $\text{ClO}^-$  siguiendo la siguiente reacción:



**Figura 40.** Diagrama de las especies para el sistema cloro agua según el nivel de pH.

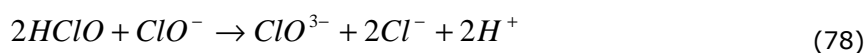
La concentración de  $\text{ClO}^-$  electro-generada puede ser limitada por su capacidad de oxidación anódica a iones clorito de la reacción 41 y la oxidación en consecuencia de estas especies a iones clorato y perclorato (42 y 43).



También es posible que el  $\text{ClO}^-$  se pierda por reducción a ión cloro en el cátodo:



Además de formarse en las siguientes reacciones residuales a lo largo de toda la solución:



Los tipos de reacciones del electrodo, que son 36 y de 41 a 44 están en función de la actividad electro-catalítica del ánodo, concentración de cloruro, si existe

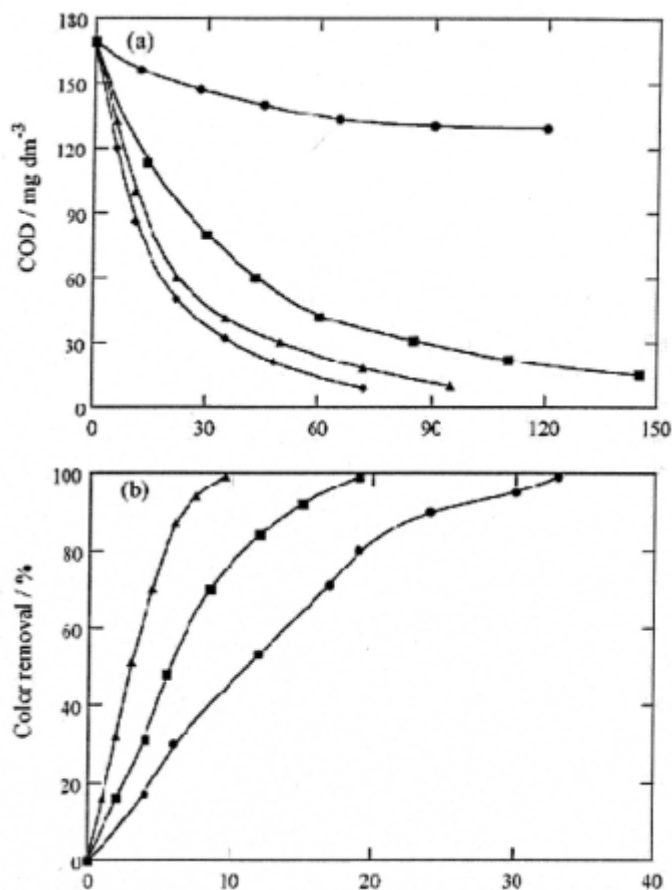
agitación y su magnitud, caudal, la temperatura y la densidad de la corriente. Sin embargo, la homogeneidad de la reacción química 40, depende de la velocidad de difusión de los contaminantes orgánicos en la solución regulada por la agitación o caudal, temperatura y pH. Las reacciones químicas de residuos (45-47), tenderán a los productos con el incremento de temperatura.

#### Tipos de DSA.

Se han publicado muy pocos artículos sobre este método, que sigue usando el cloro activo, pero utiliza ánodos del tipo DSA. En los últimos años, Mohan [8, 9] experimentó un reactor de tanque agitado indivisible, equipado con malla expandida de 10 cm<sup>2</sup> de superficie de Ti recubierto con TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> como ánodo, y con un cátodo instalado de acero inoxidable de 10 cm<sup>2</sup> para electrolizar 75 cm<sup>3</sup> de 330 mg dm<sup>-3</sup> de solución de Ácido Marrón 14 en 0.58 g dm<sup>-3</sup> pH 7, 0.30 mA cm<sup>-2</sup> y a temperatura ambiente. Para estos ensayos, la fig. 9 Ti/TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub> < Ti/TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> < Ti/TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>, dando el 100% de eficacia de decoloración y una aumento de la descontaminación de 42, 62 y 67% a 150 min. Aún este experimento, se debería entrar más en el uso del ánodo DSA, e investigar más a fondo para averiguar su actividad electrolítica y así poder comparar su eficacia y si debemos interesarnos en el uso de estos en la industria.

Se ha estudiado ampliamente el efecto que causa algunos de los parámetros de funcionamiento para la concentración del Cl<sup>-</sup> y para el nivel de descenso de la DQO. Parámetros tales como son la densidad de corriente, la agitación o el caudal, el pH y la temperatura. Al aumentar la concentración de iones cloruro, promovemos la destrucción de los tintes más rápido debido a la formación de una mayor concentración de cloro activo de las especies de las reacciones antes citadas (36-39), con el consiguiente detrimento en la producción de ROS.

Este comportamiento se ilustra en la Fig. 9<sup>a</sup> para el tratamiento de 500 cm<sup>3</sup> de una solución de 80 mg dm<sup>-3</sup> de azul de metileno en 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con un ánodo de 50 cm<sup>2</sup> Ti/RuO<sub>2</sub> a 20 mA cm<sup>-2</sup>. Se puede observar un rápido descenso de la DQO al aumentar la concentración de los iones cloruro hasta 2,0 g dm<sup>-3</sup>. Incrementando la densidad de corriente también obtenemos una mejor tasa de mineralización como muestra en la Fig. 9b.



**Figura 41.** Descenso de la DQO (COD) en función del tiempo para la electro-oxidación indirecta con cloro activo de 500 cm<sup>3</sup>, de 80 mg dm<sup>-3</sup> de azul de metileno en 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con un ánodo de 50 cm<sup>2</sup> Ti/RuO<sub>2</sub> a 20 mA cm<sup>-2</sup>, y un caudal de 180 dm<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>, sin cloruros (círculos) y con 0.6 g dm<sup>-3</sup> (cuadrado), 1.2 g dm<sup>-3</sup> (triángulo) y 2,0 g dm<sup>-3</sup> (rombo) de Cl<sup>-</sup> (a). Influencia de la concentración de las especies en función tiempo de la electrólisis.

### Ánodos metálicos

También pueden usarse ánodos metálicos en la electro-oxidación indirecta con cloro activo. Suelen usarse metales como Ti/Pt en la electro-oxidación indirecta y puede producir una rápida decoloración, mineralización y por tanto descontaminación de efluentes con grandes concentraciones de tintes.

### Ánodos de Grafito

Los estudios realizados con un ánodo de grafito se han centrado principalmente en analizar el proceso de eliminación de los tintes orgánicos como Índigo, Rojo Congo y Naranja de metilo. Estos dos últimos tintes, por ejemplo mostraron una más rápida eliminación de color si aumentábamos la concentración del ión cloruro, aumentábamos también la densidad de la corriente, una temperatura de 20-25° a 40-45° C y con la disminución posible del pH. La disminución de pH ayudara a la reacción del ión con Cl<sub>2</sub>(aq), sino, a pH más altos reaccionara con HClO y/o con ClO<sup>-</sup>, con la pequeña participación anódica del grafito.

#### 1.4.2. Método de Electro Fenton

El peróxido de hidrógeno es un compuesto químico que tiene la facilidad de liberar oxígeno gaseoso y agua como subproductos, aunque tiene también un cierto riesgo debido a su característica comburente. El  $\text{H}_2\text{O}_2$  tiene muchos usos en la industria, pero debido a su débil poder de oxidación en comparación con otros destinados a esta tarea, no se utiliza individualmente en esta tarea. Pero junto al anión  $\text{Fe}^{2+}$  (reactivo de Fenton), crea  $\cdot\text{OH}$ , transformándose en un oxidante potente, pudiéndolo utilizar en nuestros procesos de limpieza de colorantes orgánicos. Este método tiene 3 principales ventajas.

1. La producción in-situ de  $\text{H}_2\text{O}_2$  evita su transporte y almacenamiento peligroso. Esta producción libera al proceso del inconveniente del consumo rápido ante el  $\text{Fe}^{2+}$ , pudiendo ocasionar mineralización parcial de los contaminantes orgánicos; ya que este inconveniente se resuelve por EAOP emergentes, es decir, el mismo método electro-Fenton en el cual, el peróxido de hidrógeno es directamente electro generado en el cátodo de la celda de reducción de gases de  $\text{O}_2$ ;
2. La mayor tasa de degradación de los contaminantes orgánicos que en el método de Fenton tradicional debido a la continua generación de  $\text{Fe}^{2+}$  en el cátodo;
3. La viabilidad del proceso, realizando el proceso a un coste bajo si se optimizan los operativos. El  $\text{Fe}(\text{II})$  es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno.
4. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo

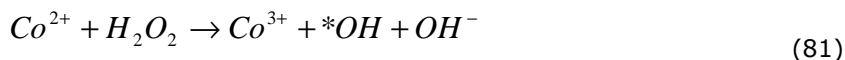
No obstante, el proceso tiene algunas desventajas que destacar:

1. La limitación de su aplicación en aguas de pH ácido, generalmente en un rango de pH 2-4.
2. Se destinan grandes cantidades de productos químicos a la acidificación de los efluentes antes de su descontaminación o tratamientos para neutralizar las soluciones antes de su eliminación.
3. Necesidad de ir añadiendo  $\text{Fe}$  al sistema, para mantener el ritmo de descontaminación, sin que esto suponga un exceso y el  $\text{Fe}$  atrape al oxidante haciéndole perder actividad.
4. El inconveniente de no poder mineralizar completamente los agentes contaminantes al formarse ácidos carboxílicos, que reaccionan lentamente con el  $\cdot\text{OH}$  formado predominando la reacción improductiva.

Este método atrae cada vez más la atención de la industria de gestión de residuos textiles, pero hasta el momento, su uso a gran escala no se ha extendido.

### 1.4.3. Otras técnicas electroquímicas

Se ha intentado potenciar métodos como el de Fenton, modificando el catalizador por el  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ :



Para formar  $\cdot\text{OH}$  homogéneo a partir del peróxido de hidrógeno. Parece tener un poder mayor para formar  $\cdot\text{OH}$ , sin embargo existen pérdidas que no lo hacen viable a gran escala.

## 1.5. Métodos foto-asistidos.

La discusión de las tecnologías no fotoquímicas debe haber dejado en claro que las mismas proveen una amplia batería de métodos, cada uno de los cuales tiene una serie de capacidades y de limitaciones. La excelente capacidad de los radicales hidróxilo de oxidar compuestos orgánicos sugiere también la utilidad de explorar su generación fotoquímica. El uso de luz proporciona ciertas ventajas en el tratamiento de aguas y efluentes, que no se limitan al aprovechamiento del  $\cdot\text{OH}$  como oxidante, algunas de estas ventajas son:

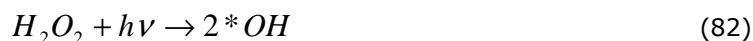
1. En algunos casos, es posible utilizar los procesos fotolíticos directos, sin el agregado de reactivo químico alguno. Este proceso es importante para compuestos que reaccionan lentamente con  $\cdot\text{OH}$ . La destrucción de compuestos orgánicos clorados tales como trihalometanos (THM), clorometanos, cloroetanos, aromáticos y fenoles mediante el uso de irradiación de 254 nm.
2. Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz. Esto evita el uso de tanques grandes y hace más compactos a los sistemas de tratamiento.
3. Evita cambios de pH drásticos.
4. Aumenta la flexibilidad del sistema ya que permite el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operabilidad.
5. Reduce costos operativos debido a un menor consumo de potencia para generar  $\cdot\text{OH}$ .

La eficiencia de la destrucción fotoquímica de un determinado compuesto puede alterarse drásticamente en función del diseño del reactor (tipo de lámpara, geometría, hidrodinámica, etc.), lo que incide sobre el consumo de energía eléctrica y los costos. Las tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs) mediadas por luz no son adecuadas para procesar mezclas de sustancias de elevada absorbancia, o con altos tenores de sólidos en suspensión, pues la eficiencia cuántica disminuye por pérdida de luz, por dispersión y/o absorción competitiva.

Comentaremos un foto-asistidos para compararlo con un método de descontaminación descrito anteriormente.

### 1.5.1. Foto-Fenton.

Al añadir la energía de la luz en el método Fenton aumentamos su eficacia. Este método utiliza los rayos UV para la formación extra de  $\cdot\text{OH}$ , a través del clivaje de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por fotones con energía superior a la de la unión O-O; tiene un rendimiento cuántico casi unitario ( $\phi^{\cdot\text{OH}} = 0,98$  a 254 nm), y produce casi cuantitativamente dos  $\cdot\text{OH}$  por cada molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

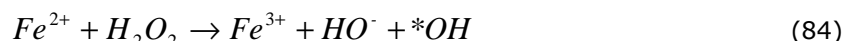


La fotólisis del  $\text{H}_2\text{O}_2$  se realiza casi siempre utilizando lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión. Esta instalación encarece el proceso en comparación con el proceso electro-Fenton, pero el rendimiento de la instalación mejora de forma considerable.

La fotólisis de hidroxocomplejos de  $\text{Fe}^{3+}$  es una fuente adicional de  $\cdot\text{OH}$  (ver ecuación (48)). El rendimiento cuántico de esta reacción es bajo pero aumenta a longitudes de onda menores ( $\phi^{\cdot\text{OH}} = 0.017$  a 360 nm y 0.14 a 313 nm).



Este sistema permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible. El  $\text{Fe}(\text{II})$  foto-generado de esta manera genera  $\cdot\text{OH}$  adicionales a través de la ecuación (49) y continúa el ciclo.



Gracias a esta característica el proceso aumenta su eficacia en consideración, además las concentraciones de  $\text{Fe}(\text{II})$  a emplearse pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional.

Aunque el método sea eficiente, tiene la desventaja de que debe agregarse  $\text{H}_2\text{O}_2$  continuamente y mantener condiciones ácidas.

Si se usan radiaciones menores que 360 nm, se puede aprovechar la producción de  $\cdot\text{OH}$  por fotólisis del  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ecuación (47)).

El proceso fotoquímico es más eficiente en medio alcalino, ya que la base conjugada del peróxido de hidrógeno ( $\text{HO}_2^-$ ) tiene una absorptividad mayor ( $\epsilon_{254} = 240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Se han realizado diversos experimentos sobre el tema, un ejemplo realizado con el colorante p-rosalinina en 1h ha conseguido un 100% de degradación del colorante con el método Foto-Fenton, mientras el Sistema sin UV solo ha conseguido un 15% en el mismo tiempo.

## 1.6. Conclusiones

Recientemente, la tecnología ha evolucionado la eliminación de colorantes en aguas residuales, evolucionando en los últimos años en una magnitud muy importante, descubriéndose nuevos métodos más eficientes y viables. Se ha conseguido combinando procesos electroquímicos, mejorando los ánodos de las electrólisis de estos sistemas o intercambiando los componentes por otros más efectivos. A la par que evoluciona la electroquímica, los procesos de eliminación

de tintes orgánicos, aumentan su efectividad. Muchas de las técnicas que se han experimentado en pequeña escala en laboratorio, aun no se han practicado en el mercado industrial a gran escala, faltando demostrar su viabilidad.

Referente a la viabilidad y eficacia de los métodos explicados;

En primer lugar, la electrocoagulación, evolución del método antiguo de coagulación, carece del poder de separación de la que gozan métodos como la electro-oxidación, y su viabilidad tampoco es destacable frente a las demás, ya sea usando ánodos de Fe o acero, o ánodos de Aluminio.

En segundo lugar la reducción electro química, la cual no ha tenido una buena acogida en el mercado industrial debido a su baja eficacia y viabilidad no demasiado rentable con los resultados que se obtienen.

En tercer lugar la oxidación electroquímica, la más utilizada. Sencilla, viable y prometedora EAOP, utilizando principalmente ánodos de  $\text{PbO}_2$  y BDD ofrecen mineralizaciones altamente productivas debido a su eficiente oxidación utilizando el oxidante  $\cdot\text{OH}$  heterogéneo formado en la descarga de potenciales del agua.

La electro oxidación indirecta mediante por cloro activo electro-generado permite la decoloración total del color y un alto grado de degradación de los tintes de cloruro en efluentes, aunque arrastra el problema de formar productos residuales peligrosos clorados, como sería el cloroformo. En cambio el electro-Fenton es un atractivo y novedoso EAOP consiguiendo casi una completa mineralización de los compuestos de colorantes gracias a la acción del  $\cdot\text{OH}$  adicional homogéneo que genera la reacción de Fenton entre catalizador y peróxido de hidrógeno, electro generado en un cátodo (generalmente de carbono).

En ultimo lugar los procesos foto-asistidos representan una novedosa vía en la que investigar y mejorar, ya que mejoran los métodos de oxidación aprovechando los rayos UV, para aumentar el rendimiento de la formación de oxidantes, como por ejemplo en el método Foto-Fenton, en el cual se da una fotólisis de los componentes de Fenton (peróxido de hidrógeno y Fe), generando más cantidad de reactivos necesarios para eliminar los contaminantes. Además los rayos UV pueden utilizarse para aumentar aún más el rendimiento del proceso, pero este tema aún esta en investigación y continuo avance.

En conclusión, la decoloración de estos contaminantes es rápida en la electro oxidación, resultando además sencilla y económica, y convergiéndose hoy en día según parece el proceso más viable y eficaz. Los métodos de electro oxidación indirecta con oxidantes fuertes y métodos foto-asistidos son prometedores, pero aún tiene problemas, como su necesidad de más tiempo para la separación de los contaminantes, y por tanto mayor energía requerida.

En el Proyecto posterior a este estudio preliminar, se centrará en la degradación de los colorantes azoicos principalmente, estudiando su comportamiento frente a los métodos descritos en este anteproyecto u otros dependiendo de los medios de los que se dispongan.

# **CAPÍTOL 2:**

# **BIBLIOGRAFIA**

## **2.1. Referencias bibliográficas**

C.A. Martinez-Huitle, E. Brillas, Appl Catal B:Environ (2008), doi:10.1016/j.apcatb.2008.19.017

[1] Ch. Comninellis, Electrochim. Acta 39 (1994) 1857-1862

[2] C. Cameselle, M. Pazos, M.A. Sanromán, Chemosphere 60 (2005) 1080-1086

[3] S. Raghu, C. Ahmed Basha, J. Hazard. Mater. 149 (2007) 324-330

[4] O. Tünay, I. Kabdasli, D. Orhon, G. Cansever, Water Sci. Technol. 40 (1999) 237-244.

[5] A. Sakalis, K. Fytianos, U. Nickel, A. Volgaropoulos, Chem. Eng. J. 119 (2006) 127-133.

[6] S. Hattori, M. Doi, E. Takahashi, T. Kurosu, M. Nara, S. Nakamatsu, Y. Nishiki, T. Furuta, M. Iida, J. Appl. Electrochem. 33 (2003) 85-91.

[7] M.M. Ávila-Jiménez, M.P. Elizalde-González, A. Gutiérrez-González, A.A. Peláez-Cid, J. Chromatogr. A 899 (2000) 253-259.

[8] N. Mohan, N. Balasubramanian, J. Hazard. Mater. B136 (2006) 239-243.

[9] N. Mohan, N. Balasubramanian, C. Ahmed Basha, J. Hazard. Mater. 147 (2007) 644-651.

## **2.2. Bibliografía de consulta**

Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter, Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes (2001).

(experimento foto-asistido) <http://www.fitec.org/general/APLIMATEC/>

<http://es.wikipedia.org>

<http://www.globalwater.cl>

<http://www.cibernetia.com>

<http://www.milliarium.com>

<http://www.psa.es>



# CAPÍTULO 3:

## DIAGRAMAS DE GANTT

**Taula 7.** Diagrama de Gant PFC1.

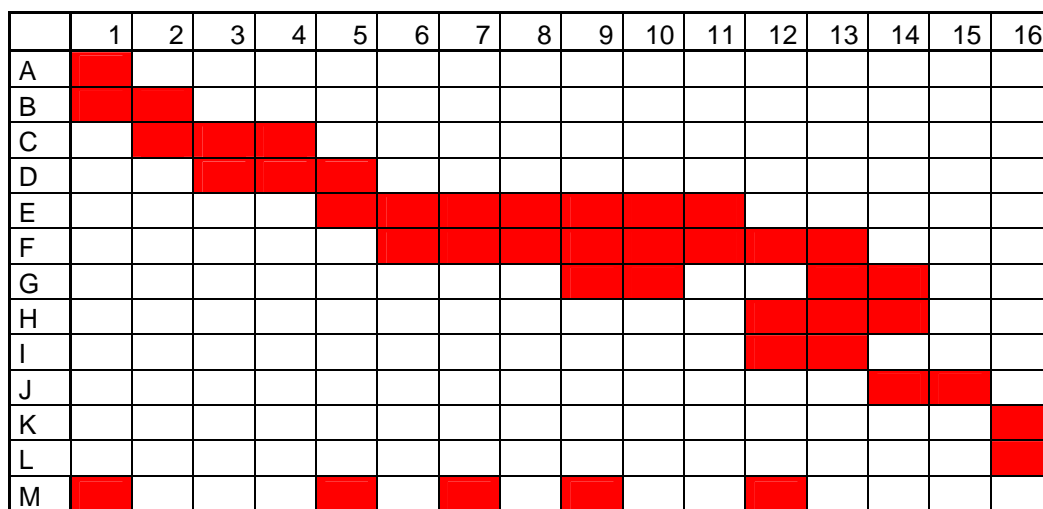
	Apartado realizado	Horas dedicadas
A	Encontrar Bibliografía relacionada	15 h
B	Recopilar información interesante	40 h
C	Objetivos	2 h
D	Introducción	8 h
E	Redactar y adaptar información	40 h
F	Adaptar Formato	12 h
G	Conclusión	5 h
H	Diagrama de Gantt	3 h
Total	—————→	125 h

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
A											
B											
C											
D											
E											
F											
G											
H											

**Figura 42.** Distribución de las horas trabajadas en PFC1

**Taula 8.** Diagrama de Gantt PFC2

	Apartado realizado	Horas dedicadas
A	Recopilación de tareas	5 h
B	Adaptar PFC1	10 h
C	Informes pre-experimentales	20 h
D	Tutoriales experimentales	20 h
E	Realización experimentos	100 h
F	Informes pos-experimentales	75 h
G	Discusiones de resultados	50 h
H	Adaptaciones al trabajo	30 h
I	Conclusiones	15 h
J	Adaptar el Formato	30 h
K	Diagrama de Gantt	3 h
L	Bibliografía	2 h
M	Consultas	10 h
		370 h



**Figura 43.** Distribución de la horas de trabajo en PFC2