

00521
16



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ELIMINACIÓN DE NITRÓGENO AMONIACAL
Y DETERGENTES EN EL TRATAMIENTO
ELECTROQUÍMICO DE AGUAS
RESIDUALES”**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :
JORGE ADAN BAEZ GUZMÁN**



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**



MEXICO, D.F.

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

PROFESORES

Presidente: Miguel Saloma Terrazas
Vocal: Rodolfo Torres Barrera
Secretario: Francisco Javier Garfias Vasquez
1er. Suplente: Aurora de los Angeles Ramos Mejia
2o. Suplente: Alfonso Duran Moreno

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Jorge Adan
Baez Guzmán
FECHA: 8-Abr-1-2003
FIRMA: [Firma]

Sitio donde se desarrolló el tema:

Edificio B Planta baja DEPg Laboratorio 110 Electroquímica.
Facultad de Química. UNAM.

Asesor:



Dr. Miguel Saloma Terrazas

Sustentante:



Jorge Adan Baez Guzmán

Agradecimientos:

Gracias...

A Dios, Jehová, por la vida.

A todos los integrantes de mi familia que con ánimo y afecto me apoyaron durante toda la carrera, como siempre lo han hecho en todo momento de la vida.

A la UNAM, por su excelente educación, especialmente al Lab 110 del DEPg y al Dr. Miguel Saloma por su guía en la parte final de la carrera.

A Mauricio Herrera y Luis Solano por que siempre conté con ellos en la escuela.

Infinitamente gracias.

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| Resumen..... | 1 |
| Objetivo..... | 2 |
| Introducción..... | 2 |
| I TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES..... | 6 |
| 1.1 Niveles de tratamiento..... | 7 |
| 1.2 Tipos de tratamiento de aguas residuales..... | 8 |
| 1.2.1 Procesos físicos..... | 8 |
| 1.2.2 Procesos químicos..... | 9 |
| 1.2.2.1 Precipitación química..... | 9 |
| 1.2.2.2 Oxidación química..... | 9 |
| 1.2.3 Procesos fisicoquímicos..... | 12 |
| 1.2.3.1 Adsorción..... | 12 |
| 1.2.3.2 Coagulación y floculación..... | 13 |
| 1.2.3.3 Membranas de filtración..... | 14 |
| 1.2.3.4 Intercambio iónico..... | 15 |
| 1.2.3.5 Extracción de amoniaco en columna de absorción..... | 15 |
| 1.2.4 Tratamientos biológicos..... | 16 |
| 1.2.4.1 Sistemas aerobios..... | 16 |
| 1.2.4.2 Sistemas anaerobios..... | 17 |
| 1.2.4.3 Remoción de nitrógeno amoniacal por métodos biológicos..... | 17 |
| 1.3 Tratamiento electroquímico de efluentes industriales..... | 19 |
| 1.3.1 Ventajas y desventajas de los procesos electroquímicos..... | 19 |
| 1.3.2 Tratamiento de gases..... | 20 |
| 1.3.3 Electroremediación de suelos..... | 21 |
| 1.3.4 Tratamiento electroquímico de aguas residuales..... | 21 |
| 1.3.4.1 Procesos electroquímicos directos..... | 22 |
| 1.3.4.1.1 Tratamiento catódico de iones metálicos..... | 22 |
| 1.3.4.1.2 Procesos de oxidación anódica directa..... | 23 |
| 1.3.4.2 Procesos electroquímicos indirectos..... | 26 |
| 1.4 Efecto de la electrooxidación directa e indirecta en el tratamiento de aguas residuales..... | 32 |

| | |
|---|------------|
| 1.4.1 Efecto combinado de la electrooxidación directa e indirecta | 33 |
| 1.4.2 Efecto del electrólito en la oxidación indirecta..... | 35 |
| 1.4.3 Desventajas de la oxidación indirecta con cloruro..... | 38 |
| II DESARROLLO EXPERIMENTAL..... | 41 |
| 2.1 Preparación del ánodo..... | 42 |
| 2.2 Características del cátodo..... | 43 |
| 2.3 Equipo utilizado..... | 44 |
| 2.4 Métodos de análisis experimentales..... | 46 |
| 2.4.1 Determinación de cloro libre..... | 46 |
| 2.4.2 Determinación de cloro total..... | 48 |
| 2.4.3 Determinación de cloruros..... | 49 |
| 2.4.4 Determinación de nitritos..... | 50 |
| 2.4.5 Determinación de nitratos..... | 51 |
| 2.4.6 Determinación de nitrógeno amoniacal..... | 52 |
| 2.4.7 Determinación de tensoactivos aniónicos..... | 54 |
| 2.4.8 Determinación de DQO..... | 55 |
| 2.5 Procedimiento experimental..... | 56 |
| III DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS..... | 63 |
| 3.1 Influencia del material del ánodo..... | 64 |
| 3.2 Eliminación de nitrógeno amoniacal..... | 66 |
| 3.3 Eliminación de detergentes..... | 80 |
| 3.4 Disminución de DQO..... | 89 |
| 3.5 Estimación de costos de energía..... | 94 |
| Conclusiones..... | 100 |
| Referencias..... | 103 |

Resumen

En este trabajo se estudió el proceso de oxidación electroquímica como una alternativa de tratamiento para aguas residuales industriales, se recopiló información sobre la electrooxidación directa e indirecta y su participación en procesos de tratamiento de diferentes contaminantes, algunos de los cuales son difíciles de eliminar biológicamente. Se describen las ventajas y desventajas del proceso. También se estudió, en la parte experimental, la electrooxidación de contaminantes presentes en el agua procedente de las regaderas de un club deportivo (aguas grises), con un ánodo de titanio recubierto de óxido de estaño (Ti/SnO_2). El agua fue recolectada después de un proceso de floculación química. Se encontró que la oxidación electroquímica con ánodos de alto sobrepotencial de oxígeno puede solucionar problemas con la disminución de nitrógeno amoniacal y detergentes que tiene el proceso fisicoquímico actual del deportivo (un proceso que consta de etapas de floculación, ozonización, filtración y adsorción en carbón activado). Se encontró que el nitrógeno amoniacal es eliminado por un efecto combinado de oxidación directa e indirecta, siendo esta última la que probablemente tiene una mayor participación, especialmente a bajas densidades de corriente. Es posible eliminar el 100% del nitrógeno amoniacal y detergentes por electrooxidación, sin embargo se concluyó que es conveniente eliminar solo el 94% y 84%, que corresponden a disminuir las concentraciones a 0.5 ppm y 0.4 ppm respectivamente. Los detergentes (analizados como tensoactivos aniónicos) son eliminados por electrooxidación directa. Simultáneamente se logró disminuir la DQO a 44 mg/L que corresponde a un 70% de disminución. También se logró la pérdida total del olor desagradable del agua. Las condiciones para lograr esto fue aplicar 30 min, una densidad de corriente de 2.29 A/dm² y 12 V sin adición de cloruros, el costo de energía estimado fue de \$10.43/m³. El costo por metro cúbico puede disminuir a \$7.83 si se aumenta la concentración de cloruros hasta 250 mg/L porque se disminuye la resistencia del agua y se beneficia la eliminación de nitrógeno amoniacal y DQO, sin embargo, esto aumenta el cloro combinado y el riesgo de producir compuestos orgánicos clorados más tóxicos que los contaminantes originales, esto debe estudiarse con mayor cuidado. La electrooxidación puede ser una etapa importante en el tratamiento del agua procedente de las regaderas de un club deportivo. La calidad del agua puede permitir su reutilización en diversas áreas, no solamente en el riego de áreas verdes. El proceso puede ser atractivo en el Distrito Federal donde el agua potable tiene un costo muy alto y seguramente se incrementará en el futuro cercano.

Objetivo

Enfocar la atención hacia la electrooxidación como un proceso de tratamiento de aguas residuales industriales que puede utilizarse donde es difícil aplicar los procesos convencionales. Además, demostrar su aplicación en un efluente real, encontrando las condiciones de eliminación por electrooxidación de nitrógeno amoniacal, detergentes y materia orgánica del agua gris, previamente floculada, procedente de un club deportivo.

Introducción

El tratamiento de agua y su reutilización tiene una importancia vital en el campo de la ecología. Es una cuestión en la que el gobierno y las empresas privadas están poniendo atención especial en estos momentos en que el ahorro de agua potable tiene una importancia cada vez mayor. Podemos decir que nunca antes el ahorro de agua había tenido tanta atención en el sector empresarial como hasta ahora. Esto enfoca la atención de múltiples investigaciones que desarrollan o mejoran tratamientos de agua residual.

Debe recordarse también que el tratamiento de cada efluente es un caso particular, un sistema puede ser muy bueno para el tratamiento del agua procedente de una industria específica pero inútil en el tratamiento de otro efluente con diferentes características. Por esa razón cada técnica desarrollada debe probarse en casos particulares. En los últimos años se han probado tecnologías de oxidación avanzada para el tratamiento de diversos efluentes, o bien se ha estudiado su aplicación en etapas finales para mejorar la calidad del agua tratada.

En este trabajo se enfoca la atención en la oxidación electroquímica como una etapa de tratamiento de agua jabonosa, previamente floculada, procedente de las regaderas de un club deportivo. Esta etapa puede solucionar problemas con la disminución de nitrógeno amoniacal y en ocasiones con detergentes que tiene el proceso fisicoquímico actual del deportivo (floculación, ozonización, filtración y adsorción en carbón activado). El nitrógeno amoniacal puede ser removido por un proceso de nitrificación desnitrificación pero esta aplicación esta limitada por el espacio necesario. También se puede aplicar la extracción con aire del amoniacal, pero esto significaría una modificación importante del pH que después tendría que compensarse. La eliminación de detergentes por procesos biológicos es más difícil y requiere de tiempos de

retención que incrementan el espacio necesario para el proceso. Por otro lado se desea una calidad del agua tratada que permita su utilización posterior en diversas áreas. Mejorar la calidad del agua tratada representa ventajas obvias como una mayor reutilización y el ahorro de agua potable que representa un gasto muy importante en la operación de un club deportivo.

La electrooxidación ha demostrado ser eficaz en el tratamiento de aguas difíciles de procesar por métodos convencionales, además es un proceso en el que el único reactivo es el electrón, por lo que se puede llamar justificadamente un proceso limpio, amigable con el medio ambiente. Además tiene la ventaja de no producir lodos que puedan representar la pérdida de parte del agua tratada, o que tengan problemas de desecho o almacenamiento. La remoción y destrucción de especies contaminantes puede ser llevada a cabo por procesos directos o indirectos de oxidación anódica. Algunas ventajas atractivas son la versatilidad del proceso que permite la destrucción simultánea de varios contaminantes. Facilidad de automatización, debido a que las variables inherentes al proceso, como potencial y corriente de la celda, son particularmente fáciles de acoplar a un sistema automatizado, lo que evita la necesidad de personal especializado o altamente capacitado para su operación. Otra ventaja es que el costo puede ser optimizado con el diseño de equipo periférico y diseño de la celda.

Un punto crucial en la electrooxidación es el material anódico, un electrodo adecuado para la eliminación de compuestos orgánicos debe presentar un alto sobrepotencial de oxígeno, una alta conductividad eléctrica y también buena estabilidad. El electrodo de Ti recubierto de SnO_2 (Ti/SnO_2) satisface estos requerimientos, por lo que fue utilizado en este trabajo. Este electrodo ha sido utilizado en la destrucción de contaminantes peligrosos como fenol, además evita la producción de intermediarios peligrosos. También produce hipoclorito en presencia de iones cloruro, de modo que la eliminación de contaminantes puede llevarse a cabo tanto por oxidación directa como indirecta.

Por todo lo anterior se puede decir que la electrooxidación puede ser una opción viable para el tratamiento del agua procedente de regaderas. El tratamiento del deportivo puede reducir la concentración de contaminantes hasta los límites permisibles para agua de uso y consumo humano que marca la modificación a la NOM-127-SSA1-1994, con excepción del nitrógeno amoniacal. En este trabajo se concluyó que el nitrógeno amoniacal puede ser removido totalmente y que además se elimina un alto porcentaje de detergentes y materia orgánica. Por ejemplo con una intensidad de corriente de 2.29 A/dm^2 , 12V y 30 min se logró disminuir a 0.5 ppm y 0.4 ppm la concentración de nitrógeno amoniacal y detergentes respectivamente, además se removió el 70%

de la demanda química de oxígeno (DQO) y se eliminó completamente el olor desagradable del agua, por lo que puede pensarse en la electrooxidación como una etapa importante en el tratamiento del agua, resultando en un ahorro de agua potable en albercas, sanitarios y hasta regaderas. Aunque se lograron buenos resultados sin añadir cloruros, se encontró que un aumento en su concentración beneficia el proceso, sin embargo esto tiene riesgos potenciales que tienen que ser estudiados con cuidado en trabajos futuros. Debido a que las estimaciones de costos de energía hechas en este trabajo son elevadas, se concluyó que debe trabajarse en la optimización de costos, probablemente añadiendo un electrolito de soporte o reduciendo de otra manera la caída de potencial causada por la resistencia del agua. Este trabajo muestra que el proceso es viable pero que debe ser mejorado con el estudio en una celda de banco. Actualmente puede ser atractivo en zonas donde el precio del agua potable es alto, como en el Distrito Federal, además no se debe minimizar la importancia de ahorrar un recurso cuyo valor (en todos los sentidos) se incrementa con el paso del tiempo. Por eso se pretende enfocar la atención en la oxidación electroquímica con electrodos de alto sobrepotencial de oxígeno como un proceso con una capacidad de desarrollo importante que puede aplicarse en el tratamiento de aguas residuales industriales.

Esta tesis esta constituida aparte del objetivo, la introducción y la presente estructura del trabajo, por 3 capítulos: I) tratamientos de aguas residuales industriales; II) Desarrollo experimental; III) Discusiones y análisis de resultados, Conclusiones y Referencias.

El primer capítulo, “**Tratamientos de aguas residuales industriales**”, describe brevemente algunos procesos de tratamientos físicos, químicos, fisicoquímicos y biológicos que dan un panorama general del tratamiento de agua, algunos de estos pueden ser utilizados en conjunción con la electrooxidación, otros son procesos alternativos. Por ejemplo en efluentes tóxicos o con contaminantes refractarios (no biodegradables) que dificulten el tratamiento biológico puede utilizarse la electrooxidación como pretratamiento. En otros casos puede ser una etapa final de pulimiento. Posteriormente este mismo capítulo se centra en el tratamiento electroquímico de efluentes industriales y describe las ventajas y desventajas del proceso, se explica el mecanismo de oxidación electroquímica directa e indirecta y cómo pueden presentarse ambos casos simultáneamente, además de considerarse diversos estudios que se han realizado en varios efluentes procedentes de las industrias.

El segundo capítulo es el “**Desarrollo experimental**” de las pruebas de factibilidad hechas a un efluente real procedente de las regaderas de un club deportivo (después de una etapa de

INTRODUCCIÓN

floculación) en el que se estudió la eliminación de nitrógeno amoniacal, detergentes y DQO por electrooxidación.

En el tercer capítulo, "Discusiones y análisis de resultados" se estudián los resultados obtenidos a nivel laboratorio de las pruebas realizadas y se estiman los costos de energía. Finalmente se expresan las conclusiones y las referencias.

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

I. Tratamientos de Aguas Residuales Industriales

El desarrollo industrial de los últimos años ha sido acompañado de una necesidad creciente de sistemas eficientes de tratamiento de desechos industriales, por lo que se han hecho muchas investigaciones que han resultado en una gran variedad de procesos de tratamiento. Por ejemplo para el tratamiento de un solo tipo de efluente (el procedente de la industria textil), se presenta una gran variedad de sistemas de tratamiento propuestos para la eliminación de los colorantes presentes él.¹ Por otro lado se ha buscado la forma de hacer menos costosos los tratamientos y más amigables con el medio ambiente. Los diversos tipos de tratamiento se pueden dividir de acuerdo al nivel de purificación requerido o por los principios básicos en los que se fundamenta el proceso. A continuación se definen los niveles de tratamiento para agua residual y después se describen los procesos físicos, químicos, fisicoquímicos y biológicos. Posteriormente se abordan los tratamientos electroquímicos y su utilización para la protección del medio ambiente, además se citan investigaciones anteriores sobre la electrooxidación directa e indirecta.

1.2 Niveles de tratamiento de agua residual

La calidad del agua, que depende del uso o disposición del agua tratada, define el nivel de tratamiento del proceso, estos se describen a continuación.

Tratamiento preliminar: Generalmente un agua residual transporta, inicialmente, objetos y constituyentes que pueden inferir en el funcionamiento normal de un tratamiento², los tratamientos preliminares son requeridos para la eliminación de estos componentes del agua que pueden ser de gran volumen como troncos, piedras o plásticos, o problemáticos para el sistema de tratamiento como grasas, aceites y arenas.

Tratamiento primario: Este nivel de tratamiento sirve para eliminar, por procedimientos fisicoquímicos y a veces biológicos, del 40 al 60% de los sólidos suspendidos presentes en las aguas residuales. La materia orgánica pesada es removida del agua residual disminuyendo su velocidad y utilizando la fuerza de gravedad. Los dispositivos son generalmente estanques o depósitos de sedimentación, algunos de los cuales incluyen la digestión de lodos.

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Tratamientos secundarios: Suelen utilizarse como continuación al tratamiento primario, con ellos se elimina la materia orgánica biodegradable. Se utilizan métodos biológicos preferentemente debido a su bajo costo y alta eficacia.

Tratamientos terciarios o avanzados: Este tipo de tratamiento es para las aguas residuales que después del tratamiento secundario necesitan de un acabado final, antes de ser vertidas a los cursos de agua o de ser recicladas, para eliminar compuestos como nutrientes y materia orgánica no biodegradable y persistente.

1.2 Tipos de tratamiento de aguas residuales

En general los procesos pueden ser divididos en físicos, químicos, fisicoquímicos y biológicos, según las operaciones que permiten la remoción de contaminantes del agua residual, el tipo de tratamiento usado depende de las características del agua, aunque generalmente la mayoría de las plantas de tratamiento de aguas residuales utiliza una combinación de los procesos que se describen a continuación.

1.2.1 Procesos Físicos

Estos métodos involucran la interacción de fuerzas físicas tales como la gravedad, diferencias de cargas, de concentración y el tamaño. Ejemplos son el cribado, la sedimentación, la flotación, y la filtración.^{3 4}

Sedimentación: La sedimentación es la separación física de los sólidos suspendidos más pesados que el agua por la acción de la gravedad. Esta es una operación común en la mayoría de las plantas de tratamiento. En muchos casos su propósito principal es producir un efluente clarificado, esto también significa la producción de lodos con sólidos concentrados que pueden ser fácilmente manejados y tratados.

Filtración: Se basa en el paso de agua residual a través de elementos que detienen las partículas inertes y muchos microorganismos presentes. Este sistema se utiliza para remover los sólidos suspendidos procedentes de procesos de tratamiento químicos y biológicos. La operación completa de la filtración comprende dos fases: la filtración y limpieza o regeneración. La etapa de

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

filtración es básicamente la misma para todos los filtros, mientras que la etapa de limpieza varía dependiendo de si la operación es continua o semicontinua.⁵

La filtración, especialmente cuando se utiliza junto con coagulantes químicos, produce agua clara muy baja en turbidez. También ocurre una remoción significativa de bacterias y otros microbios del agua residual. Están limitados a aguas relativamente claras.

1.2.2 Procesos químicos

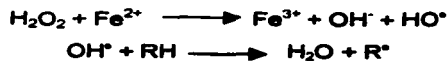
En estos procesos de tratamiento de aguas residuales, para llevar a cabo la remoción o transformación de contaminantes, se adicionan reactivos químicos o se efectúan reacciones químicas donde no intervienen microorganismos. Estas unidades de proceso son usadas frecuentemente en conjunción con procesos físicos. Una desventaja de ellos es que son intensivos en gastos de operación. Algunos ejemplos son la precipitación química, oxidación y desinfección de aguas residuales. Generalmente los procesos químicos deberían combinarse con los biológicos, pues se clarifica mejor el agua y se simplifica, además, el procesado de lodos.

1.2.2.1 Precipitación química

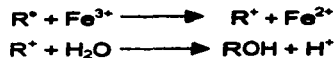
Este es uno de los métodos empleados para el ablandamiento de aguas. La mayoría de las plantas de ablandamiento de agua emplean este método usando solamente cal, o cal y carbonato de sodio (sosa calcinada), o cal y bióxido de carbono, para hacer que precipiten el calcio y el magnesio en forma de compuestos insolubles.

1.2.2.2 Oxidación química

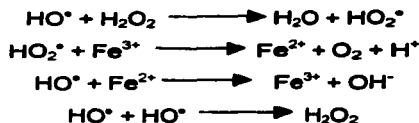
Reactivo de Fenton: Dentro de los métodos químicos se cuentan los procesos de oxidación que utilizan el reactivo de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe(II)}$), que es efectivo para remover colorantes solubles e insolubles en agua. En este proceso los iones férrico/ferroso juegan un doble papel, como catalizador y coagulante. Mientras que el peróxido de hidrógeno reacciona con iones ferroso formando un agente oxidante fuerte (radicales hidroxilo), las principales reacciones que ocurren en la solución durante el proceso son:



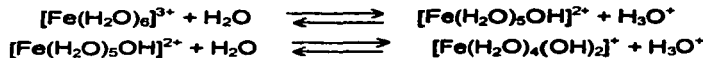
I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES



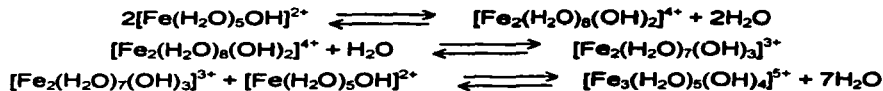
Donde R representa una sustancia oxidable. Otras reacciones posibles también pueden ser:



Un proceso simultáneo de coagulación envuelve la formación de hidroxicomplejos de hierro:



Cuando el pH de la solución se encuentra entre 3.5 y 7, se producen reacciones de polimerización como sigue:

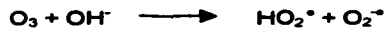


La principal desventaja de este método es la formación de lodos concentrados que tienen que ser almacenados o incinerados, lo cual lo pone lejos de ser un método amigable con el medio ambiente.⁶ De todas maneras es un proceso de oxidación que puede usarse en el tratamiento de contaminantes peligrosos.

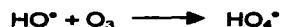
Ozonización: La ozonización, es capaz de degradar hidrocarburos clorados, fenol, pesticidas e hidrocarburos aromáticos, una de sus mayores ventajas es que al ser aplicado en forma de gas no aumenta el volumen del efluente. Uno de sus inconvenientes es el costo. Este oxidante es altamente inestable. Este puede oxidar una gran cantidad de compuestos directamente o via radicales formados durante sus reacciones de iniciación, propagación, y terminación, todas estas resultan en la generación de radicales libres⁶:

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

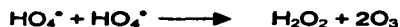
Iniciación



Propagación:



Terminación:



Oxidación Fotoquímica: El método fotoquímico degrada las moléculas orgánicas a CO_2 y H_2O , con radiación UV en presencia de H_2O_2 . La degradación es causada por una concentración alta de radicales hidroxilo generados. Dependiendo de los contaminantes degradados pueden ser producidos subproductos como ácidos inorgánicos, aldehídos y ácidos orgánicos. La radiación UV activa la destrucción del H_2O_2 en dos radicales hidroxilo:

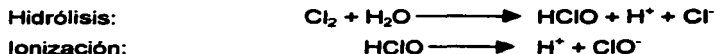


Esto causa la oxidación química del material orgánico. Algunas ventajas son que no produce lodos y el olor es reducido notablemente. Se ha probado que los radicales hidroxilo participan en la degradación de detergentes, por lo que los procesos de oxidación anteriores pueden ser usados para su eliminación (esto se explicará en la sección 3.3).

Cloración: Los compuestos clorados más comunes usados en las plantas de tratamiento de agua son el cloro gas, el hipoclorito de calcio, el hipoclorito de sodio, y el dióxido de cloro.

Cuando el cloro en forma de Cl_2 gas es agregado al agua, se llevan a cabo 2 reacciones, una de hidrólisis y una de ionización.

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES



La cantidad de HClO y ClO⁻ que están presentes en el agua se denominan "cloro residual libre disponible". Este es usado como un poderoso agente desinfectante. También puede agregarse al agua en la forma de hipocloritos.

Debido a que el ácido hipocloroso es un agente oxidante muy activo, reacciona con una gran cantidad de sustancias disueltas y suspendidas. Puede reaccionar con el amoníaco para producir cloroaminas, predominando la monocloraamina (NH₂Cl) y la dicloroamina (NHCl₂). En este caso se conoce con "cloro residual combinado".

El hipoclorito de sodio, ataca los grupos amino de las moléculas, por lo que se ha probado para la remoción de colorantes presentes en el agua residual, sin embargo solo se puede observar una decoloración del agua a una concentración de NaClO alta y su uso está limitado por la posible formación de moléculas tóxicas como aminas aromáticas, que pueden ser cancerígenas.⁷

El dióxido de cloro es otro bactericida, igual o mejor que el cloro. Tiene la desventaja de ser inestable y explosivo, por lo que se genera *in situ*. Esto se realiza con la reacción del clorito de sodio y una solución concentrada de cloro a un pH inferior a 4.

1.2.3 Procesos fisicoquímicos

Estos procesos incluyen la adsorción, coagulación-floculación, membranas de filtración e intercambio iónico.

1.2.3.1 Adsorción

Es un proceso de separación en el cual un soluto (adsorbato) contenido en una fase fluida, es retenida en la superficie de un sólido (adsorbente). La adsorción en fase gaseosa puede reducir la presencia de compuestos volátiles que causan olor. Pueden presentarse fenómenos de fisisorción o quimisorción⁸.

Las técnicas de adsorción han ganado aceptación recientemente debido a su eficiencia en la remoción de contaminantes muy estables para ser tratados por métodos convencionales. Produce

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

un agua de buena calidad y es factible económicamente. Es influenciado por muchos factores fisicoquímicos, como interacciones contaminante adsorbente, área superficial de adsorbente, tamaño de partícula, temperatura, pH y tiempo de contacto. El adsorbente mayormente utilizado es el carbón activado que se describe a continuación.

Carbón activado: Es el adsorbente mayormente usado para remover colorantes y contaminantes orgánicos. Es muy efectivo para adsorber colorantes catiónicos, mordiente (sustancia utilizada en la tintorería y otras artes para fijar los colores), colorantes ácidos, pigmentos y colorantes reactivos. Sin embargo es ineficiente para remover muchos contaminantes inorgánicos, tales como el radón 222, mercurio, y otros metales tóxicos. El cloro y las cloroaminas reaccionan con el carbón para formar cloruros y dióxido de carbono como productos. También puede adsorber detergentes, sin embargo su capacidad para ello es pequeña por lo que se necesita, en muchas ocasiones, recircular varias veces el efluente por el carbón activado.

La optimización de la adsorción depende del tipo de carbón utilizado y de las características del agua de desecho. El tratamiento con carbón activado, como muchos otros métodos, resulta exitoso para remover un contaminante en particular e inefectivo para otro. El carbón activado es costoso, eventualmente este es saturado con adsorbatos, por lo que debe ser regenerado. La regeneración se lleva a cabo por medios químicos o térmicos, en los cuales se remueven o destruyen los compuestos adsorbidos. Además de este material se han buscado otras alternativas para diferentes tipos de efluentes⁹.

1.2.3.2 Coagulación y floculación.

La coagulación. Consiste en tratar el agua con ciertos químicos que hacen que las partículas no sedimentables se junten y formen partículas más grandes y pesadas que son más fáciles de remover. Estas masas son llamadas floculos. Las partículas que pueden flocular (aglomerarse), sedimentan en un periodo de tiempo razonable.

En tratamiento de agua, coagulación se define como el proceso por el cual las partículas coloidales son desestabilizadas, y esto se logra mayormente por la neutralización de su carga eléctrica. La palabra coagulación es también usada para definir el proceso completo anterior a la sedimentación, pero esta debe ser usada cuidadosamente para evitar la confusión.

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

La floculación se refiere a la agitación suave del agua tratada por un periodo de tiempo. Esto favorece la colisión de las pequeñas partículas floculadas una contra otra y con otras partículas suspendidas en el agua. Esto causa su unión, o aglomeración, y crecimiento a masas grandes, listas para sedimentar. Otra vez la palabra floculación podría tener dos significados diferentes. Teóricamente esta podría significar el crecimiento de los floculos. En la práctica, es más usual que esta se refiera a la agitación suave del agua que logra este crecimiento.¹⁰

Algunos autores distinguen los agentes que causan la "coagulación" o "floculación" de la siguiente manera: Floculación la usan para describir el proceso en el cual las partículas son unidas por cadenas moleculares sin cambios en su doble capa eléctrica (agentes floculantes orgánicos aniónicos y no iónicos). Coagulación, sin embargo, significa la neutralización eléctrica de partículas suspendidas como el logrado con hidróxido de hierro y aluminio.¹¹

Los coagulantes más usados están basados en sales de hierro y aluminio, también son usados productos sintéticos como polímeros catiónicos.^{7, 3, 12}

El principal problema de la coagulación y floculación es la formación de lodos, ya que es necesaria una sedimentación o filtración para removerlos.

1.2.3.3 Membranas de filtración

En este caso el agua o los componentes presentes en ella se pasan a través de la membrana dirigidos por medio de gradientes de presión, potencial eléctrico, o concentración. Las partículas son también atrapadas en los poros de la membrana. Su principal aplicación en el tratamiento de aguas es la desalinización de agua salada, también se ha utilizado para recuperar selectivamente aluminio y metales preciosos en algunas industrias.

En general los procesos de membranas tienen la cualidad de clarificar, concentrar y, lo más importante, separar contaminantes continuamente. Tienen algunas características especiales que no tienen otros métodos, como resistencia a la temperatura, al ambiente químico adverso, y al ataque microbiano. Las desventajas son que los residuos concentrados después de la separación tienen que ser almacenados, las membranas tienen un alto costo y su reemplazo puede entorpecer el proceso.

1.2.3.4 Intercambio iónico

El intercambio iónico es el cambio de iones en solución por otros iones presentes en otro medio. En este proceso el agua se hace pasar por una resina de intercambio iónico hasta que los sitios de intercambio son saturados. Generalmente los intercambiadores iónicos pueden ser utilizados en columnas empacadas y un factor determinante en su diseño es el tiempo de contacto. Las aplicaciones del intercambio iónico en las industrias de proceso son numerosas, por ejemplo en la remoción de la dureza del agua, en la desionización como una alternativa a la destilación y en la recuperación de metales valiosos o metales tóxicos. También los cationes y aniones de los colorantes pueden ser removidos del efluente por éste método.

Remoción de amoníaco por intercambio iónico: El agua residual con alto contenido de amonio puede ser tratada por intercambio iónico utilizando una zeolita natural llamada clinoptilolita (o también clinoptilotita), la cual tiene una selectividad inusual por el ion amonio en la presencia de iones calcio, magnesio y sodio. Otras formas de nitrógeno inorgánico no son removidas por la zeolita. En su regeneración pueden utilizarse soluciones neutras de cloruro de sodio o reactivos alcalinos como hidróxido de calcio o sodio. Además el amoniaco puede ser removido biológicamente del regenerante. Sin embargo éste proceso está muy limitado debido a que el agua requiere tener un pretratamiento y por el sistema de regeneración complejo que necesita la zeolita y el regenerante.¹³

1.2.3.5 Extracción de amoníaco en columna de absorción

A pH neutro, el nitrógeno está presente en el agua en forma de ion amonio soluble (NH_4^+). La técnica de extracción puede ser aprovechada solo si el ion amonio es cambiado a amoniaco gas. La reacción que gobierna esta conversión es:



Al incrementar el pH (que significa aumentar la concentración de OH^-) la reacción se desplaza a la derecha para formar más amoniaco libre, este último es removido con aire en una torre de extracción. La eficiencia de remoción de amoniaco en un pH de 10.5 y 11.5 es cercana al 80% y 86% respectivamente. Sin embargo la eficiencia baja considerablemente si el clima es frío. La principal desventaja es la modificación del pH que después debe compensarse.

1.2.4 Tratamientos biológicos

Son los métodos de tratamiento en los cuales se involucra la actividad de microorganismos para la remoción o transformación de contaminantes. Estos contaminantes son materia biodegradable (soluble o coloidal) del agua residual que son convertidos básicamente en materia celular, energía para su metabolismo y en otros compuestos orgánicos e inorgánicos que son liberados al medio ambiente. El principal propósito es reducir el contenido orgánico y, en muchos casos, los nutrientes, tales como nitrógeno y fósforo. En el sector industrial, debido a que muchos de sus compuestos residuales son tóxicos para los microorganismos, se podrían requerir procesos de pretratamiento.

Los procesos biológicos son divididos en dos grupos: los aerobios y los anaerobios. La diferencia esencial entre estos dos tipos de tratamiento es el aceptor final de electrones, y de ello se derivan las diferencias más importantes que influyen significativamente sobre el costo y en consideraciones de tipo técnico.

El proceso anaerobio tiene una baja tasa de síntesis bacteriana (baja producción de lodos de desecho), ya que el 90% de la energía se utiliza en la producción de metano mientras que el 10% restante lo utilizan para la síntesis celular. Por el contrario, en el tratamiento aerobio el 65% de la energía es utilizada para la síntesis celular, por lo que hay mayor generación de biomasa (lodo no estabilizado) cuyo tratamiento y disposición incrementa la dificultad técnica y el costo total del tratamiento.

Existe un proceso intermedio entre los dos antes mencionados, denominado anóxico. Este existe cuando hay nitrógeno oxidado en forma de nitratos y/o nitritos y no existe oxígeno molecular disuelto. En este caso, el nitrógeno oxidado fungirá como aceptor de electrones lo que provoca la reducción del nitrógeno a su forma gaseosa (N_2) este proceso se denomina desnitrificación.

1.2.4.1 Sistemas aerobios

Los principales procesos biológicos aerobios que se utilizan en la industria son el proceso de lodos activados, lagunas aereadas, filtro percolador, filtro sumergido y disco biológico rotatorio, todos diseñados para tener oxigenación. Todos están bien descritos en la bibliografía⁷³⁴.

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

1.2.4.2 Sistemas anaerobios

Se pueden clasificar por generaciones; la primera engloba aquellos caracterizados por tener altos tiempos de residencia y con distribución de agua no homogénea. En los de segunda generación, los microorganismos se encuentran sostenidos en un empaque, adheridos en forma de biopelícula, estos logran una mejor distribución del agua y las instalaciones permiten su modulación y compactación. También se puede clasificar a este tipo de procesos de acuerdo al estado en que se encuentra la biomasa, de esta manera la biomasa puede estar suspendida, sedimentada, fija y expandida.

Los principales equipos utilizados son: tanque Imhoff, lagunas anaerobias, digestor anaerobio, reactor de contacto anaerobio, filtro anaerobio y el reactor anaerobio de lecho de lodos con flujo ascendente (UASB).

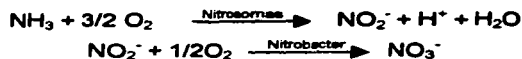
Los procesos biológicos han probado ser una tecnología económica y eficaz en la remoción de contaminantes por lo que son utilizados extensamente.

1.2.4.3 Remoción de Nitrógeno por métodos biológicos

Todas las formas de nitrógeno en aguas residuales son potencialmente peligrosas. Las plantas pueden utilizar las formas inorgánicas como nutrientes; el amoníaco puede ser utilizado por ciertas bacterias como fuente de energía, como resultado el oxígeno es consumido en los sistemas acuáticos. Similarmente, el nitrógeno orgánico pone una pesada demanda de oxígeno sobre los cuerpos acuáticos. El nitrógeno orgánico puede ser metabolizado es plantas de tratamiento secundario por bacterias nitrificantes, pero este paso no remueve el nitrógeno del agua. La nitrificación básicamente convierte el nitrógeno orgánico a nitrato, reduciendo así la demanda de oxígeno en el efluente.

Proceso de Nitrificación –Desnitrificación: Este es esencialmente una modificación del proceso de lodos activados, frecuentemente con tiempos de retención más grandes que para el proceso convencional, y es específicamente para remover nitrógeno. En la nitrificación, el desecho es tratado en la cámara de aereación y el NH_4^+ es convertido por las bacterias a iones nitrato. Durante la nitrificación, bacterias, como los nitrosomas y nitrobacter, catabolizan el amoníaco a nitrito y nitrato de acuerdo a las siguientes dos reacciones:

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

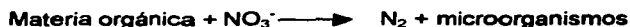


El amoníaco presente es producido por la descomposición de materia orgánica como sigue:



El pH óptimo para la nitrificación se encuentra dentro de un intervalo de 6.5 a 8.0.

Los compuestos NO_2^- y NO_3^- son removidas del sistema por el proceso de desnitrificación. Este es un proceso anaeróbico en el cual bacterias encontradas en los lodos reducen el NO_2^- y NO_3^- a nitrógeno gas, utilizando el nitrato como un aceptor de electrones:



Estos organismos requieren de una fuente de carbon orgánico para el crecimiento celular y debido a que el efluente que procede del tanque de nitrificación es muy bajo en carbón orgánico, deben ser agregados algunos compuestos. Frecuentemente se utiliza metanol para este propósito.



Se han hecho variantes en la configuración del proceso, discutiéndose su diseño y operación, estos sistemas, donde intervienen procesos anaerobios, aerobios y anóxicos, han demostrado convertir o remover nitrógeno de una manera muy eficiente si son operados apropiadamente, sin embargo, la velocidad de crecimiento de las bacterias es fuertemente dependientes de la temperatura y de otras variables ambientales.⁷

Actualmente los métodos biológicos cuentan con gran aceptación para el tratamiento de aguas residuales, sin embargo, como todos los procesos tienen limitantes como pueden ser los problemas causados por materia difícil de degradar o no biodegradable. El espacio puede ser también una limitante en el caso de pequeñas industrias. Para estos casos se han buscado otros procesos de tratamiento dentro de los que destacan los electroquímicos que se tratan a continuación. Primero los describiremos de manera general mencionando algunas ventajas y sus características, luego nos centraremos en el tratamiento de aguas residuales por electrooxidación.

1.3 Tratamiento electroquímico de efluentes industriales

Los procesos electroquímicos pueden proveer valiosas contribuciones para la protección del medio ambiente por medio de la implementación de tratamiento de efluentes y procesos integrados a la producción para la minimización de desechos y compuestos tóxicos.

La inherente ventaja es su compatibilidad ambiental, debido a que su principal reactivo es el electrón, que bien puede llamarse un reactivo limpio. Las estrategias incluyen el tratamiento de efluentes y desechos y el desarrollo de nuevos procesos o productos con efectos menos dañinos. Los procesos pueden catalogarse dentro de los siguientes dos grupos:

El Tratamiento catódico y anódico de efluentes y desechos. Incluye todas las técnicas en las que el material tóxico es removido de gases, líquidos o algún sólido de la etapa final de un proceso industrial.

Proceso integrado de protección ambiental. Incluye la recirculación de materiales valiosos y la sustitución de los procesos productores de desechos por una tecnología electroquímica limpia con una pequeña o nula producción de desechos.

1.3.1 Ventajas y desventajas de los procesos electroquímicos

La remoción y destrucción de especies contaminantes puede ser realizada directa o indirectamente por un proceso de oxidación/reducción en una celda electroquímica sin la necesidad de una alimentación constante de agentes reductores químicos. Además, la alta selectividad de un gran número de procesos electroquímicos ayuda a prevenir la producción de subproductos no deseados, los cuales en muchos casos tienen que ser tratados como desechos.

Las ventajas más atractivas de los procesos electroquímicos son generalmente:

1.- Versatilidad- Puede usarse la oxidación y reducción directa o indirecta, para separación de fases, concentración o dilución. Es aplicable a una gran variedad de medios y contaminantes en gases, líquidos y sólidos, además permite el tratamiento de pequeños y grandes volúmenes.

2.- Eficiencia de energía- Los procesos electroquímicos generalmente requieren una temperatura menor que sus contrapartes no electroquímicas, por ejemplo la incineración térmica.

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Los electrodos y celdas pueden ser diseñados para minimizar la pérdidas de energía causadas por distribuciones de corriente no homogéneas, caídas de voltage y reacciones laterales.

3.- **Facilidad de automatización-** Las variables inherentes de los procesos electroquímicos, por ejemplo el potencial de electrodo y la corriente de la celda son particularmente apropiados para facilitar la automatización del proceso.

4.- **Eficiencia de costos-** La construcción de la celda y equipo periférico es generalmente simple, y si se diseña apropiadamente, tampoco es caro.

A pesar de estas ventajas, los procesos electroquímicos son de naturaleza heterogénea, lo que significa que la reacción tiene lugar en la interface de un conductor electrónico (el electrodo) y un medio conductor de iones (el electrólito). Esto implica que la optimización de los procesos electroquímicos podría sufrir limitaciones por transferencia de masa y por el tamaño del área específica del electrodo. Otro punto crucial es la estabilidad química de los componentes de la celda en contacto con un medio agresivo y en particular la estabilidad a largo plazo y la actividad del material del electrodo.¹⁴ Para superar estas desventajas se han provado diferentes materiales de electrodos que se describirán más adelante.

Para demostrar la versatilidad de los procesos electroquímicos se describen a continuación los procesos para el tratamiento de gases y la remediación de suelos.

1.3.2 Tratamiento de gases.

Por ejemplo el incremento del contenido de CO₂ en la atmósfera, principal causante del 'efecto invernadero', y la atractiva posibilidad de convertir un químico abundante en productos altamente energéticos ha promovido un número de investigaciones sobre la reducción electroquímica del CO₂. El principal producto de la reducción en soluciones acuosas es el ácido fórmico o el ion formiato, también ha sido reportada la formación de metanol. Hay otros estudios que reportan que la reducción de CO₂ puede llevar a la producción de metano. Una segunda ruta electroquímica para la reducción de CO₂ es por medio del uso de solventes no acuosos (como CH₃CN y acetonitrilo). Una tercera ruta alternativa es la fijación electroquímica de CO₂ en compuestos orgánicos.

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

La creciente demanda de purificación de gases de salida ha llevado al desarrollo de nuevas técnicas electroquímicas de purificación de gases.

Los gases como los SO_x y NO_x son generalmente transferidos por absorción o reacción a soluciones acuosas antes de la oxidación o reducción electroquímica. Esta conversión puede ser efectuada de dos maneras: a) El gas es absorbido directamente en una celda electroquímica para su tratamiento, o b) El gas es absorbido en un depósito separado y entonces transferido a la celda electroquímica. En cualquier caso, podrían ser generados productos útiles, como ejemplo esta la producción electrolítica de hidrosulfito de sodio (un importante mercancía química en la industria textil y del papel)



Las estructuras de electrodos tridimensionales proveen grandes áreas superficiales para la adsorción de gases. Por ejemplo, ha sido usada una cama empacada de esferas de grafito para la reducción electroquímica de cloro gas y para la oxidación de SO_2 .¹⁴

1.3.3 Electroremediación de suelos

El campo eléctrico ha sido usado para la descontaminación de suelos que contienen sustancias orgánicas o inorgánicas no deseables. En este caso los ánodos y cátodos son colocados estratégicamente en la tierra y es aplicado un campo eléctrico de una fuente de corriente directa. Un efecto electroosmótico produce un transporte de los contaminantes en fase líquida cruzando los poros de sustrato cargados o canales a los manantiales, donde son colectados y removidos.¹⁵

Con estos ejemplos puede observarse el gran campo de aplicación que tiene la electroquímica en los procesos ambientales.

1.3.4 Tratamiento electroquímico de aguas residuales.

El tratamiento biológico es el camino más eficiente y económico de reducir el impacto ambiental de los efluentes urbanos y de los que contienen contaminantes procedentes de la industria. Sin embargo muchas industrias, incluyendo refinerías de aceite, industrias químicas, de plásticos, plantas procesadoras de comida (como fábricas de acéite comestible), y curtidoras de piel, producen aguas de desecho caracterizadas por un alto contenido de compuestos orgánicos

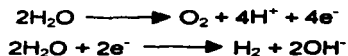
I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

(por ejemplo compuestos fenólicos), que no son apropiados para ser tratados por métodos de oxidación biológica convencional, o al menos, afectan negativamente este proceso.¹⁰

En este contexto los procesos electroquímicos han llamado fuertemente la atención del sector industrial. A continuación se presentan las características y variaciones de estos procesos.

1.3.4.1 Procesos electroquímicos directos

En la oxidación o reducción electroquímica directa, los contaminantes pueden ser, en principio, transformados y/o removidos de corrientes de agua o depósitos, por la aplicación de potenciales apropiados en reactores electroquímicos. Los procesos de oxidación o reducción ocurren directamente sobre electrodos inertes sin la intervención de otras sustancias (por ejemplo mediadores de electrones o especies biocidas)¹⁵. Desafortunadamente, a pesar de que la remoción de materiales no deseados es el proceso dominante, las reacciones laterales, particularmente el consumo de solvente, casi siempre ocurren, por ejemplo:



Aunque estas reacciones tienen un efecto perjudicial sobre la eficiencia total del proceso, han sido planeados proyectos para aprovechar los cambios de pH asociados con estas reacciones para que resulten reacciones químicas útiles. Uno de estos casos es la reducción electroquímica del muy tóxico Cr(VI) a Cr(III). La generación de iones hidroxilo en el cátodo sirve para inmovilizar el Cr(III) generado electrolíticamente como el hidróxido insoluble. Posteriormente se considerarán otros ejemplos.

Existen dos tipos de proceso en la electrólisis directa el proceso catódico y el anódico.

1.3.4.1.1 Tratamiento catódico de iones metálicos

Las aguas de desecho de diferentes sectores industriales, requieren un tratamiento especial para remover iones metálicos tóxicos o recircular materiales valiosos. La técnica usual para remover estos iones es la precipitación de sus correspondientes hidróxidos. Sin embargo el costo del confinamiento de lodos que contienen estos metales tóxicos se ha incrementado drásticamente en años recientes. Las técnicas de intercambio iónico como alternativa a la precipitación de

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

hidróxidos está tomando mucha importancia, sin embargo este método es en la mayoría de los casos muy costoso para diferentes tipos de efluentes y las resinas de intercambio iónico no son apropiadas para todos los metales. Esta situación ha motivado el desarrollo de nuevos y eficientes procesos de tratamiento de aguas residuales.

La mayoría de los iones metálicos pueden ser removidos por depositación catódica, este proceso electroquímico ha sido desarrollado y también comercializado, por lo que empieza a ser usado ahora en la industria.

La remoción de iones metálicos Me^{z+} de aguas de desecho esta basada en la depositación catódica del metal.



Existen varios tipos de celdas utilizadas para estos procesos, descritas en la literatura.¹⁴

Los compuestos orgánicos clorados comprenden otro importante tipo de contaminantes que son propensos a la reducción catódica. Estos compuestos pueden ser reducidos en soluciones ácidas o básicas para producir compuestos aromáticos menos tóxicos más iones cloruro.¹⁵

1.3.4.1.2 Proceso de oxidación anódica directa

La oxidación electrolítica directa tiene la capacidad de degradar muchos compuestos orgánicos e inorgánicos. Ejemplos representativos son enlistados en la **tabla 1-1**.¹⁵

Un buen ejemplo del proceso directo es la oxidación del Cr (III) a Cr(VI):



Una aplicación de esta reacción es el uso de Cr(VI) como un oxidante regenerable en las industrias farmacéuticas, de electrónica y aeronáutica.

La facilidad de oxidación electroquímica de las especies orgánicas puede ser estimada por el uso del llamado índice de oxidación electroquímica (IOE), que da una idea del promedio de la eficiencia de corriente registrada durante el proceso. Al incrementarse este valor es más fácil la oxidación de las especies.

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Tabla 1-1 Algunos ejemplos del proceso anódico directo

| Contaminante | Producto | Comentarios |
|-----------------------|---|---|
| Cianuro | NH ₄ ⁺ , CO ₃ ²⁻ o CO ₂ y N ₂ Cianato | Producto dependiente de pH Productos mucho menos peligrosos, eficiencia de remoción cercana al 100% para concentraciones de cianuro en el rango de 0.25-1.00 M |
| Materia colorida | Sustancias incoloras | Proceso utilizado en conjunto con carbón activado. Decoloración de ~99.9%. |
| Colorantes de anilina | Sustancias incoloras | Conversión superior a 97.5% la cual comprende 72.5% de CO ₂ . El intervalo de la eficiencia de corriente es de 15% a 40% |
| Cr (III) | Cr (IV) | Producto más tóxico, aunque es regenerado en un ciclo cerrado. |

La eficiencia de corriente instantánea (ECI) de la electrólisis y el índice de oxidación electroquímica (IOE), esta dado por la siguiente relación obtenida por Comninellis y Pulgarin:

$$ICE = (DQO_t - DQO_{t+\Delta t}) \cdot FV / (8 I \Delta t)$$

$$EOI = \int ICE dt / \tau$$

TESIS CON
FALLA DE OPICEN

Donde (DQO)_t y DQO_{t+Δt} son la demanda química de oxígeno al tiempo t y t+Δ t (en g de O₂/dm³) respectivamente, I es la corriente (A), F es la constante de Faraday (96 487 C mol⁻¹), V es el volumen del electrolito (dm³) y τ es el tiempo al cual ICE es casi cero.¹⁷

Posteriormente, por cálculos de la fracción de corriente que se ocupa en oxidar a las especies orgánicas (como opuesta a la fracción que oxida al agua) y convirtiendo esto a su equivalente en gramos de oxígeno por gramo de especies orgánicas, una demanda electroquímica de oxígeno (DEO) ha sido definida como sigue:

$$DEO = w_{O_2} / w_{org} = (I / 4 F)(IOE)(32) / w_{org}$$

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Donde I es la corriente electrolítica, t es el tiempo de electrólisis al cual la eficiencia de corriente (instantánea) es prácticamente cero, w_{org} es el peso de las especies orgánicas presentes y F es la constante de Faraday.¹⁵

Son requeridas dos propiedades importantes en un ánodo apropiado para la oxidación directa de un gran número de contaminantes presentes en efluentes industriales: alto sobrepotencial de oxígeno y estabilidad ante la corrosión.

Un modelo para la trayectoria de la oxidación anódica de una molécula orgánica, asume tres pasos principales:¹⁴

1- Reacción del agua para formar una especie hidroxilo adsorbida.



2- El OH adsorbido es el 'estado activado' del agua en las reacciones de transferencia de oxígeno a las moléculas orgánicas R:



3- La producción paralela de O_2 por la oxidación del agua disminuye la eficiencia de corriente:



Muchos procesos anódicos (como los que intervienen en la degradación de desechos químicos) ocurren con un sobrevoltage considerable en la región de potencial para la descomposición anódica de H_2O , llevando a la producción de oxígeno gas. Ha sido desarrollada una estrategia para la modificación de electrodos de óxidos metálicos (por ejemplo Bi(V) dopado con PbO_2 o Ti/SnO_2) para maximizar la relación de oxígeno transferido sin una excesiva conversión a oxígeno gas.¹⁴ La reacción de evolución de oxígeno es la que se busca minimizar, para ello han sido probados diferentes materiales de ánodo como Platino e IrO_2 , RuO_2 , PbO_2 y SnO_2 ¹⁶.

Ejemplos de contaminantes cuya eliminación por oxidación electroquímica se ha investigado bastante son el fenol y sus derivados. Los principales intermediarios encontrados son las

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

benzoquinonas, ácido maleico e hidroxil difenilos, los cuales pueden ser oxidados después a CO_2 y pequeñas cantidades de CO .

En la oxidación de colorantes azo pueden ser formados ésteres aromáticos, fenoles ácidos carboxílicos alifáticos, hidrocarburos ciclicos y alifáticos, aminas aromáticas etc. junto con CO_2 y N_2 como productos principales.

1.3.4.2 Procesos electroquímicos indirectos

La idea en éste método es usar un agente oxidante generado electroquímicamente para convertir contaminantes a productos menos peligrosos. El agente actúa entonces como un intermediario entre el contaminante y el electrodo.⁷

Los requerimientos principales para obtener una eficiencia alta en el proceso electroquímico indirecto son:

- 1- El potencial al cual es producida la especie intermediaria no debe ser cercana al potencial de producción de oxígeno o hidrógeno.
- 2.- La velocidad de generación de la especie intermediaria debe ser alta.
- 3.- La velocidad de reacción de la especie intermediaria con los contaminantes debe ser más alta que la velocidad de alguna otra reacción que compita.
- 4.- La adsorción del contaminante (o alguna otra especie) debe ser minimizada.

En el caso de los procesos electroquímicos indirectos se necesita una especie mediadora, este agente oxidante o reductor puede ser regenerado electroquímicamente y reciclado al proceso. En este caso también se busca minimizar la reacción de evolución de oxígeno por lo que se han probado electrodos de alto sobrepotencial como Ti/PbO_2 y Ti/SnO_2 .

La tabla 1-2 provee algunos ejemplos representativos de eliminación de contaminantes por procesos electroquímicos indirectos.

El uso de soluciones de pares redox implica en algunos casos la necesidad de una etapa posterior de separación, lo cual es indeseable.

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Tabla 1-2. Algunos ejemplos de procesos electrolíticos indirectos

| Par reversible | Contaminante | Comentarios |
|-----------------------------------|---------------------|---|
| Fe(II/III) | Desechos carbonosos | Reactor operado a 120-150°C |
| | Cr(VI) | Reducción a Cr(III). Reducción directa cinéticamente lenta. |
| Mn(II/III) | Cr(VI) | Condiciones de operación menos severas que para el caso del Fe(II/III). |
| Ag (I/II) | Orgánicos | Más del 98% de conversión de carbón orgánico a CO ₂ |
| Cl ⁻ /ClO ⁻ | Cianuro | La oxidación mediada fue más rápida que la oxidación directa. |

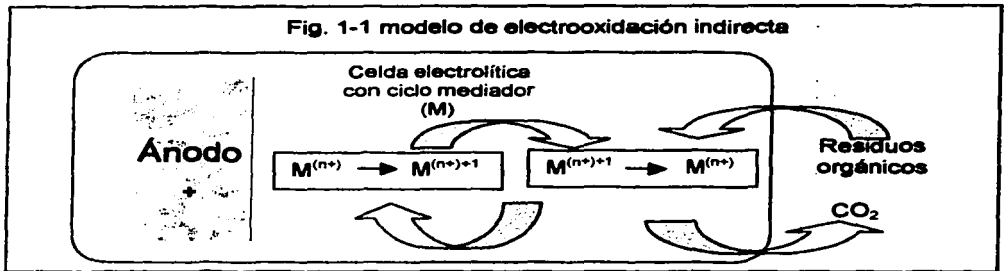
**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

El oxidante generado electroquímicamente más usado es el cloro o hipoclorito, junto al que están el peróxido, reactivo de Fenton, el peroxi disulfato y el ozono.

Los iones metálicos con alto potencial de oxidación como Ag(II), y Co(III) pueden oxidar completamente compuestos orgánicos a CO₂. Por eso, este método, frecuentemente llamado oxidación indirecta mediada, fue desarrollado para el tratamiento de desechos orgánicos peligrosos donde el oxidante es continuamente generado electroquímicamente en un ciclo cerrado. El método fue originalmente usado en la industria nuclear para disolver dióxido de plutonio refractario en ácido nítrico. La plata Ag (II) fue el oxidante más eficiente en este caso. Este experimento inició el tratamiento de mezclas (radiactivas) y desechos en los laboratorios Savannah River, USA y en AEA Dounreay , GB. Los exitosos experimentos fueron el arranque para las actividades de desarrollo de procesos en el laboratorio Lawrence Livermore, en el AEA Dounreay y en el Forschungszentrum Karlsruhe, donde por primera vez se indentificaron los intermediarios y las trayectorias de reacción para la oxidación de fenol y fenoles clorados para un método aplicado en la eliminación de desechos peligrosos. El principio de este proceso se muestra en la figura 1-1.

Como ya se mencionó, para una oxidación total son adecuados solamente parejas redox con alto potencial de oxidación, por ejemplo Co(III)/Co(II) con 1.82 V (ENH) y especialmente Ag(II)/Ag(I) con 1.98 V (ENH). El Ag(II) puede ser generado anódicamente a partir de Ag(I) en una solución acuosa de ácido nítrico usando una celda electroquímica dividida por una membrana.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Para el desarrollo de procesos de destrucción fueron realizados experimentos, por Forschungszentrum Karlsruhe, con diferentes sustancias modelo y desechos reales en el laboratorio y en una planta piloto¹⁴. En esos experimentos de laboratorio fueron investigadas una gran variedad de sustancias, la mayoría cloradas. En todos el electrolito consistía en AgNO₃/HNO₃. El porcentaje de destrucción fue calculado por el contenido de carbón orgánico residual en el anolito al final de la reacción como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 1-3 Ejemplos de eliminación por electrooxidación indirecta.

| Substancia | T °C | COT en anolito (ppm) | % de destrucción |
|-------------------------------|-------|----------------------|------------------|
| Alcohol bencílico | 40-70 | 2-5 | >99 |
| Clorobenceno | 70 | 8 | >99 |
| 1,2,4-triclorobenceno | 40-70 | 5-10 | >99 |
| 1,3,5-triclorobenceno | 70 | 5 | >99 |
| 1,2,3,4-tetraclorobenceno | 90 | 10 | >99 |
| 1,2,3,5-tetraclorobenceno | 90 | 10 | >99 |
| Hexaclorobenceno | 90 | 12 000 | 25 |
| Pentaclorofenol (PCP) | 90 | <2 | >99 |
| 1,2 dicloroetano | 70 | 2 | >99 |
| Anhidrido heptaflúor butírico | 70 | 6 | >99 |

COT: Carbono orgánico total

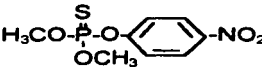
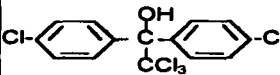
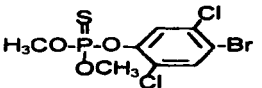
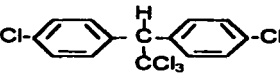
I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Todas las sustancias modelo seleccionadas pudieron ser destruidas a más del 99% con excepción del hexaclorobenceno. En los productos de reacción siempre fueron formados CO_2 y una pequeña cantidad de CO .

Cinco muestras de pesticidas parcialmente descompuestos (después de 15 años en Pakistán) que contenían diferentes sustancias activas, muestreadas de la German Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit, fueron tratadas en el laboratorio antes mencionado.

Las fórmulas químicas de los compuestos eliminados y los resultados de los experimentos son mostrados en la tabla siguiente.

Tabla 1-4 Pesticidas eliminados por electrooxidación indirecta.

| | | |
|---|--|--|
| <p>15.5% Paratión metílico líquido amarillo, dens= 0.9647 Kg l⁻¹ matriz: alquil y cloro bencenos</p> |  | <p>Demanda de corriente: 6.1 kA h Kg⁻¹ Porcentaje de destrucción: 99.6 % (COT)</p> |
| <p>2.3 % Paratión-metilico oscuro matriz desconocida, cantidades considerables de 4-nitrofenol</p> | | <p>Demanda de corriente: 2.4 kA h Kg⁻¹ Porcentaje de destrucción: 99.1 % (COT)</p> |
| <p>13.7% Dicofol negro, líquido altamente viscoso dens= 1.120 matriz: aceite vegetal</p> |  | <p>Demanda de corriente: 6.5 kA h Kg⁻¹ Porcentaje de destrucción: 99.9 % (COT)</p> |
| <p>18.1% Bromophos líquido amarillo, dens= 0.9327 matriz: alquil bencenos</p> |  | <p>Demanda de corriente: 7.1 kA h Kg⁻¹ Porcentaje de destrucción: 99.9 % (COT)</p> |
| <p>62.7% DDT blanco matriz: desconocida (cera o polímero)</p> |  | <p>Demanda de corriente: ~10kA h Kg⁻¹ (0.5 kA m⁻²) Porcentaje de destrucción: 95 % (residuos)</p> |

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Las primeras cuatro muestras fueron descompuestas completamente, de la quinta muestra un residuo, finas hojuelas blancas, fue observado después del experimento y fueron encontradas pequeñas cantidades de DDT en las hojuelas. Un experimento mejorado con DDT puro mostró una lenta destrucción bajo las mismas condiciones experimentales pero no se detectaron residuos. Por eso puede asumirse que el DDT residual encontrado durante la destrucción de la muestra 5 esta ligado a la matriz (cera o polímero) la cual protege al DDT del ataque electroquímico.

Esto muestra el gran potencial de la oxidación indirecta en el tratamiento de contaminantes sumamente dañinos al medio ambiente, en una sección posterior se estudiarán otros trabajos que hacen evidente la participación de la oxidación indirecta junto a la directa.

Producción electroquímica de intermediarios de vida corta. Los intermediarios de vida corta que han sido reportados y están presentes en la destrucción electroquímica incluyen OH^\cdot , O_2^\cdot y HO_2^\cdot . La oxidación electroquímica de fenol a CO_2 para tratamiento de agua de desecho en ánodos de SnO_2 involucra la producción de radicales OH^\cdot altamente oxidantes, esto permite la destrucción de contaminantes tóxicos sobre la superficie del ánodo. Estos radicales son conocidos por ser producidos en la reducción de peróxido de hidrógeno con iones ferrosos:



También pueden ser producidos electroquímicamente de forma indirecta por reducción del oxígeno (el cual produce H_2O_2) y simultáneamente reduciendo el Fe^{3+} producido en la reacción descrita hace un momento. Estos radicales son usados además para la oxidación de otros derivados sustituidos del benceno, formaldehído y para la oxidación electroquímica de CN^- a CNO^- en soluciones alcalinas. También existen métodos fotoquímicos para generar radicales OH^\cdot .

Incineración electroquímica de desechos. Desechos biológicos, como orina, han sido electrooxidados indirectamente en electrólitos de ácido sulfúrico, obteniéndose resultados superiores a 95% de disminución en la concentración de carbono orgánico sin la producción de CO , NO , NO_2 , CH_4 ni NH_3 . El mecanismo en el electrólito de orina involucra la oxidación de materia orgánica por medio de la generación anódica de ClO^\cdot a partir del Cl^- contenido en la orina. En este caso se aprovecha la cantidad de cloruro que tiene originalmente el efluente para producir una especie oxidante.

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Manipulación de pH. La producción de H^+ en el ánodo durante la electrólisis del agua puede ser usada para acidificar el anolito. Este efecto se ha usado para promover la coagulación controlada de proteínas. También se ha utilizado para la neutralización de corrientes de agua alcalinas. Por otro lado, la producción de OH^- en el cátodo ha sido usada, por ejemplo, para precipitar hidróxidos de metal, así como para modificar el equilibrio hacia la formación de iones CO_3^{2-} en aguas difíciles, para promover la coalescencia y precipitación de cristales $CaCO_3$.

Electroflotación-electrocoagulación. Los gases (por ejemplo O_2 , H_2) producidos durante la electrólisis de soluciones acuosas sobre los electrodos pueden ser usados para fijar contaminantes (como grasas y aceites) a las burbujas de gas y subirlas hasta la superficie de la solución donde pueden ser colectados y removidos más fácilmente. Además de este mecanismo de remoción por flotación, si el hidrógeno gas es producido en el cátodo y son usados Fe o Al como ánodos, los iones Fe^{n+} o Al^{3+} resultantes de la oxidación del ánodo pueden reaccionar con los iones OH^- producidos en el cátodo y producir hidróxidos insolubles que precipitan adsorbiendo los contaminantes que salen de la solución y contribuyen a la coagulación. Se ha reportado que los lodos sólidos obtenidos con este método son más compactos que los obtenidos por métodos químicos. Adicionalmente, la presencia de iones Fe^{2+} , por ejemplo, promueve la floculación-coalescencia de partículas coloidales debido a que neutraliza su doble capa eléctrica responsable de la repulsión entre ellas mismas. Este efecto facilita la ruptura del coloide. El campo eléctrico también facilita el movimiento de las partículas coloidales cargadas en la solución, incrementando la probabilidad de colisión. Se ha reportado una obtención superior al 99% de remoción de materia suspendida, al 99% de reducción de demanda química de oxígeno (DQO), al 91% de reducción de la demanda biológica de oxígeno (DBO), 100% de remoción de PO_4^{3-} y 100% de decoloración, usando la electrocoagulación y electroflotación para tratar aguas de desecho de varios procesos industriales. Para disminuir los costos, pueden ser usados trozos de hierro como ánodo. La electrocoagulación ha sido también usada para conseguir una remoción prácticamente completa (98-100%) de desechos coloridos.

Desinfección electroquímica de agua: La desinfección es un problema importante que tiene un impacto sobre la calidad de nuestra vida diaria en un mundo donde cada vez se desarrolla más tecnología. El uso de cloro libre, cuya utilización como desinfectante está muy extendida en la actualidad tendrá que ser limitado, esto debido a que la cloración de aguas altas en carbon orgánico total produciría niveles inaceptables de trihalometanos y otros subproductos de la desinfección (cancerígenos). Algunas tecnologías alternativas a la cloración incluyen el uso de dióxido de cloro, ozono, radiación u. v. Y procesos avanzados de filtración.

Existen métodos electroquímicos para generar desinfectantes químicos. Sin embargo, por el momento, el aprovechamiento de la generación de especies como cloro y ozono sufre de diversos inconvenientes, por ejemplo son intensivos en energía. Agentes bactericidas como H_2O_2 son claramente atractivos y estos pueden ser electrolíticamente generados bajo condiciones con menor costo. Un reporte reciente ha descrito la desactivación electroquímica de una bacteria marina (*Vibrio anguillarum*) usando una generación electroquímica *in situ* de H_2O_2 . Una variedad de otros microorganismos de diferente tamaño desde virus, bacterias y algas hasta especies relativamente grandes como la *Euglena* han sido desactivadas exitosamente por métodos electroquímicos. Los tipos de electrodo usados van desde el grafito o fibras de grafito, metales incluyendo el titanio y acero inoxidable, hasta materiales como carbon poroso, y SnO_2 . Otro método es la electroadsorción de microorganismos. Y la oxidación directa de componentes celulares.

Esta recopilación ha identificado algunas de las muchas oportunidades que existen para las técnicas electroquímicas en ciencia y tecnología ambiental. A continuación se aborda la posibilidad de que la oxidación electroquímica directa e indirecta se presenten simultáneamente.

1.4 Efecto de la electrooxidación directa e indirecta en el tratamiento de aguas residuales.

Los procesos electroquímicos han demostrado ser una poderosa herramienta para el tratamiento de diversos efluentes industriales, una de sus aplicaciones puede ser para el tratamiento de aguas que contienen colorantes, como la procedente de las manufactureras y de la industria textil, también puede utilizarse para la remoción de nitrógeno amoniacal y detergentes.

Además ha tenido gran eficacia para la destrucción de contaminantes refractarios como la cianuro, anilina y remoción de color, algunos otros compuestos que pueden ser removidos por electrooxidación se mencionarán también posteriormente.

Generalmente durante el tratamiento electroquímico, los contaminantes pueden ser destruidos por un proceso anódico de oxidación directa o indirecta. Ambos procesos de electrooxidación juegan un papel muy importante en el tratamiento de aguas de desecho industriales por lo que se tratan más ampliamente en esta sección.

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Los esquemas de estos dos procesos son ilustrados en la fig. 1-2.

En un proceso de oxidación anódica directa, los contaminantes son primero adsorbidos sobre la superficie del ánodo y entonces destruidos por una reacción de transferencia de electrones. En un proceso de oxidación indirecta, un fuerte oxidante como hipoclorito, reactivo de Fenton, o iones metálicos oxidados pueden ser regenerados por una reacción electroquímica durante la electrólisis, los contaminantes en este caso son destruidos en el seno de la solución por reaccionar con el oxidante.¹⁹

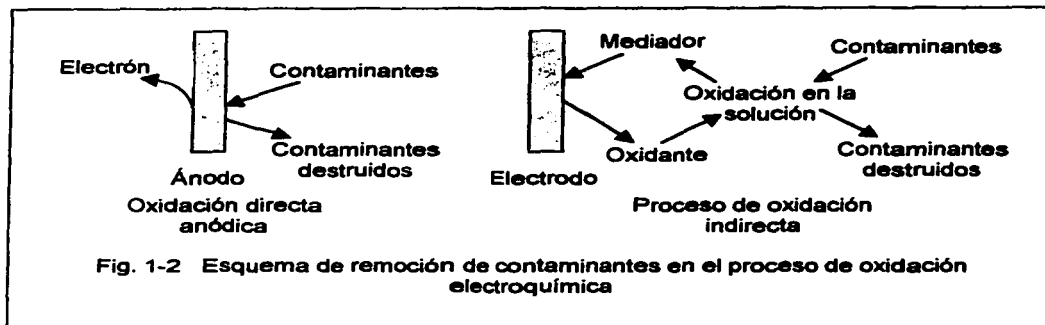


Fig. 1-2 Esquema de remoción de contaminantes en el proceso de oxidación electroquímica

Muchas investigaciones han sido enfocadas a la oxidación directa de los contaminantes en un proceso de tratamiento electroquímico. Sin embargo cuando el cloruro está presente, su oxidación anódica ocurre durante el proceso, por lo que la electrooxidación indirecta puede tener efecto en el tratamiento de estas aguas de desecho. Se han hecho estudios, que serán citados a continuación, para identificar este efecto y aclarar los casos en que los contaminantes son removidos mayormente por oxidación directa o indirecta.

1.4.1 Efecto combinado de la electrooxidación directa e indirecta.

En algunos casos hay evidencias, que muestran qué tipo de oxidación se está realizando en un proceso de tratamiento electroquímico. Por otro lado, ambos procesos de oxidación, directa e indirecta, pueden existir simultáneamente. Es posible, por ejemplo que esto suceda en la oxidación del ácido cumárico, el cual es un contaminante no biodegradable procedente de las aguas de desecho de las plantas productoras de aceite de olivo.¹⁶

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Otro ejemplo puede ser el tratamiento de aguas residuales provenientes de plantas de tratamiento de pieles (curtidurías), que contienen amonio y sustancias orgánicas acompañadas de altas concentraciones de cloruro. En este caso puede aplicarse exitosamente el tratamiento electroquímico como un acabado final o una alternativa a la nitrificación biológica, con la ventaja de ser independiente de la temperatura. Este éxito se debe a que muchos contaminantes, incluyendo el amonio e impurezas orgánicas, pueden ser removidos efectivamente por oxidación anódica directa o indirecta.²⁰

La electrooxidación directa de amoníaco sobre ánodos de platino puede ser expresada como sigue:



Esta reacción también se realiza en electrodos cubiertos con capas muy delgadas de metales nobles. Platino rutenio y rodio también pueden ser aplicados como electrocatalizadores para electrooxidación de contaminantes presentes en aguas de desecho.

La oxidación directa anódica puede ser aplicada en aguas que contienen una gran concentración de iones cloruro. En estos casos el cloro libre, un fuerte agente oxidante, producido en el ánodo, reacciona con muchos compuestos presentes en el agua de desecho, la reacción con amonio se puede expresar así:



En este tipo de aplicaciones pueden ser usados como ánodos el grafito, PbO_2 y titanio cubierto con óxidos metálicos como SnO_2 .

En el estudio citado hecho por Szyrkowicz, Naumczyk y Zilio-Grandi se obtuvieron resultados satisfactorios utilizando ánodos de Ti/Pt y Ti/Pt/Ir . Fue registrada una completa eliminación de amonio. A pesar del alto grado de remoción de DQO (cerca del 70%) la DQO remanente era muy alta como para considerar completo el tratamiento, por lo que el efluente pasaría por un proceso posterior, excepto cuando el tratamiento electroquímico fuera usado como un paso final para el agua tratada previamente por un proceso biológico convencional.

Se concluye en ese estudio que debido a las propiedades electrocatalíticas del electrodo de Ti/Pt/Ir , la eliminación de amonio de las aguas de desecho de curtidurías es un efecto combinado

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

de la oxidación anódica directa e indirecta. Mientras que con el ánodo Ti/Pt ocurre una oxidación indirecta de amonio, pero el concurrente proceso de eliminación directa de DQO procede en mayor grado que con el electrodo Ti/Pt/Ir. Puede señalarse también que el Ir es más propenso a envenenarse con el H_2S presente en el agua.

Puede verse con lo anterior que la oxidación electroquímica puede realizarse directa e indirectamente y que ambos procesos juegan un papel muy importante en el tratamiento de aguas industriales.

Es particularmente interesante la destrucción de contaminantes orgánicos refractarios, es decir que no son biodegradables. Dependiendo de la estructura de la molécula son oxidados directa o indirectamente.

Sustancias como el EDTA que tiene 4 grupos ácido carboxílicos los cuales son muy resistentes a la oxidación química, tienden a ser removidos por oxidación directa en el ánodo. Las ventajas en este caso son que no se presentan derivados nocivos como producto de la oxidación y que no depende del electrólito.

1.4.2 Efecto del electrólito en la oxidación indirecta

Como ya se explicó anteriormente la oxidación indirecta utiliza un mediador que oxida los contaminantes orgánicos, dentro de los cuales el cloro es el oxidante mayormente utilizado. Por lo que este tipo de oxidación depende fuertemente del electrólito presente en el efluente.

Li-Choung Chiang utilizó un electrodo de PbO_2/Ti y tres electrólitos de soporte incluyendo sulfato de sodio, nitrato de sodio y cloruro de sodio para remover color por electrooxidación. Concluyó que la disminución en intensidad de color es debida a un efecto de oxidación indirecta por la producción de cloro/hipoclorito, por lo que el cloruro es el mejor electrólito mientras que la electrólisis con sulfato o nitrato es menos eficiente para remover color.

Marco Panizza, Cristina Bocca y Giacomo Censiola realizaron un estudio de agua de desecho industrial que contenía naftaleno ($C_{10}H_8$) y ácido antraquinona sulfónico por métodos electroquímicos¹⁷. Ellos encontraron que solo una pequeña fracción de compuestos orgánicos fueron oxidados por electrólisis directa. Mientras que una completa desaparición de estos compuestos fue obtenida con el proceso indirecto, por electrogeneración de hipoclorito a partir de

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

la oxidación del ion cloruro. Utilizando un ánodo de Ti/Pt encontraron que incrementar la concentración de cloruro en el agua resulta en una mayor disminución de la demanda química de oxígeno (DQO) y se elimina un porcentaje mayor de color.

Además reportan que junto a la electrooxidación directa, los compuestos orgánicos pueden ser tratados también por una electrólisis indirecta generando un reactivo químico para convertirlos en un producto menos peligroso. En este caso pueden ser usados un gran número de oxidantes electrogenerados, tales como el reactivo de Fenton o el ozono, el hipoclorito es el más tradicional y uno de los más frecuentemente empleados.

El mecanismo de esta electrogeneración en solución básica conteniendo iones cloruro podría ser dado como sigue:



Otros estudios sobre aguas de desecho sintéticas que contienen formaldehído muestran que en condiciones óptimas este puede ser removido por iones hipoclorito electrogenerados sobre un ánodo SPR (Titanio recubierto de óxidos de Sn, Pd y Ru) con una eficiencia de corriente cercana a 94%.

En el estudio anteriormente citado fueron agregadas a la solución muestreada diferentes cantidades de cloruro de sodio para producir hipoclorito, usaron tres tipos de electrodos: un ánodo de titanio recubierto de óxidos de Ru, Sn, y Sb, uno de Ti/Pt y otro de grafito. Aplicaron una densidad de corriente constante de 50 mA /cm².

Se encontró que la electrooxidación directa no fue un método eficiente para tratar el efluente, solo 40% de DQO fue removido y no se registró una disminución de color relevante. Sin embargo, la adición de cloruro de sodio a la solución resultó en un incremento de la velocidad de oxidación debido a la participación de iones hipoclorito electrogenerados en el proceso. En este caso fue registrada una completa remoción de DQO y de color.

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Sus resultados indican que la eficiencia de remoción de DQO es afectada por la concentración de cloruro y que el óptimo fue 5 g/l, concluyendo que la electrólisis indirecta con anodos de Ti/Pt puede ser aplicada exitosamente para el tratamiento de efluentes industriales que contengan compuestos poliaromáticos.

La electrooxidación indirecta también ha sido usada eficientemente en el tratamiento de lixiviados de tiraderos de basura a cielo abierto, un efluente muy complicado que siempre contiene una cantidad alta de contaminantes con un efecto adverso en el ambiente, otro problema que tiene es que la biodegradabilidad varía y es afectada por muchos parámetros como el tiempo, pues la relación DBO/DQO decrece al aumentar la edad del tiradero.

Li-Choung Chiang, Juu-En Chang y Ten-Chin Wen estudiaron un tiradero de 5 años de edad¹⁹. En su trabajo reportaron que mientras el pH y la distancia entre los electrodos no afecta la eficiencia de corriente, el efecto del material del ánodo es el más importante, lo que indica que la actividad electrocatalítica del material anódico afecta fuertemente la eficiencia de producción de cloro/hipoclorito.

Aquel estudio concluyó que el ánodo SPR tiene una eficiencia en la producción de cloro/hipoclorito más alta que el Ti/PbO₂. La eficiencia de los demás electrodos fue en el siguiente orden Ti/Oxidos de Sn-Pd-Ru (SPR) > Ti/óxidos de Ru-Ti (DSA[®]) > Ti/dióxido de plomo (Ti/PbO₂) > grafito.

En la investigación concluyeron que aunque la oxidación directa tiene participación, la oxidación predominante era indirecta por las siguientes razones:

El valor del pH del efluente fue prácticamente 8, valor al cual la velocidad de oxidación anódica directa de amonio es baja.

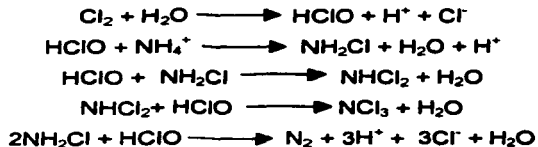
Durante la electrólisis fueron formadas cloroaminas, lo que indica que la remoción de amonio fue mayormente debido al efecto de oxidación indirecta del cloro/hipoclorito. Este mecanismo de remoción de amonio puede describirse como sigue:

Reacción anódica:



I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Reacciones en el seno de la solución:



Debido a que el lixiviado tenía una concentración de cloruro de aproximadamente 2500 mg/l fue producido el cloro/hipoclorito durante la electrólisis. También se observó en el caso de los lixiviados, que la eficiencia se incrementó al aumentar la densidad de corriente, debido a la contribución de la oxidación indirecta, es decir si se aumenta la densidad de corriente aumenta la producción de hipoclorito.

En el tratamiento de lixiviados existe una competencia entre la remoción de DQO y amonio, siendo este último el proceso dominante, por lo que la eficiencia de remoción de DQO es baja hasta que el amonio es completamente removido. A pesar de las ventajas de la oxidación indirecta, en ese tratamiento se reportó que podrían ser producidos compuestos orgánicos clorados como subproductos durante el proceso de oxidación lo que es una desventaja que se trata a continuación.

1.4.3 Desventajas de la oxidación indirecta con cloruro.

Se han hecho diversos estudios como los mencionados por Naumczyk, Szpyrkowicz y Zilio-Grandi²¹, donde se estudia la electrooxidación de diferentes colorantes, como la del rojo congo, utilizando un ánodo de plomo y un cátodo de hierro, los autores concluyeron que la decoloración es probablemente debida a la formación de compuestos incoloros obtenidos por la ruptura de grupos azo en las moléculas coloridas. Se mostró también que la descomposición de colorantes es mucho más alta en presencia del ion cloruro estudiando el efecto de la concentración de NaCl en la decoloración y se probó que los ánodos de PbO₂ son más efectivos que el ánodo de grafito para remover color. La velocidad de decoloración se ve incrementada sustancialmente al incrementar el contenido de cloruro.

Algunas sustancias, como los nitrocompuestos, son muy resistentes a la oxidación anódica. La descomposición de éstos involucra la reducción catódica de un grupo nitro a un amino, el cual es más fácilmente oxidable por cloro. También los grupos diazo son reducidos a diaminas por

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

generación de hidrógeno en el cátodo. Sin embargo un problema de la oxidación indirecta con cloruro como electrolito es que, puede llevar a la producción de muchos cloroderivados que pueden ser más dañinos que los compuestos orgánicos presentes en el efluente mismo.

En el estudio de Naumczyk, Szpyrkowicz y Zilio-Grandi, sobre una mezcla de colorantes procedentes de una fábrica textil, se encontró que la decoloración fue muy rápida, después de 5 min de electrólisis a una densidad de corriente de 6 A/dm². A estas condiciones y utilizando un ánodo de Ti/RuO₂ se obtuvo una decoloración del 97%, con uno de Ti/Pt 95.6% y finalmente al utilizar Ti/Pt/Ir 94.2%. Pero esta disminución de color no fue acompañada por una reducción correspondiente en la concentración de orgánicos. Esto muestra que los grupos azo son rápidamente destruidos pero la oxidación anódica de los subsecuentes intermediarios y otros orgánicos se lleva a una muy baja velocidad. Después de 60 min, se encontró que de todos los compuestos identificados formados durante el tratamiento electroquímico solo cinco no son cloroderivados. Algunos de los presentes en mayor cantidad fueron: 1,1-diclorociclopentano, 2,3-dicloro-2-metilbutano, ácido-2,3-dicloro-2-metil butanóico.

La cantidad de compuestos orgánicos clorados formados durante el tratamiento electroquímico de agua de desecho textil es muy alta, lo cual es una desventaja de este método.

Este es un problema significativo porque el objetivo de un tratamiento electroquímico es disminuir la toxicidad del efluente. La presencia de organoclorados se da también en la eliminación de compuestos biorefractarios. Sin embargo los compuestos orgánicos producidos pueden después ser eliminados con el proceso de electrooxidación.

Chiang, Chang y Tseng²² reportan el estudio de un agua artificial de contaminantes refractarios que fue tratada electroquímicamente con un electrodo de PbO₂/Ti. (el agua contiene Lignina, ácido tánico, Clorotetraciclina y EDTA). De sus resultados se concluye que el proceso de oxidación electroquímica es efectivo para la destrucción de contaminantes orgánicos de alto peso molecular. Los contaminantes refractarios son destruidos principalmente por el efecto de la oxidación indirecta del cloro/hipoclorito producido durante el proceso de oxidación electroquímica. Las reacciones de cloración tienen el potencial de producir compuestos orgánicos clorados. Lo que representa una desventaja del proceso de oxidación electroquímica.

El estudio de la toxicidad del agua durante el proceso citado muestra que la toxicidad durante la electrooxidación del EDTA no se incrementa, lo que confirma que su destrucción es por

I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

oxidación directa en el ánodo. También se observó que aunque la concentración de compuestos tóxicos se incrementa al comienzo de la electrólisis, esta disminuye posteriormente, indicando que los compuestos orgánicos clorados son también removidos. Esta disminución muestra que el proceso de oxidación electroquímica puede destruir los compuestos orgánicos clorados formados durante el proceso. Esto es muy importante cuando la remoción de contaminantes es mayormente atribuida a la oxidación por cloro/hipoclorito.

El proceso electroquímico de oxidación puede eliminar efectivamente contaminantes refractarios o compuestos difíciles de remover por otros métodos. En este trabajo de tesis se realizaron pruebas de factibilidad para la eliminación de nitrógeno amoniacal, detergentes y DQO, de un efluente procedente de las regaderas de un centro deportivo. El agua tenía originalmente cloruros, por lo que se esperaba un efecto de oxidación indirecta. Para estudiar este efecto se aumentó la concentración de cloruros en algunas corridas, sin embargo se puso más atención en la oxidación directa, favorecida al no añadir cloruros, para minimizar las desventajas tratadas anteriormente.

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

II. Diseño experimental

2.1 Preparación del ánodo

La preparación del ánodo de Ti/SnO_2 utilizado en esta tesis no fue parte del trabajo realizado, fue parte de otra tesis²³. El procedimiento experimental seguido para obtenerlo según sus reportes es el siguiente:

El recubrimiento de SnO_2 fue aplicado a láminas de titanio desplegado (en forma de rejilla), esta forma hace que durante la electrólisis se adhiera una cantidad menor de burbujas al ánodo, permitiendo una mayor actividad del mismo durante la electrooxidación.

El ánodo de Ti/SnO_2 tiene las siguientes medidas:

Ancho: 2.5 cm

Altura: 8 cm, solo 7.1cm sumergidos

Espesor del material desplegado: 0.1 cm

Área calculada de contacto con el agua 17.45 cm^2

El titanio era de una pureza de 98.83 %



Fig. 2-1 Titanio desplegado

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las soluciones de recubrimiento fueron preparadas con SnCl_4 deshidratado (pureza >98%), SbCl_3 (pureza >96%), el solvente fue 2-propanol. La composición es la siguiente: 10% SnCl_4 deshidratado, 3% SbCl_3 y 10% de HCl y 77% de 2-propanol.

El sustrato fue sometido al siguiente proceso de pretratamiento:

1.-Toda la superficie del Ti fue previamente pulida con una lija 320 y se afinó después con un chorro a presión de granos finos de arena (*sandblasted*); El titanio fue colocado en un recipiente con 2-propanol para un posterior baño de ultrasonido durante 20 min. Esta etapa es importante para eliminar la arena fina.

2.-Se le aplicó un desengrasado que consistió en sumergir el titanio sobre una solución de NaOH 40% durante 2 min; se realizó un decapado a la superficie del metal, sumergiendo cada una de las láminas en una solución caliente de HNO_3 H_2SO_4 1:1 durante 2 min e

II. DISEÑO EXPERIMENTAL

inmediatamente después en una solución de ácido oxálico 15% por 3 min esto permite que el posible óxido presente sobre la superficie del titanio sea eliminado.

El recubrimiento se realizó de la siguiente manera:

- 1.- Se sumerge el electrodo en la solución de recubrimiento durante 5 min y se deja escurrir otros 5 min.
- 2.- Se introduce el sustrato dentro de una estufa a 100°C durante 10 min para eliminar el alcohol del proceso. Estas dos etapas se repiten y posteriormente se calienta el electrodo en una mufla a 500°C durante 20 min.
- 3.- Se repite todo el proceso anterior 10 veces.
- 4.- Finalmente se calienta el electródo a 500°C durante 60 min.

Aunque el electrodo es de Titanio recubierto de dióxido de estaño dopado con antimonio nos referirémos a el solamente como ánodo de Ti/SnO₂.

El ánodo de grafito utilizado en la corrida 1 fue una barra de grafito mineral de 2.45 cm de ancho, 0.7 cm de espesor y 8 cm de alto. El área reportada en la tabla de datos es solo el área sumergida.

El ánodo de Ti/PbO₂ fue preparado por electrodeposición y tenía 2.3 cm de ancho 8.0 cm de largo y 0.1 cm de espesor. El área sumergida fue 17.45 cm². Este electrodo fue preparado en un trabajo de tesis anterior²⁴.

2.2 Características del Cátodo

Como se reporta en la tabla de datos experimentales en algunos experimentos se utilizó un cátodo de Aluminio y en otros de Titanio. Las características de cada uno son las siguientes.

Cátodo de Aluminio:

Espesor: 0.4 cm

Largo: 8.0 cm

Ancho: 2.3 cm

II. DISEÑO EXPERIMENTAL

Cátodo de titanio:

Espesor: 0.1 cm

Largo: 8.0 cm

Ancho: 2.3 cm

La composición fue la misma que la del sustrato del ánodo de Ti/SnO_2 .

Las corridas con cátodo de Al fueron filtradas antes de su análisis debido a la presencia de un precipitado formado durante la electrooxidación, aunque no era muy abundante. Este puede ser debido a impurezas en el aluminio utilizado o productos de reacciones de reducción que son insolubles, o pensando en que el agua procede de una etapa de floculación, el precipitado puede ser causado por residuos de material floculante. Aunque al parecer esto no afecta considerablemente la disminución de los contaminantes analizados, la composición del precipitado puede ser objeto de trabajos futuros, esto queda fuera del alcance de la tesis por lo que no fue analizado. El precipitado se evitó cambiando el material del cátodo por Ti, un metal resistente y más estable con el que se obtuvo buenos resultados.

2.3 Equipo utilizado

A continuación se describe el equipo utilizado para la electrooxidación, la medición del pH, conductividad y los análisis colorimétricos del nitrógeno amoniacal, Nitratos, nitritos, detergentes aniónicos y DQO, así como para la determinación de cloruros por titulación.

Para la electrooxidación se utilizó una fuente de poder marca Rohde & Schwarz modelo ID.NR.100.827717 0-30V y 0-20 A, que permite manipular la corriente o el potencial utilizado. El intervalo de corriente de la fuente de energía es de 0-0.2 A, 0-2 A y de 0-20 A. La incertidumbre de la lectura es de ± 0.01 A, ± 0.1 A y 1 A. El potencial tiene un intervalo de 0-30V ± 0.1 V.

Para obtener la turbulencia necesaria para una electrooxidación homogénea fue utilizado un agitador magnético. La agitación fue la misma para todas las corridas.

Los electrodos fueron sujetados con una pinza de tres dedos a un soporte universal y separados por piezas pequeñas de madera de 0.4 cm de espesor. El área del ánodo que se reporta en los datos experimentales es solamente el área sumergida.

II. DISEÑO EXPERIMENTAL

La temperatura inicial y final de las muestras después de la electrooxidación se midió con un termómetro marca Brannan con un intervalo de medición de -10 a 60 °C y con graduación de 1 °C.

La medición de pH se realizó con un pHmetro marca Conductronic modelo pH 20 que permitía leer hasta una centésima de unidad de pH a temperatura ambiente.

Para pesar la cantidad de cloruros añadidos se utilizó una balanza analítica marca Sartorius modelo 1872 con un intervalo de medición de 0 - 162 g y precisión de cuatro posiciones decimales.

La conductividad se midió en un equipo para determinación de conductividad y sólidos disueltos HACH modelo 44600 con las siguientes características:

Rango de medición: Conductividad: 0 - 199.9 μ S/cm, 0 - 1.999 mS/cm, 0 - 19.99 mS/cm.
Sólidos disueltos totales: 0 - 199.9 mg/L, 0 - 1.999 g/L, 0 - 19.99 g/L

Presición: Conductividad: $\pm 1\%$ de la lectura.
Sólidos disueltos totales: $\pm 1\%$ de la lectura.

Resolución máxima: Conductividad: 1 μ S/cm.
Sólidos disueltos totales: 0.1 mg/L

Compensación por temperatura: automática de 0 a 100 °C para conductividad y SDT.
Coeficiente de $2\%/^{\circ}\text{C}$ a partir de 25 °C

Temperatura de operación (ambiente): 0 - 50 °C.

Rango de temperatura de la muestra: 0 - 100 °C.

Gama de humedad de operación: 0 - 90% sin condensación.

Los sólidos disueltos totales son calculados como $\frac{1}{2}$ de la conductividad según una curva de calibración conductividad-sólidos disueltos como NaCl, a 25 °C.

Para la titulación de cloruro se usó un titulador digital marca HACH modelo 16900-01.

Para la digestión de la muestra para determinación de la demanda química de oxígeno se utilizó un reactor marca HACH para DQO modelo 389 que eleva la temperatura a 150 °C y la mantiene constante ± 2 °C. También puede ser programado para funcionar 2 horas, que es el tiempo necesario para la digestión.

II. DISEÑO EXPERIMENTAL

Todas las determinaciones colorimétricas fueron realizadas con un espectrofotómetro HACH modelo DR/2000 con un rango de longitud de onda de 400-900 nm con las siguientes características :

Exactitud de la longitud de onda: ± 2 nm de 400-700 nm; ± 3 nm de 700-900 nm.

Resolución de longitud de onda: 1 nm

Selección de longitud de onda manual.

Repetibilidad fotométrica: ± 0.005 A

Fuente luminosa: Lámpara de halogeno tungsteno

Modo de operación: momentáneo, lectura constante. (solo se utilizó el modo momentáneo que lee sólo cuando se oprime el botón correspondiente)

Luz parásita: $< 0.1\%$ a 400 nm

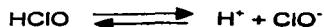
Temperatura de operación: 0-40 °C.

2.4 Métodos de análisis experimentales

Los análisis experimentales hechos al agua se llevaron a cabo de acuerdo a los métodos HACH. A continuación se describen los métodos experimentales y sus bases teóricas según la bibliografía^{25 26 27 28}.

2.4.1 Determinación de cloro libre.

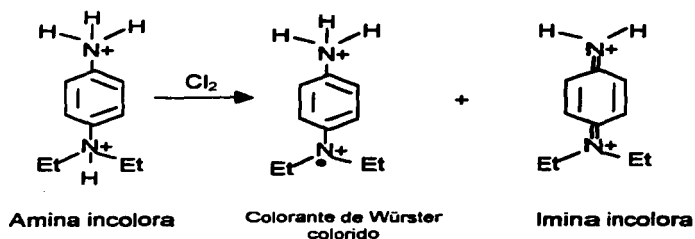
Las dos especies formadas por el cloro en agua, ion hipoclorito (ClO^-) y ácido hipocloroso (HClO) son llamadas comúnmente "cloro libre". El ácido hipocloroso es un ácido débil y se disocia de acuerdo a la siguiente reacción:



En aguas con pH entre 6.5-8.5, ambas especies están presentes.

El ácido hipocloroso o ion hipoclorito reacciona de manera inmediata con el reactivo DPD (N, N-dietil-p-fenilendiamina) para formar un color rojo. La reacción química se realiza como sigue:

II. DISEÑO EXPERIMENTAL



La amina DPD es oxidada por el cloro para producir dos productos. A un pH cercano al neutro, el principal producto de oxidación es un compuesto conocido como colorante de Würster. Este radical libre relativamente estable aporta el el color magenta en la determinación colorimétrica por DPD. El DPD puede ser oxidado posteriormente a una imina incolora relativamente inestable.

El colorante de Würster puede ser cuantificado espectrofotométricamente a longitudes de onda de 490 a 555 nm. HACH Company ha seleccionado 530 nm como la longitud de onda de la mayoría de sus sistemas de medición. La reacción con monocloramina y dicloramina es lenta, para evitar su interferencia el tiempo para cada medición fue un minuto.

La medición se realizó a temperatura ambiente de acuerdo al método 8021 DPD de HACH en un espectrofotómetro de la misma marca modelo DR/2000 a 530 nm utilizando el programa 80 que esta calibrado para convertir la medición de absorbancia en mg/L de cloro libre. La sal del N,N dietil-p-fenilendiamina utilizada fueron paquetes cuantificados previamente para 25 ml de muestra marca HACH (número de catálogo 14070).

Interferencias

Las muestras alcalinas o muy ácidas podrían no desarrollar completamente el color. Este problema no se presentó debido a que las muestras tenían un pH cercano a 7. Las muestras que contienen monocloraamina tienden a causar lecturas altas de cloro libre. cuando se realizan las lecturas un minuto después de la adición del reactivo 3 mg/L de cloramina causan un incremento de menos de 0.1 mg/L en las lecturas de cloro libre. Para minimizar este efecto las lecturas se realizaron lo más rápido posible, máximo en un minuto.

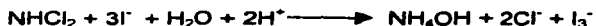
II. DISEÑO EXPERIMENTAL

Bromuro, ioduro, ozono y formas oxidadas de magnesio y cromo también podrían interferir, pero por la procedencia del agua examinada es posible que estas especies no se encuentren en cantidades significativas de forma que interfieran con la determinación. El reactivo DPD HACH contiene una formulación que forma una solución amortiguadora que soporta altos niveles de dureza sin interferencia.

2.4.2 Determinación de cloro total

El cloro puede estar presente en el agua como cloro libre y cloro combinado. Ambas formas pueden existir en la misma agua y ser determinadas juntas como cloro total. El cloro combinado existe como monocloramina, dicloroamina, tricloruro de nitrógeno y otros cloroderivados.

La determinación del cloro total se realizó de acuerdo al método 8167 de HACH para agua residual. Esta basado en el mismo principio que la determinación de cloro libre solamente que para cuantificar las especies de cloro combinado (monocloraminas y dicloraminas) la reacción se realiza bajo condiciones ligeramente ácidas en presencia de iones ioduro. El ioduro reacciona con las cloraminas para formar iodo como ion triioduro (I_3^-).



El triioduro reacciona, al igual que el cloro libre, con el reactivo DPD formando el colorante de Würster como producto de oxidación. En la práctica se requieren pequeñas cantidades de ioduro y un pH de 6.2-6.5 para cuantificar las cloraminas.

Los reactivos HACH para cloro total para 25 ml de muestra (num de catálogo 14064) utilizados, contienen cantidades predeterminadas de sal de N,N- dietil-p-feniendiamina, ioduro de potasio, y un sistema de fosfato de sodio y carboxilato que produce una solución amortiguadora que soporta altos niveles de dureza. El empaque individual del reactivo necesario para cada medición evita la presencia de impurezas que pudieran causar interferencias.

La cantidad de cloro total fue determinada con el espectrofotómetro usando el programa 80 a temperatura ambiente.

II. DISEÑO EXPERIMENTAL

Para los métodos de determinación de cloro libre y cloro total el rango es de 0-2.00 mg/l y se hicieron las diluciones correspondientes en los casos necesarios. Se reporta, para ambos métodos, que usando una solución estándar de 1.00 mg/L de cloro y dos lotes representativos de reactivo y el espectrofotómetro DR/2000, un solo operador obtuvo desviaciones estándar de ± 0.012 mg/L.

Interferencias

Las muestras alcalinas o muy ácidas podrían presentar problemas en la determinación. Este problema no se presentó debido a que las muestras tenían un pH cercano a 7.

Bromuro, ioduro, ozono y Mn^{4+} o Cr^{6+} pueden reaccionar y afectar la medición de cloro. No obstante, a juzgar por la procedencia del efluente, estas especies no se encuentran presentes de forma significativa en el agua analizada.

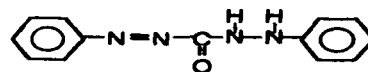
Los dos métodos colorimétricos para determinación de cloro son reconocidos generalmente en la comunidad internacional. Esto es en Standard Methods 4500-Cl G e International Organization for Standardization (ISO) método 7393/2.

El cloro combinado fue calculado por la diferencia entre el cloro total y el cloro libre.

2.4.3 Determinación de cloruros

La concentración de iones cloruro en el agua se cuantificó por titulación con nitrato mercúrico ($Hg(NO_3)_2$) en presencia de difenilcarbazona. El ion mercúrico reacciona con el ion cloruro para formar un débil complejo ionizado. Una vez agotado el cloruro presente en la muestra la adición de un exceso de ión mercúrico provoca su reacción con difenilcarbazona para formar un complejo color azul violeta. La intensidad de color de este complejo formado hace rápida su identificación visual.

Se utilizó un titulador digital marca HACH modelo 16900-01 cargado con un cartucho HACH (número de catálogo 921-01) que contiene una solución de nitrato mercúrico 2.256 ± 0.005 N. Para la determinación visual, se adicionó previamente un paquete marca HACH de



Difenilcarbazona

II. DISEÑO EXPERIMENTAL

difenilcarbazona (número de catálogo 836) a la muestra de 100 mL. El cambio observado fue de un color amarillo pálido de la muestra a un color rosa ligero en el punto final. Para lograr una titulación homogénea se usó un agitador magnético. La medición se realizó a temperatura ambiente

El titulador digital esta calibrado para cuantificar cada 0.00125 ml de solución de nitrato mercúrico 2.256 N como un dígito. De manera que durante la titulación cada dígito registrado representa 0.00282 meq liberados en 100 mL de muestra (0.00125 mL*2.256 meq/mL) o 0.0282 meq/L (0.00282 meq/0.1L), cada equivalente de nitrato mercúrico reacciona con un equivalente de cloruro, expresando lo anterior en mg/L de cloruros se obtiene 1.0 mg/L de cloruro por cada dígito registrado en el titulador (0.0282 meq/L*35.5 mg/meq). El intervalo de medición del método HACH es de 10-8000 ppm.

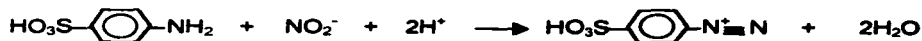
Interferencias

No hay interferencias con menos de 1000 ppm de nitrato, sulfato, fosfato, Mg y Ca. La presencia de Zn, Pb(II), Fe(II), Ni, Cr en cantidades mayores a 100 ppm y de más de 50 ppm de Fe (III) o cromato causan interferencias. La cantidad de nitrato presente en el efluente es muy pequeña como para causar interferencia.

2.4.4 Determinación de nitritos

Durante esta determinación el nitrito reacciona con una amina primaria para producir una sal de diazonio. Esta sal de diazonio se acopla posteriormente con una amina aromática para formar un compuesto azo. Esta reacción es altamente selectiva y sensible, lo que permite detectar cantidades muy pequeñas de nitrito en el agua residual.

Esta capacidad de reacción del nitrito es la base del método colorimétrico HACH 8507 para agua residual aprobado por la USEPA, utilizado en este trabajo. El nitrito en la muestra analizada reacciona con el ácido sulfanílico (también llamado ácido 4-aminobencensulfónico) para formar una intermediaria sal de diazonio como en la siguiente reacción:



II. DISEÑO EXPERIMENTAL

Posteriormente la sal de diazonio se acopla con el ácido cromotrópico (ácido 4,5-dihidróxi - 2,7-naftalenodisulfónico, sal disódica, $C_{20}H_8Na_2O_6S_2$) para producir un compuesto color rosa directamente proporcional a la cantidad de nitrito presente. La cantidad del compuesto colorido formado se determina midiendo la absorbancia de la muestra con el espectrofotómetro HACH en el programa 371 que tiene instalada una curva de calibración concentración de nitritos-absorbancia, la longitud de onda fue 507 nm. El rango de medición es de 0.000-0.300 mg/L.

Los reactivos para esta determinación se encuentran en el paquete HACH NitriVer 3 (número de catálogo 14065) para determinación de nitrito. La medición se realizó a temperatura ambiente.

La precisión de este método utilizando una solución estándar de 0.100 mg/L de nitrógeno presente como nitrito y dos lotes representativos de paquetes de reactivos con el espectrofotómetro DR/2000, manejado por un solo operador, tiene una desviación estándar de ± 0.0011 mg/L de nitrito expresado como nitrógeno.

Interferencias

Sustancias fuertemente oxidantes (como permanganato, perclorato, periodato y peroxidisulfato) o reductoras (como ioduro, fierro (II), sulfito y tiosulfato) pueden interferir en la determinación. Iones cúprico y ferroso causan que las lecturas sean menores a las reales. Iones férrico, mercurioso, cloroplatinato y metavanadato interfieren causando precipitación. Cantidades muy altas de nitrato (100 mg/L de nitrato como N o más) suelen reducirse en pequeñas cantidades a nitrito, espontáneamente o durante el tiempo de análisis. La cantidad de nitrato en el agua residual analizada es mucho menor a 100 mg/L por lo que su interferencia no es significativa en la medición. No se observaron precipitaciones y las sustancias que pueden interferir no se encuentran en cantidades importantes. Concentraciones de cloruros mayores a 100 mg/L pueden causar interferencia por lo que en muestras con esta concentración no se analizaron los nitritos.

2.4.5 Determinación de nitratos

La medición de nitrato en el agua frecuentemente es por reducción a nitrato o amoniaco con el subsecuente empleo de métodos para la determinación de estos dos especies. El aluminio, vanadio(II), cromo(II) y titanio son usados para la reducción a amoniaco. El zinc y cadmio son usados para reducir el nitrato a nitrito. El método utilizado fue la reducción nitrato a nitrito con cadmio como agente reductor y la determinación del nitrito por la formación de un compuesto color

II. DISEÑO EXPERIMENTAL

ámbar. Las bases de esta determinación son prácticamente las mismas que para la determinación de nitrito. El cadmio metálico reduce el nitrato presente en la muestra a nitrito. El ion nitrito reacciona con ácido sulfanílico para formar una intermedia sal de diazonio la cual se acopla al ácido gentísico (ácido 2,5-dihidroxibenzóico, $(OH)_2C_6H_3COOH$) para formar un producto color ámbar proporcional a la cantidad de nitrato.

La absorbancia de la muestra fue medida en el espectrofotómetro HACH programa 353, longitud de onda 400 nm de acuerdo al método HACH 8171 reducción de cadmio para determinación de nitrato en agua residual, el Rango de medición fue de 0-4.5 mg/L de nitrato expresado como N, por lo que se hicieron diluciones de la muestra cuando fue necesario.

Usando una solución estándar de 2.0 mg/L de N presente como nitrato ($NO_3^- - N$) y dos lotes representativos de reactivos con el espectrofotómetro HACH DR/2000, un solo operador obtuvo una desviación estándar de ± 0.1 mg/L de nitrato expresado como nitrógeno.

Interferencias

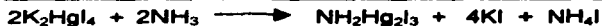
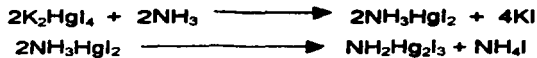
El nitrito interfiere en la medición, sin embargo la cantidad presente en la muestra (menor a 0.1 mg/L) puede ser tolerada para efectos de esta tesis. Las demás especies que causan interferencia son las mismas que para el caso de nitritos. Debido a que las concentraciones de cloruro superiores a 100 mg/L pueden interferir, a las corridas con NaCl añadido, no se les midió la cantidad de nitratos ni nitritos. Muestras con pH extremo pueden exceder la capacidad de la solución amortiguadora contenido en el reactivo HACH NitraVer 5.

2.4.6 Determinación de nitrógeno amoniacal

Esta determinación se realizó por medio del reactivo de Nessler. Nessler, en 1856, fue el primero en proponer una solución alcalina de ioduro de mercurio (II) y ioduro de potasio como reactivo para la determinación colorimétrica de amoniaco. El reactivo de Nessler (K_2HgI_4) reacciona rápidamente con amonio para formar un compuesto coloidal color café amarillento con fórmula empírica $NH_2Hg_2I_3$.

La reacción en solución alcalina tiene lugar de acuerdo a los siguientes pasos:

II. DISEÑO EXPERIMENTAL



El método HACH 8038 para determinación de nitrógeno amoniacal se basa en estas reacciones. De acuerdo a este método, antes de la adición del reactivo de Nessler se adicionó estabilizador mineral (número de catálogo 23766) compuesto de citrato de sodio y tartrato sódico de potasio, que forma complejos evitando dureza en la muestra. El alcohol polivinílico (agente dispersante) promueve la formación de color en la reacción del reactivo de Nessler con los iones amonio. Es formado un color amarillo proporcional a la concentración de nitrógeno amoniacal.

El cloro se evita añadiendo 2 gotas de tiosulfato de sodio 0.2 N (reactivo HACH número de catálogo 22675) por cada mg/L presente en 250 mg/L de muestra, esto se realizó para cada uno de los 25 ml correspondientes a cada medición.

La medición de absorbancia puede hacerse en un intervalo de 400-425 nm. El método HACH considera 425 nm para la medición, el programa del espectrofotómetro utilizado fue el 380. El intervalo de medición fue de 0-2.5 mg/L y se realizaron las diluciones correspondientes.

Normalmente es adecuada la temperatura ambiente para la medición, aunque un intervalo de 20-40°C se considera satisfactorio. Las temperaturas superiores son acompañadas por una tendencia a formar turbidez. El pH debe ser cercano a 7, por lo que no fue necesario ajustarlo para la determinación. El reactivo de Nessler HACH tiene la cantidad de hidróxido de sodio necesario para la reacción.

HACH reporta que utilizando soluciones estándar de 1.00 mg/L de nitrógeno amoniacal (NH₃-N) y dos lotes representativos de reactivos con el espectrofotómetro DR/2000, un solo operador obtuvo desviaciones estándar de ±0.015 mg/L.

Interferencias

La dureza del agua no interfiere en la medición. Si esta es muy alta solamente se deben agregar cantidades extra de estabilizador mineral. El hierro puede causar turbidez con el reactivo de Nessler. El cloro residual debe ser removido con tiosulfato de sodio. Interferencias menos

II. DISEÑO EXPERIMENTAL

comunes son las de aminas alifáticas y aromáticas, cloroaminas, acetona, aldehídos y alcoholes, estos pueden causar un color verde o turbidez en la muestra. Para optimizar la medición de nitrógeno amoniacal se recomienda destilar la muestra antes de ser analizada. Esto no fue necesario, además de que restaría practicidad al método, no se observaron cambios de color ni turbidez en los análisis.

2.4.7 Determinación de tensoactivos aniónicos

Los tensoactivos aniónicos forman complejos con compuestos catiónicos apropiados. Estos complejos son solubles en solventes orgánicos, en contraste con los tensoactivos aniónicos y catiónicos que son solubles en agua. Uno de los colorantes catiónicos utilizados es el azul de metileno que puede ser empleado en la determinación colorimétrica a 650 nm y se usa cloroformo como solvente orgánico. Otro colorante catiónico es el cristal violeta. En un estudio de extracción de aniones usando colorantes de trifenil metano se encontró que el mejor colorante provado era el cristal violeta y el mejor solvente para la extracción era el benceno²⁸. Pueden ser extraídas muy bien grandes cantidades de aniones de alquilbencensulfonatos. Las ventajas de este método incluyen la sensibilidad que permite la medición de cantidades muy pequeñas de tensoactivos, la interferencia producida por otros aniones es mínima, la precisión de las mediciones puede ser de hasta 0.005 unidades de absorbancia. También pueden ser extraídos por este método iones perclorato y periodato.

En el método HACH 8028 para determinación de detergentes se utiliza el colorante cristal violeta contenido en las bolsas de reactivo para detergente HACH (número de catálogo 1008). El benceno utilizado para la extracción fue marca J.T. Baker libre de tolueno. El tiempo de extracción fue de 30 min. De acuerdo con el método se utilizó una solución amortiguadora de pH marca HACH (número de catálogo 452) que proporciona el pH necesario para la determinación de detergentes si 10 mL de solución son diluidos en 30.

La ventaja de hacer la determinación colorimétrica de tensoactivos es que puede llevarse a cabo con aparatos relativamente simples y en corto tiempo.

Interferencias

Iones iodato (IO_3^-) son tolerados en altas concentraciones (hasta 1.75 g/L) nitrato, cianato, bicarbonato, acetato y benzoato no interfieren por no ser extraídos. El tiocianato interfiere a

II. DISEÑO EXPERIMENTAL

concentraciones superiores a 5.8 mg/L. El cianuro interfiere. Los halógenos no son extraídos apreciablemente. Otros aniones activos al cristal violeta pueden interferir sistemáticamente en las mediciones. El método no diferencia entre detergentes aniónicos y otros iones extraídos en el solvente.

2.4.8 Determinación de DQO

La determinación de la Demanda química de oxígeno (DQO) se hizo para medir el contenido de materia orgánica en el agua. El oxígeno equivalente a la materia orgánica que puede ser oxidada es medido por el uso de un fuerte agente oxidante en un medio ácido. El dicromato de potasio muestra ventajas para ser usado como agente oxidante. Puede ser obtenido con gran pureza y es estable. Soluciones estándar de concentración conocida pueden prepararse con sales puras. La digestión se realiza a temperaturas elevadas y se usa como catalizador sulfato de plata para promover la oxidación de ciertos compuestos orgánicos resistentes.

La reacción del dicromato con la materia orgánica puede describirse como sigue:



Se utilizaron viales para determinación de DQO marca CHEMETRICS que tienen una cantidad premedida de ácido sulfúrico y dicromato de potasio, también contienen sulfato mercúrico para reducir las interferencias por oxidación de iones cloruro por el dicromato este inhibidor permite trabajar con muestras con 2000 mg/L de cloruros. Los viales utilizados tienen un rango de medición de 0-150 mg/L y un límite detectable de 10 mg de oxígeno/L. Estos viales son compatibles con el método 8000 de HACH y el resto del equipo utilizado. La digestión se realizó en un tiempo de 2 horas a 150°C en un reactor marca HACH para DQO modelo 389. El volumen de muestra para cada vial fue de 2 mL, se utilizó agua destilada como referencia para 0 mg/L de DQO (blanco).

Se utilizó el espectrofotómetro DR/2000 para la medición de absorbancia con un adaptador para viales, el programa del espectrofotómetro fue el 435. La longitud de onda fue de 620 nm. La absorbancia a estas condiciones es proporcional a la cantidad de dicromato consumido.

2.5 Procedimiento experimental

El agua residual sometida a electrooxidación y analizada en este trabajo fue proporcionada por un club deportivo que tiene un proceso para tratar el agua procedente de las regaderas. Básicamente el proceso es un tratamiento fisicoquímico de coagulación-floculación, filtración y adsorción que puede ser descrito por el esquema de la figura 2-2

Las pruebas de electrooxidación se hicieron al agua muestreada de la cisterna de almacenamiento de agua floculada químicamente con clorohidróxido de aluminio. El agua de esta etapa es incolora pero tiene un olor desagradable muy fuerte.

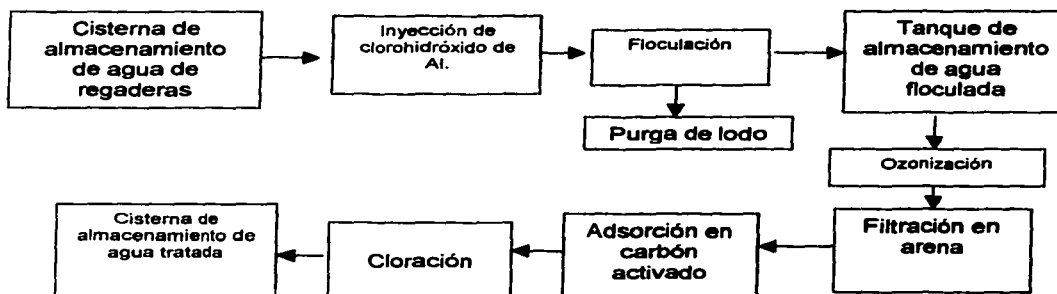


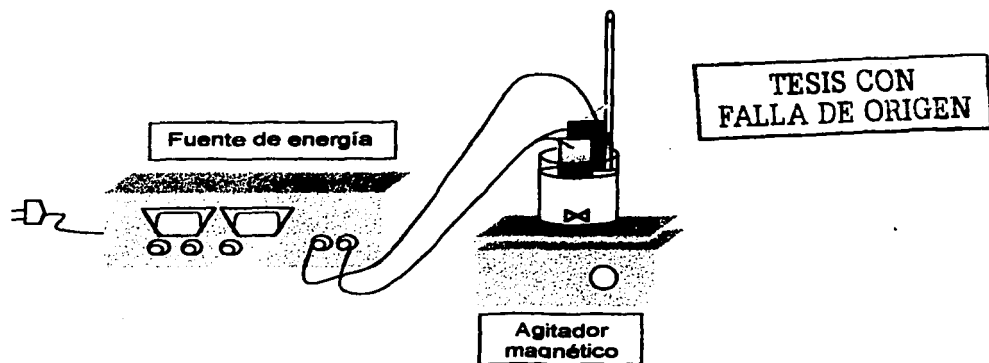
Fig. 2-2 Diagrama del tratamiento fisicoquímico del agua de regaderas del deportivo

Estas pruebas se realizaron el mismo día o un día después de la recolección de la muestra de agua debido a la actividad de las bacterias del efluente, generalmente se tomaban muestras de 5L.

El equipo utilizado durante el procedimiento experimental se colocó de manera similar al esquema siguiente:

TESIS CON FALLA DE ORIGEN.

Fig. 2-3 Esquema del equipo utilizado durante la experimentación.



La electrólisis se realizó en vasos de vidrio marca Pyrex No. 1140 de 180 mL. El volumen de la muestra para electrooxidación fue de 115 mL, este siempre se mantuvo constante para todas las corridas. Para lograr un medio homogéneo se utilizó un agitador magnético. Para mantener el volumen de la electrólisis siempre constante nunca se tomaron muestras durante el tiempo de electrólisis. Los análisis se realizaron al finalizar el tiempo reportado, incluyendo la medición de la temperatura. Las variables manipuladas fueron el tiempo y la intensidad de corriente, aunque en algunos casos se cambió la concentración de cloruros. Siempre se utilizaron dos placas como cátodo y una de ánodo (formados como cátodo-ánodo-cátodo) separadas 0.4 cm. Para comparar la capacidad de electrooxidación del ánodo de Ti/SnO_2 se probaron otros materiales anódicos disponibles (grafito, Ti, Ti/PbO_2). La concentración de cloruros presentes en el agua variaba de 76 a 86 mg/L, en los casos que aparecen en la tabla de datos experimentales en los que la concentración es superior se adicionó NaCl (pesado en la balanza analítica) hasta lograr la concentración reportada. Todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente. Las condiciones de electrooxidación de las corridas realizadas se encuentran en la tabla 2-1 y los resultados correspondientes se reportan en la tabla 2-2 de acuerdo a lo siguiente:

Tabla 2-1 Datos experimentales:

#Corr: Número de corrida.

ánodo: material anódico.

Área activa: área sumergida del electrodo en cm^2 .

II. DISEÑO EXPERIMENTAL

Cátodo: material del cátodo utilizado.

Cl: concentración de iones cloruro al principio de la electrooxidación, en mg/L.

Conductividad inicial: conductividad de la muestra antes de la electrooxidación en mS/cm.

I: intensidad de corriente leída en la fuente de poder en A.

i: densidad de corriente calculada como la I/área del ánodo.

V: Caída de potencial leido en la fuente de poder.

t: tiempo de electrólisis en min.

pHi: pH antes de la electrooxidación.

pHf: pH después de la electrooxidación.

Ti: Temperatura inicial de la muestra a temperatura ambiente, en °C.

Tf: Temperatura de la muestra después de la electrooxidación, en °C.

Tabla 2-2. Tabla de resultados experimentales:

N NH₃ i: Nitrógeno amoniacal antes de la electrooxidación, expresado como N en mg/L.

N NH₃ f: Nitrógeno amoniacal antes de la electrooxidación, expresado como N en mg/L.

% Eliminación N NH₃: calculado como $100 \cdot (N \text{ NH}_3 \text{ i} - N \text{ NH}_3 \text{ f}) / N \text{ NH}_3 \text{ i}$.

Cl tot: Cloro total expresado en ppm.

Cl libre: Cloro libre expresado en ppm.

Cl combinado: Cloro presente en cloroaminas y otros compuestos clorados (Cl tot- Cl libre).

NO₂⁻ i: Concentración de nitritos inicial, expresada como N en ppm.

NO₂⁻ f: Concentración de nitritos final, expresada como N en ppm.

NO₃⁻ i: Concentración de nitratos inicial, expresada como N en ppm.

NO₃⁻ f: Concentración de nitratos final, expresada como N en ppm.

Det i: Concentración inicial de detergentes aniónicos expresada como mg/L de lineal alquilbencen sulfonato (LAS).

Det f: Concentración final de detergentes aniónicos expresada como mg/L de lineal alquilbencen sulfonato (LAS).

% Elim Det: calculada como $100 \cdot (\text{Det i} - \text{Det f}) / \text{Det i}$.

DQO i: Demanda química de oxígeno inicial expresada como mg de O₂/L de solución.

DQO f: Demanda química de oxígeno final expresada como mg de O₂/L de solución.

% Eliminación DQO: Disminución de la DQO calculada como $100 \cdot (DQO \text{ i} - DQO \text{ f}) / DQO \text{ i}$.

Tabla 2-1. Datos experimentales

| # Corr. | ánodo | área activa (cm ²) | cátodo | Cl (mg/L) | Conductividad inicial (mS/cm) | I (A) | i (A/dm ²) | V | t (min) | pHi | pHf | Ti (°C) | Tf (°C) |
|---------|---------------------|--------------------------------|--------|-----------|-------------------------------|-------|------------------------|----|---------|------|------|---------|---------|
| 1 | grafito | 37.17 | Al | 85 | 0.742 | 0.85 | 2.29 | 11 | 25 | 7.46 | 7.80 | 20 | 26 |
| 2 | Ti | 17.45 | Al | 85 | 0.710 | 0.4 | 2.29 | 13 | 25 | 7.46 | 8.00 | 20 | 27 |
| 3 | Ti/PbO ₂ | 19.20 | Al | 85 | 0.700 | 0.5 | 2.60 | 12 | 25 | 7.10 | 7.34 | 20 | 29 |
| 4 | Ti/SnO ₂ | 17.45 | Al | 85 | 0.710 | 0.4 | 2.29 | 12 | 25 | 7.46 | 7.40 | 20 | 26 |
| 5 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 250 | 0.899 | 0.1 | 0.57 | 3 | 30 | 7.00 | 8.46 | 20 | 22 |
| 6 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 250 | 0.899 | 0.2 | 1.15 | 5 | 30 | 7.00 | 8.30 | 20 | 23 |
| 7 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 250 | 0.899 | 0.3 | 1.72 | 7 | 30 | 7.00 | 8.20 | 20 | 24 |
| 8 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 250 | 0.890 | 0.4 | 2.29 | 9 | 5 | 7.00 | 7.80 | 20 | 20 |
| 9 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 250 | 0.890 | 0.4 | 2.29 | 9 | 15 | 7.00 | 7.60 | 20 | 23 |
| 10 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 250 | 0.890 | 0.4 | 2.29 | 9 | 20 | 7.00 | 8.20 | 20 | 24 |
| 11 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 250 | 0.899 | 0.4 | 2.29 | 9 | 30 | 7.00 | 8.40 | 20 | 26 |
| 12 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 151 | 0.877 | 0.4 | 2.29 | 10 | 30 | 7.35 | 8.20 | 20 | 27 |
| 13 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 94 | 0.710 | 0.4 | 2.29 | 11 | 30 | 7.35 | 8.19 | 20 | 28 |
| 14 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 86 | 0.690 | 0.4 | 2.29 | 12 | 30 | 7.35 | 8.24 | 19 | 28 |
| 15 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 87 | 0.742 | 0.4 | 2.29 | 12 | 15 | 7.30 | 7.90 | 20 | 26 |
| 16 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 87 | 0.742 | 0.4 | 2.29 | 12 | 20 | 7.30 | 8.10 | 20 | 27 |
| 17 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 87 | 0.742 | 0.4 | 2.29 | 12 | 30 | 7.30 | 8.00 | 20 | 27 |
| 18 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 87 | 0.742 | 0.4 | 2.29 | 12 | 40 | 7.30 | 8.20 | 20 | 27 |
| 19 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 87 | 0.742 | 0.4 | 2.29 | 12 | 60 | 7.30 | 8.10 | 20 | 32 |
| 20 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 85 | 0.726 | 0.4 | 2.29 | 12 | 5 | 7.60 | 8.37 | 20 | 21 |
| 21 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 85 | 0.726 | 0.4 | 2.29 | 12 | 10 | 7.60 | 8.40 | 20 | |
| 22 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 85 | 0.726 | 0.4 | 2.29 | 13 | 15 | 7.60 | 8.37 | 20 | 26 |
| 23 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 85 | 0.726 | 0.4 | 2.29 | 12 | 20 | 7.60 | 8.00 | 20 | 28 |
| 24 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 85 | 0.726 | 0.4 | 2.29 | 12 | 30 | 7.60 | 8.00 | 20 | 26 |
| 25 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 85 | 0.726 | 0.4 | 2.29 | 13 | 40 | 7.60 | 8.20 | 20 | |
| 26 | TiSnO ₂ | 17.45 | Al | 85 | 0.726 | 0.4 | 2.29 | 12 | 45 | 7.60 | 8.64 | 20 | 29 |
| 27 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 79 | 0.701 | 0.3 | 1.72 | 10 | 5 | 7.10 | 7.30 | 20 | 22 |
| 28 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 79 | 0.701 | 0.3 | 1.72 | 10 | 15 | 7.10 | 7.50 | 20 | 24 |
| 29 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 79 | 0.701 | 0.3 | 1.72 | 10 | 30 | 7.10 | 7.60 | 20 | 26 |
| 30 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 79 | 0.701 | 0.3 | 1.72 | 10 | 40 | 7.10 | 7.60 | 20 | 27 |

TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

Tabla 2-1 Continuación. Tabla de datos experimentales

| # Corr. | Ánodo | área activa (cm ²) | cátodo | Cl ⁻ (mg/L) | Conductividad inicial (mS/cm) | I (A) | i (A/dm ²) | V | t (min) | pHi | pHf | Ti (°C) | Tf (°C) |
|---------|--------------------|--------------------------------|--------|------------------------|-------------------------------|-------|------------------------|----|---------|------|------|---------|---------|
| 31 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 79 | 0.701 | 0.3 | 1.72 | 10 | 60 | 7.10 | | 20 | 30 |
| 32 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 79 | 0.701 | 0.4 | 2.29 | 12 | 5 | 7.10 | 7.40 | 20 | 22 |
| 33 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 79 | 0.701 | 0.4 | 2.29 | 12 | 15 | 7.10 | 7.50 | 20 | 24 |
| 34 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 79 | 0.701 | 0.4 | 2.29 | 12 | 20 | 7.10 | 7.60 | 20 | 26 |
| 35 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 79 | 0.701 | 0.4 | 2.29 | 12 | 30 | 7.10 | 7.60 | 20 | 27 |
| 36 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 79 | 0.701 | 0.4 | 2.29 | 12 | 35 | 7.10 | 7.60 | 20 | 28 |
| 37 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 79 | 0.701 | 0.4 | 2.29 | 12 | 40 | 7.10 | 7.60 | 20 | 29 |
| 38 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 79 | 0.701 | 0.4 | 2.29 | 12 | 50 | 7.10 | 7.60 | 20 | 30 |
| 39 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 79 | 0.701 | 0.4 | 2.29 | 12 | 60 | 7.10 | 7.60 | 20 | 33 |
| 40 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 79 | 0.701 | 0.5 | 2.87 | 15 | 5 | 7.10 | 7.40 | 20 | 23 |
| 41 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 79 | 0.701 | 0.5 | 2.87 | 15 | 15 | 7.10 | 7.30 | 20 | 28 |
| 42 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 79 | 0.701 | 0.5 | 2.87 | 15 | 20 | 7.10 | 7.40 | 20 | 29 |
| 43 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 79 | 0.701 | 0.5 | 2.87 | 15 | 30 | 7.10 | 7.60 | 20 | 31 |
| 44 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 79 | 0.701 | 0.5 | 2.87 | 15 | 40 | 7.10 | 7.70 | 20 | 32 |
| 45 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 76 | 0.677 | 0.6 | 3.44 | 18 | 5 | 7.21 | 7.50 | 20 | 23 |
| 46 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 76 | 0.677 | 0.6 | 3.44 | 18 | 10 | 7.21 | 7.60 | 20 | 26 |
| 47 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 76 | 0.677 | 0.6 | 3.44 | 18 | 15 | 7.21 | 7.70 | 20 | 30 |
| 48 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 76 | 0.677 | 0.6 | 3.44 | 18 | 20 | 7.21 | 7.70 | 20 | 31 |
| 49 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 76 | 0.677 | 0.6 | 3.44 | 18 | 30 | 7.21 | 7.60 | 20 | 34 |
| 50 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 76 | 0.677 | 0.6 | 3.44 | 18 | 40 | 7.21 | 7.60 | 20 | 36 |
| 51 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 76 | 0.677 | 0.7 | 4.01 | 21 | 5 | 7.21 | 7.50 | 20 | 24 |
| 52 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 76 | 0.677 | 0.7 | 4.01 | 21 | 15 | 7.21 | 7.40 | 20 | 32 |
| 53 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 76 | 0.677 | 0.7 | 4.01 | 21 | 20 | 7.21 | 7.60 | 20 | 36 |
| 54 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 76 | 0.677 | 0.7 | 4.01 | 21 | 30 | 7.21 | 7.40 | 20 | 36 |
| 55 | TiSnO ₂ | 17.45 | Ti | 76 | 0.677 | 0.7 | 4.01 | 21 | 40 | 7.21 | 7.57 | 20 | 40 |

TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

Tabla 2-2. Tabla de Resultados experimentales

| # Corr. | N NH ₃ i (mg/L) | N NH ₃ f (mg/L) | % Eliminación N NH ₃ | Cl tot (ppm) | Cl libre (ppm) | Cl combinado (ppm) | NO ₂ i (ppm) | NO ₂ f (ppm) | NO ₃ i (ppm) | NO ₃ f (ppm) | Det i (mg/L) | Det f (mg/L) | % Eliminación Det | DQO i (mg/L) | DQO f (mg/L) | % Eliminación DQO |
|------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------|-------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|
| 1 | 7.90 | 5.35 | 32.3 | 2.5 | 0.1 | 2.4 | 0.029 | 0.029 | 0.30 | 2.80 | 2.200 | 1.200 | 45.5 | 148 | 89 | 40 |
| 2 | 7.90 | 5.95 | 24.7 | 4.5 | 0.2 | 4.3 | 0.029 | 0.035 | 0.30 | 3.10 | 2.200 | 1.770 | 19.5 | 150 | 135 | 10 |
| 3 | 9.00 | 1.98 | 78.0 | 5.5 | 1.2 | 4.3 | | | | | 2.200 | 1.010 | 54.1 | 148 | 72 | 51 |
| 4 | 7.90 | 0.64 | 91.9 | 6.0 | 1.5 | 4.5 | 0.029 | 0.034 | 0.30 | 3.25 | 2.200 | 0.504 | 77.1 | 150 | 60 | 60 |
| 5 | 11.10 | 5.10 | 54.1 | 76.0 | 51.0 | 25.0 | | | | | | | | | | |
| 6 | 11.10 | 2.20 | 80.2 | 97.0 | 70.0 | 27.0 | | | | | | | | | | |
| 7 | 11.10 | 1.20 | 89.2 | 119.0 | 99.0 | 20.0 | | | | | | | | | | |
| 8 | 11.10 | 8.10 | 27.0 | | | | | | | | 2.800 | | | 148 | 148 | |
| 9 | 11.10 | 2.50 | 77.5 | | | | | | | | 2.800 | 1.370 | 51.1 | 148 | 59 | 60 |
| 10 | 11.10 | 1.10 | 90.1 | | | | | | | | 2.800 | 0.870 | 68.9 | 148 | 44 | 70 |
| 11 | 11.10 | 0.20 | 98.2 | 137.0 | 114.0 | 23.0 | | | | | 2.800 | 0.410 | 85.4 | 148 | 35 | 76 |
| 12 | 13.00 | 0.44 | 96.6 | 92.0 | 84.0 | 8.0 | | | | | | | | | | |
| 13 | 13.00 | 0.40 | 96.9 | 29.0 | 24.0 | 5.0 | | | | | | | | | | |
| 14 | 13.00 | 0.50 | 96.2 | 8.3 | 6.6 | 1.6 | | | | | | | | | | |
| 15 | 6.50 | 1.57 | 75.8 | 6.8 | 1.9 | 4.9 | 0.035 | 0.025 | 0.20 | 0.25 | | | | | | |
| 16 | 6.50 | 0.70 | 89.2 | 8.5 | 6.5 | 2.0 | 0.035 | 0.02 | 0.20 | 3.00 | | | | | | |
| 17 | 6.50 | 0.36 | 94.5 | 8.5 | 6.6 | 1.9 | 0.035 | 0.04 | 0.20 | 6.20 | | | | | | |
| 18 | 6.50 | 0.15 | 97.7 | 10.5 | 9.1 | 1.4 | 0.035 | 0.045 | 0.20 | 7.50 | | | | | | |
| 19 | 6.50 | | | | | | 0.035 | 0.05 | 0.20 | 8.90 | | | | | | |
| 20 | 7.50 | 5.65 | 24.7 | | | | | | | | 2.110 | 1.400 | 33.6 | 150 | | |
| 21 | 7.50 | 3.80 | 49.3 | | | | | | | | 2.110 | 1.100 | 47.9 | 150 | 102 | 32 |
| 22 | 7.50 | 2.25 | 70.0 | | | | | | | | 2.110 | 0.830 | 60.7 | 150 | 68 | 55 |
| 23 | 7.50 | 0.95 | 87.3 | | | | | | | | 2.110 | 0.710 | 66.4 | 150 | 60 | 60 |
| 24 | 7.50 | 0.50 | 93.3 | | | | | | | | 2.110 | 0.420 | 71.0 | 150 | 46 | 69 |
| 25 | 7.50 | 0.35 | 95.3 | | | | | | | | 2.110 | 0.200 | 90.5 | 150 | 37 | 75 |
| 26 | 7.50 | 0.15 | 98.0 | | | | | | | | 2.110 | 0.070 | 96.7 | 150 | 34 | 77 |
| 27 | 8.95 | 8.15 | 8.9 | | | | | | | | 2.620 | | | 149 | | |
| 28 | 8.95 | 6.90 | 22.9 | | | | | | | | 2.620 | 1.515 | 42.2 | 149 | 90 | 40 |
| 29 | 8.95 | 3.80 | 57.5 | | | | | | | | 2.620 | 0.960 | 63.4 | 149 | 60 | 60 |
| 30 | 8.95 | 2.40 | 73.2 | | | | | | | | 2.620 | 0.510 | 80.5 | 149 | 48 | 68 |

Tabla 2-2 Continuación. Tabla de Resultados experimentales.

| # Corr. | N NH ₃ i (mg/L) | N NH ₃ f (mg/L) | % Eliminación N NH ₃ | Det i (mg/L) | Det f (mg/L) | % Eliminación Det | DQO i (mg/L) | DQO f (mg/L) | % Eliminación DQO |
|---------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| 31 | 8.95 | 0.98 | 89.1 | 2.620 | 0.200 | 92.4 | 149 | | |
| 32 | 8.95 | 7.90 | 11.7 | 2.620 | | | 149 | | |
| 33 | 8.95 | 4.50 | 49.7 | 2.620 | 1.310 | 50.0 | 149 | 72 | 52 |
| 34 | 8.95 | 2.80 | 68.7 | 2.620 | | | 149 | | |
| 35 | 8.95 | 0.50 | 94.4 | 2.620 | 0.400 | 84.7 | 149 | 44 | 70 |
| 36 | 8.95 | 0.48 | 94.6 | 2.620 | | | 149 | | |
| 37 | 8.95 | 0.35 | 96.1 | 2.620 | 0.221 | 91.6 | 149 | 38 | 74 |
| 38 | 8.95 | 0.20 | 97.8 | 2.620 | 0.088 | 96.6 | 149 | | |
| 39 | 8.95 | 0.00 | 100.0 | 2.620 | 0.040 | 98.5 | 149 | | |
| 40 | 8.95 | 7.60 | 15.1 | 2.620 | | | 149 | | |
| 41 | 8.95 | 4.01 | 55.2 | 2.620 | 1.160 | 55.7 | 149 | 52 | 65 |
| 42 | 8.95 | 1.50 | 83.2 | 2.620 | | | 149 | | |
| 43 | 8.95 | 0.45 | 95.0 | 2.620 | 0.190 | 92.7 | 149 | 32 | 79 |
| 44 | 8.95 | 0.35 | 96.1 | 2.620 | 0.096 | 96.3 | 149 | 23 | 85 |
| 45 | 9.00 | 7.40 | 17.8 | 2.910 | | | 145 | | |
| 46 | 9.00 | 5.40 | 40.0 | 2.910 | | | 145 | | |
| 47 | 9.00 | 2.80 | 68.9 | 2.910 | 0.956 | 67.2 | 145 | 44 | 70 |
| 48 | 9.00 | 0.67 | 92.6 | 2.910 | | | 145 | | |
| 49 | 9.00 | 0.35 | 96.1 | 2.910 | 0.138 | 95.3 | 145 | 26 | 82 |
| 50 | 9.00 | 0.33 | 96.3 | 2.910 | 0.088 | 97.0 | 145 | 18 | 88 |
| 51 | 9.00 | 5.50 | 38.9 | 2.910 | | | 145 | | |
| 52 | 9.00 | 1.40 | 84.4 | 2.910 | 0.436 | 85.0 | 145 | 26 | 82 |
| 53 | 9.00 | 0.41 | 95.4 | 2.910 | | | 145 | | |
| 54 | 9.00 | 0.00 | 100.0 | 2.910 | 0.074 | 97.5 | 145 | 15 | 90 |
| 55 | 9.00 | 0.00 | 100.0 | 2.910 | 0.000 | 100.0 | 145 | 11 | 92 |

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos a nivel laboratorio de las pruebas de factibilidad hechas a un agua procedente de las regaderas de un centro deportivo para eliminar nitrógeno amoniacal, detergentes y DQO por electrooxidación. Se estudian algunas variables que influyen en el proceso y se proponen mecanismos de eliminación posibles. Se propone que la eliminación de nitrógeno amoniacal y DQO son debidas a un efecto combinado de oxidación directa e indirecta y la eliminación de detergentes es por electrooxidación directa. Se demuestra que la eliminación de estos contaminantes es posible y que además se logra una pérdida total del olor desagradable del agua. Sin embargo se recomienda trabajar en la optimización económica del proceso.

3.1 Influencia del material del ánodo

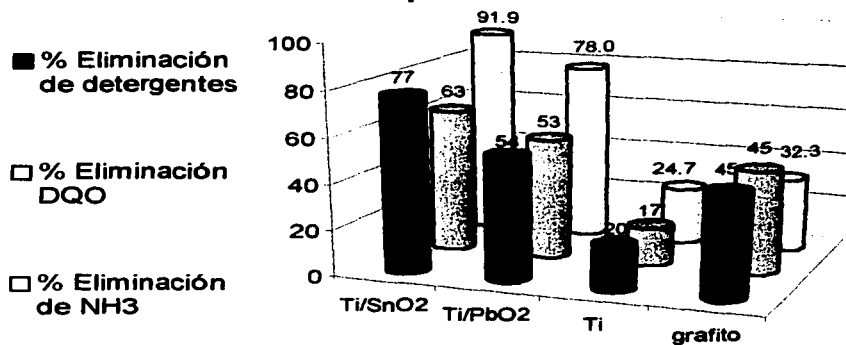
La oxidación anódica es la causa de la eliminación de nitrógeno amoniacal, detergentes y DQO, ya sea por un mecanismo de oxidación directa en el ánodo o indirecta por el efecto de la producción de alguna especie oxidante también en el ánodo. Debido a esto se ha estudiado en otros trabajos la importancia del material anódico en los procesos de oxidación, incluso se ha encontrado que es un factor fundamental junto con la densidad de corriente, para una efectiva eliminación de nitrógeno amoniacal y disminución de DQO, por ejemplo para la remoción de estos contaminantes presentes en lixiviados de tiraderos de basura a cielo abierto se reporta más eficiente un ánodo de Ti recubierto de óxidos de Sn-Pd-Ru que los ánodos de Ti/PbO₂ y de grafito¹⁹. En estudios de eliminación de fenol se reporta también que los ánodos tradicionales (Pt, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂, Ti/PbO₂) tienen eficiencias de corriente relativamente bajas en contraste al de Ti/SnO₂²⁹. La ventaja que presenta el ánodo de Ti/SnO₂ utilizado en el presente trabajo es su alto sobrepotencial que explica los resultados mostrados en la gráfica 3-1.

Se puede notar como los ánodos de alto sobrepotencial como el de SnO₂ y el de PbO₂ presentan una buena eliminación de los contaminantes tratados, además se sabe que son muy estables. El ánodo de grafito quizá sea más barato pero su eficacia depende de la calidad de grafito usado y en este caso particular no presenta una buena capacidad electrooxidante. En el caso de Ti sin recubrimiento alguno se observó que no es estable y no hay una buena remoción de

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

contaminantes por lo que no es una opción viable. Los resultados de estas pruebas rápidas justifican el estudio del tratamiento electroquímico de agua residual con ánodos de Ti/SnO_2 .

**Gráfica 3-1. Comparación de materiales de ánodo.
Tiempo= 25 min**



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

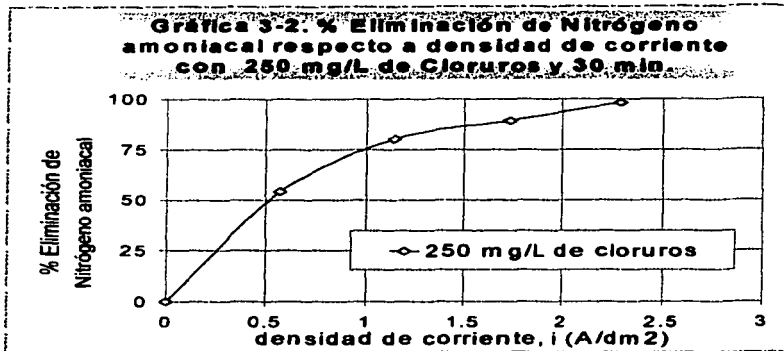
En resumen, un electrodo adecuado para la eliminación de contaminantes orgánicos debería presentar un alto sobrepotencial de oxígeno, una alta conductividad eléctrica y buena estabilidad. El electrodo de Titanio recubierto con SnO_2 satisface estos requerimientos.³⁰

Además del material anódico existen variables clave que influyen sensiblemente en la eliminación de nitrógeno amoniacal, detergentes y DQO, así como en la producción de hipoclorito y en la aparición de nitratos y nitritos cuya presencia en cantidades superiores a la norma oficial mexicana NOM-127-SSA-1994 es indeseable ya que se pretende producir un agua de muy buena calidad que tenga usos múltiples, logrando así ahorrar el máximo de agua potable en unidades deportivas.

A continuación se evalúa la influencia de algunos parámetros para la remoción de cada uno de los contaminantes antes mencionados, Comenzando por la electrooxidación del nitrógeno amoniacal.

3.2 Eliminación de Nitrógeno amoniacal

Respecto a la eliminación de amoniaco puede observarse una disminución considerable de este contaminante en la mayoría de las corridas realizadas en este trabajo. En los primeros experimentos se agregó una cantidad adicional de cloruros a la muestra hasta lograr una



concentración inicial de 250 mg/L, como se demostrará a continuación este aumento en la concentración es importante a bajas densidades de corriente para la eliminación de amoniaco, pero puede tener la desventaja de producir compuestos orgánicos clorados. El éxito de la eliminación de amoniaco a una concentración de 250 mg/L de cloruros se puede observar en la gráfica 3-2.

En todas las corridas a esta concentración de cloruros se nota una eliminación considerable de nitrógeno amoniacal que se incrementa con respecto a la intensidad de corriente. Esto es porque el aumento en la intensidad de corriente favorece la conversión de cloruros a hipoclorito y este último se utiliza en la oxidación indirecta del amoniaco.

El hipoclorito es producido en el ánodo de acuerdo a la siguiente reacción:



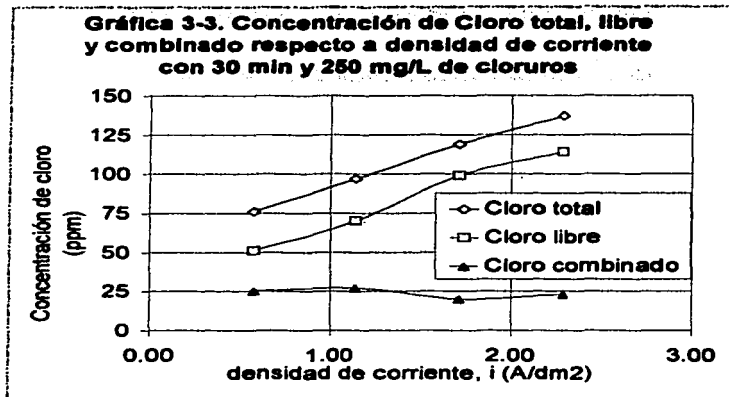
O bien se produce cloro en el ánodo posteriormente se convierte en hipoclorito en el seno de la solución:



Estas reacciones se ven favorecidas por el aumento en la intensidad de corriente y por el aumento en la concentración. Lo que explica el comportamiento de la gráfica 3-3.

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

El incremento en la concentración de hipoclorito causado por el aumento en la intensidad de corriente provoca en buena medida la eliminación de nitrógeno amoniacal. En el modelo presentado para explicar la oxidación indirecta de nitrógeno amoniacal se asume que el hipoclorito, después de haber sido producido en el ánodo, es convertido nuevamente en



cloruro al oxidar la materia orgánica, de modo que por una parte se produce hipoclorito y por otra es consumido por la materia orgánica y el nitrógeno amoniacal. Esto nos conduce a pensar que la ecuación de velocidad de reacción para el cloro es igual a la que se reporta para eliminación de fenol sobre ánodos de Ti/SnO_2 .²⁹

$$D[ClO]/dt = -k_i[Org]_i[ClO] + I/2FV$$

Donde I es la corriente de electrólisis, V es el volumen de reacción, F es la constante de Faraday, $[Org]_i$ es la concentración de compuestos orgánicos presentes durante la electrólisis (No solamente amoniacal sino también otros compuestos de nitrógeno o cualquier materia orgánica) y k_i es la constante de reacción entre el hipoclorito y un compuesto dado durante la electrólisis.

De acuerdo a lo anterior si $k_i[Org]_i [ClO] \approx I/2FV$ entonces la concentración de hipoclorito sería constante durante el tiempo de electrólisis ya que el hipoclorito producido es igual al que se convierte nuevamente en cloruro. En el caso de la gráfica 3 la concentración de hipoclorito se incrementa con la intensidad de corriente debido a que $I/2FV$ va siendo mayor a $k_i[Org]_i [ClO]$, lo que significa que el hipoclorito que se produce es mayor al consumido. Esto obviamente tiene un límite al que no se llegó donde todo el cloruro presente se convierte en hipoclorito, una parte de este último se volvería a convertir en cloruro por la oxidación de materia orgánica, y este cloruro reaccionaría nuevamente en el ánodo. En ese momento la concentración de hipoclorito se mantendría prácticamente constante.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

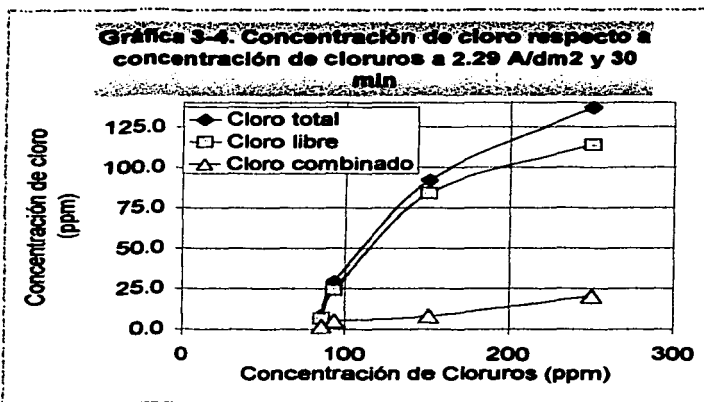
Debe recalcar además que la eliminación de amoniaco también es ocasionada por efecto de la oxidación directa que se beneficia al aumentar la intensidad de corriente, esto se explicará más tarde.

Como se mencionó anteriormente, con una mayor cantidad inicial de cloruros se favorece la cantidad de cloro producido durante el proceso simplemente porque una mayor

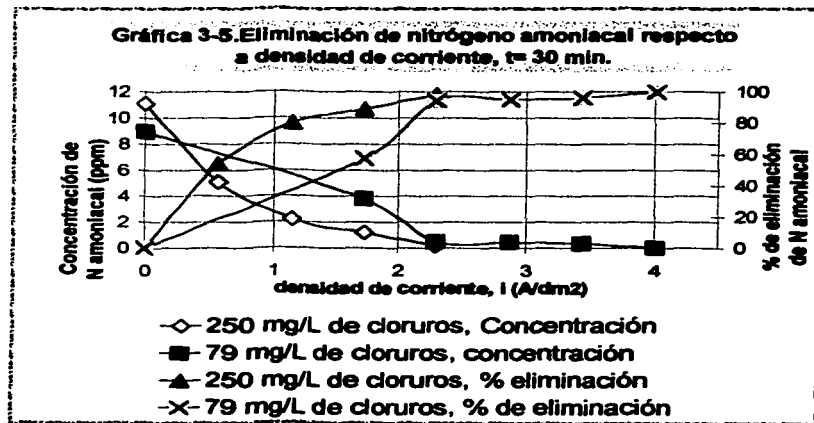
cantidad de reactivo es transformado en el ánodo. Como se ha reportado en diferentes estudios este incremento favorece la oxidación indirecta por hipoclorito de los contaminantes orgánicos¹⁹. Esto tiene como consecuencia la presencia de compuestos orgánicos clorados cuya concentración se incrementa con la concentración inicial de cloruros, lo cual se aprecia en el aumento de cloro combinado como se observa también en la gráfica 3-4.

La gráfica 3-5 demuestra que a bajas densidades de corriente una alta concentración de cloruros es muy importante, esto es porque en estas condiciones la eliminación se lleva a cabo por oxidación indirecta en el seno de la solución, conforme aumenta la densidad

de corriente el papel de la oxidación directa se va haciendo más importante hasta que un aumento



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

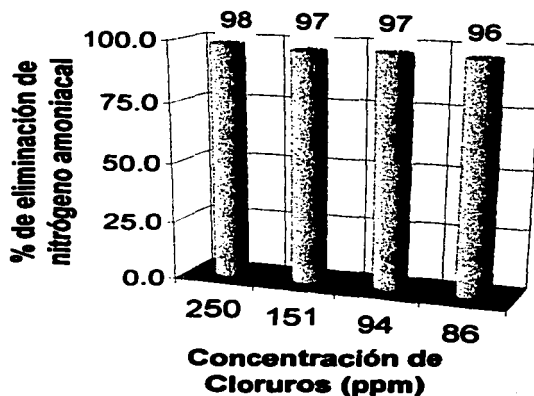


III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

en la concentración de cloruros deja de influir considerablemente en la eliminación de nitrógeno amoniacal. Si el único contaminante que se desea eliminar es el nitrógeno amoniacal y no es importante la posible producción de compuestos orgánicos clorados, la electrooxidación indirecta añadiéndole cloruros al agua es una buena opción.

Si se desea evitar la formación de compuestos organoclorados para que la calidad del agua sea mejor, es necesaria una mayor densidad de corriente sin añadir más cloruros de los que lleva el agua. La gráfica 3-6 muestra como a 2.29 A/dm² y 30 min la eliminación de amoniaco tiene prácticamente los mismos valores a diferentes concentraciones de cloruros, todos estos porcentajes de eliminación corresponden a una concentración menor a 0.5 ppm. La corrida a 86 mg/L de cloruros corresponde a cero cloruros añadidos al agua. Un tratamiento sin adición de electrólito al agua podría tener ventajas prácticas. Se observó que debido a su procedencia la concentración de cloruros variaba desde 79 hasta 90 mg/L, también se probó que a estas concentración puede hacerse exitosamente la electrólisis, eliminando un alto porcentaje de nitrógeno amoniacal.

Gráfica 3-6. % Eliminación N como NH₃ respecto a concentración de cloruros con 2.29 A/dm² y 30 min.

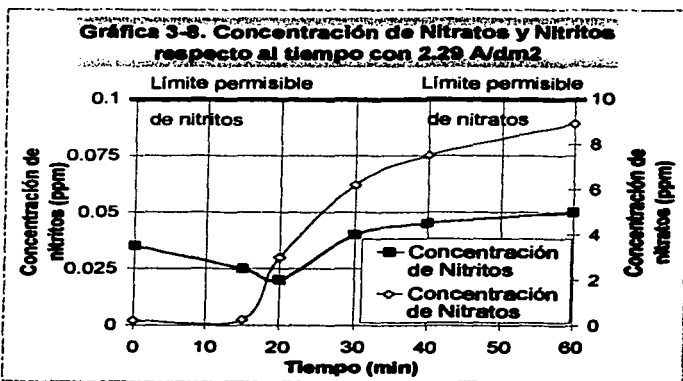
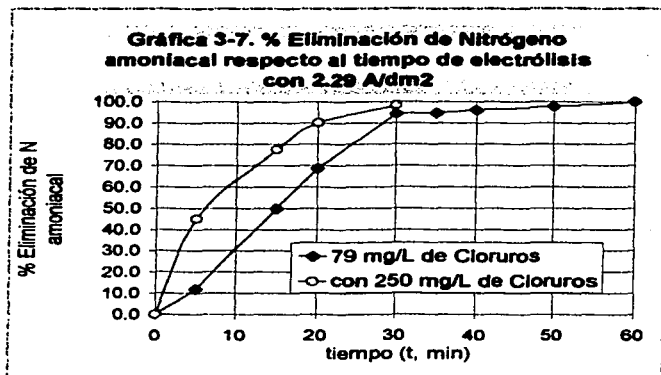


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la gráfica 3-7 se puede ver la comparación de la eliminación de nitrógeno amoniacal respecto al tiempo entre una prueba realizada a una concentración alta de cloruros (250 ppm) y una sin añadir cloruros (79 ppm de cloruros presentes originalmente en el agua). Es cierto que la eliminación de amonio se realiza más rápido en presencia de cloruros, a partir del cual se produce hipoclorito, sin embargo la velocidad de eliminación sin añadir cloruros no está muy distante y puede evitar las desventajas antes mencionadas relacionadas con la cloración de compuestos orgánicos.

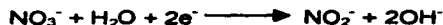
Por otro lado el comportamiento de la concentración de nitratos y nitritos se ve en la gráfica 3-8 que representa la presencia de estos dos compuestos respecto al tiempo de electrólisis en una corrida sin NaCl añadido, los concentraciones de cloruros en la muestra era 87 ppm como puede verse en la tabla de datos experimentales, en esta ocasión el agua tenía originalmente una concentración de nitratos baja y también una pequeña cantidad de nitritos. Debe recordarse que el agua proviene de las regaderas del deportivo por lo que seguramente contiene, aparte de nitrógeno amoniacal, muchos compuestos de nitrógeno como aminas y algunos compuestos nitrados. Estos últimos son muy resistentes a la descomposición por oxidación anódica, como se explica en la bibliografía²¹ y su descomposición involucra primero su reducción catódica a grupos amino los cuales son oxidados más fácilmente. Además del nitrógeno amoniacal estos grupos amino pueden ser la fuente de los nitratos. Incluso se ha reportado que hasta los compuestos formados por oxidación indirecta



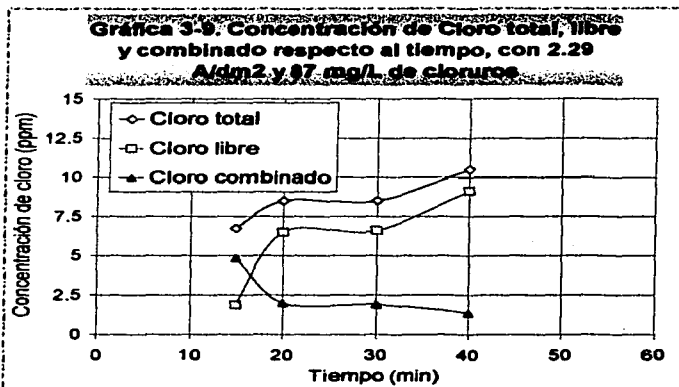
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

son destruidos posteriormente²², esto quizá es un proceso de electrooxidación directa que lleva al nitrógeno a su más alto estado de oxidación, como sucede en la electrooxidación directa del ácido cianúrico donde se reporta la producción de nitratos y nitritos durante la electrólisis³¹. En este mismo estudio se dice que el nitrito es generado por la reducción catódica del nitrato. Esto explicaría que un aumento en la concentración de nitratos tiene como consecuencia un aumento en la cantidad de nitritos, de acuerdo a la siguiente reacción catódica.



Puede observarse que la concentración de nitritos disminuye en los primeros 20 min de electrooxidación, lo que indica que en ese tiempo no se producen porque la cantidad de nitratos que pueden reducirse en el cátodo es muy baja, y la disminución se debe posiblemente a que los nitritos se oxidan a nitratos. El que se incremente su concentración después, cuando ya se ha producido una cantidad mayor de nitratos, indica nuevamente que se forman a partir de estos últimos por reducción catódica. Los nitratos se forman a partir de la gran cantidad de materia orgánica que contiene nitrógeno que es oxidada durante el proceso, por ejemplo urea que seguramente esta presente. De cualquier manera lo más importante es que, aunque se incrementan con el tiempo las cantidades de nitratos y nitritos son mínimas, incluso dentro de lo establecido en la norma de agua para uso humano.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

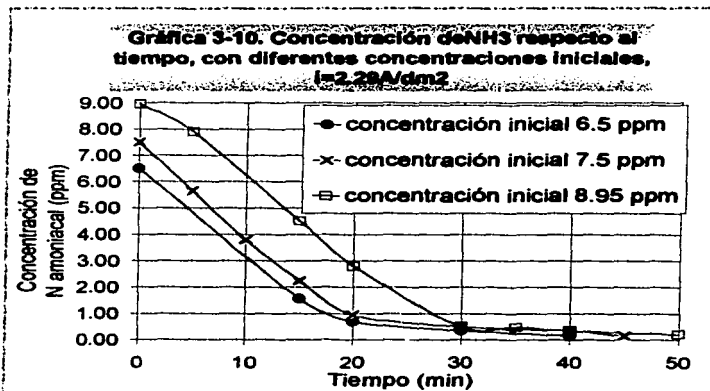
Otra ventaja de trabajar sin cloruros adicionales es que la cantidad de cloro que se produce es menor, por consiguiente se forma una menor cantidad de cloro combinado como se demuestra en la gráfica 3-9, por lo que un filtro de carbón activado podría ser suficiente para remover el cloro en exceso. Esta misma gráfica también permite ver que el cloro continúa teniendo una actividad importante en la eliminación de nitrógeno amoniacal, al principio se ve una cantidad de cloro libre pequeña, lo que indica que esta presente como cloro combinado, después el cloro libre aumenta pero parece mantenerse constante del minuto 20 al 30, en algunos estudios relativos a la

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

electrooxidación indirecta²² se dice que la concentración de cloro/hipoclorito puede asumirse constante debido a que es producido en el ánodo y posteriormente convertido a cloruro nuevamente al oxidar los contaminantes, un comportamiento similar se observa en este intervalo. Al disminuir la concentración de nitrógeno amoniacal y otros compuestos orgánicos por el efecto de la oxidación directa e indirecta, se hace más lenta la reacción entre estos y el hipoclorito, por lo que ahora, el hipoclorito producido se ve reflejado en un aumento correspondiente de su concentración en el agua.

Lo anterior indica que sigue existiendo un efecto de oxidación indirecta del nitrógeno amoniacal en el proceso, aún trabajando solamente con la cantidad de cloruros que ya tiene el agua. Además, por la actividad electrocatalítica que presenta el ánodo de óxido de estaño puede decirse que la eliminación también es debida a la electrooxidación directa. La contribución relativa de cada uno de estos procesos es muy difícil de cuantificar y escapa al objetivo de este trabajo. Lo más lógico es pensar que lo observado es producto de un efecto combinado de ambos procesos. Como se explicó en las secciones 1.4.1 y 1.4.2.

Por otro lado, así como varía la concentración de nitritos, nitratos y cloruros en el agua, debido a que proviene de las regaderas, es lógico que el contenido de nitrógeno amoniacal también varíe, por lo que es importante analizar su eliminación a diferentes concentraciones iniciales.



La gráfica 3-10 muestra la

eliminación del amoniaco de muestras tomadas en diferentes días y que por lo mismo tenían diferentes concentraciones. Como se esperaba, la concentración inicial de nitrógeno amoniacal influye en el tiempo de electrolisis necesario para lograr una eliminación aceptable del contaminante, aún así se puede observar que para las tres diferentes concentraciones es suficiente un tiempo de 30 min para disminuir su concentración hasta 0.5 ppm o menos. Por lo que variaciones dentro de este intervalo pueden ser soportadas durante la electrooxidación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Es posible que en ocasiones la concentración final de nitrógeno amoniacal alcance valores similares en muestras con diferentes concentraciones iniciales como sucedió en la corrida num. 14 donde se tenía una concentración inicial de 13 ppm al principio de la electrólisis y 30 min fueron suficientes para disminuirla hasta 0.5 ppm, esto es debido a que la cantidad de otros contaminantes presentes en el agua y la carga de materia orgánica varía. Se debe tomar en cuenta que la reacción con amoniaco compite con muchas otras reacciones de compuestos en el agua que no están identificados, aún cuando parece ser, por su velocidad, que tiene preferencia. Es lógico pensar que la velocidad de eliminación de nitrógeno amoniacal decrece con el aumento de otros contaminantes del agua jabonosa presentes al tiempo de hacer la electrooxidación.

En la gráfica 3-10 también puede observarse que un porcentaje alto de amoniaco es eliminado en los primeros 20 a 30 minutos del proceso y después la eliminación es muy lenta porque la concentración del mismo es muy baja.

Para tener una idea de la cinética de la reacción se consultaron estudios de eliminación de amoniaco por electrooxidación, por ejemplo en efluentes de curtidurías²⁰ se propuso que la eliminación podía ser descrita por una cinética de primer orden como sigue:

$$d[N]/dt = -k[N]$$

En esta ecuación consideraron el efecto global del proceso de oxidación directo e indirecto, sin cuantificar su relativa contribución. Después de su integración la ecuación anterior queda así:

$$\ln([N]/[N]_0) = -kt$$

Donde $[NH_3]_0$ y $[NH_3]$, corresponden a la concentración inicial de nitrógeno amoniacal y a la concentración al tiempo t respectivamente. Solo para comprobar este comportamiento se graficó el logaritmo de la concentración de nitrógeno amoniacal respecto al tiempo y se comparó el coeficiente de correlación de regresiones que corresponderían a diferentes ordenes de cinética de reacción, de acuerdo al método integral para determinar el orden de reacción. Para evitar problemas con los logaritmos no se consideraron en la siguiente tabla 3-1 y en la gráfica 3-11 las concentraciones iguales a cero.

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

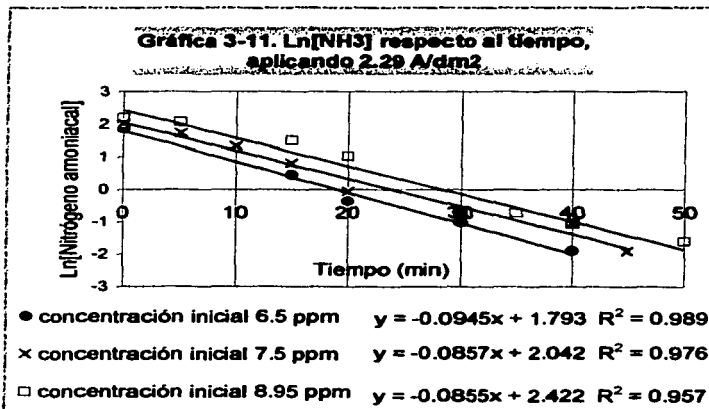
Tabla 3-1. Factores de correlación de diferentes ordenes de reacción.

| Orden de reacción | Variables graficadas | Factores de correlación R^2 | | |
|-------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | 6.5 ppm de N amoniacal inicial | 7.5 ppm de N amoniacal inicial | 8.9 ppm de N amoniacal inicial |
| 0 | [N] vs t | 0.763 | 0.797 | 0.879 |
| 1 | Ln[N] vs t | 0.989 | 0.976 | 0.957 |
| 2 | 1/[N] vs t | 0.812 | 0.775 | 0.859 |
| 3 | 1/[N] ² vs t | 0.622 | 0.530 | 0.645 |

Puede observarse que la eliminación de nitrógeno amoniacal respecto al tiempo es semejante a una cinética de reacción de orden 1, similar a lo reportado en otros estudios.

Con este comportamiento podemos calcular una constante de reacción observada (k_{obs}) que describa el proceso global de la eliminación de este contaminante.

La gráfica 3-11 muestra el comportamiento lineal del logaritmo natural de la concentración de nitrógeno amoniacal respecto al tiempo y la ecuación de regresión de la recta. De esta última, la



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

ordenada al origen corresponde al logaritmo natural de la concentración inicial y la pendiente a la k_{obs} . Los valores de esta constante permiten afirmar que la velocidad de eliminación de amoniaco se mantiene prácticamente constante a la misma densidad de corriente. Además a estas condiciones se puede decir que el tiempo de vida media (definido como el tiempo en que la concentración inicial se ha reducido a la mitad) es independiente de la concentración inicial y se puede calcular como $t_{1/2} = \ln 2 / k_{obs}$. Pero este valor no es tan importante como calcular el tiempo de

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

electrólisis necesario para que la concentración sea 0.5 ppm que es el valor al que se quiere reducir la cantidad de contaminante, este tiempo se podría calcular así:

$$t_{0.5} = \ln(0.5/[N]_i)/k_{obs}$$

Donde $t_{0.5}$ es el valor de tiempo al que la concentración de nitrógeno amoniacal es 0.5 ppm $[N]$, es la concentración inicial y k_{obs} es la constante de velocidad de reacción observada que se mencionó antes. Los valores calculados de esta forma son comparados con los obtenidos durante la experimentación en la siguiente tabla.

Tabla 3-2. Constantes de velocidad para la eliminación del nitrógeno amoniacal observadas.

| Concentración Inicial $[N]$, (ppm) | k_{obs} min^{-1} | Tiempo de electrooxidación necesario para reducir la concentración de nitrógeno amoniacal a 0.5 ppm | |
|-------------------------------------|-----------------------------|---|-------------------------------------|
| | | Calculado | Experimental |
| 6.50 | 0.0945 | 27.1min | 20 min 0.7 ppm y en 30 min 0.36 ppm |
| 7.50 | 0.0857 | 31.6min | 30 min |
| 8.95 | 0.0855 | 33.7 min | 30 min |

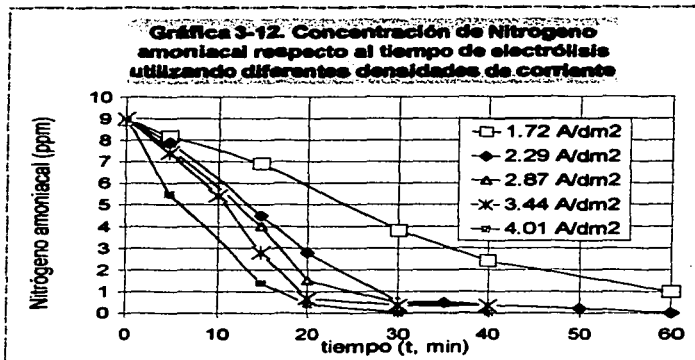
**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Estos cálculos hacen visible que se necesitan alrededor de 30 min para una eliminación aceptable del nitrógeno amoniacal presente en el efluente a una intensidad de corriente de 2.29 A/dm² y una carga de 159 mg/L de DQO que es el valor reportado para la muestra con 7.5 ppm de nitrógeno amoniacal. El que la constante de reacción tenga valores muy parecidos hace pensar que las tres muestras tenían una carga de materia orgánica similar, ya que la eliminación de otros compuestos tiene lugar al mismo tiempo y las reacciones compiten. La constante de reacción observada, entonces, depende de la cantidad de otros contaminantes presentes. También depende de la cantidad de cloruros, debido a la producción de hipoclorito, esto se puede decir porque la constante calculada para los datos de la gráfica 3-7 con 250 mg/L de cloruros es 0.134 min^{-1} . No se sabe si influyen en ella problemas de transporte, debido a que es una reacción donde es muy importante el contacto del ánodo con los contaminantes o con el cloruro. Lo que esta constante representa solo es el comportamiento de la eliminación del amoniaco observado durante la experimentación y que por lo tanto envuelve todos los procesos involucrados.

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

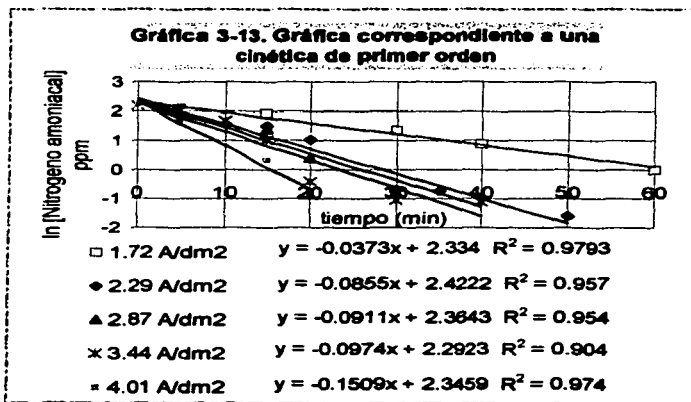
En los siguientes datos se analiza la influencia de la densidad de corriente en la eliminación del nitrógeno amoniacal.

Fue observado que la intensidad de corriente influye en el tiempo de eliminación de nitrógeno amoniacal, aunque en todas las densidades utilizadas se registró una eliminación del contaminante. La gráfica 3-12 representa la eliminación de



nitrógeno amoniacal respecto al tiempo a varias densidades de corriente, puede verse cómo al aumentar ésta se incrementa también la velocidad de eliminación del contaminante. Si se utiliza una densidad de corriente de 1.72 A/dm² no basta un tiempo de 1 hora de electrólisis para reducir el nitrógeno amoniacal hasta 0.5 ppm, por otro lado una densidad de corriente de 4.01 A/dm², que fue la mayor utilizada, logra disminuir la concentración hasta 0.41 ppm en solo 20 min. Las muestras utilizadas tenían prácticamente la misma concentración inicial de nitrógeno amoniacal (las de las corridas a 3.44 y 4.01 A/dm² tenían una concentración de 9 ppm y las utilizadas en las demás corridas 8.95 ppm de nitrógeno amoniacal), de manera que el comportamiento mostrado se debe solamente a la densidad de corriente. Se graficó, al igual que para las corridas a 2.29 A/dm², el logaritmo de la concentración de nitrógeno amoniacal contra el tiempo. También se calculó la constante de velocidad de reacción observada mediante una regresión lineal que se muestra en la gráfica 3-13.

En esta gráfica se puede ver que el comportamiento es lineal, además los coeficientes de regresión, que se pueden comparar con los de las gráficas



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

correspondientes a otros ordenes de reacción en la tabla 3-3, demuestran este comportamiento. Esto indica que para todas las densidades de corriente utilizadas la electrooxidación tiene un comportamiento similar de cinética de reacción.

Nuevamente la pendiente de la regresión nos muestra la constante de reacción observada. Como se puede ver claramente, la constante de reacción se incrementa con la densidad de corriente lo que comprueba numéricamente que la velocidad de eliminación se incrementa con el tiempo.

Tabla 3-3. Factores de correlación para diferentes ordenes de reacción

| Orden de reacción | Variables graficadas | Factores de correlación R ² | | | | |
|-------------------|-------------------------|--|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | 4.01 A/dm ² | 3.44 A/dm ² | 2.87 A/dm ² | 2.29 A/dm ² | 1.72 A/dm ² |
| 0 | [N] vs t | 0.965 | 0.819 | 0.882 | 0.879 | 0.969 |
| 1 | Ln[N] vs t | 0.974 | 0.904 | 0.954 | 0.957 | 0.979 |
| 2 | 1/[N] vs t | 0.761 | 0.896 | 0.877 | 0.859 | 0.841 |
| 3 | 1/[N] ² vs t | 0.608 | 0.857 | 0.806 | 0.645 | 0.694 |

Una característica de las reacciones de primer orden es que el tiempo de vida media es independiente de la concentración inicial, en la siguiente tabla se muestra la constante de reacción observada y el tiempo de vida media calculado.

Tabla 3-4 Tiempos de vida media calculados.

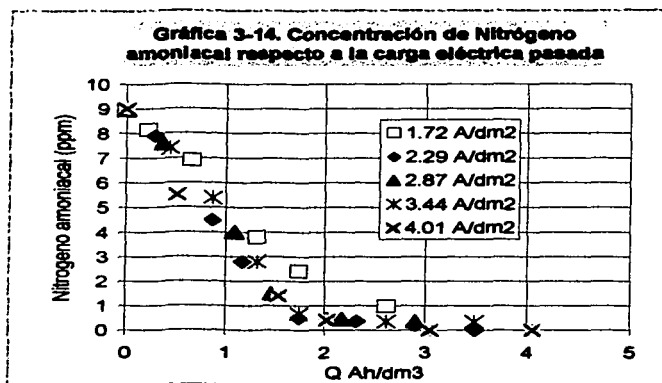
| Densidad de corriente A/dm ² | Constante de velocidad de reacción observada (min ⁻¹) | Tiempo de vida media (min) | Tiempo calculado para reducir el nitrógeno amoniacal a 0.5 ppm (min) |
|---|---|----------------------------|--|
| 1.72 | 0.0373 | 18.6 | 77.4 |
| 2.29 | 0.0855 | 8.1 | 33.8 |
| 2.87 | 0.0911 | 7.6 | 31.7 |
| 3.44 | 0.0974 | 7.1 | 29.7 |
| 4.01 | 0.1509 | 4.6 | 19.2 |

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Puede verse que el tiempo de vida media se incrementa demasiado a una densidad de corriente de 1.72 A/dm², y el tiempo estimado para reducir la concentración desde 9 a 0.5 ppm es 77 min, este tiempo no se comprobó experimentalmente porque, como se explicará más tarde, económicamente no sería conveniente, ni siquiera sería conveniente si la eliminación fuera en 60 min, que fue el máximo tiempo experimental.

Una densidad de corriente de 2.29 A/dm² permite tiempos razonables que están muy cerca de los calculados con intensidades de 2.87 y 3.44 A/dm², por lo que se le puede considerar un valor factible para el tratamiento electroquímico.

Una densidad de corriente más grande implica un potencial de electrodo mayor, también una determinada cantidad de carga pasada en menos tiempo. Para determinar el efecto de la carga pasada en el proceso se graficó la concentración de nitrógeno amoniacal contra la carga eléctrica suministrada, el comportamiento se muestra en la gráfica 3-14. Se puede observar que la concentración de nitrógeno amoniacal depende de la cantidad de carga eléctrica pasada.



En un proceso de electrooxidación directa se reporta que la remoción de contaminantes depende de la cantidad de carga eléctrica pasada y que es independiente del valor de la densidad de corriente, y por tanto del valor del potencial de electrodo. En otras palabras, la eficiencia coulombica para la remoción de compuestos orgánicos es independiente de la densidad de corriente. Esto indica que la oxidación ocurre por el mismo mecanismo de reacción a altos y bajos potenciales de electrodo³². Todo lo anterior dentro de cierto intervalo. Las densidades de corriente superiores a 2.29 A/dm² muestran este comportamiento, aunque, como ya se ha mencionado, se atribuye la eliminación a un proceso combinado de electrooxidación directa e indirecta. Los puntos correspondientes a 1.72 A/dm² están ligeramente separados probablemente debido a que en estas condiciones el proceso que más participa es la oxidación indirecta, que es fuertemente

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

dependiente de la concentración de cloruros y en estas corridas solo se trabajó con los que ya contenía el agua originalmente. No obstante puede decirse que tiene la misma tendencia que los datos de las demás densidades de corriente utilizadas.

En la gráfica 3-14 se puede ver que la cantidad de carga suministrada es más importante que la densidad de corriente. Una densidad de corriente de 2.29 A/dm^2 causa los mismos resultados que una de 4.01 A/dm^2 , aunque en un tiempo mayor. Además debe tenerse en cuenta que una mayor densidad de corriente representa una mayor cantidad de energía, lo cual influirá fuertemente en los costos. Esto quiere decir que técnicamente se puede reducir el tiempo de electrólisis aplicando una densidad de corriente grande, sin embargo esto implica una mayor cantidad de energía porque el potencial aumenta. Sumado a esto, se observó que conforme aumenta la densidad de corriente también se incrementa la temperatura del agua. Esto indica que es más grande la cantidad de energía que se pierde por calentamiento.

En resumen se encontró que la eliminación de nitrógeno amoniacal es posible realizando una electrooxidación con un ánodo de Ti/SnO_2 , a una densidad de corriente de 2.29 A/dm^2 , en 30 min. Si se aumenta la cantidad de cloruros presentes se favorece la eliminación del nitrógeno amoniacal por el efecto de la electrooxidación indirecta provocada por la gran cantidad de hipoclorito que se produce en el ánodo, pero también se causa un aumento en la concentración de nitratos y nitritos presentes, además se pueden formar compuestos orgánicos clorados que resultarían más dañinos que los originales. Se probó en este trabajo que esto se puede evitar trabajando sin añadir más cloruros al agua de los que originalmente contiene. Por otra parte se observó que se puede aumentar la velocidad de eliminación de nitrógeno amoniacal incrementando la intensidad de corriente, de esta manera baja el tiempo de electrólisis necesario, pero tiene la desventaja de aumentar la temperatura del líquido, lo cual indica pérdidas de energía por calentamiento, además de significar un mayor consumo de energía. Los resultados a intensidades de corriente altas se pueden lograr con una densidad de corriente de 2.29 A/dm^2 variando el tiempo de electrólisis, debido a que se encontró que la eliminación del amonio depende de la carga eléctrica pasada, más que del potencial de electrodo. Esto fue observado en los rangos de densidades de corriente trabajados.

En segundo lugar se estudió la concentración los detergentes cuya eliminación se analiza a continuación.

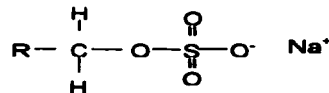
3.3 Eliminación de detergentes

Como es lógico el agua jabonosa procedente de las regaderas contiene los tensoactivos presentes en los jabones y shampoos comerciales. Se analizó solamente la presencia de tensoactivos aniónicos, los cuales se encuentran en casi todo tipo de productos de limpieza. Por la naturaleza del efluente tratado se desconoce la diversidad de tensoactivos aniónicos presentes, sin embargo podemos pensar que se encuentran los más utilizados en la industria de productos de limpieza personal. Se pueden mencionar un buen número de grupos orgánicos presentes en dichos tensoactivos que están muy bien descritos en la bibliografía³³.

Algunos son los tensoactivos hechos a base de ácidos carboxílicos y sus sales, estos jabones son producidos directamente de la hidrólisis (o saponificación) de grasas animales o vegetales con álcali. Otro grupo importante son los ésteres de ácidos carboxílicos utilizados en la fabricación de shampoos, debido a que reducen la irritación de la piel. También son usados los éteres de ácidos carboxílicos formados por la reacción de cloro acetato de sodio con alcoholes etoxilados, por la adición de estos grupos son más solubles en agua y menos sensibles a la dureza comparados con jabones convencionales, por esto se usan en shampoos, acondicionadores y jabones.

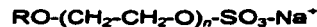
Los derivados de ácido sulfúrico también son muy importantes y sobresalen los alquil sulfatos y los alquil éter sulfatos.

Los **alquil Sulfatos** son ésteres orgánicos del ácido sulfúrico, fueron por cerca de 25 años los tensoactivos sintéticos más importantes. Hoy se utilizan en shampoos y cosméticos. El tensoactivo más común de esta clase es el Lauril sulfato de sodio que se usa como agente espumante en las pastas dentales.



Alquil sulfato de sodio

Los **alquil éter sulfatos**, en ocasiones llamados también alcohol etoxi sulfatos son utilizados extensamente en un gran cantidad de productos como jabones líquidos y especialmente en shampoos.



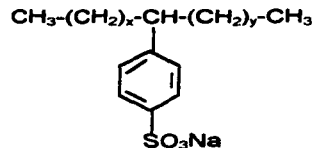
Alquil éter sulfato de sodio

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los **ácidos sulfónicos** y sus sales son otro grupo importante de tensoactivos, químicamente son diferentes de los sulfatos porque en este grupo el átomo de azufre está enlazado directamente al átomo de carbón, incluyen los alquil sulfonatos y los alquil aril sulfonatos.

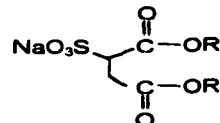
Los **alquil sulfonatos** pueden ser parafin sulfonatos o α -olefin sulfonatos. Los α -olefin sulfonatos son usados en productos de limpieza, como barras de jabón sintético, jabones líquidos y shampoos.

Los **alquil aril sulfonatos lineales (LAS)** son los tensoactivos más usados actualmente. Las cadenas lineales son preferidas debido a su biodegradabilidad. Las propiedades generales óptimas de los LAS se logran con cadenas de entre 9 y 15 átomos de carbono. Las cadenas entre C₁₁-C₁₂ favorecen la producción de espuma mientras que un intervalo de C₁₃-C₁₄ benefician la detergencia. Los LAS son usados en una gran cantidad de detergentes comerciales, como polvos y líquidos de lavado. Tienen una baja compatibilidad con la piel, por lo que su utilización en cosméticos está limitada.



Lineal alquil sulfonato de sodio

Los **sulfosuccinatos** son sales de sodio de alquil ésteres de ácido sulfosuccinico, son usados extensamente en productos de limpieza personal, especialmente en shampoos, debido a que reducen la irritación de la piel.



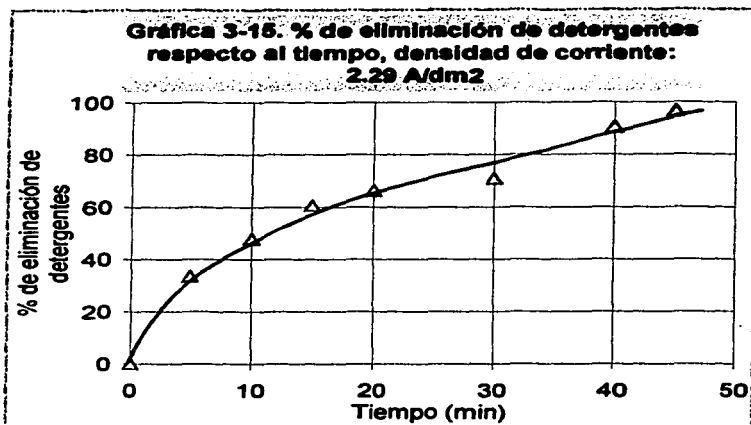
Dialquil sulfo succinato de sodio

Otro grupo de tensoactivos son los **Acilo amino ácidos** y sus sales.

Dentro de estos se cuenta los **acilo glutamatos** que contienen un grupo funcional amida, el cual puede ser hidrólizado bajo condiciones extremas de pH. Estos tensoactivos son suaves con la piel, por lo que se usan en shampoos y otros artículos de limpieza personal. Los **acilo péptidos** son otro grupo de tensoactivos suaves con la piel aprovechados para la limpieza personal y especialmente en shampoos debido a su afinidad a la keratina del cabello. Las **sales de acilo amino ácidos** son buenos tensoactivos para cosméticos debido a su suavidad con la piel y el cabello cuando se incorporan en formulaciones de pH neutro, tienen acción de acondicionador e incorporado con alquil sulfatos son agentes muy espumantes.

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

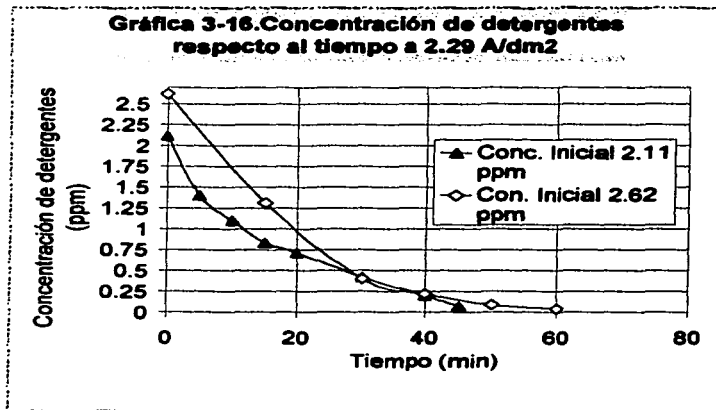
La cantidad de detergentes que contenía el agua fueron eliminados exitosamente mediante electrooxidación. Esto se puede ver claramente en la gráfica 3-15 donde la eliminación alcanza valores superiores al 90% de la concentración inicial (2.11 ppm), esto sugiere que el proceso funciona bien y puede utilizarse para la eliminación de tensoactivos en el agua, que invariablemente estarán presentes en estos tipos de agua residual.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La ventaja de la electrooxidación es que incluso los tensoactivos no biodegradables o con relativamente baja biodegradabilidad pueden ser eliminados obteniendo CO₂ como residuo final.

Se realizaron pruebas de eliminación de detergentes con una densidad de corriente de 2.29 A/dm² con dos muestras de diferente concentración inicial, en ambos casos se logró una eliminación aceptable, en la gráfica 3-16 puede verse como la concentración de tensoactivos aniónicos baja hasta niveles menores a 0.5 ppm después de 30 min en ambos casos, esta disminución es importante



debido a que la Norma oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 marca el límite permisible para detergentes como 0.5 ppm expresados como sustancias activas al azul de metileno. El método

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

utilizado para cuantificar la cantidad de detergentes que se utilizó en el presente trabajo, es comparable al parámetro utilizado por la norma, el fundamento es el mismo, se utiliza un colorante catiónico que forme complejos con los tensoactivos aniónicos que puedan extraerse con un solvente orgánico (en el caso de la norma es azul de metileno y en el método trabajado fue cristal violeta), posteriormente se realiza una extracción de los complejos formados (El solvente utilizado para azul de metileno es Cloroformo y para cristal violeta es benceno). De cualquier manera se puede afirmar que los detergentes contenidos en el agua jabonosa procedente de las regaderas del deportivo pueden ser eliminados en un porcentaje alto.

Se estudió también el efecto de la densidad de corriente en la eliminación y como en el caso del nitrógeno amoniacal calculamos el orden de reacción. Debe recordarse que se encuentran presentes una gran diversidad de tensoactivos, de manera que los siguientes cálculos no corresponden a una especie en particular, sino al comportamiento observado de la eliminación de todas las especies.

En la siguiente tabla 3-5 se muestran los coeficientes de regresión de las gráficas correspondientes a varios ordenes de reacción de la eliminación de detergentes usando varias densidades de corriente, de acuerdo al método integral se puede ver que el comportamiento se adapta muy bien a una cinética de primer orden debido a que los coeficientes de regresión para este caso tienen los valores más altos. Esto sucede en todos los casos presentados, aún con diferentes densidades de corriente.

Tabla 3-5 Factores de correlación para la eliminación de detergentes.

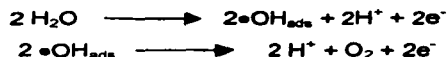
| Orden de reacción | Variables graficadas | Factores de correlación R ² | | | | | |
|-------------------|---------------------------|--|-------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------|
| | | 4.01 | 3.44 | 2.87 | 2.29 A/dm ² | | 1.72 |
| | | A/dm ² | A/dm ² | A/dm ² | Conc. Inicial 2.11 ppm | Conc. Inicial 2.62 ppm | A/dm ² |
| 0 | [Det] vs t | 0.844 | 0.878 | 0.933 | 0.885 | 0.857 | 0.923 |
| 1 | Ln[Det] vs t | 0.999 | 0.978 | 0.976 | 0.949 | 0.990 | 0.986 |
| 2 | 1/[Det] vs t | 0.858 | 0.910 | 0.863 | 0.644 | 0.703 | 0.8247 |
| 3 | 1/[Det] ² vs t | 0.771 | 0.840 | 0.714 | 0.457 | 0.503 | 0.677 |

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los aspectos cinéticos de reacción han sido estudiados anteriormente en un proceso de eliminación de tensoactivos aniónicos como alquil bencen sulfonato lineal y no lineal utilizando reactivo de Fenton, este método emplea peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y sulfato ferroso ($FeSO_4$) para formar radicales hidroxilo. En ese estudio también se llegó a la conclusión de que la cinética de reacción es de primer orden³⁴. Esta comparación sugiere que la eliminación de detergentes por electrooxidación también es ocasionada por radicales hidroxilo.

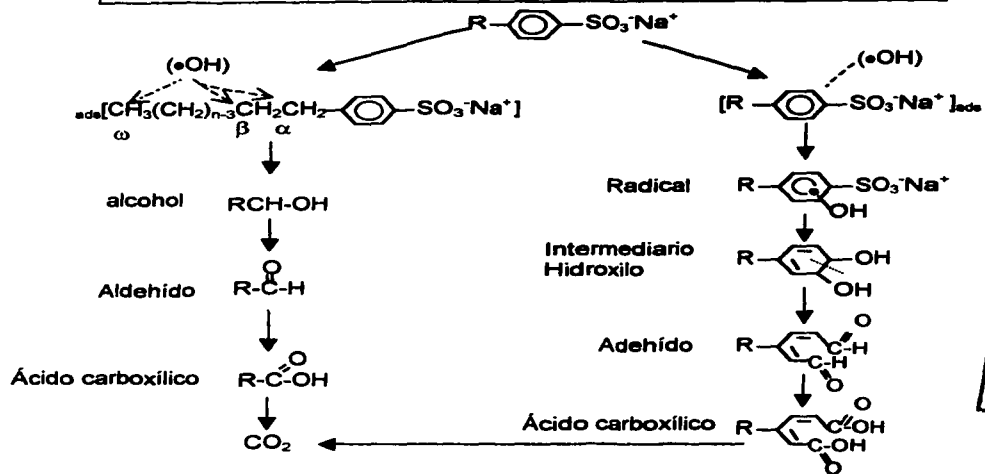
Como ya se ha mencionado la evolución de oxígeno sobre la superficie del ánodo por la oxidación del agua puede ser descrita como sigue:



Si el material de electrodo presenta un sobrepotencial, el cual es bajo para la primera reacción pero alto para la segunda de evolución de oxígeno, entonces los radicales $\bullet OH$ pueden ser generados efectivamente. El sobrepotencial de Ti/SnO_2 para la evolución de oxígeno es alta, lo que quiere decir que la velocidad de evolución de oxígeno es baja. Esto quiere decir que la eliminación de detergentes utilizando un electrodo de Ti/SnO_2 es probablemente debida a la generación de radicales hidroxilo sobre el ánodo.

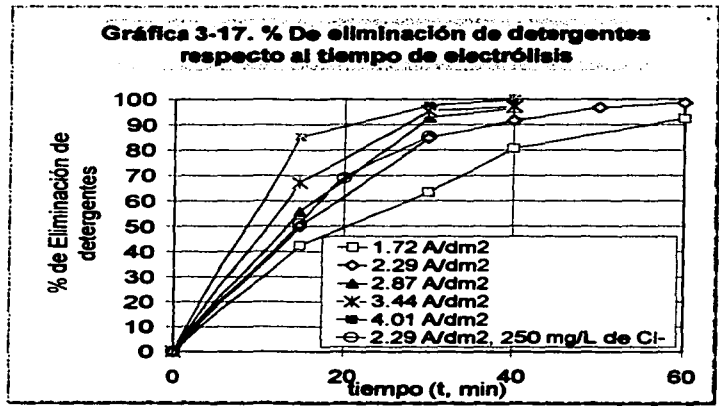
En este caso los detergentes pueden ser degradados por un mecanismo similar al que se presentó en un estudio de la fotodegradación de tensoactivos³⁵, donde se encontró que la mineralización de dodecil bencen sulfonato de sodio (DBS), bencen sulfonato de sodio (BS) y dodecil sulfato de sodio ocurre también por una cinética de reacción de primer orden. Además se demuestra la existencia de radicales $\bullet OH$ y se dice que están profundamente relacionados con el proceso de degradación de tensoactivos. Se explica que los radicales $\bullet OH$ formados sobre la superficie del TiO_2 atacan fácilmente al DBS que se encuentra cerca o sobre la misma superficie y se propone un posible mecanismo de degradación del tensoactivo mediante radicales $\bullet OH$ como se muestra en el esquema 3-1. Se reportó además que el dodecil bencen sulfonato es descompuesto más lentamente que el bencen sulfonato que no tiene una larga cadena de grupo alquilo, al parecer la degradación del anillo aromático se lleva a cabo más rápidamente que la cadena de alquilo.

Fig 3-1. Degradación de Dodecil bencen sulfonato de sodio por radicales $\bullet\text{OH}$



Lo anterior indica que posiblemente se presenta un mecanismo similar de eliminación de detergentes en el caso de la electrooxidación que se realizó en el agua jabonosa. En caso de que lo anterior fuera cierto implicaría una completa mineralización de los detergentes a CO_2 gas como lo muestra el esquema.

La eliminación de tensoactivos por electrooxidación se realiza aparentemente por medio de una cinética de reacción de primer orden. Esta eliminación procede con mayor rapidez a altas densidades de corriente como se puede



III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

observar en la gráfica 3-17. Se presenta la gráfica de % de eliminación, y no la de concentración contra tiempo, para comparar mejor el efecto de la densidad de corriente, debido a que las muestras no tienen exactamente la misma concentración inicial (las muestras correspondientes a las curvas de 1.72 A/dm², 2.29 A/dm² y 2.87 A/dm² tenían concentraciones iniciales de 2.62 ppm, las de 3.44 A/dm² y 4.01 A/dm² tenían 2.91 ppm y la de 2.29 A/dm² con 250mg/L de cloruros 2.8 ppm).

Como se ve en la gráfica se logró eliminar completamente la cantidad de tensoactivos presentes utilizando una densidad de corriente de 4.01 A/dm² en 40 min, sin embargo para las demás densidades utilizadas también se reporta una eliminación significativa.

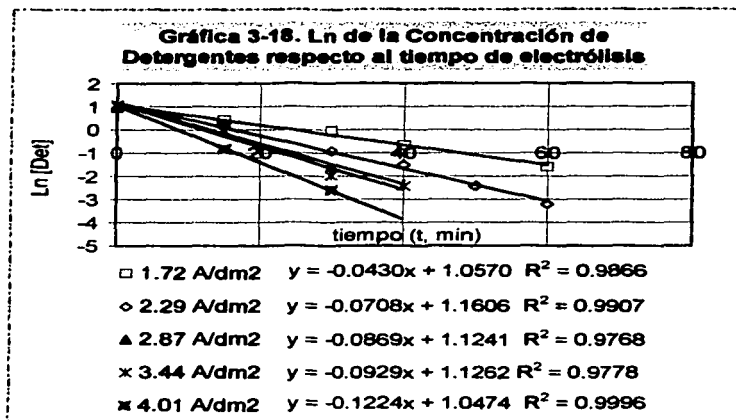
Es notable que el porcentaje de eliminación de detergentes no se incrementa con la concentración de cloruros, en la gráfica 3-17 se puede observar que el comportamiento sin NaCl añadido es similar al obtenido añadiendo NaCl hasta una concentración de 250 mg/L. Esto indica que la eliminación no se ve afectada con un incremento del efecto de la electrooxidación indirecta, por lo que es evidente que el proceso se lleva a cabo por un proceso de electrooxidación directa.

La velocidad de eliminación se puede cuantificar calculando una constante de reacción observada para detergentes. Como ya se explicó anteriormente, debido a la procedencia del agua y a la gran variedad de artículos de limpieza comerciales, no se sabe cuántos tipos de tensoactivos están presentes ni en qué proporción. De manera que no se puede calcular una constante de reacción para cada especie presente. El efluente utilizado procede realmente de un deportivo y los valores presentados de la constante de reacción solo reflejan el comportamiento observado de la disminución de la concentración de tensoactivos aniónicos en general, en este efluente en particular.

La constante observada de velocidad de eliminación de detergentes fue obtenida de la pendiente de una recta que corresponde al logaritmo natural de la concentración de tensoactivos aniónicos contra el tiempo de electrólisis, de acuerdo a un orden de reacción aparentemente de primer orden. El comportamiento lineal que anteriormente se había explicado permite hacer estos cálculos. La gráfica 3-18 muestra el efecto de la densidad de corriente sobre el comportamiento de la eliminación de detergentes. La regresión correspondiente a cada densidad de corriente se presenta también en esta gráfica y para un mejor análisis en la tabla 3-6 se reportan las constantes observadas y el tiempo de vida media calculado.

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la tabla 3-6 puede verse claramente que la constante de velocidad de eliminación observada aumenta con la densidad de corriente y por lo tanto disminuye el tiempo de vida media del contaminante. De acuerdo a lo anterior con una densidad de corriente mayor se efectúa más rápidamente la eliminación, si la densidad de corriente es menor se requiere un tiempo de electrólisis más largo.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Aunque en la gráfica no se presenta la recta de la electrólisis con NaCl añadido porque como ya se dijo anteriormente es muy similar a la corrida sin cloruros adicionales, si se presenta el valor de la constante de reacción observada en la tabla, junto al tiempo de vida media, estos datos refuerzan la afirmación de que una mayor cantidad de cloruros no beneficia significativamente la eliminación de detergentes, se puede ver como los valores son muy parecidos aún cuando corresponden a muestras de agua tomadas en diferentes días y con carga orgánica ligeramente diferente, además de esto la diferencia puede atribuirse a errores experimentales.

Tabla 3-6. Constantes de reacción observadas para la eliminación de detergentes.

| Densidad de corriente A/dm ² | Constante de velocidad de reacción observada para detergentes (min ⁻¹) | Tiempo de vida media (min) |
|---|--|----------------------------|
| 1.72 | 0.043 | 16 |
| 2.29 | 0.071 | 9.7 |
| 2.29* | 0.064 | 10.8 |
| 2.87 | 0.087 | 7.9 |
| 3.44 | 0.093 | 7.4 |
| 4.01 | 0.122 | 5.6 |

* Con 250 mg/L de cloruros

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Como anteriormente se había hecho para el caso de nitrógeno amoniacal se graficó la concentración de detergentes en función de la carga eléctrica pasada para ver si la eliminación depende del potencial de electrodo.

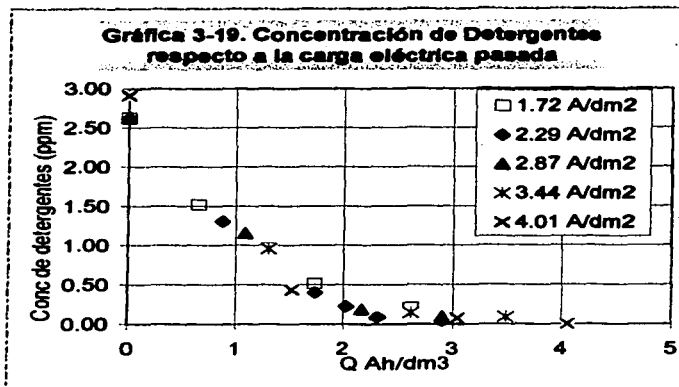
La gráfica 3-19 presenta la concentración de detergentes en función de la carga eléctrica específica pasada para las diferentes densidades de corriente utilizadas. Puede observarse que en todos los casos la concentración tiene una misma tendencia independiente de la densidad de corriente. Con esto se puede afirmar que en este intervalo de densidades de corriente la remoción de detergentes solo

depende de la carga eléctrica específica pasada y el mecanismo de degradación es el mismo a altas y bajas densidades de corriente. En lo que afecta fuertemente la densidad de corriente es en el tiempo de electrólisis necesario para la eliminación de detergentes.

Con una densidad de corriente baja se puede realizar la eliminación de un porcentaje alto de detergentes con un tiempo razonable. Es cierto que, por ejemplo, con 1.72 A/dm² se necesitan 60 min para lograr una eliminación ligeramente superior al 90% de detergentes, pero si se utilizan 2.29 A/dm² el tiempo necesario disminuye a 40 min, incluso en 30 min se tiene una eliminación del 84% que corresponde a un efluente con 0.4 ppm que es una cantidad de detergentes muy baja y que puede ser reducida todavía en una etapa posterior de filtración con carbón activado.

En cuestión de costos también es preferible una intensidad de corriente baja debido a que disminuye los costos de energía, también se evita el calentamiento del efluente provocado a altas intensidades de corriente y que significa una pérdida de energía.

Resumiendo lo encontrado en el estudio realizado acerca de la eliminación de detergentes en un agua procedente de las regaderas de un club deportivo, podemos decir que se efectúa por un proceso de electrooxidación directa que aparentemente tiene una cinética de primer orden.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Aunque no se identificaron los tipos de tensoactivos presentes en el agua, es lógico que se encuentren los utilizados en la elaboración de los productos más comerciales de limpieza personal. Se observó que la eliminación de los mismos depende de la carga eléctrica pasada y que es independiente del potencial de electrodo dentro del intervalo trabajado. Un aumento en la densidad de corriente significa un incremento en la velocidad de eliminación y por lo tanto una disminución del tiempo de vida media del contaminante, esto significa que utilizar una densidad de corriente baja también puede causar una eliminación aceptable pero implica un mayor tiempo de electrólisis. Por otro lado un aumento en la densidad de corriente provoca un aumento en el consumo de energía. Estudios anteriores sugieren que el proceso de eliminación puede efectuarse por el ataque de radicales $\bullet\text{OH}$ producidos en el ánodo que rompen el anillo bencénico y/o el grupo alquilo de los tensoactivos. Es posible por lo tanto que el proceso de eliminación de detergentes sea por electrooxidación directa, por lo que un aumento en la producción de hipoclorito no afecta la velocidad de eliminación. Se logró una eliminación del 100% de los detergentes aniónicos presentes en el agua con una densidad de corriente de 4.01 A/dm^2 y 40 min de electrólisis, sin embargo utilizando 2.29 A/dm^2 y 40 min se obtiene una eliminación superior al 90% y con 30 min una superior al 80% que corresponde a una concentración de 0.4 ppm de detergente, con lo que se demuestra el buen funcionamiento de la electrooxidación en el tratamiento de este efluente.

La eliminación de nitrógeno amoniacal y de detergentes se realiza al mismo tiempo que la oxidación de la demás materia orgánica presente, esto se ve reflejado en la disminución de la demanda química de oxígeno (DQO) como se reporta a continuación.

3.4 Disminución de DQO

La demana química de oxígeno es un parámetro muy importante de las aguas residuales, se usa para medir el contenido de materia orgánica presente. Estos compuestos son normalmente una combinación de carbono, hidrógeno, y oxígeno, junto con nitrógeno en algunas ocasiones. Otros compuestos de fósforo y azúfre también pueden estar presentes. Los grupos principales de sustancias orgánicas son las proteínas y carbohidratos. Las proteínas son el principal constituyente de los organismos animales, son complejas en su estructura química y están sujetas a muchas formas de descomposición, todas las proteínas contienen carbono, el cual es común en todas las sustancias orgánicas, así como hidrógeno y oxígeno. Además contienen nitrógeno. Cuando las proteínas están presentes en cantidades significativas se producen olores desagradables debidos a su descomposición. Este es el caso del agua jabonosa de las regaderas

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

del deportivo, que aún después de la floculación química con clorhidróxido de aluminio y de la consecuente sedimentación, tiene un olor muy desagradable. Uno de los compuestos orgánicos, que seguramente se encuentra presente en este efluente, es la urea que esta contenida en la orina y el sudor humano.

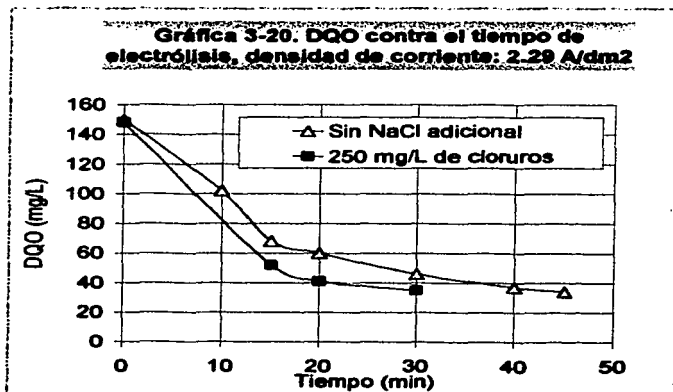
La carga orgánica del efluente del club deportivo procedente de las regaderas puede ser muy variada, sin embargo se registró una disminución importante de la demanda química de oxígeno en el efluente.

Un gran porcentaje de la materia orgánica es retirada por la floculación química, no obstante los niveles de DQO (alrededor de 150 mg/L) y el olor desagradable del agua indican que se necesita una eliminación mayor que la obtenida hasta esa etapa. Existen diversas formas de eliminar la materia orgánica, sin embargo, si además de disminuir el nitrógeno amoniacal y los detergentes se logra una reducción de la DQO por electrooxidación, el proceso se vuelve más atractivo.

Algunos compuestos orgánicos son fácilmente oxidados por electrooxidación directa, Otros son eliminados por la acción del hipoclorito formado en un proceso de electrooxidación indirecta.

En el caso de la eliminación de contaminantes por un proceso de electrooxidación directa, un aumento de la concentración de cloruros no tiene un efecto significativo. Por otro lado un proceso de electrooxidación indirecta es muy sensible a la concentración de cloruros debido a que son la fuente de producción de hipoclorito. Es muy probable que la disminución de DQO se deba a ambos procesos debido a la gran variedad de compuestos orgánicos presentes en el agua.

La gráfica 3-20 muestra la disminución de DQO alcanzada con una densidad de corriente de 2.29 A/dm². En uno de los dos casos presentados se trabajó con una concentración de cloruros de 85



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

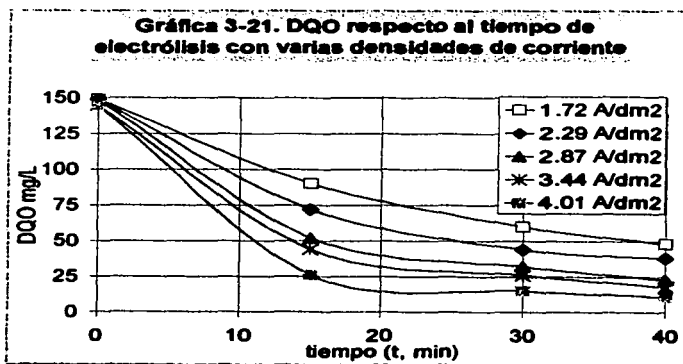
mg/L, ésta era la concentración que contenía originalmente la muestra de agua de manera que no se añadió cloruro de sodio. En el otro caso se añadió NaCl hasta lograr una concentración de cloruros de 250 mg/L. Aunque en los dos casos se logra una eliminación significativa de materia orgánica, se puede notar que la electrooxidación en presencia de una mayor concentración de cloruros provoca que la disminución de DQO se lleve a cabo más rápidamente, esto es debido al efecto de la electrooxidación indirecta provocado por un aumento en la producción de hipoclorito.

Por otra parte podemos decir que, aunque una concentración de 85 mg/L de cloruros es baja, también provoca la producción de hipoclorito que puede participar en un proceso de oxidación, por lo que parte de la materia orgánica también es eliminada, a esta concentración de cloruros, por un proceso de oxidación indirecta.

Otra parte de la materia orgánica presente puede ser eliminada directamente por oxidación en el ánodo. Se ha reportado que la eliminación de EDTA, utilizado en shampoos y otros productos de limpieza, se realiza por electrooxidación directa. En este caso la disminución de DQO de una solución de EDTA no es afectada significativamente por la presencia de cloruros, como en el caso de otros compuestos orgánicos cuya eliminación es por electrooxidación indirecta. Esto es debido a que el EDTA tiene cuatro grupos ácido carboxílico (-COOH), los cuales son muy resistentes a la oxidación química, como consecuencia, el EDTA tiende a ser removido por el efecto de la electrooxidación anódica directa durante la electrólisis²².

Por lo tanto, debido a la gran variedad de compuestos orgánicos que pueden estar presentes en el agua tratada es lógico pensar que, dependiendo de su estructura química, algunos son eliminados por electrooxidación directa y otros por electrooxidación indirecta.

La gráfica 3-20 muestra como una mayor cantidad de cloruros favorece la remoción de DQO debido a que se incrementa el efecto de la oxidación indirecta provocado por el cloro/hipoclorito producido durante el proceso. Como se ha señalado



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

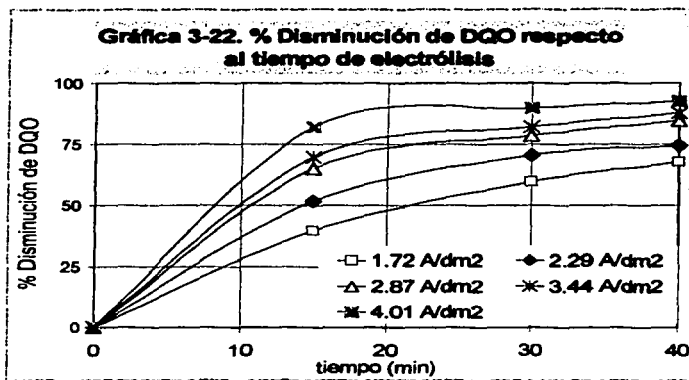
anteriormente, las reacciones de cloración tienen el potencial de producir compuestos orgánicos clorados, consecuentemente la oxidación electroquímica indirecta tiene este mismo efecto adverso, aún cuando los compuestos organoclorados también pueden ser removidas por electrooxidación. Esta desventaja de trabajar añadiendo cloruros al agua se ha citado anteriormente.

Por otro lado, se ha reportado que la mineralización de contaminantes mediante una electrooxidación directa no produce compuestos orgánicos clorados, que incluso pueden ser más perjudiciales que los originales. Este es el caso de la eliminación de EDTA. Por esta razón en el presente trabajo se enfoca la atención en la electrooxidación directa con ánodos de Ti/SnO_2 que muestran una actividad mayor que los electrodos convencionales.

Si se trabaja con cantidades de cloruro bajas se puede evitar la producción de grandes cantidades de compuestos clorados, facilitando así su remoción por el mismo proceso de electrooxidación. De esta manera se logra una disminución significativa en la DQO. Además este proceso se vuelve más rápido con un aumento en la densidad de

corriente, esto puede observarse en la gráfica 3-21, esta muestra el comportamiento de la DQO respecto al tiempo aplicando varias densidades de corriente. Puede notarse que la velocidad de eliminación de materia orgánica se incrementa con la densidad de corriente. Este comportamiento significa que a una densidad de corriente mayor se logra la eliminación de un alto porcentaje de materia orgánica en menos tiempo. Los mismos datos se presentan en forma de % de disminución en la gráfica 3-22. Esta muestra que buena parte de la materia orgánica es removida como consecuencia de la electrooxidación.

Aún sin añadir cloruros se logran bajar los niveles de DQO en el agua. Esto se refleja también en la desaparición del olor desagradable del agua que se obtuvo en todas las densidades



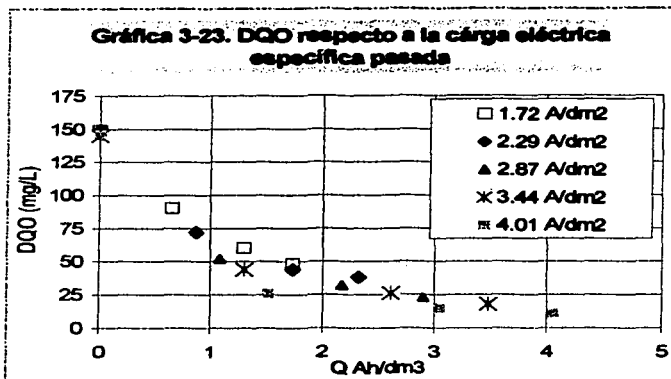
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

de corriente utilizadas después de 30 min de electrooxidación. En el caso de la oxidación con NaCl añadido, se podía percibir un olor a cloro, esto era producto del hipoclorito formado.

En la gráfica 3-23 se presenta la DQO en función de la carga eléctrica pasada por dm^3 de efluente tratado. Aunque el comportamiento tiene una misma tendencia, resulta imposible decir si

la disminución de toda la materia orgánica es afectada por el potencial o no. Cada especie presente tiene una ruta de descomposición diferente y es afectada por variables diferentes. Lo que se puede observar es el comportamiento general de la remoción de material orgánico que contiene el agua. Se puede ver como se logra una disminución importante de la DQO debido a la electrooxidación de la materia



orgánica, lo cual tiene como consecuencia la pérdida del olor desagradable del agua.

Algunos investigadores utilizan la eficiencia de corriente instantánea y el índice de oxidación electroquímica, que expresa un valor promedio de la eficiencia de corriente, como medidas de la facilidad de oxidación de algún compuesto orgánico a las condiciones experimentales impuestas, estos valores no son calculados en este trabajo porque el agua tratada tiene una gran cantidad de compuestos diferentes que no se identificaron. Puede ser que algunos compuestos tengan grupos químicos que sean muy fáciles de oxidar electroquímicamente, pero otros quizá sean muy resistentes y provoquen una eficiencia de corriente muy baja. Otra parte de la materia orgánica puede ser resistente incluso a la oxidación química. En este caso la eficiencia de corriente puede ser interpretada erróneamente o quizá no tenga un significado práctico.

Lo que se puede concluir es que, junto a una eliminación del nitrógeno amoniacal y detergentes, es posible lograr una disminución de la DQO del agua procedente de las regaderas de un club deportivo por electrooxidación. Esta remoción puede mejorarse añadiendo cloruros al agua, pero también se logra una eliminación aceptable sin la necesidad de esta adición. Esta

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

oxidación de la materia orgánica es de tal magnitud que se pierde el olor desagradable del agua tratada.

3.5 Estimación de costos de energía

El tratamiento de agua y su reuso tiene una importancia ecológica muy importante. Es una cuestión en la que el gobierno y las empresas privadas están poniendo especial énfasis en estos momentos en que el ahorro de agua potable tiene una importancia cada vez más vital. Podemos decir que nunca antes el ahorro de agua había tenido tanta atención en el sector empresarial como ahora.

No obstante la variable determinante en la evaluación de proyectos sigue siendo el factor económico. Se deben buscar alternativas de tratamiento de agua que sean factibles económicamente hablando. Esta es la razón por la que los tratamientos biológicos son la alternativa más rentable para tratamientos de agua residual. Esta claro que la electrooxidación no puede competir en materia de costos con los tratamientos biológicos convencionales. Sin embargo el proceso de electrooxidación puede lograr que la calidad del agua tratada procedente de las regaderas sea de una calidad muy buena, incluso puede ser una etapa fundamental de un proceso que logre bajar los niveles de contaminantes lo suficiente como para ser comparados con los límites permisibles de calidad del agua potable, esto permitiría una mayor reutilización del agua tratada que ahorrara cantidades importantes de agua potable. Esta utilización del agua podría extenderse a sanitarios, albercas y hasta regaderas.

Los costos de energía por metro cúbico presentados a continuación son una estimación basada en los datos experimentales obtenidos en el laboratorio, considerando un precio del KW-hr de \$0.50, de acuerdo a los datos internos del deportivo.

Los KW-hr se calcularon de la siguiente forma:

$$\frac{\text{KW-hr}}{\text{m}^3} = \frac{I \cdot V \cdot t}{0.115 \text{ L}} \left[\frac{1 \text{ hr}}{60 \text{ min}} \right] \left[\frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \right] \left[\frac{1 \text{ W}}{1 \text{ A} \cdot \text{Volt}} \right] \left[\frac{1 \text{ KW}}{1000 \text{ W}} \right]$$

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Donde I es la corriente en A, V es el potencial en volts y t es el tiempo en min. Esta ecuación es una estimación de la energía consumida en el tratamiento de 1 m^3 de agua residual en condiciones similares a las pruebas de factibilidad hechas en este trabajo. Los datos y gráficas se presentan a continuación.

Tabla 3-7 Estimación de costos de energía

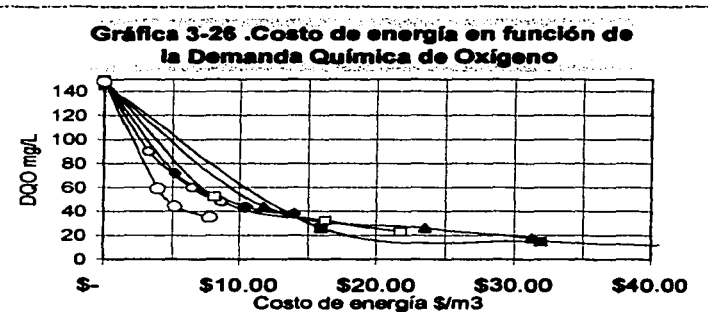
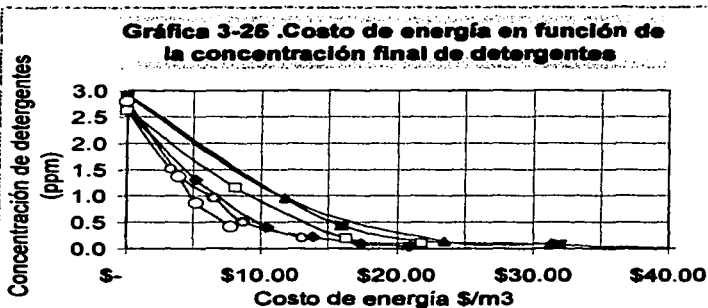
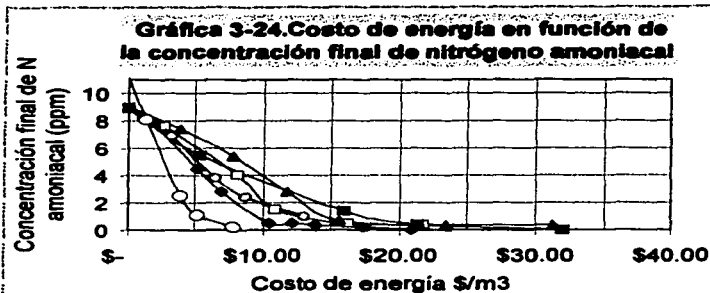
| Comida | Cl (mg/L) | I (A) | i (A/dm ²) | V | t (min) | NNH3 f (mg/L) | Det f (mg/L) | DQO f (mg/L) | KW hr/m3 | \$/m3 |
|--------|-----------|-------|--------------------------|----|---------|---------------|--------------|--------------|----------|-------|
| 27 | 79 | 0.3 | 1.72 | 10 | 5 | 8.15 | 2.620 | | 2.17 | 1.09 |
| 28 | 79 | 0.3 | 1.72 | 10 | 15 | 6.90 | 1.515 | 90 | 6.52 | 3.26 |
| 29 | 79 | 0.3 | 1.72 | 10 | 30 | 3.80 | 0.960 | 60 | 13.04 | 6.52 |
| 30 | 79 | 0.3 | 1.72 | 10 | 40 | 2.40 | 0.510 | 48 | 17.39 | 8.70 |
| 31 | 79 | 0.3 | 1.72 | 10 | 60 | 0.98 | 0.200 | | 26.09 | 13.04 |
| 32 | 79 | 0.4 | 2.29 | 12 | 5 | 7.90 | | | 3.48 | 1.74 |
| 33 | 79 | 0.4 | 2.29 | 12 | 15 | 4.50 | 1.310 | 72 | 10.43 | 5.22 |
| 34 | 79 | 0.4 | 2.29 | 12 | 20 | 2.80 | | | 13.91 | 6.96 |
| 35 | 79 | 0.4 | 2.29 | 12 | 30 | 0.50 | 0.400 | 44 | 20.87 | 10.43 |
| 36 | 79 | 0.4 | 2.29 | 12 | 35 | 0.48 | | | 24.35 | 12.17 |
| 37 | 79 | 0.4 | 2.29 | 12 | 40 | 0.35 | 0.221 | 38 | 27.83 | 13.91 |
| 38 | 79 | 0.4 | 2.29 | 12 | 50 | 0.20 | 0.088 | | 34.78 | 17.39 |
| 39 | 79 | 0.4 | 2.29 | 12 | 60 | 0.00 | 0.040 | | 41.74 | 20.87 |
| 40 | 79 | 0.5 | 2.87 | 15 | 5 | 7.60 | | | 5.43 | 2.72 |
| 41 | 79 | 0.5 | 2.87 | 15 | 15 | 4.01 | 1.160 | 52 | 16.30 | 8.15 |
| 42 | 79 | 0.5 | 2.87 | 15 | 20 | 1.50 | | | 21.74 | 10.87 |
| 43 | 79 | 0.5 | 2.87 | 15 | 30 | 0.45 | 0.190 | 32 | 32.61 | 16.30 |
| 44 | 79 | 0.5 | 2.87 | 15 | 40 | 0.35 | 0.096 | 23 | 43.48 | 21.74 |
| 45 | 76 | 0.6 | 3.44 | 18 | 5 | 7.40 | | | 7.83 | 3.91 |
| 46 | 76 | 0.6 | 3.44 | 18 | 10 | 5.40 | | | 15.65 | 7.83 |
| 47 | 76 | 0.6 | 3.44 | 18 | 15 | 2.80 | 0.956 | 44 | 23.48 | 11.74 |
| 48 | 76 | 0.6 | 3.44 | 18 | 20 | 0.67 | | | 31.30 | 15.65 |
| 49 | 76 | 0.6 | 3.44 | 18 | 30 | 0.35 | 0.138 | 26 | 46.96 | 23.48 |
| 50 | 76 | 0.6 | 3.44 | 18 | 40 | 0.33 | 0.088 | 18 | 62.61 | 31.30 |
| 51 | 76 | 0.7 | 4.01 | 21 | 5 | 5.50 | | | 10.65 | 5.33 |
| 52 | 76 | 0.7 | 4.01 | 21 | 15 | 1.40 | 0.436 | 26 | 31.96 | 15.98 |
| 53 | 76 | 0.7 | 4.01 | 21 | 20 | 0.41 | | | 42.61 | 21.30 |
| 54 | 76 | 0.7 | 4.01 | 21 | 30 | 0.00 | 0.074 | 15 | 63.91 | 31.96 |
| 55 | 76 | 0.7 | 4.01 | 21 | 40 | 0.00 | 0.000 | 11 | 85.22 | 42.61 |
| 8 | 250 | 0.4 | 2.29 | 9 | 5 | 8.10 | | 148 | 2.61 | 1.30 |
| 9 | 250 | 0.4 | 2.29 | 9 | 15 | 2.50 | 1.370 | 59 | 7.83 | 3.91 |
| 10 | 250 | 0.4 | 2.29 | 9 | 20 | 1.10 | 0.870 | 44 | 10.43 | 5.22 |
| 11 | 250 | 0.4 | 2.29 | 9 | 30 | 0.20 | 0.410 | 35 | 15.65 | 7.83 |

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

La gráfica 3-24 muestra la concentración de nitrógeno amoniacal respecto al costo de energía estimado por metro cúbico, es visible que las densidades de corriente altas no son las que tienen mejores resultados, consumen más energía y parte de ella se pierde en un efecto de calentamiento. En el caso de nitrógeno amoniacal la densidad de corriente más conveniente es la de 2.29 A/dm², que es la curva que refleja las menores concentraciones de Nitrógeno amoniacal a un menor costo.

Sin embargo para lograr una disminución de los costos de energía se requiere, como se esperaba, la adición de NaCl. La remoción de nitrógeno amoniacal es la variable que más se ve afectada por la concentración de cloruros debido al efecto de la oxidación indirecta, además una mayor cantidad de electrólito representa una menor resistencia del agua. Estas dos razones hacen que la adición de cloruros mejore la remoción de nitrógeno



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

amoniaco y baje los costos de energía. Esto debe analizarse tomando en cuenta las implicaciones nocivas que tiene el añadir más cloruros al agua.

El costo de reducir la concentración de nitrógeno amoniacal hasta 0.5 ppm es de \$10.45 por metro cúbico, con una densidad de corriente de 2.29 A/dm². Un aumento en la densidad de corriente provoca un aumento en los costos. Estos costos pueden disminuir hasta \$7.83 por metro cúbico si se añade NaCl al agua hasta lograr una concentración de cloruros de 250 mg/L. Con una densidad de corriente menor no se obtuvieron resultados satisfactorios, a 1.72 A/dm², aumentando el tiempo a 60 min, el costo se elevó a \$13.04/m³ y la concentración final de nitrógeno amoniacal fue 0.98 ppm.

Respecto a la eliminación de detergentes, en la gráfica 3-25 se puede notar que es la menos afectada por la concentración de cloruros, esto es porque el proceso principal de eliminación es la oxidación directa, como se ha explicado antes. En este caso la disminución de los costos provocado por un aumento en la concentración de cloruros solo se atribuye a la disminución de la resistencia del agua. Puede verse claramente como los altos costos de energía son provocados por la baja conductividad del agua, lo que provoca un potencial alto al momento de realizar la electrooxidación. Debido a que el voltaje aumenta con el incremento de la densidad de corriente es preferible, en cuestión de costos, la utilización de densidades de corriente bajas. En la gráfica se nota como 1.72 A/dm² y 2.29 A/dm² son densidades de corriente que tuvieron buenos resultados con los menores costos de energía. Con una densidad de corriente de 4.01 A/dm² se logra disminuir en contenido de detergentes hasta 0.436 ppm en tan solo 15 min, sin embargo el costo estimado es muy elevado (\$15.98/m³), este contrasta con el obtenido a una densidad de corriente de 1.72 A/dm² que requiere 40 min para lograr una concentración de 0.51 ppm con un costo de \$8.70/m³ y en 60 min se obtiene 0.2 ppm con un costo estimado de \$13.04/m³. Con 2.29 A/dm² sobresalen los resultados obtenidos en 30 min que tienen un costo de \$10.43/m³ y disminuye la concentración de detergentes hasta 0.4 ppm. En este último caso los costos bajan a \$7.83/m³ si se disminuye el voltaje correspondiente añadiendo cloruros hasta una concentración de 250 mg/L.

La eliminación total de detergentes por electrooxidación es posible, pero es muy costosa, con densidades de corriente bajas se necesita un tiempo de electrólisis muy largo, por ejemplo con 2.29 A/dm² se logró bajar la concentración a 0.040 ppm en 60 min pero el costo de la energía necesaria lo hace totalmente impráctico. Con 4.01 A/dm² se logró eliminar el 100% de los detergentes pero el costo es demasiado alto. Puede ser una opción viable, sin embargo, eliminar el 85% de los detergentes, esto significa bajar la concentración del efluente hasta 0.4 ppm.

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la gráfica 3-26 se pueden observar los datos de la demanda química de oxígeno final en función de los costos de energía. Los datos muestran que una mayor disminución de la DQO del agua significa un mayor costo de energía. En este caso, un aumento en la intensidad de corriente no parece incrementar el costo de energía. Este es un efecto difícil de explicar debido a que la materia orgánica presente se descompone por mecanismos diferentes, como se ha comentado anteriormente. El comportamiento observado es el de un proceso de eliminación de contaminantes que depende de la energía suministrada. Una mayor eliminación de material oxidable requiere una mayor cantidad de energía.

La disminución de DQO se mejora al aumentar la cantidad de cloruros del agua, esto también mejora la conductividad del agua, con lo que se reduce el costo de energía. Por ello también en la gráfica 3-26, la corrida con una mayor cantidad de electrolito es la que tiene un menor costo de energía. Este comportamiento es similar en las tres gráficas. El ahorro de energía tiene el costo, mencionado con anterioridad, de la posible producción de compuestos orgánicos clorados por la electrooxidación indirecta. Este trabajo está más enfocado a la electrooxidación sin la adición de cloruros, de manera que solo participen en el proceso de oxidación los cloruros presentes en el agua y el cloro combinado que se produzca sea el mínimo, para que pueda ser removido con éxito en una etapa posterior de adsorción en carbón activado. El costo de no producir una cantidad importante de compuestos clorados es la diferencia de los costos de energía sin NaCl y con NaCl adicional.

De acuerdo a los datos se puede decir que la conversión total de la materia orgánica a productos como CO_2 es muy cara, porque requiere una cantidad muy grande de energía. Sin embargo se realiza al mismo tiempo que la eliminación de nitrógeno amoniacal y detergentes, de hecho las reacciones compiten. Se puede lograr una disminución superior al 70% de la DQO del efluente en el tiempo en que la concentración de nitrógeno amoniacal y detergentes se reducen lo suficiente, esto representa que la DQO del agua después de la electrooxidación sería de 44 mg/L, con un costo de $\$10.43/\text{m}^3$, lo cual significa la pérdida total del olor del agua. Esta es una ventaja muy atractiva del proceso que refleja que la cantidad de materia eliminada es importante.

Los costos de energía estimados en estas pruebas son muy altos, sin embargo el precio del agua potable en el D.F para un club deportivo es alrededor de $\$37/\text{m}^3$ según datos internos y seguramente se incrementará en un corto plazo. Teniendo esto en cuenta, la reutilización del agua tratada es un factor fundamental. La factibilidad económica del proceso de electrooxidación para el tratamiento de aguas jabonosas, como la tratada en este trabajo, depende en gran parte

III. DISCUSIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

del volúmen de agua potable que permita ahorrar. Si se puede ahorrar un porcentaje alto de agua potable en albercas, regaderas y sanitarios, entonces el tratamiento del agua de las regaderas se convierte en un ahorro del costo total de operación del deportivo. Esto se suma a las implicaciones ecológicas que tiene el ahorrar agua potable, un recurso que cada vez se debe cuidar más y que conforme pase el tiempo se volverá más importante.

Los resultados de las pruebas de factibilidad presentadas en este trabajo dejan ver que técnicamente se puede lograr una disminución del nitrógeno amoniacal, detergentes y DQO del agua residual bajo las condiciones experimentales presentadas, incluso sin la adición de NaCl, sin embargo debe trabajarse en la optimización económica del proceso de electrooxidación. En futuros trabajos tiene que realizarse el siguiente paso que incluye la construcción de una celda de banco que permita estudiar aspectos de diseño de la celda electroquímica de una planta piloto como la separación entre electrodos, la turbulencia y la presencia de posibles corrientes parásitas que deben evitarse porque disminuyen la eficiencia de la electrooxidación. Este trabajo permite ver que la presencia de un electrólito reduciría los costos de energía por lo que también se podría probar la utilización de un electrólito de soporte diferente al NaCl, cuya función sea solamente reducir la resistencia del agua. Otra variable que puede estudiarse es la temperatura del effluente. En algunos casos la electrooxidación mejora considerablemente incrementando la temperatura de electrooxidación. Es claro entonces, que el proceso de electrooxidación tiene muchas variables que pueden manipularse para optimizar económicamente el proceso.³⁶

Los costos estimados pueden considerarse como un límite máximo que puede ser reducido en estudios posteriores. Esta tesis prueba la factibilidad de la eliminación de Nitrógeno amoniacal y detergentes, así como la disminución de DQO y la pérdida de olor del agua gris procedente de las regaderas de un club deportivo, además, enfoca la atención hacia este proceso de oxidación avanzada como una alternativa más en el tratamiento de aguas residuales industriales.

Conclusiones

En primer lugar se enfocó la atención en investigaciones sobre el tratamiento electroquímico de aguas residuales y se concluyó que la eliminación de una gran variedad de contaminantes puede realizarse por electrooxidación. En algunos casos la electrooxidación puede ser directa, es decir, sobre el ánodo provocado por la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ que se encuentran adsorbidos. En este caso se beneficia la destrucción de los contaminantes orgánicos, dando como resultado final productos inofensivos como CO_2 y agua. En otros casos la oxidación puede ser indirecta, provocada por la producción anódica de agentes fuertemente oxidantes que se reducen en el seno de la solución dando lugar a la oxidación de contaminantes orgánicos, en este caso el cloro es el agente mayormente usado, debido a que se aprovecha la cantidad de cloruros que frecuentemente se encuentra en el agua. Así los cloruros son oxidados a hipoclorito en el ánodo, el hipoclorito oxida los contaminantes en el seno de la solución siendo reducido nuevamente a cloruro y posteriormente el cloruro se oxida a hipoclorito en el ánodo. Esto se repite continuamente en la electrooxidación.

Una de las variables fundamentales en la oxidación electroquímica es el material del ánodo. A este respecto el electrodo de Ti/SnO_2 ha demostrado ser un excelente material, debido al alto sobrepotencial de oxígeno que presenta y a la producción de hipoclorito a partir de cloruros, además tiene buena estabilidad y resistencia a medios agresivos.

Se aplicó el tratamiento electroquímico a un efluente real procedente de las regaderas de un club deportivo, las muestras fueron tomadas después de un proceso de floculación con clorohidróxido de aluminio. Se logró bajar la concentración de nitrógeno amoniacal hasta 0.5 ppm, que representa una eliminación del 94%, en 30 min utilizando una densidad de corriente de 2.29 A/dm^2 y 12 V, trabajando solamente con la cantidad de cloruros que tenía el agua originalmente (76-87 ppm). El comportamiento observado indica, de acuerdo al método integral, que la cinética de reacción es aparentemente de primer orden. La eliminación depende de la carga eléctrica específica pasada más bien que del potencial o de la densidad de corriente, en el intervalo trabajado. Sin embargo, la densidad de corriente influye en la velocidad de eliminación del contaminante. La eliminación de nitrógeno amoniacal se atribuye al efecto combinado de oxidación directa e indirecta. Un aumento en la concentración de cloruros (hasta 250 mg/L) mejora la producción de hipoclorito, con lo que se incrementa el efecto de la oxidación indirecta y por lo tanto la eliminación del nitrógeno amoniacal, esto es más evidente a menores densidades de corriente donde la concentración inicial de cloruros es muy importante. Por otro lado el aumento de

CONCLUSIONES

electrólito disminuye la resistencia del agua y por consecuencia el potencial. La desventaja de añadir cloruros al agua es que se favorece la producción de compuestos orgánicos clorados cuya presencia puede ser más dañina que la de los contaminantes originales, aunque hay evidencia de que también pueden ser removidos por electrooxidación directa. Este asunto debe tratarse con más cuidado y detenimiento que en este trabajo que esta más enfocado al tratamiento sin adición de cloruros.

También es posible disminuir la concentración de detergentes por electrooxidación. En este caso la eliminación es debida a un proceso de electrooxidación directa por lo que no depende de la concentración de cloruros, la degradación de los tensoactivos aniónicos es debida a los radicales $\bullet\text{OH}_{(\text{ads})}$. Esto demuestra la capacidad de oxidación que se esperaba del ánodo de Ti/SnO_2 . El comportamiento observado fue el de una cinética de primer orden. La velocidad de eliminación depende fuertemente de la densidad de corriente, aunque el porcentaje de eliminación depende solamente de la corriente eléctrica específica pasada. Esto quiere decir que a bajas densidades de corriente el tiempo necesario de electrólisis es mayor pero se obtiene la misma eliminación que si se usan densidades de corriente altas y tiempos cortos (al menos en el intervalo de 1.72 A/dm^2 a 4.01 A/dm^2). Experimentalmente se logró la eliminación total de detergentes en 40 min utilizando 4.01 A/dm^2 y 21 V, pero estas condiciones representarían un costo de energía muy alto. Por lo tanto se concluye que es mejor bajar la concentración de detergentes solo hasta 0.4 ppm (eliminación del 84.7%) en 30 min con una densidad de corriente de 2.29 A/dm^2 y 12 V.

Además de la eliminación de detergentes y nitrógeno amoniacal se oxidan otros compuestos orgánicos. A pesar de que el agua procede de una etapa de floculación química, todavía tiene una carga orgánica importante, con niveles de DQO alrededor de 150 mg/L, además tiene un olor desagradable muy fuerte. Algunos de estos compuestos orgánicos son oxidados directamente en el ánodo, otros son eliminados por electrooxidación indirecta con hipoclorito. La disminución de la DQO en el efluente estudiado es debida a ambos procesos. El olor desagradable del agua se perdió completamente después de 30 min con todas las intensidades de corriente utilizadas sin adición de cloruros (1.72 A/dm^2 a 4.01 A/dm^2), esto indica que la cantidad de materia orgánica que se oxida es importante. En el caso de la electrooxidación con 250 mg/L de cloruros se podía percibir un olor a cloro. La DQO disminuyó hasta 44 mg/L en 30 min, con 2.29 A/dm^2 y 12 V sin añadir cloruros, aunque puede disminuir más si se incrementa el tiempo o la densidad de corriente, sin embargo esto tendría como consecuencia un aumento en el costo. Un aumento de la concentración de cloruros hasta 250 mg/L beneficia la disminución de DQO pero incrementa el

CONCLUSIONES

riesgo de producir compuestos clorados. La eliminación de nitrógeno amoniacal, detergentes y DQO se realiza simultáneamente durante la electrooxidación.

Las estimaciones de los costos de energía por m^3 indican que es necesario disminuirlos y que se puede lograr reduciendo la resistencia del agua con la adición de un electrólito. Los valores obtenidos pueden considerarse como un costo máximo debido a que el proceso puede mejorarse con un diseño adecuado de la celda electroquímica necesaria, que debe hacerse en trabajos posteriores. También debe realizarse una optimización de los costos de energía. El costo de energía por metro cúbico para obtener un efluente final con 0.5 ppm de nitrógeno amoniacal, 0.4 ppm de detergentes y 44 mg/L de DQO fue estimado en \$10.43 utilizando una densidad de corriente de 2.29 A/dm², 30 min y 12V, sin añadir cloruros. Añadiendo cloruros hasta una concentración de 250 mg/L el costo disminuye a \$7.83, debido principalmente a que el potencial baja a 9 V.

Por el momento se puede afirmar que el proceso de electrooxidación puede considerarse como una etapa de tratamiento para el agua procedente de las regaderas que puede solucionar los problemas con detergentes y nitrógeno amoniacal que tiene el proceso fisicoquímico actual del deportivo, como dicho proceso disminuye el resto de los contaminantes marcados en la NOM-127-SSA1, entonces, implementando la electrooxidación se puede producir un agua cuya calidad permita su reutilización en diversas áreas con el objetivo de conseguir un ahorro significativo de agua potable, un recurso cada vez más valioso y caro. Este proceso puede ser atractivo en el Distrito Federal donde el precio del agua para unidades deportivas es muy alto y seguramente se seguirá incrementando en el futuro cercano.

El tratamiento electroquímico puede ser una opción viable para el tratamiento del agua residual de las regaderas de los deportivos, el paso siguiente sería la construcción de una celda de banco que permita la optimización económica y el escalamiento a planta piloto. Anteriormente otros estudios han verificado la posibilidad de tratar otros contaminantes incluso más tóxicos, por lo que se debe trabajar en la implementación industrial de la electrooxidación donde los tratamientos convencionales no sean efectivos. Otra opción es acoplar la electrooxidación como una etapa final de los procesos convencionales con el objetivo de mejorar la calidad del agua tratada.

Referencias

1. Robinson Tim, McMullan; Geoff, Marchant Roger y Nigam Poonam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* **77**. 2001. Pp. 247-255.
2. Seoanez Calvo, Mariano. Ingeniería del Medio Ambiente Aplicada al Medio Natural Continental. Editorial Mundi-Prensa. España, 1996. P. 353-376
3. Metcalf and Eddy, Inc. Wastewater Engineering, Treatment, Disposal, and Reuse. 3ª edición McGraw-Hill. Estados Unidos de América, 1991. P. 125, 221, 242-243, 304-306, 434 .
4. Droste, Ronald L. Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment. Editorial John Wiley & Sons, Inc. Estados Unidos de América, 1997. P. 361-362, 385, 400-412, 480, 548.
5. Departamento de Sanidad del Estado de Nueva York, Albany. Manual de Tratamiento de Aguas. 16ª reimpresión. Editorial Limusa. México 1996. P. 93-100.
6. Szpyrkowicz, Lidia; Juzzolino, Claudia y Kaul, Santosh N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent. *Water Research* **35**. 2001. Pp. 2129-2136.
7. Rao C. S. Environmental Pollution Control Engineering. Editorial Editorial John Wiley & Sons, Inc. India. 1991. P. 361, 378, 382-388.
8. Castellan, Gilbert W. Fisicoquímica. 2ª edición. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana. Estados Unidos de América. 1987. P. 454.
9. Sun, G; Xu, XJ. Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater. *Industrial & engineering chemistry research* **36**. 1997. Pp 808-812.
10. Cheremisinoff, Paul N. Handbook of Water and Wastewater Treatment Technology. Editorial Marcel Dekker, Inc. Estados Unidos de América. 1995. P. 135-136.
11. Wolfgang Gerhartz, All y Yamamoto, Stephen, editores. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry **III**. 5ª edición. Editorial Advisory Board. Alemania, 1988. P 255
12. Degrémont Company. Water Treatment Handbook. 5ª edición. Editorial John Wiley & Sons. Francia 1979. P. 136-139.
13. Wachinski, Anthony M. Y Etzel, James E. Environmental Ion Exchange, Principles and Design. Lewis Publishers. Estados Unidos de América 1997. Pp 30-38.
14. K. Jüttner, U; Galla, H. Schmieder. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta* **45**. 2000. Pp. 2575-2594

REFERENCIAS

15. Rajeshwar, K.; Ibanez J. G. and Swain G. M. Electrochemistry and environmental. *Journal of Applied Electrochemistry* **24**. 1994. Pp. 1077-1091.
16. Saracco, Guido; Solarino, Lisa; Aigotti, Ricardo; Specchia, Vito y Maja, Mario. Electrochemical oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentrations. *Electrochimica Acta* **46**. 2000. Pp. 373-380.
17. Panizza, Marco; Bocca, Cristina; Cerisola, Giacomo. Electrochemical treatment of waste water containing polyaromatic organic pollutants. *Water Research* **34**. 2000. Pp. 2601-2605.
18. Comninellis, Ch; Pulgarin, C. Electrochemical oxidation of phenol for waste water treatment using SnO₂ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry* **23**. 1993. Pp.108-112.
19. Chiang, Li-Choung; Chang, Juu-En; y Wen, Ten Chin. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Water Research* **29**. 1995. Pp. 671-678.
20. Szpyrkowicz, L; Naumczyk, J. Y Zilio-Grandi, F. Electrochemical treatment of tannery wastewater using Ti/Pt/Ir electrodes. *Water Research* **29**. 1995. Pp. 517-524.
21. Naumczyk, J.; Szpyrkowicz, L. Y Zilio-Grandi, F. Electrochemical treatment of textile wastewater. *Wat. Sci. Tech.* **34**. 1996. Pp. 17-24.
22. Chiang, Li-Choung; Chang, Juu-En y Tseng, Shu-Chuan. Electrochemical oxidation pretreatment of refractory organic pollutants. *Wat. Sci. Tech.* **36**. 1997. Pp. 123-130.
23. Solano Luna, Luis. Preparación de un electrodo de óxido de estaño para su uso en un tratamiento de un efluente industrial. Tesis. Facultad de Química UNAM, México D.F. 2003.
24. Garduño Miranda, Jose Jesús. Preparación de electrodos de alto sobrepotencial de oxígeno. Tesis. Facultad de Química, UNAM. México D.F. 1997.
25. HACH company. DR/2000 Spectrophotometer Handbook, Manual de procedimientos. Estados Unidos de América, 1993. P. 25-29, 31-35, 97-103, 105-109, 111-114,
26. Mendhan, J.; Denney, R.C.; Barnes, J.D.; Thomas, M.J. K. Vogel's Textbook of quantitative chemical analysis . 6^o ed. Editorial Prentice Hall. Singapur, 2000. P. 424- 422, 663-664.
27. Boltz, David F. y Howell James A., editores. Colorimetric determination of nonmetals. Editorial John Wiley & Sons. Estados Unidos de América. 1978. P. 92,230, 205-208,
28. Hedrick, C. E.; Berger A., Bruce. Extraction of Anions using Triphenylmethane Dyes. *Analytical Chemistry* **38**. 1966. Pp. 791-793.
29. Comninellis, Ch.; Nerini, A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *Journal of Applied electrochemistry* **25**. 1993. Pp. 23-28.
30. Vicent, F.; Morallón, E.; Quijada, C.; Vázquez, L. y Aldaz, A. Characterization and stability of doped SnO₂ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry* **28**. 1998. Pp. 607-612

REFERENCIAS

31. Johnson, D.C.; Feng, J. y Houk, L. L. Direct electrochemical degradation of organic wastes in aqueous media. *Electrochimica Acta* **46**. 2000. Pp. 323-330.
32. Murphhy J., Oliver; G.Hitchens, Duncan; Kaba, Lamine y Verostko, Charles E. Direct electrochemical oxidation of organics for wastewater treatment. *Water Research* **26**. 1992. Pp. 443-451.
33. Broze Guy, editor. Handbook of Detergents, part A Propieties. Science Series. **82**. Marcel Dekker Inc. Estados Unidos de América, 1999. P. 8-21.
34. Lin, H Sheng; Lin, Chi M. Y Leu, Horng G. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton Oxidation. *Water Research* **33**. 1999. Pp. 1735-1741.
35. Hisao, Hidaka; Jincai, Zhao; Pelizzetti, Ezio y Serpone, Nick. Photodegradation of surfactants. Comparison of Photocatalytic Processes between Anionic Sodium Dodecylbenzenesulfonate and Cationic Benzylododecyldimethylammonium Chloride on the TiO₂ Surface. *The Journal of Physical Chemistry* **96**. 1992. Pp. 2226-2230.
36. Bonfatti, F.; De Battisti, A.; Ferro, S.; Lodi, G. y Osti S. Anodic mineralization of organic substrates in chloride-containing aqueous media. *Electrochimica Acta*. **46**. 2000. Pp. 305-314.