



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

LA IMPORTANCIA DE LOS MATERIALES DSA EN LAS PLANTAS
DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES POR
ELECTROFLOCULACIÓN.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO MECÁNICO ELECTRICISTA

PRESENTA:

ARMANDO BELLO LÓPEZ

ASESOR: ING. JOSÉ CASTILLO SÁNCHEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



DEPARTAMENTO DE
EXÁMENES PROFESIONALES

ATN: M. en A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos LA TESIS:

"La importancia de los Materiales DSA en las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales por Electrocoagulación".

Que presenta el pasante: ARMANDO BELLO LÓPEZ

Con número de cuenta: 30615123-3 para obtener el Título de: Ingeniero Mecánico Electricista

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 24 de abril de 2014.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	<u>Ing. Guillermo Santos Olmos</u>	
VOCAL	<u>Ing. José Castillo Sánchez</u>	
SECRETARIO	<u>Ing. Jorge Adolfo Peláez Salinas</u>	
1er SUPLENTE	<u>Ing. Roberto Reyes Arce</u>	
2do SUPLENTE	<u>Ing. Baruch Arriaga Morales</u>	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

AGRADECIMIENTOS:

La realización de dicho trabajo fue posible a la valiosa colaboración de diversas personas, por mis padres a los cuales me indujeron a seguir adelante, en las que destaco a mi mamá por todo el apoyo brindado por el tiempo transcurrido durante mi carrera, la paciencia, el ánimo y la gran participación que ha tenido durante mi formación académica.

Así mismo al igual a todas las personas que me rodean en mi familia, mi hermana, amigos y personas que estimo bastante siempre motivándome a seguir adelante; a ustedes por el gran apoyo emocional y mental, por siempre mi agradecimiento.

A mi padre que estaría bastante orgulloso por esta trayectoria, aunque no esté físicamente, siempre me brindo la luz haciéndome fuerte a cumplir las metas.

A gran parte de mis profesores de ingeniería que me dieron las bases del conocimiento y la culminación de otra etapa más.

A todos ellos, se los agradezco.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	4
RESUMÉN.....	6
INTRODUCCIÓN.....	7
OBJETIVOS.....	9
CAPÍTULO 1 GENERALIDADES.....	10
1.1 Composición de las aguas negras o residuales.....	11
1.2 Los sólidos de las aguas negras.....	13
1.3 La industria y el agua.....	15
CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES.....	16
2.4 Electrodo y Celdas electroquímicas.....	17
2.5 Electrodo DSA.....	19
2.6 Electrofloclación con DSA.....	20
2.7 Referencia y composición de material DSA.....	21
2.7.1 Selección de la base de metal y componentes del revestimiento en electrodos.....	22
2.7.2 Fabricación de los electrodos.....	24
2.7.3 Arreglo de electrodos.....	25
2.8 Caracterización electroquímica.....	28
2.8.1 Caso de la caracterización electroquímica de DSA, tipo de electrodos con sustrato de niobio.....	30
CAPITULO 3 USO Y APLICACIONES.....	31
3.1 DSA para el desprendimiento de cloro.....	32
3.2 DSA para el desprendimiento de oxígeno.....	34
3.3 Esquema de planta de electrofloclación basado en el tratamiento de aguas contaminadas.....	35
3.4 Uso de ánodos dimensionalmente estables para el tratamiento electroquímico de aguas residuales textiles.....	41
3.4.1 Electrolisis en aguas residuales textiles.....	42

CAPITULO 4 CONDICIONES Y CARACTERIZACIÓN.....	46
4.1 Protección y corrosión de metales.....	47
4.2 Ventajas y desventajas.....	49
4.3 Discusión.....	53
4.4 Conclusiones.....	54
BIBLIOGRAFÍA.....	55

Resumen

La electrofloculación es un método novedoso mediante el cual, a través del paso de la corriente eléctrica, permite desestabilizar todos los sólidos que puedan estar contenidos en un agua residual y convertirse en una buena alternativa de solución de plantas de tratamiento en la industria y otros usos.

El objetivo principal del trabajo presente es estudiar los diferentes materiales que existen dentro de los ánodos DSA para los sistemas de tratamiento de aguas a partir de la electrofloculación, seleccionando el material deseado para su óptimo funcionamiento y su larga duración de éste.

La investigación de los materiales DSA en la electrofloculación se obtuvo a partir de diferentes fuentes de investigación tales como libros, artículos, revistas de divulgación científica, entre otros para dicho trabajo.

En nuestro trabajo se estudiarán los materiales para seleccionar nuestro ánodo óptimo para el afluente de agua, siendo una selección de material la cual esté basada en mayor beneficio a largo plazo y menor costo hacia futuro, así como las ventajas que tiene respecto al uso de otros metales que se vayan a utilizar dentro del mercado.

Para el tratamiento de aguas por electrofloculación se basa en plantas hechas a la medida dependiendo el uso que se vaya requerir pues este proceso es relativamente sencillo en comparación con otros sistemas de purificación del agua, así mismo, se habla de la remoción de sólidos que se encuentran en el agua y el tiempo de operación y el tipo de ánodo utilizado, manteniendo una distancia óptima entre electrodos para su proceso de remoción de partículas coloidales, aceite y grasa, o bien contaminantes orgánicos.

Por último se estudiaron las ventajas y desventajas de la electrofloculación con este tipo de materiales teniendo en cuenta las condiciones de uso y su utilidad a fin de obtener el agua deseada para dicho objetivo.

Introducción

Nuestros recursos naturales se han vuelto cada vez más escasos con la creciente población mundial, así como su disposición en varias regiones habitadas, el tratamiento de aguas de desecho presenta una serie de retos a alcanzar para lograr la calidad de agua que ésta debe cumplir a las diferentes normatividades que exigen algunas dependencias gubernamentales. En los momentos actuales que las consecuencias de las alteraciones ecológicas son cada vez más sensibles, se hace de vital importancia la investigación orientada en la búsqueda de posibles vías hacia la optimización y recuperación de nuestros recursos naturales; siendo en la actualidad la “crisis de agua” uno de los problemas más alarmantes que afecta nuestro planeta.

Las aguas negras o residuales, son fundamentalmente las aguas de abastecimiento de una población, después de haber sido impurificadas por diversos usos. Desde el punto de vista de su origen, resultan de la combinación de los líquidos o desechos arrastrados por el agua, procedentes de las casas habitación, edificios comerciales e instituciones, y las aguas subterráneas, superficiales o de precipitación que puedan agregarse.

Normalmente, el tratamiento de las aguas, previo a su vertido en medios acuáticos naturales, consiste en la aplicación de una secuencia de operaciones unitarias, que tiene por objetivo eliminar los contaminantes del modo más económico posible. Esta última restricción es importante, dado que para eliminar un mismo contaminante normalmente existirá más de una operación unitaria técnicamente viable, y es el factor económico el que marcará la candidata idónea. De este modo, son comunes en el tratamiento de aguas procesos unitarios físicos, tales como la sedimentación y la filtración; químicos, como la precipitación y la oxidación; y biológicos, tales como la bio-oxidación y la fermentación anaerobia.

Existe una diversa cantidad de metodologías de primer mundo para el tratamiento de aguas, sin embargo no todas las tecnologías están disponibles en forma inmediata. Este trabajo se ha dado a la tarea de poner a su alcance el empleo de las tecnologías existentes, que al momento estén disponibles y listas para efectuarse su instalación, partiremos de ésta investigación sobre tecnologías innovadoras en la importancia de los materiales DSA (Dimensionally Stable Anodes) para el tratamiento de aguas residuales ya que son altamente recomendables para las plantas de tratamiento por electrofloculación, con esto podremos tener la selección de nuestros ánodos y obtener el agua que se utilice en riego, uso personal como el baño, incluso que sea de consumo humano, etc.

Esto es muy importante en las plantas por electrofloculación porque son plantas hechas a la medida para quitar las impurezas ya que la tecnología de electrofloculación es efectiva en la remoción de partículas coloidales, aceite y grasa, o bien contaminantes orgánicos de cualquier agua contaminada, además de que una planta por electrofloculación ocupa poco espacio comparada con otro

tipo de plantas así como su mantenimiento es de bajo costo pues el gasto fuerte sería la inversión al principio, pero teniendo grandes beneficios a largo plazo.

En el proceso, los ánodos son por definición insolubles y teóricamente inertes al proceso. Cuando la electrólisis es en un medio acuoso, predomina el uso de ánodos de plomo en alguna de sus aleaciones donde es predominante, se le confiere al ánodo mejores características físicas y químicas que las del plomo puro, en especial, en lo que se refiere a la estabilidad mecánica, rigidez, dureza y resistencia química a la corrosión, pues los agentes del agua que se van a tratar provocan que no sea factible y perdurable éste material.

Se han desarrollado intentos por incorporar ánodos de metales nobles en la tecnología con ánodos dimensionalmente estables (DSA), donde el platino se aplica en delgadísimas capas sobre un sustrato soportante de titanio para fabricar ánodos alternativos que requieran una menor tensión de sobrevoltaje. Dicha tentativa ha demostrado un ahorro considerable de energía operacional, pero el costo de la inversión inicial han impedido su uso industrial en muchos casos.

Hasta ahora se han probado numerosos otros sustratos para la fabricación de ánodos donde en esta tesis tiene como uno de sus objetivos el estudio de la aplicación de materiales para la electrofloculación en el tratamiento de aguas contaminadas con materia coloidal, soluble, o con emulsiones de fase acuosa o grasosa (O/W).

Objetivos

- Comprender y establecer acciones estratégicas de plantas de tratamiento en aguas residuales a través de la recomendación de materiales DSA para la electrofloculación, para cualquier agua contaminada con excepción de agua radioactiva.
- Utilizar materiales en los sistemas de producción in-situ de cloro para los sistemas rurales de agua potable, desinfección de aguas de proceso, blanqueo en la industria textil, cloración de piscinas de natación, y otros usos.

CAPÍTULO 1

Generalidades

Composición de las aguas negras ó residuales

Las aguas residuales consisten de agua, de los sólidos disueltos en ella y de los sólidos suspendidos en la misma. La cantidad de sólidos es generalmente muy pequeña, casi siempre menos de 0.1 por ciento en peso, pero es la fracción que presenta el mayor problema para su tratamiento y disposición adecuados. El agua provee solamente el volumen y es el vehículo para el transporte de los sólidos.

La cantidad o volumen de aguas negras que se produzcan varía de acuerdo con la población y depende de muy diversos factores. Un municipio exclusivamente residencial que tenga alcantarillas bien construidas a las que no entre el agua de precipitaciones pluviales, puede producir unos 160 litros por persona y por día, mientras que una población industrial o que tenga un gasto de agua para usos domésticos muy alto, podrá producir unos 800 litros o más por persona y por día. Naturalmente, el promedio es mucho mayor cuando las aguas pluviales entran a las alcantarillas que acarrean desechos domésticos e industriales.





Las aguas negras pueden ser originadas por:

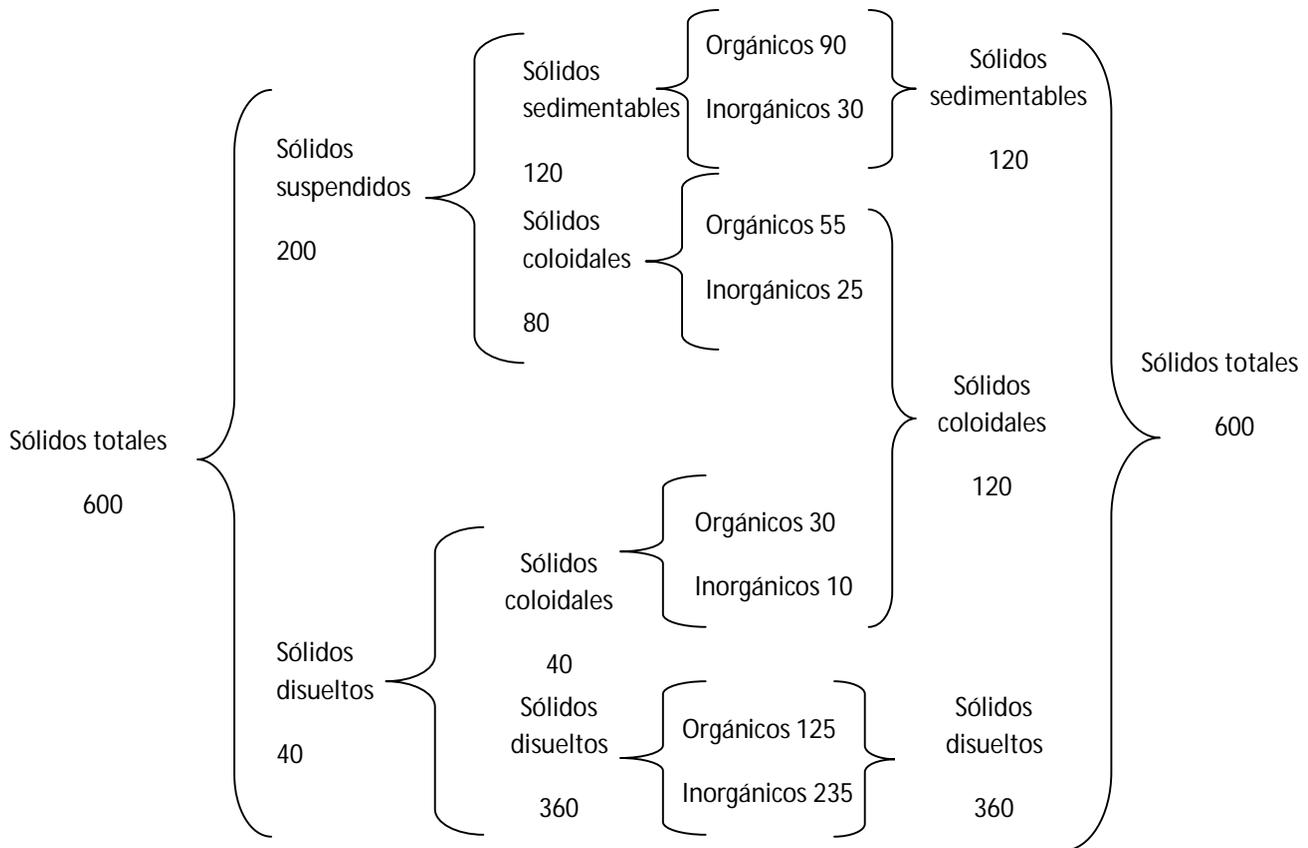
- a) Desechos humanos y animales.
- b) Desperdicios caseros.
- c) Corrientes pluviales.
- d) Infiltraciones de aguas subterráneas.
- e) Desechos industriales.

Estos sólidos pueden estar disueltos, suspendidos o flotando. La propaganda comercial de cierta marca de jabón ha establecido como tipo de pureza aceptable la idea de 99.44 por ciento. Por término medio, las aguas negras domésticas, que contienen más de 99.94 por ciento de agua, satisfacen un requisito de pureza más estricto. No obstante, ese menos de 0.1 % de sólidos de las aguas negras, es una impureza más significativa e importante que el 0.56 % de impurezas del jabón.

Los sólidos de las aguas negras

Los sólidos de las aguas negras pueden clasificarse en dos grupos generales según su composición o su condición física. Tenemos así, sólidos orgánicos e inorgánicos, los cuales a su vez pueden estar suspendidos y disueltos. Esta clasificación se muestra en la figura, junto con sus definiciones.

CONDICION FISICA Y COMPOSICION DE LOS SÓLIDOS CONTENIDOS EN UN AGUA NEGRA DOMÉSTICA MEDIA. (Las cifras indican partes por millón)



Sólidos orgánicos. En general son de origen animal o vegetal, que incluyen los productos de desecho de la vida animal y vegetal, la materia animal muerta, organismos o tejidos vegetales; pero pueden incluirse también compuestos orgánicos sintéticos.

Sólidos inorgánicos. Son sustancias inertes que no están sujetas a la degradación. Ciertos compuestos minerales hacen excepción a estas características como los sulfatos, los cuales bajo ciertas condiciones, pueden descomponerse en sustancias más simples, como sucede en la reducción de los sulfatos a sulfuros.

Sólidos suspendidos. Son aquellos que están en suspensión y que son perceptibles a simple vista en el agua. Incluyen las partículas flotantes mayores que consisten en arena, polvo, arcilla, sólidos fecales, papel, astillas de madera, partículas de alimentos, de basura y otros materiales similares.

Sólidos sedimentables. Son la porción de los sólidos suspendidos cuyo tamaño y peso es suficiente para que se sedimenten en un periodo determinado, que generalmente es de una hora. Debe entenderse que son los sólidos que se sedimentan en una hora en un cono de Imhoff.⁽¹⁾

Sólidos coloidales suspendidos. Se definen algo indirectamente como la diferencia entre los sólidos suspendidos totales y los sólidos suspendidos sedimentables. Su composición es orgánica en unas dos terceras partes, e inorgánicas en el resto; están sujetas a una rápida degradación y son un factor importante en el tratamiento y disposición de las aguas negras.

Sólidos disueltos y totales. El término “sólidos disueltos”, utilizado ordinariamente en los estudio de aguas negras, no es técnicamente correcto. La porción coloidal contiene mayor porcentaje de materia orgánica que la verdaderamente disuelta, debido a que ésta incluye a todas las sales minerales del agua de abastecimiento.

Los totales, se distinguen todos los constituyentes sólidos de las aguas contaminadas. Son la totalidad de sólidos orgánicos e inorgánicos, o la totalidad de sólidos suspendidos y disueltos.

(1). El cono de Imhoff es un recipiente cónico transparente, generalmente de un litro de capacidad y graduado, usado para determinar el volumen de materia sedimentable del agua. Diccionario de ciencias afines, Guadalupe de la lanza.

Es muy importante la promoción de la limpieza y eliminación de las inmundicias y desechos hasta un área alejada del centro de actividad y si no es así, tener una planta de tratamiento donde se trabaje el agua. Solo con estas prácticas puede mantenerse el medio ambiente en condiciones aceptables e inocuas. Entre los detritus de la actividad vital se encuentran las bacterias productoras de enfermedades (patógenas) y los virus, los cuales pueden ser transmitidos fácilmente, por medio de las aguas negras, de los individuos enfermos a los sanos. Es necesario contar con procedimientos regulados adecuadamente para disponer de las aguas negras, a fin de proteger la salud de la población y mantener la limpieza del medio ambiente para el bienestar de los habitantes.

La industria y el agua

El agua es una materia prima esencial para numerosos procesos industriales, donde es empleada como solvente, reactivo, medio de reacción, medio de transporte, medio de transferencia de calor y como un elemento importante de muchos productos.

La industria por lo general suele necesitar y de hecho consume la mayor parte del agua potable destinado a los seres humanos. Infinidad de productos necesitan de grandes cantidades de agua para ser fabricados. La industria por su parte contamina y necesita del agua para diluir los contaminantes y expulsarlos al exterior.

La aplicación de la técnica de electrofloculación está en tener una alternativa para el tratamiento de aguas residuales que la hará útil en algunos casos, pero sin sustituir totalmente los procedimientos químicos y biológicos que se han venido aplicando desde tiempos muy remotos. La naturaleza misma ha mitigado los impactos ambientales causados por el hombre, restableciendo el equilibrio ecológico y biológico necesario para la supervivencia de este.

En años recientes, los efectos acumulativos de la contaminación han llevado a una mayor preocupación general y a una legislación cada vez más estricta en lo que concierne a la descarga de residuos industriales a cuerpos receptores de agua. Sin embargo, en un mundo que experimenta un fuerte crecimiento demográfico e industrial, el consumo de agua aumenta constantemente, en donde la prevención de la contaminación en las corrientes de agua permitirá el desarrollo sustentable.

CAPÍTULO 2

Antecedentes

Electrodo y Celdas electroquímicas

Un electrodo es un conductor utilizado para hacer contacto con una parte no metálica de un circuito, por ejemplo un semiconductor, un electrolito, el vacío (en una válvula termoiónica), un gas (en una lámpara de neón), etc. A nivel químico, se entiende por electrodo, cada una de las superficies donde se produce un proceso de óxido-reducción. [1].

Ánodo y cátodo en celdas electroquímicas.

Un electrodo en una celda electroquímica, se refiere a cualquiera de los dos conceptos, sea ánodo o cátodo, que también fueron acuñados por Faraday. El ánodo es definido como el electrodo al cual los electrones vienen de la celda y ocurre la oxidación, y el cátodo es definido como el electrodo en el cual los electrones entran a la celda y ocurre la reducción. Cada electrodo puede convertirse en ánodo o cátodo dependiendo del voltaje que se aplique a la celda. Un electrodo bipolar es un electrodo que funciona como ánodo en una celda y como cátodo en otra. [1].

- Celda primaria

Una celda primaria es un tipo especial de celda electroquímica en la cual la reacción no puede ser revertida, y las identidades del ánodo y cátodo son, por lo tanto, fijas. El Ánodo siempre es el electrodo negativo. La celda puede ser descargada pero no recargada. [1].

- Celda Secundaria.

Una celda secundaria, una batería recargable por ejemplo, es una celda en que la reacción es reversible. Cuando la celda está siendo cargada, el ánodo se convierte en el electrodo positivo (+) y el cátodo en el negativo (-). Esto también aplica para la celda electrolítica. Cuando la celda está siendo descargada, se comporta como una celda primaria o voltaica, con el ánodo como electrodo negativo y el cátodo como positivo. Típicas celdas secundarias son el acumulador de plomo o de Planté, constituido por Pb(0) y PbO₂ en ácido sulfúrico, o los acumuladores de Ni-Cd o Ni-Hme. [1].

(1).CAAMAÑO F., David. *Glosario electrotécnico y electrónico*. 2001.
<http://www.natureduca.com/tecno_gloselec_e02.php>. Fecha de recuperación: 25 de Diciembre de 2013.

La celda electroquímica es un dispositivo experimental para generar electricidad mediante una reacción redox espontánea en donde la sustancia oxidante está separada de la reductora de manera que los electrones deben atravesar un alambre de la sustancia reductora hacia la oxidante. En una celda el agente reductor pierde electrones por tanto se oxida. El electrodo en donde se verifica la oxidación se llama ánodo. En el otro electrodo la sustancia oxidante gana electrones y por tanto se reduce. El electrodo en que se verifica la reducción se llama cátodo. La corriente eléctrica fluye del ánodo al cátodo porque hay una diferencia de energía potencial entre los electrodos. La diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo se mide en forma experimental con un voltímetro, donde la lectura es el voltaje de la celda. El principio fundamental que rige el comportamiento de las celdas electroquímicas en su carácter de fuentes de corriente eléctrica, está basado en las reacciones químicas que se llevan a cabo entre los electrodos sumergidos en las soluciones electrolíticas por efecto del paso de la corriente eléctrica. Bajo determinadas condiciones, las cuales son aprovechadas industrialmente, es cuando una celda se comporta como una fuente real de corriente eléctrica utilizable. [2].

Importancia de las celdas electroquímicas.

En la actualidad, nuestra vida sería inconcebible sin la presencia de las celdas, ya que hasta lo más cotidiano e imperceptible funciona por medio de las pilas; actividades tan cotidianas como el despertar no podrían realizarse, ya que el despertador necesita de las pilas; tampoco el ver televisión, o encender un computador, son todas actividades que necesitan, para su funcionamiento, la presencia de las pilas. También son importantes en circunstancias vitales, como por ejemplo, para las personas que usan un marcapaso artificial, que es un artefacto que necesita de pilas, y en general casi todos implementos médicos necesitan de las pilas. [2].

(2). CHÁVEZ, Idalberto. Celdas electroquímicas. La acumulación de energía eléctrica tiene en la química un poderoso aliado.
<<http://www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/Energia16/HTML/articulo04.htm>>. Fecha de recuperación: 2 de Enero de 2014.

Electrodos DSA

El uso de electrodos de óxidos metálicos para diversas aplicaciones tecnológicas es relativamente reciente. El hallazgo o invención de este tipo de electrodos, generalmente denominados ánodos dimensionalmente estables (DSA®), es debido a Henry Beer que patentó este tipo de electrodos en 1965, Beer obtuvo la patente en Estados Unidos⁽¹⁾ de los llamados Ánodos Dimensionalmente Estables (DSA por su nombre en inglés) que, aunque en un principio estaban dedicados a la industria del cloro, han representado uno de los desarrollos más grandes en la electroquímica aplicada pues se trata de electrodos con una vida muy larga y que no reducen sus dimensiones con el paso del tiempo, evitando cambios drásticos en las condiciones de reacción. Estos ánodos consisten básicamente en óxidos metálicos depositados sobre un soporte de titanio o algún otro metal conductor resistente a la corrosión.

El desarrollo de estos electrodos ha sido impulsado por la demanda de la industria más importante desde el punto de vista electroquímico, la industria cloro-sosa. El DSA, no presenta un desgaste en sus dimensiones durante los procesos de operación, por lo que recibe el nombre de “ánodo dimensionalmente estable”. En las células electroquímicas de estas factorías en los años 50 se usaban ánodos de grafito al ser un material relativamente barato y estable en condiciones de producción anódica de cloro⁽²⁾.

Desde 1971 los científicos han estudiado con profundidad estos electrodos con el fin de comprender y mejorar sus propiedades electrocatalíticas, empleando una gran variedad de técnicas experimentales, tanto electroquímicas, como otras más características de la Ciencia de Materiales: Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Masas de Iones Secundarios (SIMS), etc.

Los DSA están dando buenos resultados en la degradación de materia orgánica, además son más económicos que los electrodos BDD (electrodo de diamante dopado con boro) y podrían usarse a nivel industrial.

El dióxido de estaño es usado ampliamente como material anódico debido a su preferencia por la electro-combustión dado que el estaño está en su estado de oxidación más alto y no puede acomodar más oxígeno en su red cristalina. Además, la alta conductividad del estaño resulta en una oxidación muy eficiente.

El caso del dióxido de plomo es muy parecido al del estaño pero con la desventaja de que el plomo que se llegue a desprender del electrodo incrementaría la toxicidad del medio, además de que no soporta densidades de corriente muy altas.

(1). HB Beer, Brit. Patent, 1 147 442 (1965)

(2). AT Kuhn en Industrial Electrochemical Processes, Elsevier, New York, 1971

Por otra parte, los electrodos de mezcla de óxidos, los dióxidos de rutenio y de iridio, son materiales muy estables en el sentido de que tienen un tiempo de vida muy largo (el dióxido de rutenio es el material del que originalmente se hicieron los DSA), pero típicamente forman ánodos activos ya que ambos metales pueden aumentar su número de oxidación. En cambio, los ánodos de óxido de estaño son no activos y muy eficientes. Probando mezclas de éstos materiales se espera encontrar un electrodo con un tiempo de vida largo y al mismo tiempo muy eficiente.

Una ventaja de estos electrodos es que a potenciales grandes en los que los compuestos orgánicos son oxidados principalmente a CO_2 , no se observa ni desactivación, ni adelgazamiento del electrodo.

Electrofloculación con DSA

El fundamento de la operación electro-floculación, radica en que las partículas que se hallan en suspensión en el agua tienen un carácter eléctrico que las hace recolectora de iones de carga opuesta, para que estas reacciones se lleven a cabo, inevitablemente ocurrirá la polarización de los electrodos, la cual es definida como la desviación del potencial aplicado respecto al potencial. Este cambio de potencial es conocido como sobre potencial, el cual puede ser controlado aumentando la conductividad de la solución, el área efectiva de los electrodos o la distancia entre ellos. De modo que el equilibrio por el paso de corriente forma agregados más grandes llamados flóculos, los cuales por su mayor peso sedimentarán por la gravedad, aunque debido a las burbujas de este proceso serán desprendidos y llevados a la superficie del agua.

Las propiedades bien conocidas de los iones de aluminio como un agente coagulante hacen que se combinen con los contaminantes. Las burbujas de gas generado pueden capturar los aglomerados coagulados, similar a la aplicación en flotación de aire disuelto por unidad (DAF), resultando en la mayoría de los contaminantes, llevados a flotar en la superficie. En teoría, este proceso de electrofloculación puede ser utilizado como una alternativa al procesamiento de "DAF", con la ventaja añadida de que no hay productos químicos que se añadirán. Como es el caso con DAF, no hay filtros para ser utilizados en la eliminación de contaminantes al final.

Además de la utilización de aluminio, otros metales también tienen propiedades de coagulación y se pueden utilizar en lugar de aluminio. El uso de estos en conjunto con o independientemente de la utilización de aluminio, ofrece varias ventajas potenciales asociadas con el proceso de electrofloculación; no al menos de aquellos es que se añade el coagulante catiónico de aluminio/metál sin la adición de un anión. Esto significa que todo el proceso es llevado a cabo sin ningún efecto sustancial sobre la salinidad del agua.

En los últimos años, se han estudiado una amplia variedad de materiales en la elaboración de electrodos DSA para electrofloculación, dentro de los cuales se encuentra el Platino(Pt), Paladio(Pd), Oro(Au), Rutenio(Ru), Iridio(Ir), Estaño(Sn), Platino(Pt), entre otros; en forma dispersa sobre diferentes sustratos. Estos materiales se caracterizan por su alta eficiencia en la eliminación y transformación de compuestos orgánicos, o bien por la degradación de compuestos altamente tóxicos gracias a su estabilidad, elevados valores de sobre-potencial para la reacción de evolución de oxígeno y bajas resistencias, con la ventaja de ser utilizados en condiciones ácidas, neutras e incluso alcalinas.

Referencia y composición de material DSA

La capa conductiva de los electrodos de DSA, generalmente se constituye por una mezcla de óxidos de metales activos e inertes. Los óxidos activos actúan como electrocatalizadores, mientras los óxidos inertes modulan las propiedades electroquímicas de los componentes más reactivos, proporcionando alta actividad catalizadora y vida superior.

Según se varíe la composición de los electrodos, el tiempo de electrolisis y densidad de corriente, se obtienen distintos porcentajes de: remoción de componentes fenólicos, $COT_{(1)}$, absorbencia y toxicidad. Aunque la eliminación de COT no es eficiente, regulando una densidad de corriente mínima se alcanzan valores más aceptables. Sin embargo, para esas condiciones, el Cr^{+3} se oxida a Cr^{+6} , siendo esto indeseable por que el cromo hexavalente presenta mayor toxicidad.

En muchos de los electrodos DSA los óxidos conductores de metales nobles se combinan con otros óxidos no conductores de metales que aumentan su estabilidad y actividad electrocatalítica, a la par que disminuyen el precio del electrodo.

Un punto clave que explica en muchos casos la mejora de las propiedades de la capa del óxido mixto electrocatalítico es la similitud entre las estructuras cristalinas de los diversos óxidos, que como hemos indicado es tipo rutilo. Esta similitud promueve que se formen disoluciones sólidas más estables tanto química como electroquímicamente, o aumentan grandemente la dispersión del metal noble mejorando sus propiedades electrocatalíticas.

En la búsqueda para DSA, electrodo de tipo para la producción de oxígeno en soluciones ácidas, nueve revestimientos binarios con IrO_2 , RuO_2 , Pt (dióxido de iridio, óxido de rutenio, platino) como componente conductor, y TiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 (óxido de titanio, dióxido de zirconio, pentóxido de tantalio) como óxidos inertes, han sido depositados en titanio, examinados por sus propiedades microestructurales y probados por su actividad electro-catalítica y su estabilidad anódica.

Los electrodos DSA son caracterizados por un activo revestimiento delgado (generalmente pocos micros) depositados en una base metálica, generalmente en una válvula de metal: Ti, Zr, Ta, Nb (Niobio). La selección y la influencia de la base de metal han sido investigadas y discutidas en un papel previo. El revestimiento habilita el transporte de la carga eléctrica entre la base del metal y el electrodo/interfaz electrolito, y es escogido por su alta química y estabilidad electroquímica, y su habilidad a catalizar la reacción electroquímica deseada.

Los ánodos DSA primeramente muestran que los óxidos de metal noble pueden mostrar mucho mejor rendimiento que aquellos que corresponden a los metales nobles, destacando el crecimiento de un nuevo campo de electroquímica aplicada. Electroquímicamente óxidos activos, tal como RuO_2 y IrO_2 , representan en lo general el elemento más caro en revestimiento.

Cuando es utilizado en intensas condiciones, pierde sus materiales activos provocados por corrosión química o electroquímica, con lo que puede hacer el procedimiento muy caro para la aplicación tecnológica. Por lo tanto, y desde principio de los electrodos DSA los óxidos puros han sido mezclados con óxidos estabilizadores los cuales pueden o conducir o no conducir. Muy a menudo estos resultados en baja actividad electrocatalítica, pero en lo general los tiempos de vida de operación de tal revestimiento puede hacerlo económicamente variable. Los óxidos no conductores son especialmente atractivos debido a su precio considerablemente bajo.

Selección de la base de metal y componentes del revestimiento en electrodos

Los principales requisitos que tiene que cumplir un material electródico para poder ser usado en aplicaciones tecnológicas son ⁽¹⁾:

1. Elevada área superficial.
2. Alta conductividad eléctrica.
3. Buenas propiedades electrocatalíticas.
4. Estabilidad mecánica y electroquímica prolongada.

(1). S Trasatti, Electrochim. Acta 29 (1984) 1503-1512.

5. Elevada selectividad.
6. Disponibilidad y bajo coste.
7. Inocuidad.

Aunque todas estas propiedades combinadas son necesarias en las aplicaciones tecnológicas de un electrodo, alguno de estos puntos requieren alguna atención especial, dependiendo de la aplicación del electrodo.

Los puntos (2) y (4) son aquellos que tienen más interés cuando se quiera trabajar con densidades de corriente elevadas, sin embargo es el punto (3) el más estudiado desde un punto de vista fundamental.

Los electrodos de dióxido de estaño son preparados generalmente mediante descomposición térmica de disoluciones alcohólicas de un cloruro de estaño. Los electrodos así preparados pueden contener Sn metálico, subóxidos de estaño y un porcentaje de cloro incorporado a la red cristalina que actúa como dopante. Aunque se han podido estudiar las reacciones de producción de Cl_2 y O_2 en estos electrodos, el comportamiento de estas capas de SnO_2 es típico de semiconductores.

Tenemos que el tantalio es el que mejor se adapta a los requisitos de estabilización, conduciendo la base del ánodo. Este precio es sin embargo alto si se compara con otros metales más convencionales substraídos como el titanio, y su alta afinidad de oxígeno implica un más sofisticado procedimiento de preparación (oxígeno libre de atmósfera durante el tratamiento térmico). El mismo trabajo también muestra que el circonio no puede ser una buena base para el revestimiento de DSA. En un balance/Costo base, el titanio representa la mejor alternativa y es usado actualmente en la mayoría de las aplicaciones DSA convencionales y fue escogido como metal base para el presente trabajo.

La actividad electrocatalítica para la evolución de oxígeno en varios electrodos de oxígeno, así como la función termodinámica o datos kinect, muestra que RuO_2 , IrO_2 y Pt son entre los mejores catalizadores disponibles para la evolución de oxígeno en la media acida. Estos óxidos fueron seleccionados para más allá de la investigación. A diferencia del caso de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, el cual la termólisis en el aire correspondiente al dióxido, las medidas termogravimétricas en $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ muestran que el rendimiento de termólisis PtO es casi solo metálico.

Fabricación de los electrodos

El método óptimo para la preparación de electrodos que en este caso sería de Ti/SnO₂ (Titanio con óxido estáñico) consta de las siguientes etapas:

1. Pretratamiento del sustrato metálico.

Previamente a realizar el depósito del óxido electrocatalítico es necesario hacer un pretratamiento al metal base. El pretratamiento persigue un doble objetivo. Por un lado se desea eliminar la capa de óxido superficial que pasiva al metal (TiO₂). Este óxido es un aislante eléctrico y poco coherente con el metal base, por lo que es necesario limpiar la superficie para poder usar este sustrato como colector de corriente de la capa de óxidos electrocatalíticos. Un segundo objetivo que persigue el pretratamiento del metal base es aumentar la rugosidad del electrodo con el fin de aumentar la adherencia de la capa de óxidos al sustrato ⁽¹⁾.

El pretratamiento más habitual es un ataque químico de la superficie de titanio con un ácido en caliente, HCl o ácido oxálico. El pretratamiento con HCl es más agresivo para la superficie. Con el ácido oxálico se consigue una rugosidad suficiente que asegura una buena adherencia del depósito, y tiene la ventaja de no introducir cloruros que pueden ser más difíciles de eliminar de la superficie y modificar las propiedades del depósito.

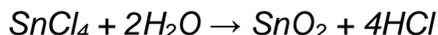
2. Aplicación de la disolución precursora.

Los electrodos se prepararon a partir de una disolución etanólica de una sal precursora del óxido de estaño (SnCl₄ x5H₂O). La disolución precursora se puede aplicar sobre el soporte de titanio mediante un spray o un pincel.

3. Formación del óxido térmico.

Se introduce el electrodo en un horno de mufla a 400 °C. Los pasos 2 y 3 se repiten hasta obtener un espesor de capa deseado.

A causa del tratamiento térmico al aire se produce la reacción que da lugar a la formación de los óxidos de estaño. La reacción que se produce es una hidrólisis de la sal hidratada SnCl₄, según ^(2, 3):



En la figura 2.2 se muestra un estudio termogravimétrico realizado con la sal SnCl₄ x5H₂O. Se observa que la reacción de formación de óxido se produce cuantitativamente a temperaturas superiores a los 200 °C, aunque el peso de la muestra analizada permanece estable a partir de 400 °C donde se calcula que el 100% de la sal inicial es convertida al correspondiente óxido ⁽²⁾.

(1). GP Verseci, J Rolewicz, Ch. Comninellis, J Hinden, Thermochem. Acta 176 (1991) 31-47.

(2). Ch Comninellis, GP Verseci, J App. Electrochem. 21 (1991) 335-345.

(3). B Correa-Lozano, Ch. Comninellis, A De Battisti, J App. Electrochem. 26 (1996) 683-688.

4. Tratamiento térmico del electrodo.

Un tratamiento térmico final a 600 °C mejora las propiedades eléctricas de la capa de óxidos superficiales.

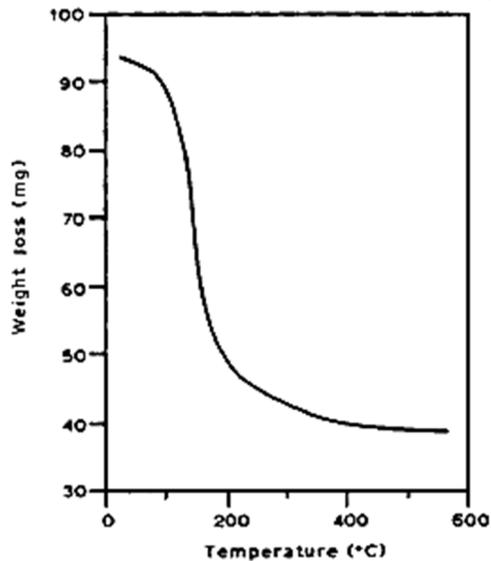


Figura 2.2: Medida termogravimétrica de la sal $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$. Velocidad del incremento de temperatura $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (2)

Arreglo de electrodos

Los electrodos pueden estar dispuestos en diferentes patentes. Por lo general un electrodo de placa está instalado en la parte inferior, mientras que un electrodo de pantalla está fijado en 10-50 mm por encima del electrodo de placa, como se muestra en la figura 11.1.

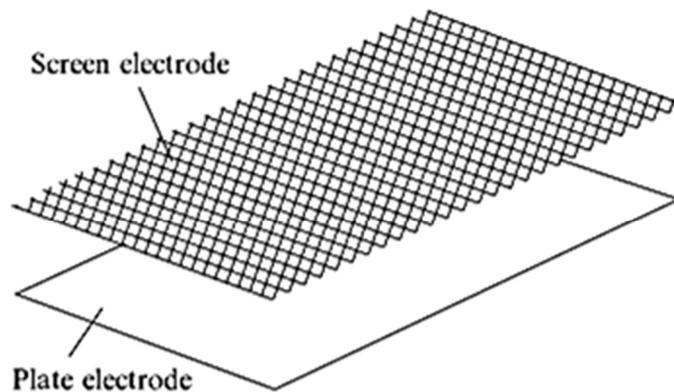


Fig. 11.1 Arreglo convencional de electrodos

En tal disposición, sólo el electrodo de pantalla superior se enfrenta al flujo de agua, mientras la parte inferior del electrodo no interactúa con el flujo directamente. Por lo tanto las burbujas generadas en la parte inferior del electrodo no pueden ser dispersadas inmediatamente en el agua al ser tratada. Esto no sólo disminuye la disponibilidad de las pequeñas burbujas disponibles, pero también incrementa la posibilidad de romper los flóculos formados previamente, afectando la eficiencia de flotación. Además si la conductividad es baja, el consumo de energía será inaceptablemente alto debido al largo espaciamiento requerido para prevenir un corto circuito entre el electrodo de pantalla flexible superior y la placa del electrodo inferior.

Esto hace EF no favorable económicamente en competencia con los convencionales de flotación por aire disuelto (DAF). Mas sin embargo, el mantenimiento del sistema de electrodos es un problema porque en el electrodo de pantalla es fácil que sea torcido por los depósitos indeseables, tales como tela, y difícil de limpiar una vez torcido.

Fig. 11.2 Vertical electrodes arrangement

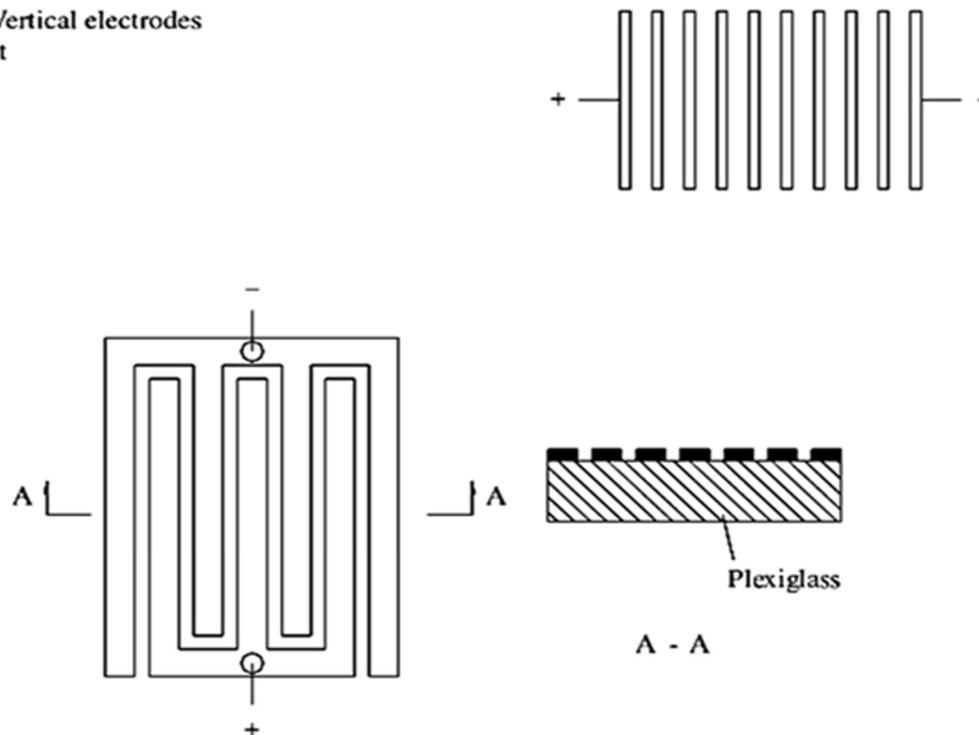
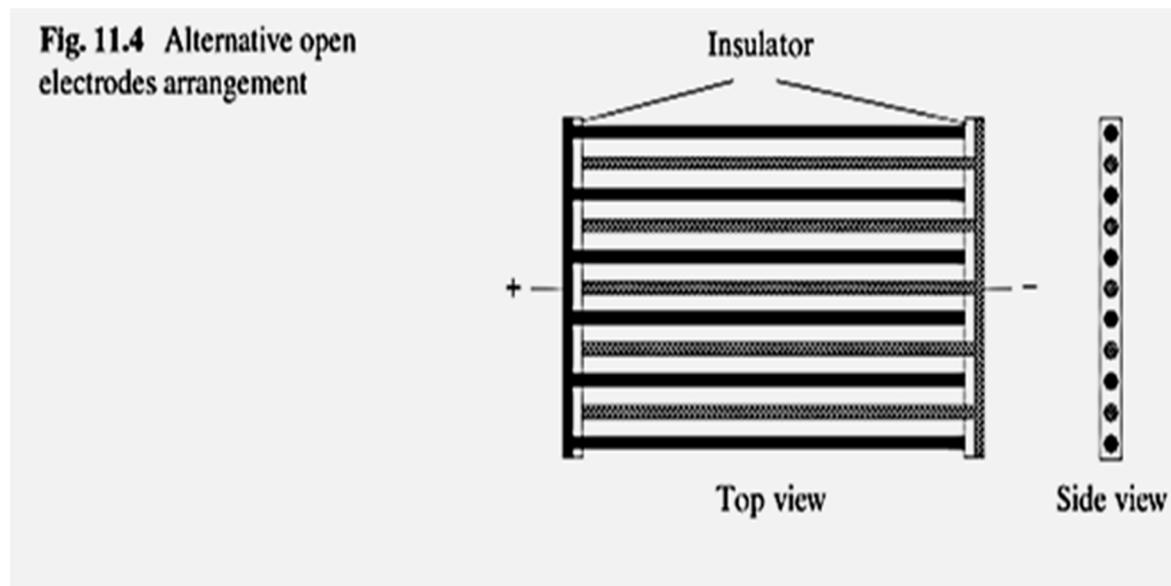


Fig. 11.3 Open electrodes arrangement

Los electrodos pueden ser arreglados verticalmente como se muestra en la figura 11.2. Para dicha disposición, tanto de los ánodos y los cátodos son diseñados con forma de placa, y por lo tanto pueden ser arreglados fácilmente. Sin embargo, las burbujas generadas tienden a subir a lo largo de la superficie de los electrodos, que es a menudo observado en el proceso de electrocoagulación resultando en una coalescencia rápida de burbujas y por lo tanto la eficiencia de flotación.

Mas sin embargo, los electrodos pueden ser arreglados abiertamente con el ánodo de tenedor y el cátodo se coloca en el mismo plano como se muestra en la figura 11.3. La flotación eficaz se obtiene debido a la dispersión rápida de pequeñas burbujas generadas dentro del flujo del agua. La dispersión rápida de burbujas es esencial como importante, así como la generación de pequeñas burbujas. Cuando el ánodo y el cátodo son nivelados, una configuración de este tipo abierto permite que tanto el cátodo y el ánodo entre en contacto con el flujo de agua directamente. Por lo tanto las burbujas generadas en ambos electrodos pueden ser dispersadas en el agua rápidamente y atacar a los flóculos directamente, asegurando una alta eficiencia de flotación.

Otro tipo de electrodos abiertos se muestran en la figura 11.4. Estos tienen la ventaja de la propiedad uniforme de la superficie de un electrodo. La configuración abierta se ha demostrado ser muy efectiva en la flotación de aceites y sólidos suspendidos.



El ahorro de energía significativo de electrólisis también se ha obtenido debido a la pequeña separación entre los electrodos usado en el sistema de disposición abierta. Como mencionamos anteriormente, el voltaje requerido en electrólisis en un proceso de EF es principalmente de la caída de potencial óhmico de la resistencia de solución, especialmente cuando la conductividad es baja y la densidad de corriente es alta. En consecuencia el consumo de energía de electrólisis se puede reducir, así como la distancia entre los electrodos disminuye.

Para el sistema convencional de electrodo (Fig. 11.1), debido al corto circuito sencillo entre el electrodo de pantalla superior flexible y el electrodo superior el uso de un espacio muy pequeño es técnicamente difícil. Pero para el sistema de electrodos mostrados en la figura 11.3 y 11.4, la brecha entre los electrodos puede ser tan pequeña como 2 mm.

Caracterización electroquímica

El comportamiento electroquímico de los electrodos de Ti/SnO₂ fue estudiado mediante voltametría cíclica.

Los electrodos preparados a partir de una disolución precursora SnCl₄ x5H₂O (10% en peso)/EtOH presentan un elevado sobrepotencial para la reacción de producción de oxígeno (se alcanza un potencial de hasta 3V/ERH sin que aparezcan corrientes relacionadas con la oxidación del disolvente o del electrolito). Con el fin de comprobar la facilidad del proceso de transferencia de carga de estos electrodos, se estudió el sistema Fe²⁺/Fe³⁺. La respuesta voltamétrica de este electrodo frente al par Fe²⁺/Fe³⁺ se muestra en la figura 2.3.a. La ausencia de picos redox en el voltagrama indica que no se producen adecuadamente los procesos de transferencia de carga a causa de la baja conductividad de la superficie.

Con el fin de aumentar la conductividad del electrodo se introdujo en la disolución precursora un dopante adecuado para el SnO₂. Cuando se utilizó como dopante fluoruro (añadiendo a la disolución precursora NH₄F 1% en peso, 48% atómico) tampoco se obtuvo una respuesta satisfactoria del par Fe²⁺/Fe³⁺. El voltagrama obtenido (fig. 2.3.b) no muestra picos bien definidos para el proceso redox.

El dopante más adecuado para este tipo de electrodos resultó ser el antimonio. Cuando se preparan electrodos a partir de una disolución precursora SnCl₄ x5H₂O (10% en peso) + SbCl₃ (0.1-1% en peso, 1-13% atómico) /EtOH la respuesta voltamétrica del par Fe²⁺/Fe³⁺ mejora grandemente, como muestran las figuras 2.3.c y d. En la tabla 2.2 se muestran los valores de la separación entre los potenciales de pico anódico y catódico para los distintos electrodos estudiados en disolución H₂SO₄ 0.5M + FeSO₄ 0.05M. En esta tabla queda perfectamente ilustrado como el electrodo de dióxido de estaño tiene un carácter semiconductor,

con una separación grande entre la banda de conducción y la banda de valencia que impide una buena transferencia de carga entre la interfase electrodo-electrolito.

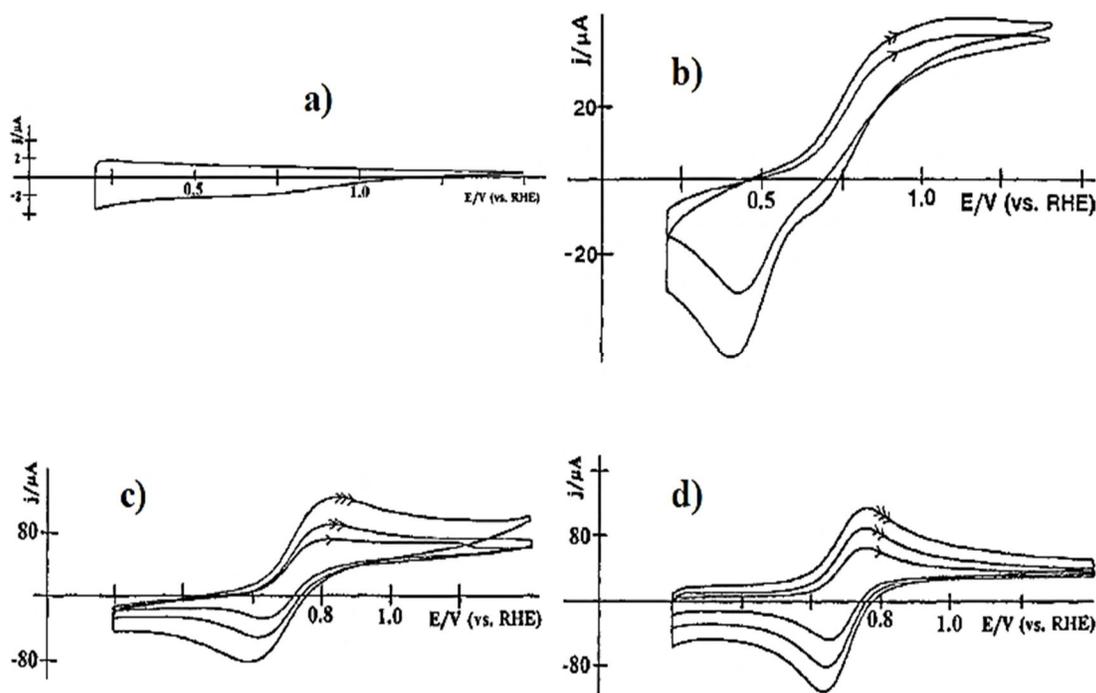


Figura 2.3: Voltagramas cíclicos de diversos electrodos de Ti/SnO₂. Composición nominal de los electrodos a) SnO₂ puro b) SnO₂-F(48%, atom.), c) SnO₂-Sb(1.4%, atom), d) SnO₂ Sb(13%, atom.). Todos los electrodos han sido elaborados con cinco pirolisis. Disolución H₂SO₄ 0.5M +FeSO₄ 0.05M. Velocidad de barrido >50 mV s⁻¹, >>100 mV s⁻¹, >>>200 mV s⁻¹ (1).

Tabla 2.2: Separación entre picos catódico y anódico del par redox Fe₂₊/Fe₃₊ para distintos electrodos en los voltagramas adquiridos a 100 mV s⁻¹ (1).

Composición nominal del electrodo (% atómico)	ΔE_{pico} (mV)
Ti/SnO ₂	–
Ti/SnO ₂ - F(48%)	≈850
Ti/SnO ₂ - Sb(1.4%)	208
Ti/SnO ₂ - Sb(13%)	104
Pt	120
Au	64

(1). JM Herrmann, JL Portefaix, M Forissier, F Figueras, P Pichat, J Chem. Soc., Faraday Trans. 1 (1979) 1346.

Al introducir un dopante adecuado se observa como la transferencia de carga mejora notablemente, y en el caso del electrodo dopado con Sb (composición nominal 13% en átomos) el comportamiento obtenido es parecido al de un metal, y de hecho tiene una respuesta al par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ más reversible que la del electrodo de platino.

Esta transición en las propiedades eléctricas del SnO_2 dopado ha sido comprobada por diversos autores ^(1,2). A niveles de dopado suficientemente altos se puede obtener un semiconductor degenerado que presenta propiedades metálicas, como por ejemplo, una dependencia muy débil de su conductividad eléctrica con la temperatura.

Caso de la caracterización electroquímica de DSA, tipo de electrodos con sustrato de niobio.

En este caso se describe la caracterización electroquímica de electrodos de tipo DSA, utilizando sustrato niobio, y los resultados se compararon con los electrodos tradicionales de tipo óxido, es decir, utilizando sustrato de titanio. La morfología de la superficie, la actividad electrocatalítica, y la estabilidad del recubrimiento se investigaron por microscopio electrónico de barrido, la energía dispersiva de rayos X espectrometría, voltametría cíclica, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), y las pruebas de vida útil.

Las mediciones EIS se registraron a un potencial constante entre 0,2 y 1,0 V vs Ag/AgCl, en la gama de frecuencias de 5 MHz a 100 kHz, usando el método de "sinusoidal única" y una amplitud de la onda senoidal de 5 mV_{pp}. Después de probar un número de diferentes circuitos equivalentes, se encontró que todo el conjunto de datos en el dominio de doble capa de los electrodos puede estar provisto por supuesto de los circuitos R_s (CPEF R_f) (C dl R_{ct}), R_s (CPEF R_f) (CPEdl R_{ct}) y R_s CPEf G (CPEdl R_{ct}). Los resultados sugieren la formación de una película menos la realización de Nb sobre el sustrato cuando se compara con sustrato de Ti.

Los resultados de este trabajo, como la difícil adherencia del revestimiento de niobio, la reducción de la carga voltamétrica y corta vida de los electrodos elaborados en sustrato Nb, sugieren que la sustitución de titanio de niobio es inviable.

(1). JM Herrmann, JL Portefaix, M Forissier, F Figueras, P Pichat, J Chem. Soc., Faraday Trans. 1 (1979) 1346.

(2). E Shanti, V Dutta, A Banerjee, KL Chopra, J App. Phys. 51 (1980) 6243-6251.

CAPÍTULO 3

Uso y aplicaciones

DSA para el desprendimiento de cloro

En los 60's, Henri Bernard Beer, quien trabajo en parmelec⁽¹⁾ y en el equipo italiano de Bianchi, Vittorio De Nora, Gallone, y Nidola, empezaron a estudiar el comportamiento electrocatalítico de los óxidos mixtos de metales y recubrimientos de nitruro para el desprendimiento de cloro y oxígeno⁽²⁾⁽³⁾. Aquellos óxidos fueron obtenidos por la calcinación de precursores pero en una oxidante atmósfera (i.e., aire u oxígeno puro). Aquel RuO₂- basado en ánodos o también llamado "ánodo de titanio rutenizado", compuesto de óxidos de metales mixtos (TiO₂-RuO₂) recubierto de un metal de titanio, ha sido desarrollado con un gran éxito desde 1965, el año famoso de la patente de Beer⁽⁴⁾.

Así esta etapa, la selección de rutenio fue hecha con el simple hecho del bajo costo del metal y su disponibilidad comercial. Estos electrodos fueron protegidos después por diferentes patentes⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾. Ese fue el nacimiento del ánodo activador de titanio (ATA por sus siglas en ingles), también llamado recubrimiento-óxido ánodo de titanio (OCTA por sus siglas en ingles), nombramiento ahora obsoleto y modernizada en 1990 a óxidos mixtos de metales (MMO). Aquellos ánodos eran caracterizados por su estabilidad geométrica y un potencial constante sobre un largo periodo (más de 2 a 3 años). Esto es la estabilidad dimensional en comparación con los ánodos de grafito que proporciona su actual nombre comercial: ánodo dimensionalmente estable (su acrónimo DSA es una marca registrada por Electronor Corp.). La clásica composición de los ánodos es definida en la tabla como sigue:

- (1) Beer, H.B. (1963) Noble metal coated titanium electrode and method for making and using it. US patent 3,096,272; July 2, 1963.
- (2) Bianchi,G; De Nora,V.; Gallone, P.; Nidola, A. (1971) Titanium or tantalum base electrodes with applied titanium or tantalum oxide face activated with noble metals or noble metal oxides. US patent 3,616,445; October 26, 1971.
- (3) Bianchi,G; De Nora,V.; Gallone, P.; Nidola, A. (1976) Valve metal electrode with valve metal oxide semi-conductive face. US patent 3,948,751; April 6, 1976.
- (4) Beer,H.B. (1966) Electrode and method for making the same. US patent 3,234,110; Febraury 8,1966.
- (5) Beer,H.B. (1966) Method of Chemically plating base layer with precious metals of the platinum group. US patent 3,265,526; August 9,1966.
- (6) Beer,H.B. (1972) Electrode and coating therefor. US patent 3,632,498; January 4, 1972.
- (7) Beer,H.B. (1973) Electrode having a platinum metal oxide. US patent 3,711,385; January 13, 1973.
- (8) Beer,H.B. (1973) Electrode and coating therefor. US patent 3,751,291; August 7, 1973.

Definición de ánodos dimensionalmente estables		
Un ánodo dimensionalmente estable es una composición de electrodos hecha de :	1) Base de metal o sustrato	Una base de metal con una propiedad de acción de la válvula, tales como los metales refractarios (e.g., Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo,W) o sus aleaciones (e.g., Ti-0.2Pd, Ti-Ru). Esta base de metal actua como un colctor de la corriente. Algunas veces es posible encontrar en las reclamaciones de una patente en particular de materiales de base inusual (e.g., Al, Si-hierro fundido, Bi, C, Ti ₄ O ₇ , Fe ₃ O ₄).
	2) Capa protectora de pasivación	Una delgada e imprevista capa(unos poco micros) de una valvula protectora de oxido de metal (e.g., TiO ₂ , ZrO ₂ , HfO ₂ , Nb ₂ O ₅ , Ta ₂ O ₅ , NbO ₂ , y TaO ₂ .)
	3) Electrocatalizador	Un óxido electrocatalítico de un metal noble o mas aún, un oxido de PGMS. Este oxido de PGMS(e.g., SnO ₂ , Sb ₂ O ₅ , Bi ₂ O ₃) y también carburos (e.g., B ₄ C) o nitruros.

Como regla general estos ánodos están hechos de una base de metal de titanio cubierto con una capa de rutilo TiO₂ dopado por RuO₂ (30 mol. %).

Estos fueron usados extensivamente en la industria (e.g., De Nora, Magnetochemie, Permelec, Eltech Systems Corp., US Filter, and Heraeus) y ahora son usados en todos los procesos cloro-alkali y en la producción de clorato. Los ánodos dimensionalmente estables para la evolución de cloro son descritas en la literatura técnica por la marca acrónimos DSA[®] (RuO₂) y DSA[®]-Cl₂, y estos disfrutaron un gran avance en la industria por dos razones: primera, rutenio ha tenido el precio más bajo de todos los PGMS y, segunda, que su densidad es la mitad que la de sus prójimos. Mas sin embargo, sus características electroalíticas para la evolución del cloro son satisfactorias.

En condiciones industriales (2 a 4 kA·m²) el servicio de vida de aquellos electrodos era cerca de 5 años. Por tanto, ahora, titanio es la única base de metal para fabricar ánodos dimensionalmente estables para la evolución de cloro. Por lo que la contribución del descubrimiento de Beer al desarrollo de la electroquímica industrial es muy importante.

DSA para el desprendimiento de oxígeno

Muchos procesos industriales requieren de ánodos de larga durabilidad para la evolución de oxígeno en un medio ácido. En comparación con la reacción de evolución de cloro, la evolución de oxígeno conduce a un mayor potencial positivo combinado con la acidez que conduce a condiciones más severas para el material del ánodo. Por lo tanto más materiales son puestos en disoluciones anódicas o en su región transpasiva. Estas condiciones generalmente restringen la selección de materiales adecuados.

Los únicos materiales que pueden resistir a estas condiciones son el oro y los PGMs, pero su uso es prohibido por sus altas densidades y altos precios cuando son requeridos en masa. Ahora, cuando también valoraron los productos químicos, estos materiales pueden ser revestidos sobre la base común de los metales y polarizado a baja densidad de corriente anódica ($1 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$), mientras para mayores condiciones de demanda un ánodo difusión-hidrogeno tiene que ser usado. Sin embargo, su alta actividad electrocatalítica dicta a ser usado un electrocatalizador. Como regla general, el incremento de actividad electrocatalítica necesita ser clasificada como sigue: $\text{Ir} > \text{Ru} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Au}_{(1)}$. Los ánodos de carbón, algunas veces están impregnados de una dispersión de PGMs, ahora son totalmente obsoletos debido a su elevada sobretensión de oxígeno y un fallo rápido durante la electrólisis. De hecho, debido a su alta porosidad, un fenómeno de intercalación ocurre: los aniones penetran en el enrejado y expanden su estructura, que conduce rápidamente al desprendimiento del electrodo.

Por lo tanto la mayoría de materiales de electrodos descritos anteriormente fallaron rápidamente cuando operaron a densidades de corriente anódica altas (e.g, 2 a $15 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$) impuesta por el proceso de demanda electroquímica así como el chapado de oro de alta velocidad, electro-galvanizado del metal en alta velocidad, y electro-obtención de zinc. Basados en buenos resultados obtenidos con óxidos metálicos mixtos, así como $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ y $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ para la reacción de cloro y el gran éxito de DSA en la industria de cloruro-alkalino, estos ánodos fueron optimizados para la reacción de evolución de oxígeno. Varias composiciones del electro-catalizador y metales de base fueron entonces estudiados activamente. Muchos óxidos metálicos que presentan tanto una buena conductividad electrónica, estados multivalencia, y bajo potencial redox₍₂₎ para el óxido de más alto en comparación con el óxido de baja se han reportado prometiéndolo el electrocatalizador.

- (1) Miles, M.H.; Thomason, J. (1976) Periodic variations of overpotentials for water electrolysis in acid solutions for cyclic voltammetric studies. *J. Electrochem. Soc.*, 123(10), 1459-1461.
- (2) Redox: es una medida de la actividad de los electrones. Está relacionado con el pH y con el contenido de oxígeno. Es análogo al pH ya que el pH mide la actividad de protones y el potencial redox mide la de los electrones.

Los valores experimentados para los potenciales estándar redox de parejas de redox son presentados en la siguiente tabla:

Esta información muestra claramente que los candidatos de electrocatálisis, Ir, Ru, Os, Ni, y Co tienen bajo potencial de Redox en comparación con Rh, Pd, y Pt. A pesar de su excelente actividad electrocatalítica, el dióxido de rutenio (RuO₂) se oxida fácilmente a 1.39V/SHE para emitir el tetróxido de rutenio volátil (RuO₄), y es demasiado sensible a la disolución electroquímica.

<i>Potencial estándar para varios pares de óxido</i>	
Mayor/Menor pareja de óxidos	Electrodo de potencial estándar a 298.15 K (E/V vs SHE)
IrO ₂ /Ir ₂ O ₃	0.930
RuO ₂ /Ru ₂ O ₃	0.940
OsO ₂ /OsO ₄	1.00
NiO ₂ /Ni ₂ O ₃	1.43
CoO ₂ /Co ₂ O ₃	1.45
RhO ₂ /Rh ₂ O ₃	1.73
PtO ₃ /PtO ₂	2.00
PdO ₃ /PdO ₂	2.03

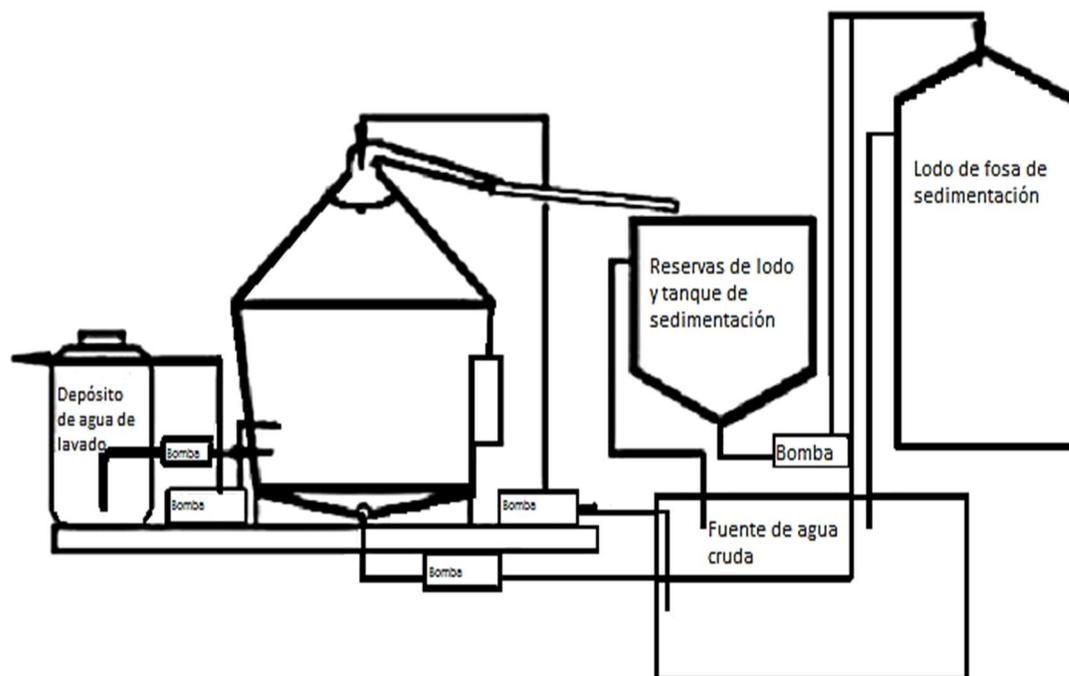
Osmio fue excluido debido a la formación de volátiles (b.p. 130°C) y peligrosidad del tetróxido (OsO₄), mientras los óxidos de níquel y cobalto mostraron poca conductividad. Por lo tanto, el dióxido de iridio (IrO₂) es el recubrimiento electrocatalítico más estable y activo, especialmente cuando se prepara por descomposición térmica de precursores de cloro-iridio.

Esquema de planta de electrofloculación basado en el tratamiento de aguas contaminadas

La electrofloculación implica varias etapas: formación de coágulos; desestabilización del contaminante, partículas en suspensión y ruptura de emulsiones; remoción del material contaminante por flotación debido a las burbujas provocadas. Cuando un potencial es aplicado a los electrodos, elaborados de diferentes metales, especialmente hierro, platino, iridio u otra aleación de metal o aluminio que hemos visto anteriormente, donde ocurre el siguiente proceso: el metal o aluminio del ánodo se disuelven dando origen a iones metálicos, los cuales son hidrolizados inmediatamente para formar hidróxidos y polihidróxidos, estas sustancias son excelentes agentes coagulantes. La coagulación se logra cuando estos cationes son atraídos por las partículas negativas presentes en la solución.

-Proceso donde se concentran los contaminantes para producir lodo que contiene tan poco como 1% del agua tratada.-

El lodo resultante se bombea a distancia y/u otra manera según se requiera. Esto tiene varias ventajas. En primer lugar el contaminante ha sido altamente concentrado y el volumen de material a ser eliminados se reduce considerablemente. En segundo lugar, es posible volver a usar el agua limpia, a veces en la aplicación original, en otros momentos en aplicaciones secundarias. Alternativamente, la eliminación de lodo hace que los costos de residuos al alcantarillado se haga mucho menor debido a los niveles reducidos de contaminantes en el agua.



Después de que el agua ha reaccionado completamente es bombeada fuera de los reactores. Los niveles de aluminio en esta etapa son típicamente menores de 1 mg / L.

Mediciones han demostrado que este nivel de aluminio que cae al agua se le ha permitido soportar más. Por lo general valores inferiores a 0,1 mg / L se alcanzan después de 12 -24 horas continuas, que es menor que los niveles de aluminio menudo encontrado en el agua potable.

El agua separada que contiene el contaminante en el tanque de almacenamiento de flujos, en la mayoría de las aplicaciones, el contaminante se asienta fuera del agua al ponerse de pie por un tiempo corto, por lo general por el hundimiento de la parte inferior. Esto concentra el contaminante en el lodo, mientras que el agua puede ser drenada fuera y regresar a la corriente de los desperdicios para su futuro proceso como pudimos observar en la imagen anterior.

El agua de la parte superior del tanque fluye en el receptor de suspensión y en el tanque de sedimentación. Allí, los contaminantes se depositan en el fondo. Como este tanque se llena, el agua se desborda de nuevo a la fuente de agua cruda. Cuando el lodo se ha acumulado demasiado, se bombea en el tanque receptor de lodos, donde también se produce mayor sedimentación.

Periódicamente el lodo en el fondo del reactor de procesamiento también se bombea en el tanque de sedimentación de lodos. Allí, el lodo se deposita en la parte inferior y los flujos de agua en exceso de la parte superior de la fuente de agua cruda. Por este mecanismo, el contaminante se concentra en tan poco como 1 % del agua original.

La tasa de degradación de los compuestos fenólicos es alta, provistos de que los iones de cloruro están presentes en la solución. La oxidación de los compuestos fenólicos es más rápido que el de sustancias biodegradables, tales como azúcares o aminoácidos. Por otra parte, la tendencia de la toxicidad durante el tratamiento, parece excluir intermedios tóxicos que persisten en la solución cuando se eliminan compuestos fenólicos. Los experimentos en muestras de aguas residuales de molino de aceite de oliva (OMW) muestran que los resultados obtenidos a partir de soluciones sintéticas son extensibles a las aguas residuales real. Cuando los compuestos fenólicos se eliminan por completo, la toxicidad de la solución es muy baja; el color oscuro inicial de la solución, debido a que el pigmento marrón que caracteriza OMW, éste casi desapareció por completo.

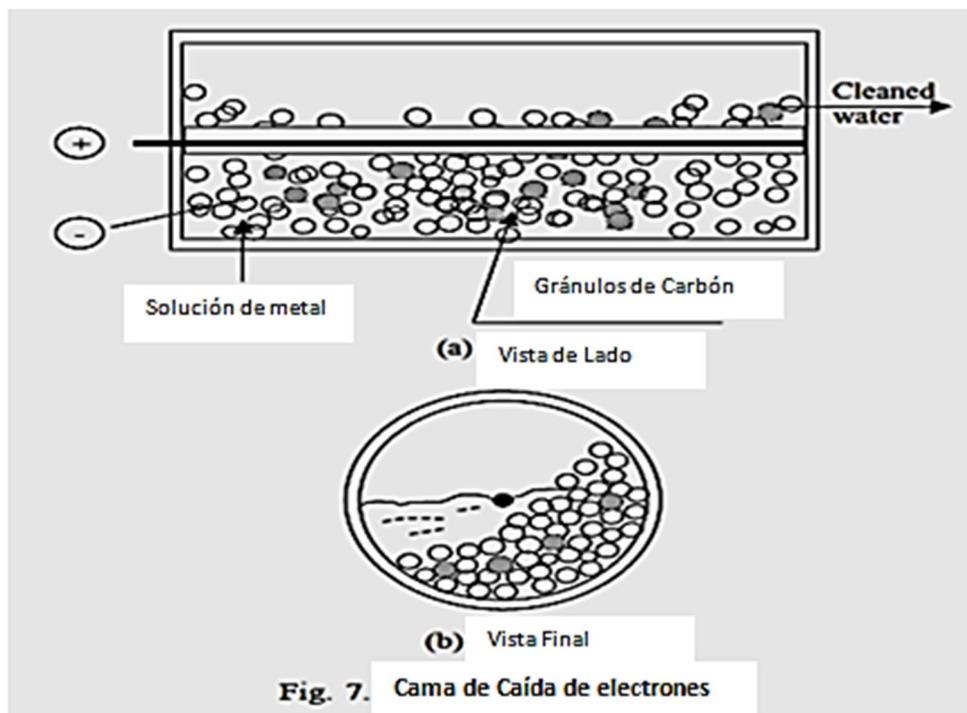
Nuestros ánodos de titanio se caracterizan por una alta eficiencia y una larga vida útil. Algunas de las circunstancias específicas que los ánodos deben soportar son:

- Procesos de descalcificación (por ejemplo, lavado con ácido)
- Las altas velocidades de electrolitos
- La inversión de la polaridad

Para obtener una alta eficiencia de cloruro y una larga vida útil en varias condiciones, los siguientes tipos de ánodos están disponibles, aunque la mayor parte son de grafito y platino ó aluminio. Además de la utilización de aluminio, otros metales también tienen propiedades coagulantes y se pueden utilizar en lugar de aluminio. El uso de estos en conjunto con o independientemente de la utilización de aluminio, ofrecen varias ventajas potenciales asociados con el proceso de electrofloculación. No al menos de éstos es que el metal/aluminio el catión coagulante es adherido sin la adición de un anión. Esto significa que todo el proceso es llevado a cabo sin ningún efecto sustancial sobre la salinidad del agua.

Además, el lodo producido por electrocoagulación se reduce por un factor de 2 o 3 sobre el uso de coagulantes químicos (Musquere et al., 1983). Además, los experimentos sugieren que los iones de aluminio electrolíticamente añadido eran mucho más activos que los iones de aluminio añadido químicamente (Donini et al., 1994), lo que significa que se requiere menos aluminio y que este proceso podría ser utilizado para el tratamiento de un número de diferentes contaminantes que no podrían ser manejado por floculantes químicos tales como el alumbre (sulfato de aluminio).

En el caso de materiales DSA de acero, se hizo de una fina capa de metal noble óxidos de titanio en el sustrato. Se ha utilizado ampliamente en la industria electroquímica. Los materiales del cátodo pueden ser del metal recuperado o de grafito, fibras de carbono, etc el electrodo de cátodo alimentador puede ser de acero o de titanio.



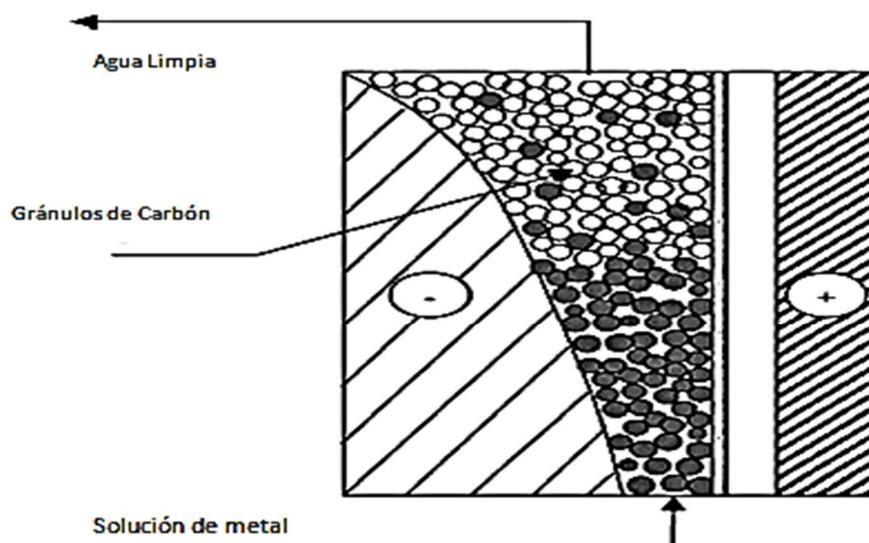


Fig. 8. Reactor de lecho Fijo

La aplicación de un voltaje y el paso posterior de una corriente eléctrica a través del agua que contiene FOGs₍₁₎ (aceites y/o grasas) hace que sean liberados de la emulsión. Las burbujas de gas producidas combinan con la flotabilidad natural de los FOGs y el efecto de coagulación del metal, para elevar los FOGs a la superficie, donde flotan en ésta y son removidos.

Las tasas de extracción de más del 99 % se han logrado a partir de un proceso de una sola etapa. Cuando se combina con un proceso de dos etapas, la eliminación es de más de 99,95 % y se han logrado consistentemente en aplicaciones industriales de tratamiento de hasta 10.000 litros por día. La Tabla 1 proporciona una indicación de los resultados obtenidos a partir de la trampa de grasa-agua. Así mismo reducciones de las concentraciones de FOGs, el nivel de COD₍₂₎ se ha reducido en más del 96 %. En el caso de esta aplicación particular, los residuos del FOGs después del tratamiento, 20 mg / l , era menor que el de 60 mg / L asociados con el agua de alcantarillado.

Varios métodos estaban disponibles para disposición del material retirado. Como los volúmenes de agua que ahora contienen los contaminantes se redujeron considerablemente, los costes asociados con la eliminación, también se han reducido, lo que representa un ahorro considerable.

(1) Por sus siglas en ingles "fats, oils, and greases". Hace referencia a las partículas y residuos sólidos de grasas y aceites, así como sus derivados de éstos.

(2).La mayoría de las aplicaciones de la COD determinan la cantidad de contaminantes orgánicos encontrados en las aguas superficiales (por ejemplo, lagos y ríos) o de aguas residuales, lo que hace COD una medida útil de la calidad del agua.

Tabla 1

Valores obtenidos del antes y después del tratamiento de retenedor grasa-agua y retenedor aceite-agua en un sistema con una capacidad de hasta 10,000 litros de agua por día.

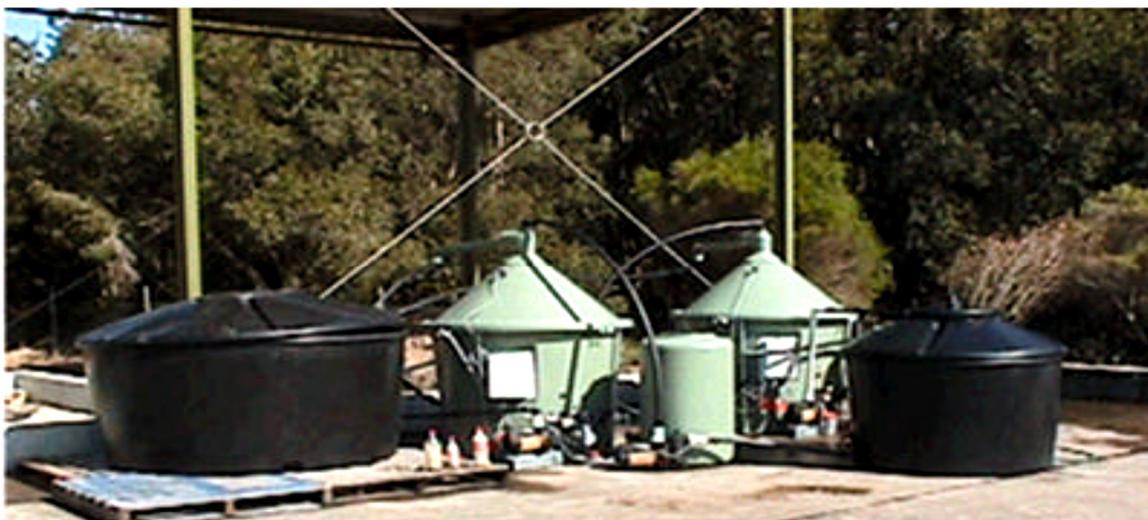
Fuente de agua	Contaminante	Antes mg/L	Después mg/L	%Removido
Retenedor de Grasa	FOG COD	81,440 145,500	20 5,320	99.97 96.30
Retenedor de aceite	FOG COD	6.091 16,360	36.80 763	99.40 95.30

La figura 2 muestra un ejemplo de los resultados obtenidos del retenedor de agua y aceite, donde se puede observar que el agua de aceite que contiene casi negro ha sido reducir a una turbidez de 20 UNT ⁽¹⁾.



Con más sedimentación y/o filtración, una turbidez final de menos de 1 UNT se ha logrado. Una vez más, la concentración de los aceites significa que el volumen a ser eliminados del agua es igualmente considerablemente reducida, dando grandes reducciones en los costos de disposición. Ningún intento todavía no se ha hecho para determinar si los aceites eliminados se pueden utilizar como un combustible o para fines de reciclaje. Si cualquiera de estas aplicaciones estuvieran disponibles, se reduciría considerablemente los costos de operación del sistema mediante la producción de un subproducto que sería vendible y negociable.

Planta donde se trató el agua



Uso de ánodos dimensionalmente estables para el tratamiento electroquímico de aguas residuales textiles.

Sobre el tratamiento de las aguas residuales textiles que contienen colorantes azoicos por oxidación electroquímica en los DSA. Se utilizaron dos composiciones anódicas: $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ (*Titanio con Rutenio y óxido de titanio*) y $Ti/Ir_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ (*Titanio con iridio y óxido de titanio*). Las características de las aguas residuales de la industria textil fueron: pH = 8,3, Cl⁻ = 653 mg / L, y el valor de longitud de onda que corresponde a la máxima absorción de aguas residuales de textiles en la región visible, $\lambda_{595} \text{ nm} = 1,35$ (dil. = 1:2,5). Los experimentos se llevaron a cabo a densidades de corriente aplicadas de 25, 50 y 75 Veces A/m^2 y varias de electrólisis: 5, 10, 15, 30 y 60 minutos. Los espectros UV-VIS de las soluciones electrolizadas fueron registradas y el color removido eficientemente, fue determinado.

Se determinó la eficiencia de eliminación, la degradación de los colorantes por oxidación electroquímica, también se evaluó por el aumento de la absorción a 253 nm (A_{253}). Para ambas composiciones anódicas, la eficiencia de eliminación del color fue del 100%.

Por otro lado, la formación de compuestos orgánicos clorados durante el tratamiento electroquímico de aguas residuales textiles es una desventaja de este método.

El aumento de la conciencia del medio ambiente, ha estimulado el desarrollo de nuevos procesos para la eliminación de contaminantes. Se tienen en cuenta métodos electroquímicos en aquellas situaciones donde el método tradicional no garantiza la concentración de los límites permitidos por las leyes o que son más convenientes económicamente. Los métodos electroquímicos son adecuados para el pre-tratamiento de compuestos orgánicos biorecalcitrantes y de reducción de los contaminantes encontrados en bajas concentraciones (cuando los métodos tradicionales se ven afectados por la lenta cinética).

Chen Guohua ha realizado una extensa revisión sobre la aplicación de la electroquímica a los métodos de tratamiento de aguas residuales. Electrodeposición, electrocoagulación y la oxidación electroquímica han sido revisadas. Los dos últimos métodos demostraron ser eficaces en la eliminación o degradación de los compuestos de materia orgánica refractaria, que también incluyen los tintes.

Electrolisis en aguas residuales textiles

La degradación de colorantes azoicos de las aguas residuales textiles por la oxidación electroquímica se llevó a cabo en un plexiglás celular en los ánodos DSA con las siguientes composiciones: $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ y $\text{Ti/Ir}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$.

Dos ánodos DSA y tres cátodos de acero inoxidable fueron insertados en 1 cm de distancia. El área de superficie activa era de 38 cm^2 . Los experimentos se llevaron a cabo mediante la aplicación de corriente con un amperaje de: 25, 50 y 75 A/m^2 en diversos electrólisis y con tiempos de: 5, 10, 15, 30 y 60 minutos. La configuración de electrólisis (condiciones galvanostáticas), así como la preparación de electrodos fue similar a la usada por:

TABLA 1. Las condiciones de trabajo, absorbencia y la eficiencia en eliminación del color en el ánodo $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$

Densidad de corriente (A/m^2)	Tiempo (min)	Voltaje de Pila (V)	A_{595}	Removedor de color/Eficiencia %
25	5	3.1	2.15	36.64
	10	3.1	0.83	75.46
	15	3.1	0.07	97.70
	30	3.1	< 0.002	100
50	5	3.7	0.34	89.72
	10	3.7	0.02	99.54
	15	3.7	0.01	99.69
	30	3.7	<0.002	100
75	5	4.5	0.02	99.27
	10	4.5	< 0.002	100

* 0.002 Representa el ruido de fondo

TABLA 2. Las condiciones de trabajo, absorbencia y la eficiencia en eliminación del color $\text{Ti}/\text{Ir}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$

Densidad de corriente (A/m^2)	Tiempo (min)	Voltaje de Pila (V)	A_{595}	Removedor de color/Eficiencia %
25	5	3.2	0.99	70.73
	10	3.2	0.12	96.48
	15	3.2	0.04	98.73
	30	3.2	<0.002	100
50	5	3.8	0.02	99.35
	10	3.8	<0.002	100
75	5	4.6	0.01	99.49
	10	4.6	<0.002	100

* 0.002 Representa el ruido de fondo

Estas composiciones anódicas probados en textiles de tratamiento de aguas residuales fue eficaz para el proceso de eliminación de color, pero al $\text{Ti}/\text{Ir}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ se produjo el proceso más rápido que en $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$. Por lo tanto, para una corriente aplicada de una intensidad de $25 \text{ A}/\text{m}^2$ y 5 minutos de electrólisis el color para la eficiencia de remoción fue de 36,64% en $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ y 70.73% a $\text{Ti}/\text{Ir}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$.

Para las mismas composiciones, una intensidad de corriente aplicada de $50 \text{ A}/\text{m}^2$ la eficiencia de eliminación de color fue del 100% después de 30 y 10 minutos de electrólisis, respectivamente.

Las dos composiciones DSA: $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ y $\text{Ti}/\text{Ir}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ se utiliza para el tratamiento electroquímico de las aguas residuales textiles. La concentración de cloruro en el textil de aguas residuales era $\text{Cl}^- = 653 \text{ mg} / \text{L}$ y el valor de longitud de onda que mostró el máximo de absorbencia era $A_{595} \text{ nm} = 1,35$ (dil. = 1:2,5). En la presencia de iones de cloruro colorantes de oxidación a DSA y se produjo en gran

medida por generación de cloro activo, aunque directamente la oxidación electroquímica podría también llevarse a cabo en este proceso.

Por lo tanto el removedor anódico de color tuvo una eficiencia del 100%. La escisión del cromóforo N = N éste enlace se produjo más rápido en $\text{Ti}/\text{Ir}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ para la misma densidad de corriente aplicada, la eficiencia de remoción de color se logró al 100% después de 30 minutos de electrólisis a $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ y después de 10 minutos a $\text{Ti}/\text{Ir}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$.

CAPÍTULO 4

CONDICIONES Y CARACTERIZACIÓN

Protección y corrosión de metales

Como hemos mencionado anteriormente, los DSA son muy caros debido los metales preciosos usados en su construcción. Así mismo los DSA requieren un repintado periódico. La eficiencia de esta protección, u otros ánodos, depende del sobrevoltaje del proceso de oxidación de los componentes de la solución en su superficie en el electrolito dado y en el potencial de activación del metal protegido. Esto se ilustra por el diagrama mostrado en la figura 10.1, en el cual simplifica la polarización en la curva, los cuales son presentados por los ánodos (1-3) y para metales (4,5) los cuales tienen activación potencial E_{a4} y E_{a5} y son protegidos por estos ánodos.

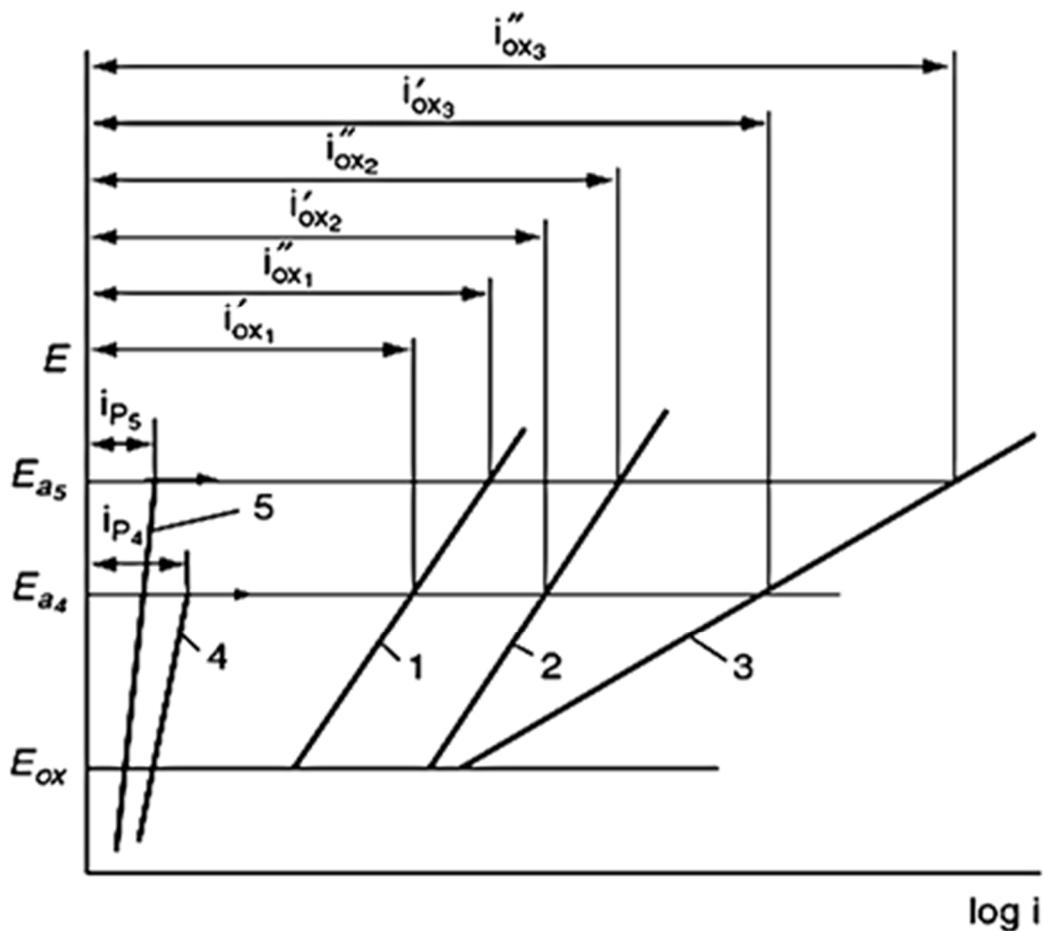


Figura 10.1 La dependencia de la oxidación de corriente i_{ox} en el carácter de la polarización de las gráficas (1-3) y sobre los valores de activación de potencial de los metales protegidos (4,5).

Esto se ve en la figura 10.1 que el más alto (más positivo) es el valor E_a del metal protegido, y mayor será la densidad de corriente de oxidación de los componentes de la solución i_{ox} alcanzado en la superficie del ánodo en el campo de los potenciales los cuales son más negativos que los potenciales de activación E_a . En la figura 10.1 la máxima densidad de corriente obtenida del metal 4, el cual tiene un potencial de activación de E_{a4} , es i'_{ox} y la máxima densidad de corriente es obtenida del metal 5, el cual tiene un potencial de activación de E_{a5} , es i''_{ox} . Esto se observa que $E_{a5} > E_{a4}$, en iguales condiciones, $i''_{ox} > i'_{ox}$. Esto es claro que la densidad de corriente de la oxidación también depende del sobrevoltaje de oxidación del compuesto de soluciones del ánodo, i.e., eso depende de la pendiente de polarización del gráfico del ánodo y su desplazamiento a los valores negativos potenciales (compare gráficos 1-3).

Así, el metal protegido debe poseer un alto nivel potencial de activación E_a y los ánodos necesitan poseer una alta actividad electroquímica para permitir una efectiva protección de la corrosión por un ánodo externo de corriente. Como estas condiciones son satisfactorias, la mayor parte de la corriente externa la cual activa la estructura protectora es concentrada en los ánodos, y no es desgastada por la destrucción de la corrosión del metal, pero por las reacciones de oxidación de los componentes de solución de la superficie del ánodo.

Aquellas soluciones de cloruro y sulfato pertenecen a los medios mas utilizados en las plantas electroquímicas. Por consecuencia, la oxidación de hidroxilo y iones-cloro a oxígeno molecular y cloro, y la oxidación del sulfato-ion a persulfato son las reacciones más ampliamente conocidas. La posibilidad estándar de estas reacciones son bastantes altas: 1.29, 1.36 y 2.01 V, respectivamente. Entre los materiales metálicos estructurales consideradas anteriormente, sólo el titanio y sus aleaciones tienen valores E_a que son significativamente más altos en punto muerto, los medios ácidos y alcalinos que fueron antes mencionados en los valores de potencialidad estándar.

Ventajas y desventajas

Nuestros ánodos en la electrofloculación, son técnicas que involucran la adición electrolítica de iones metálicos coagulantes directamente del electrodo de sacrificio. Estos iones permiten que los contaminantes se aglomeren de la misma forma que si se adicionara un producto químico como el sulfato de aluminio, cloruro férrico, etc. y permitir con ellos su remoción.

La adición electrolítica de los iones metálicos tiene una gran ventaja con respecto a la adición de los químicos, por ejemplo: no aumenta el número de sales en el agua a tratar; produce la mitad o una tercera parte de lodos.

En la electrofloculación, se favorece la remoción de los contaminantes debido a que son arrastrados por las burbujas de gas que se generan en el sistema (H_2 y O_2), por lo que tienden a flotar en la superficie. Para tener mejores rendimientos es necesario instalar un sistema que garantice la remoción de la espuma que flota. (A semejanza del proceso DAF)

Se consideran múltiples factores de trabajo como pueden ser: toxicidad, reactividad, estabilidad, concentración de contaminantes, etc. Siendo mayores las ventajas en éste proceso. Las ventajas de la electrofloculación incluyen alta eficiencia en la remoción de partículas, aparatos compactos y posibilidad de automatización del proceso.

A nivel mundial la máxima utilidad del proceso de electrofloculación en los sistemas para el desprendimiento de cloro, se da en el mantenimiento del agua de piscinas (23). En el mercado se pueden adquirir celdas de diferentes marcas comerciales con diversos arreglos electrodo y para variada capacidad de producción instalada. Entre los existentes podemos mencionar: Sanilec, Dipcell, Clorid, Aquachlor, etc. El auge en este tipo de tratamiento de cloración para las piscinas se debe principalmente a las ventajas que ofrece, dentro de las cuales se pueden mencionar (23):

1. 100% de ahorro en gastos por compra de hipoclorito sodico y otros compuestos quimicos derivados del cloro.
2. 80% de ahorro en trabajos de mantenimiento. Únicamente es necesario limpiar los electrodos para asegurar su óptimo funcionamiento.
3. Mayor seguridad al evitar el manejo de los productos químicos derivados del cloro.
4. La sal es un antiséptico suave y natural.
5. No produce irritaciones en piel y ojos.
6. Elimina el olor y sabor tradicional del cloro en las aguas.

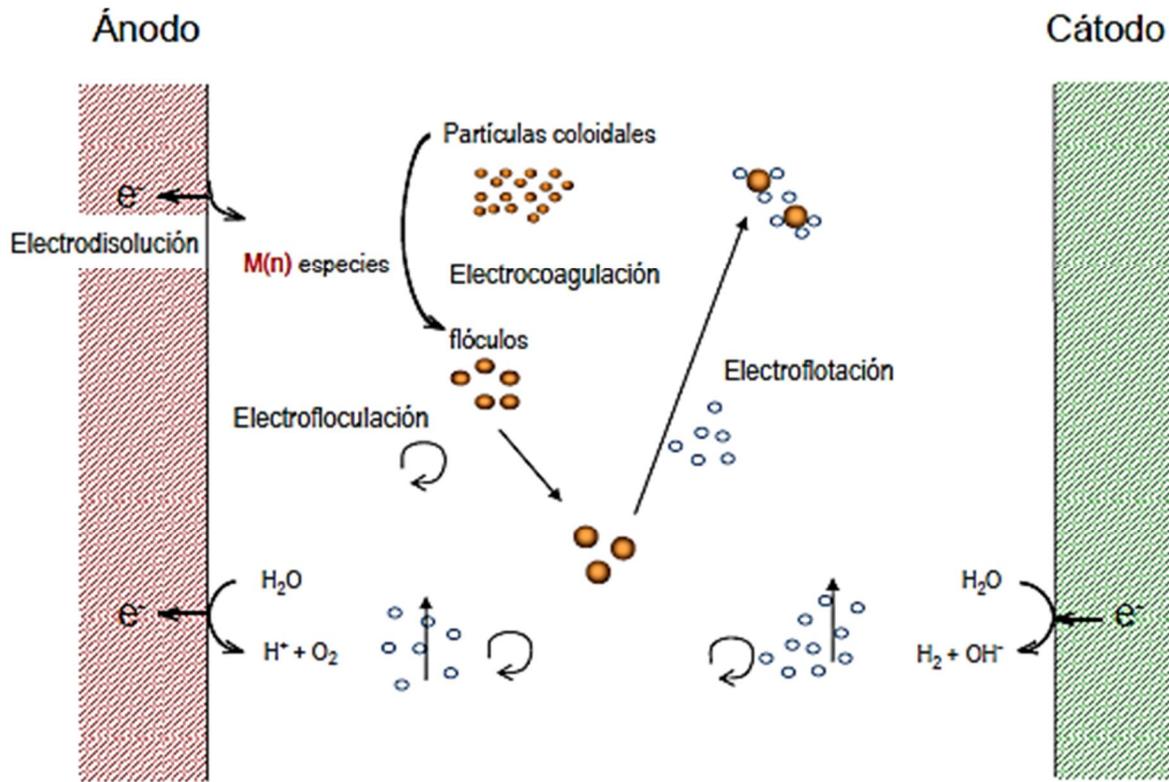
7. Destrucción continua de las cloroaminas en los electrodos, las cuales son producidas por la reacción del cloro con las secreciones, aceites, orina, etc.

Otra ventaja que tiene el proceso de electrofloculación en el caso de asistida electroquímicamente frente al proceso químico de coagulación es el incremento de pH que se genera en las cercanías del cátodo, y que puede favorecer la precipitación de iones metálicos contenidos en el agua residual, que a su vez pueden quedar adsorbidos sobre los flóculos.

Por otra parte, en el interior de una celda electroquímica la carga de los coloides facilita su movimiento por el campo eléctrico generado por los electrodos, y la evolución electródica de gases (oxígeno en el ánodo e hidrógeno en el cátodo) genera una mezcla suave. Como consecuencia, se favorece el choque entre coloides y por tanto la floculación en el interior de la celda electroquímica sin necesidad de agitación mecánica. Al no haber elementos móviles se reducen notablemente los gastos de mantenimiento del proceso. A este proceso se le denomina electrofloculación, y se puede conseguir realizar en un reducido espacio los mismos procesos que ocurren en volúmenes muy superiores en los procesos convencionales (Koren y Syversen, 1995; Saur et al., 1996).

Asimismo, los gases generados en los electrodos pueden adherirse a la superficie de los flóculos disminuyendo la densidad del conjunto, y posibilitando su separación por flotación.

Procesos involucrados en un reactor de electrofloculación:



Si queremos hablar de ventajas recordemos que seleccionando nuestro ánodo óptimo (es decir un material de buena calidad), es su poco peso y facilidad de manejar, además de la gran capacidad de salida de corriente que tiene comparado con los otros típicos de grafito o Fe/Si y Fe/Si/Cr, así como el metal seleccionado. También que no sea quebradizo y la mayor ventaja es que no sufran el llamado efecto terminal, por el cual, los otros tipos de ánodos se descabezan en suelos de baja resistividad y especialmente si dan una salida de corriente medianamente alta.

Entre estas ventajas, destacan la simplicidad del equipamiento requerido y la facilidad en la automatización del proceso, ya que esta tecnología no requiere el manejo de reactivos químicos y, además, la cantidad de coagulante dosificado se puede controlar fácilmente manipulando la intensidad de corriente eléctrica aplicada (Chen, 2004). Otras de las ventajas que presenta la tecnología de coagulación electroquímica de aguas residuales están asociadas a la formación de burbujas (de O_2 , y sobre todo, de H_2) en la superficie de los electrodos. Estas burbujas generan una turbulencia suave dentro del sistema que, a su vez, favorece el proceso de floculación, es decir, la colisión de las partículas

desestabilizadas, para formar sólidos de mayor tamaño; esto es lo que llamamos electrofloculación.

En comparación con otros materiales empleados en los DSA, el caso del dióxido de plomo es muy parecido al del estaño pero con la desventaja de que el plomo que se llegue a desprender del electrodo incrementaría la toxicidad del medio, además de que no soporta densidades de corriente muy altas y se desintegraría este siendo ya actualmente un material altamente cancerígeno con lo que no es viable su uso en la actualidad.

Otro de los problemas fundamentales dentro de usar este tipo de ánodos es que en nuestro país aún se encuentra muy lejos de utilizar dichos productos por su importación escasa y a la vez el costo que conlleva; así como la persona adecuada en la cual haga los cálculos necesarios para la instalación de dicha planta purificadora. Dando lugar a que se hagan diseños por personas que viene de otros países tales como Estados Unidos, Alemania, Japón, y otros países de alto desarrollo.

En relación a las diferencias entre los métodos de desestabilización convencional y electroquímico, una de las ventajas que se recogen en bibliografía para el tratamiento electroquímico de efluentes emulsionados es la generación de burbujas en la superficie de los electrodos. Dando así la mayor parte de ventajas que podemos encontrar en nuestros DSA para las plantas de tratamiento siendo una opción confiable y viable con los mayores beneficios hacia el agua que queramos tratar siendo a largo plazo una buena inversión en nuestro sistema.

Discusión

Como hemos hablado durante esta investigación hemos visto que la efectividad de utilizar estos ánodos para la remoción de partículas coloidales y otros contaminantes. Durante las diferentes pruebas que se han hecho vemos la utilización de diferentes sustratos así como mezclas de óxidos para los componentes del ánodo, viendo la durabilidad que nos da en los diferentes procesos por lo cual vaya a pasar éste como ciertos ácidos y la corriente que se vaya generar a través del cual nos dará el agua que deseemos.

Durante el tratamiento de aguas hemos visto las diferentes sustancias a las cuales se les aplico el tratamiento y hemos logrado ver en las tablas que la remoción de partículas y otras sustancias contaminantes se llegaba a más del 95%, siendo factible sus usos así como en el caso del aluminio que lo encontramos generalmente en el agua potable de poco más de 0.1 mg/L el tratamiento basado en 12 a 24 horas podía tener menor a esa cantidad de aluminio con lo que nos daría una agua realmente pura, mejor que los estándares de calidad más estrictos.

Es importante notar que en nuestras tablas del uso de tratamiento de aguas en textiles, que ante mayor amperaje le metamos menos será el tiempo que removerá el color siendo útil en los casos donde el tiempo es un factor importante, dando la desventaja que será un desgaste mayor en nuestro tratamiento pero siendo a un amperaje considerable (25 A/m²) en un promedio de 15 a 20 minutos ya tenemos una remoción del 97 al 98% del color siendo factible su uso en la actualidad este sistema.

Es por ello que los diferentes procesos que consideramos del empleo del sistema electroquímico aquí propuesto, es viable para sustituir en nuestro país los tratamientos para aguas que existen. Desde luego que, para la puesta en marcha de este sistema a nivel comercial, hace falta la realización de pruebas adicionales, que determinen por métodos bioquímicos la adecuada eliminación de los patógenos y un estudio detallado de la factibilidad económica del proceso.

Conclusiones

Durante esta investigación realizada, muestra la capacidad que tienen los ánodos dimensionalmente estables para aprovechar el agua tanto en óxidos como otros efluentes presentes, dando valores de Ph favorables dentro de las normas siendo el más cercano al 7 que es el neutro. De acuerdo a nuestra norma el ablandamiento (remoción de los iones calcio y magnesio) del agua es factible en este proceso, así como otros minerales presentes que afecten la potabilidad del agua de acuerdo a la norma de CONAGUA.

Estos electrodos tienen un comportamiento de semiconductor tipo *n*. La introducción de metales preciosos en la capa produce un aumento en el número de portadores de carga y desplaza el potencial de banda plana hacia potenciales menos positivos. El área real de estos electrodos se ha determinado mediante medidas de la capacidad. Al introducir el metal de alta calidad en la capa se observa un incremento del factor de rugosidad. La porosidad electroquímica también aumenta al introducir platino u otro químico en la capa de óxidos.

Estos electrodos han sido empleados en la reacción de producción electroquímica de oxígeno en medio ácido. La actividad electrocatalítica de estos electrodos depende fundamentalmente de factores geométricos. A mayor área electroactiva esta reacción se produce a mayor velocidad. Sin tener en cuenta los efectos geométricos, los electrodos que contienen el metal adecuado presentan una actividad electrocatalítica más elevada.

Como hemos visto la utilización de estos materiales conlleva a un costo y una inversión alta en un principio pero grandes beneficios a futuro comparado con otras plantas de tratamiento siendo con mayores gastos a futuro las otras que paulatinamente van perdiendo sus principios que es potabilizar el agua. Durante la selección de nuestros ánodos en nuestro país se limita mucho su uso debido a que es importado estos metales así como su fabricación con lo que se necesita una gran inversión tanto para el constructor de nuestra planta, así como, la utilización de nuestro DSA deseado para tal fin.

Bibliografía

1. Manual de tratamiento de aguas negras, departamento de sanidad del estado de nueva York, limusa.
2. Electrochemistry for the environment, Christos Comninellis, Guohua Chen, Springer, pp 268
3. Electroflocculation in the treatment of polluted water, Dr Vivian Robinson, Electropure Australia Ltd, Wadonga, Victoria Australia
4. Azni I and Katayon S. (2002). Degradation of phenol in wastewater using anolyte produced from electrochemical generation of brine solution. Global Nest: the International Journal, 4, (2-3), 139-144.
5. Electrochemical technologies in wastewater treatment
Guohua Chen, Department of Chemical Engineering, Hong Kong University of Science & Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong, China.
6. The Oxidation of Formaldehyde on High Overvoltage DSA Type Electrodes, Braz. Chem. Soc., Vol. 11, No. 1, 16-21, 2000.
7. Use of Dimensionally Stable Anodes for the Electrochemical Treatment of Textile Wastewaters, Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timișoara) Volume 50 (64),1-2,2005
8. Tratamiento de aguas residuales industriales mediante electrocoagulación y coagulación convencional, Fabiola Martínez Navarro, Departamento de ingeniería química, Ciudad Real, 2007.
9. Trabajo especial de grado, Generación electroquímica in situ de coagulantes y desinfectantes para tratamiento de aguas, Francisco R. Marín Álvarez, Mérida-Venezuela, 2009.
10. Montilla Jiménez, Francisco_3.pdf - RUA - Universidad de Alicante, Parte 2, Fabricación y Caracterización de electrodos de dióxido de estaño dopado.
11. International journal of hydrogen energy 34 (2009) 6609–6613, Preparation of Ir_{0.4}Ru_{0.6}MoxO_y for oxygen evolution by modified Adams' fusion method
12. Pdf, Ánodos de titanio activado DSA en forma de pletina, WWI PROCAT; S.L.

13. Caracterización de ánodos de PtPdOx y RuO₂ usados en una celda electroquímica para la eliminación de cloruro de metiltionina en una solución sintética, Eloy Isarain¹, Juan M. Peralta-Hernández¹, Ricardo Guerra¹, Morales-Ortiz Ulises, Fechas de recepción: 11 de julio de 2012 – Fecha de aprobación: 24 de agosto de 2012.
14. Electrocorrosion and Protection of Metals: General approach with particular consideration to electrochemical plants, Joseph Riskin, Elsevier, Nov 7, 2008 - 264 pages.
15. X congreso bolivariano de ingeniería sanitaria y ambiental “ambiente y desarrollo impulsores del progreso “electrocoagulación, electrofloculación, electroflotación, y producción, in-situ, de cloro. Ing. Químico Hugo Castillo Alvarado y Dr. Alfredo Rivera García, PROSELQUIM (Productos y Servicios Electroquímicos).
16. Tesis UNAM, Estudio del efecto del transporte de masa en la incineración electroquímica de colorantes en un reactor fm01-lc empleando electrodos de mallas DSA, Rosario Domínguez Bautista.
17. Tesis, Evaluación del efecto de la electrocoagulación en la disminución de la carga contaminante en aguas residuales, República bolivariana de Venezuela universidad rafael Urdeneta facultad de ingeniería escuela de ingeniería química, Cordero medina, Egdymar elena y Manrique acosta, Jesús Alfredo.
18. Tratamientos de aguas residuales provenientes de la curtiembre por vía electroquímica, Facultad Regional Villa María – UTN – Avda. Universidad 450 – Villa María – Córdoba.