

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE VALPARAÍSO  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



PROYECTO PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

**REACTOR ELECTROQUÍMICO BIPOLAR  
DE LECHO EMPACADO PARA LA  
DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS BIO-  
REFRACTARIOS**

**Alumno: Alessandro Monteverde Videla**

Profesor Guía:  
Carlos Carlesi Jara

**2010**

## Resumen

El objetivo de este trabajo es obtener un diseño para un reactor piloto basado en electrodo bipolar semiconductor con el fin de realizar pruebas de oxidación de contaminante disueltos en agua. Para lo cual, se construyó un reactor innovador de tipo tubular con medidas de 45 cm de alto y 50,8 mm de diámetro en acrílico transparente, el cual contó con electrodos terminales de alambre de titanio metálico como ánodo, una malla de acero inoxidable como cátodo e interpuesto entre estos se dispuso un lecho de material semiconductor sintetizado por la descomposición térmica de precursores de estaño y antimonio sobre soporte poroso de titanio puro. Este electrodo se polariza como un electrodo bipolar, siendo capaz de generar radicales oxidrilos desde la absorción disociativa del agua.

El reactor fue conectado a una fuente de poder y a un sistema de circulación de electrolito el cual contenía contaminantes orgánicos farmacéuticos específicamente Ranitidina y Diclofenaco. Se realizaron diferentes pruebas de oxidación variando: voltaje, cantidad de semiconductor, concentración del electrolito, caudal, y midiendo la variación de las concentraciones por análisis espectrofotométrico.

El reactor electroquímico fue capaz de degradar tanto Ranitidina como Diclofenaco, compuestos difícilmente biodegradables, con cinéticas de primer orden y orden cero, respectivamente, con velocidad promedio de 0,0081 1/s y 0,0065 1/s, para concentraciones de 100 ppm. La tasa de oxidación en el reactor aumento en un promedio de 56,8% cuando se uso el lecho semiconductor respecto al reactor con solamente los electrodos terminales, demostrando la actividad del material en la generación de radicales hidroxilos.

El consumo energético medio determinado fue de 208,82 kWh/kg para la ranitidina y de 128,93 kWh/kg para el diclofenaco, en comparación con otros investigadores (Raikurmar y Palanivelu 2004), quienes ocuparon compuestos fenólicos como contaminantes obtuvieron un consumo de 17 kWh/kg pero en otras condiciones experimentales.

Se sugiere seguir con investigaciones para determinar la influencia directa del peróxido de hidrógeno generado dentro del reactor, el aumento del potencial eléctrico impuesto, con el fin de optimizar aumentando el rendimientos y bajando el consumo energético específico.

## **Agradecimientos**

Agradezco a Dios por ayudarme a alcanzar este hito que da término a mi etapa de formación educacional, la cual extrañare.

A mis padres Alessandro y Diana quienes me acompañaron y me acompañaran incondicionalmente en este camino que recién comienza, compartiendo mis proyectos, logros, a quienes los considero mis más acérrimos confidentes y amigos.

A mis hermanas Alesia y Caterina, quienes son la fuente de alegría de este hogar, quienes comienzan sus vidas académicas plagadas de éxitos.

A mis abuelos Hugo, Amanda, Teresa y Luis, quienes me ayudaron incondicionalmente, compartiendo vivencias, sus sabiduría y más profundas enseñanzas.

Agradecer también, muy especialmente a mi novia Karen por su amor, confianza y ayuda a toda prueba.

Finalmente agradecer al profesor Carlos Carlesi Jara por su ayuda y disposición, deseándole lo mejor junto a su familia.

## ÍNDICE

<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>Objetivos</b> .....	<b>3</b>
Objetivo General .....	3
Objetivos Específicos .....	3
<b>Capítulo I:</b> .....	<b>4</b>
<b>Procesos de Oxidación Avanzada.</b> .....	<b>4</b>
1.1. Introducción: Problema Medioambiental .....	5
1.2. Procesos de Oxidación Avanzada .....	10
1.2.1 Procesos Homogéneos que usan radiación UV .....	13
1.2.2 Procesos Homogéneos que usan Ultrasonido .....	17
1.2.3 Procesos Homogéneos que usan Energía Eléctrica .....	17
1.2.4 Procesos Heterogéneos .....	19
<b>Capítulo II:</b> .....	<b>34</b>
<b>Definición de Contaminantes Orgánicos en Estudio: Fármacos</b> .....	<b>34</b>
2.1 Fármacos.....	35
2.2 Tratamiento Convencional de Fármacos .....	37
<b>Capítulo III:</b> .....	<b>41</b>
<b>Normativas Medioambientales</b> .....	<b>41</b>
3.1 Reglamentos Residuos Farmacológicos, Tóxicos Orgánicos .....	42
<b>Capítulo IV:</b> .....	<b>46</b>
<b>Electroquímica</b> .....	<b>46</b>
4.1 Electro química.....	47
4.1.1 Procesos electroquímicos para remediación de contaminantes.....	47
4.2 Oxidación Electroquímica de Contaminantes .....	49
4.2.1 Oxidación anódica .....	50
4.2.2 Electro oxidación Indirecta.....	51
4.3 Evolución de las Investigaciones.....	53
<b>Capítulo V:</b> .....	<b>59</b>
<b>Tipos de Reactores Electroquímicos</b> .....	<b>59</b>
5.1 Tipos de Reactores Electroquímicos .....	60
5.2 Parámetros de electrolisis .....	63
5.2.1 Material de Electrodo y su Estructura .....	63
5.2.2 Potencial del Electrodo .....	64
5.2.3 Medio de Electrolisis .....	65
5.2.4 Temperatura y Presión .....	65
5.2.5 Fenómenos de transporte .....	65
5.3 Diseño de un reactor electroquímico .....	67
<b>Capítulo VI:</b> .....	<b>70</b>
<b>Semiconductores</b> .....	<b>70</b>
6.1 Semiconductores.....	71
6.2 Dióxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	72
6.2.1 Efecto del O <sub>2</sub> .....	75
6.2.2 Efecto del pH .....	75
<b>Capítulo VII:</b> .....	<b>77</b>
<b>Descripción Experimental</b> .....	<b>77</b>
7.1 Descripción Experimental .....	78
7.2 Criterios de diseño .....	78
7.2 Materiales .....	80

7.4 Síntesis Térmica .....	81
7.6 Moléculas Orgánicas Utilizadas .....	84
7.6 Electrolito .....	85
7.7 Construcción o Set up.....	85
7.9 Metodología.....	99
7.10 Experiencias Realizadas .....	100
<b>Capítulo VIII: .....</b>	<b>105</b>
<b>Resultados y Discusión .....</b>	<b>105</b>
8.1 Orden de Reacción y Constante de reacción K .....	117
<b>Capítulo VIII: .....</b>	<b>125</b>
<b>Conclusiones.....</b>	<b>125</b>

## Introducción

En este trabajo se presentan los resultados de una investigación que tuvo como objetivo diseñar un reactor piloto basado en electrodo bipolar semiconductor para realizar pruebas de oxidación de contaminantes disueltos en agua.

De acuerdo a la problemática medioambiental vigente y a los constantes esfuerzos por contrarrestar los daños causados por la inconciencia de generaciones pasadas, es por esta razón que esta investigación se enfocara en un tema trascendental para el futuro medioambiente y de la propia vida humana, la eliminación de fármacos de medios acuosos.

Los fármacos se caracterizan por ser compuestos diseñados para afectar fisiológicamente a los seres humanos en concentraciones de trazas, por lo que se encuentran en muy bajas concentraciones en aguas residuales. Sin embargo, su baja biodegradabilidad conservando su estructura química, conlleva una acumulación en el medio ambiente llegando a provocar cambios irreversibles en el genoma humano, como también efectos sobre el sistema endocrino.

Cabe destacar que esta investigación incorpora una técnica innovadora para la degradación de fármacos no biodegradables, la cual consta de un reactor electroquímico con electrodo bipolar semiconductor dopado con precursores de estaño y antimonio soportados sobre titanio metálico poroso, el cual es capaz de generar radicales hidroxílicos con el fin de degradar fármacos.

Conforme a los desafíos que enmarcan este trabajo, este se dividirá en 8 partes, las cuales en una primera etapa agrupan los antecedentes bibliográficos, normativas medioambientales y aspectos teóricos, seguidos de experiencias a nivel de laboratorio para luego abordar ciertas discusiones y conclusiones en torno al tema.

En el capítulo I se discutirán temas entorno principalmente a procesos de oxidación avanzada, técnicas que en el transcurso de los años han tomado

más fuerza por el hecho de ser efectivas y tener cimientos basados en el cuidado medioambiental, más específicamente en este capítulo se enfocara las condiciones en las cuales investigadores abordaron la degradación de fármacos vía POAs.

A continuación el capítulo II define las normativas ambientales respecto a fármacos y aspectos afines a este trabajo. Es preocupante la poca regularización que existe en Chile en relación a descarga de fármacos.

El capítulo III profundizara técnicas electroquímicas, la cual se enmarca dentro de los POAs lo que se omitió en el capítulo I con el fin de darle protagonismo en este capítulo. Recordemos que este trabajo se enmarca dentro de las técnicas electroquímicas.

El capítulo IV postula los tipos de reactores electroquímicos, destacándose el reactor de tipo bipolar, por sobre el monopolar. Además se incluirán parámetros de diseño validos para el reactor piloto obtenido en este trabajo.

El capitulo V se enfoca exclusivamente en los tipos de semiconductores, sus propiedades, enfocándose en el semiconductor  $TiO_2$ , el cual será ocupado en este trabajo como aspecto innovador y determinante en la degradación de fármacos, nunca antes utilizado como un electrodo bipolar.

Una vez asimilado los términos conceptuales y teóricos, el capítulo VI se enfoca en describir los aspectos experimentales; abarcando desde materiales usados, síntesis térmica para el dopaje del semiconductor, moléculas orgánicas utilizadas, construcción del reactor piloto, metodología y esquema experimental.

Finalmente los capítulos VII y VIII, se presentan, se analizan y se discuten los resultados experimentales con el fin de contrastar con los objetivos de este trabajo y los aspectos teóricos postulados.

# Objetivos

## ***Objetivo General***

Diseñar un reactor piloto basado en electrodo bipolar semiconductor para realizar pruebas de oxidación de contaminantes disueltos en agua y comparar el rendimiento energético de este, con otras técnicas de oxidación avanzada para lo cual se construyo un reactor tubular de medidas 44 cm de alto con 50,8 mm de diámetro, analizando la influencia de variables como el voltaje aplicado, cantidad de semiconductor interpuesto y la configuración de los flujos en el reactor.

## ***Objetivos Específicos***

1. Describir los usos de reactores electroquímicos bipolares
2. Estudiar la generación de radicales  $\text{OH}^*$  en material semiconductor y su uso en tratamiento de agua; actuando como un proceso de oxidación avanzada
3. Diseñar un Reactor Bipolar
4. Determinar y seleccionar materiales para construcción del reactor, así como también los tipos de contaminantes no biodegradables a testear
5. Determinar la capacidad oxidativa del reactor electroquímico bipolar diseñado, obteniendo parámetros cinéticos.



**Capítulo I:**  
**Procesos de Oxidación Avanzada.**

## **1.1. Introducción: Problema Medioambiental**

El ambiente acuático puede verse contaminado por compuestos orgánicos provenientes de fuentes municipales o industriales. Muchas industrias, como las refinerías de petróleo, plantas de carbón, plantas plástico-químicas están caracterizadas por ser fuentes de poderosos contaminantes altamente tóxicos (por ejemplo: compuestos policlorados o fenólicos). Durante los últimos treinta años, se han hecho grandes esfuerzos para reducir la producción de contaminantes mediante el reciclaje de productos o simplemente controlando las etapas del proceso productivo. Por otra parte, la gran variedad de las descargas industriales significa una diversificación de técnicas las cuales tienen que ser aplicadas para cada caso en particular, tanto como sea posible, optándose por la más eficiente [1].

Con el paso de los años los esfuerzos por desarrollar procesos cada vez más limpios, y de la mano de un aumento en las rigurosidades en las leyes medioambientales, han motivado a investigadores a perfeccionar dichos procesos, con el fin de obtener efluentes ambientalmente compatibles cumpliendo con los requerimientos de un desarrollo sustentable.

Agentes orgánicos contaminantes por lo general son controlados mediante el tratamiento biológico de aguas residuales, sin embargo compuestos no biodegradables, deben ser llevados a un posterior tratamiento. Este consiste principalmente en técnicas convencionales de separación de fases (procesos de absorción, stripping) y métodos que destruyen los contaminantes (oxidación/reducción química). Obviamente los métodos basados en destrucción química, adecuadamente desarrollados, dan una solución completa al problema de la descontaminación. El clásico método de incineración, por su parte, implica problemas de corrosión, y serios problemas de emisiones, incluso en condiciones perfectamente controladas.

Uno de los agentes orgánicos más contaminantes son los Fármacos. Estos constituyen un importante grupo de compuestos usados por décadas en la medicina humana y animal. De forma sorprendente, la cantidad de estos

compuestos en medios acuáticos es baja, pero la constante existencia de estos presenta un riesgo potencial considerándose en los últimos años como un emergente problema medioambiental. La tabla 1 clasifica los grupos de fármacos que comúnmente son encontrados en aguas residuales con sus respectivas concentraciones.

Uso Terapéutico	Tipo Fármaco	Nombre, Concentración
Antibióticos		Sulfoamidas: sulfometoxazol (20-580 ng/L), Fluoroquinolonas: ofloxacina (6-52 ng/L), ciprofloxacina (6-60 ng/L), Bacteriostático: trimetoprim (110-370 ng/L), Grupo Penicilina: Penicilina G (<25 ng/L)
Analgésicos/Antipiréticos	Analgésicos, antipiréticos no estereodiales y anti inflamatorios	Diclofenaco (10-510000 µg/L), naproxeno (500-7840 ng/L), ibuprofeno (490-990000 ng/L), ketoprofeno (130-3000 ng/L) y carbamazepina (100-1680 ng/L)
SNC (sistema nervioso central)	Antiepilépticos, estimulantes SNC	Cafeina (3200-11440 ng/L)
Cardiovasculares	Beta Bloqueantes, reductores de colesterol y triglicéridos	Propranolol (50 ng/L), atenolol (10-730 ng/L), metoprolol (10-390 ng/L), ácido clofibrato (470-170000 ng/L), gemfibrozil (300-3000 ng/L), fezafibrato (100-7600 ng/L)
Tratamientos Endocrinos	Hormonas Esteroides	17α-etinilestradiol (1 ng/L), estrone, 17β-estradiol, estriol (usualmente <10 ng/L)
Diagnostico de contraste para exploraciones de Rx.	Contraste rayos-X iodados	Iopromida (26-7500 ng/L), iomeprol (1600 ng/L)
Digestivo	Anti ulcerosos	Ranitidina (50-188 ng/L)

Tabla 1.1. Fármacos usualmente encontrados en aguas residuales con sus concentraciones [2].

Los productos farmacológicos pueden terminar en aguas superficiales, en suelos en forma de metabolitos activos o sin metabolizar luego de la excreción tanto de seres humanos como de animales a través de la orina y heces. [3]

Además de la excreción, la eliminación de productos farmacéuticos que se utilizan en la agricultura, industria, tratamientos médicos y hogares comunes, contribuyen a contaminar el medio ambiente. Productos farmacológicos veterinarios contaminan directamente el suelo a través del estiércol, aguas superficiales y subterráneas, por escurrimiento [4]

Los fármacos son diseñados para tener efectos fisiológicos sobre los seres humanos y animales en concentraciones de trazas, presentan persistencia a la degradación biológica y conservan su estructura química, lo que lleva a una acumulación en el medio ambiente [5,6].

Sus compuestos activos son seleccionados por su actividad contra organismos. Por lo que son eficaces contra bacterias, hongos, no teniendo consecuencias directas sobre el ser humano. Para un grupo considerable de fármacos los efectos reales sobre humanos y los ecosistemas acuáticos no son totalmente comprendidos, especialmente si se considera que co existen mezclas con otras sustancias químicas, desarrollándose productos aun más peligrosos. [7]

Los posibles destinos de los productos farmacéuticos, como otros xenobióticos son principalmente tres:

- a) El compuesto es mineralizado en dióxido de carbono y agua;
- b) El compuesto no se degrada fácilmente y se mantiene parcialmente en lodos activos;
- c) El compuesto metaboliza a una molécula más hidrofílica, pasa a través de la planta de tratamiento de agua residual y termina en las aguas superficiales [8]

Los fármacos liberados al medio ambiente son tóxicos, dependiendo del compuesto específico en cuestión afectan prácticamente a cualquier nivel biológico, es decir, sobre: células, órganos, organismos, población, ecosistemas o ecósfera. Además de sus efectos nocivos, ciertas clases de

productos como los antibióticos pueden provocar a largo plazo cambios irreversibles en el genoma humano, haciéndolos resistentes a su presencia, incluso a bajas concentraciones. Más importante aún, la presencia de compuestos de alteración endocrina (CAE) en ecosistemas acuáticos han causado gran preocupación, ya que se sabe que afectan el sistema endocrino humano. [9]

De las observaciones mencionadas, la presencia residual de productos farmacéuticos en sistemas acuáticos constituye un grave problema medioambiental, ya que dichos componentes son:

- a) Extremadamente resistentes a tratamientos biológicos, por lo general pueden escapar intactos de plantas de tratamiento convencional;
- b) Pueden provocar graves efectos sobre seres humanos y seres vivos;
- c) Están presentes en pequeñas cantidades, lo que requiere herramientas de análisis más sofisticadas para su determinación.

Por lo tanto, no es sorprendente que investigaciones han estado dirigidas en los últimos años hacia las aplicaciones de procedimientos no biológicos para la destrucción de productos farmacológicos por métodos más eficientes, los procesos de oxidación avanzada (POAs). [10]

## 1.2. *Procesos de Oxidación Avanzada*

Procesos de oxidación avanzada representan una poderosa herramienta para la descontaminación de aguas residuales. Diferentes técnicas de POA han sido desarrolladas para aplicarse a diferentes casos, con sus respectivas problemáticas.

Todos los procesos de oxidación avanzada están caracterizados por la producción de compuestos intermediarios de corta vida (fuertes especies reactivas) generadas principalmente a partir de agua, desde este punto de vista la ventaja es evidente. Los intermediarios de vida corta incluyen los radicales hidroxilos ( $HO^*$ ), electrón solvatado ( $e_{solv}^-$ ), radicales oxígeno ( $O_2^-$ ) y radicales peróxido de hidrógeno ( $HO_2^*$ ). Estas especies reactivas pueden ser generadas simultáneamente, pero es generalmente aceptable que una sea la más importante, en términos de reactividad, el ( $HO^*$ ). Los radicales hidroxílicos son especies extraordinariamente reactivas estas atacan la mayoría de las moléculas orgánicas usualmente en órdenes de  $10^6 - 10^9 M^{-1}s^{-1}$  [11]. Además tienen una baja selectividad de ataque, lo cual es una buena característica para un oxidante que conlleva la remediación de contaminantes.

Los procesos de oxidación avanzada son versátiles, por el hecho de que ofrecen diferentes vías de producción de radicales hidroxilos, permitiendo así una mejor adaptabilidad en diferentes escenarios. Las potencialidades ofrecidas por los POAs pueden ser explotadas para incorporarlas como complemento a procesos biológicos o ser independientes. En términos económicos los POA no son más caros que las tecnologías comunes, tanto químicas o como físicas de descontaminación [12].

Las técnicas que se enmarcan dentro de los POA son:

- Proceso Fenton (adición de ión ferroso y peróxido de hidrógeno)
- Ozonización (producción de ozono por descarga de la fase gaseosa Corona)
- Radiación (emisión de electrones; sonólisis; descargas eléctricas directas)

- Procesos de oxidación húmedos (inyección de aire y vapor de agua a altas P y T)
- Electrón Solvatado (SET technology)

Los POA no solo presentan analogías químicas, sino que, tres componentes son típicos de estas técnicas:

- ✓ Un recurso Energético (Energía química en el caso de método Fenton)
- ✓ Absorción de energía en un medio acuoso y/o absorción específica sobre interfaces (formación de gradientes de concentración, potenciales)
- ✓ Formación de radicales OH, capaces de reaccionar con contaminantes disueltos.

El mecanismo de generación de radicales, es similar en todas las metodologías, una vez en el reactor, en cada caso, se puede producir una gran cantidad de radicales OH y de gran estabilidad, capaces de participar en procesos de oxidación en cadena. [13]

En la tabla 1.2 se resume la importancia que tienen los radicales hidroxilos en los procesos de oxidación avanzada sobre otros oxidantes:



<b>Agente Oxidante</b>	<b>Potencial de Oxidación Electro-químico (POE) Volts</b>
Flúor	3,06
Radical Hidroxilo	2,80
Oxígeno (atómico)	2,42
Ozono	2,08
Peróxido de Hidrógeno	1,78
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de Cloro	1,27
Oxígeno (molecular)	1,23

Tabla 1.2 Comparación de varios potenciales de oxidantes químicos.

Fuente: [www.iupac.org/publications/pac/1998/pdf/7012x2271.pdf](http://www.iupac.org/publications/pac/1998/pdf/7012x2271.pdf)

La electro oxidación es también parte del grupo de aplicaciones electro químicas para resolver problemas medioambientales, incorporándose como una posibilidad totalmente viable, a la hora de tomar una decisión. En la siguiente figura n°1 se resumen las diferentes áreas de los POAs:

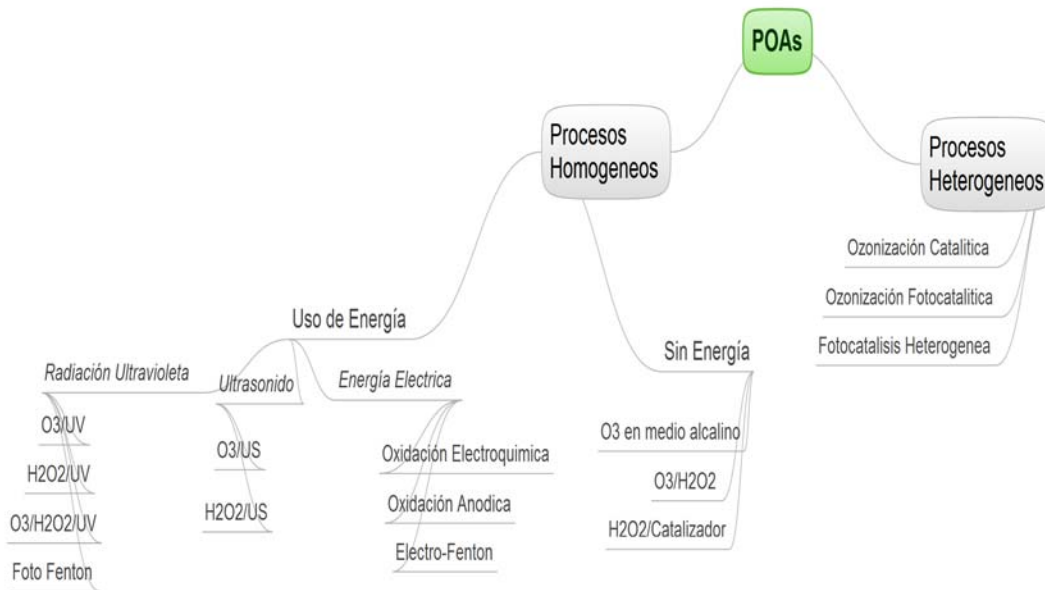


Figura 1.1. Resumen de las diferentes categorías de los POAs [14]

## 1.2.1 Procesos Homógenos que usan radiación UV

Los procesos de oxidación avanzada homogéneos en base a radiación UV son generalmente empleados para compuestos los cuales absorben radiación en un determinado rango. El costo del tratamiento UV depende en gran medida en las propiedades de absorción que posee el compuesto dispuesto a tratar. Los compuestos que absorben radiación a una menor longitud de onda, son excelentes candidatos para tratarlos vías procesos UV, como lo son: pentaclorofenol y N-nitrosodimetil-amina (NDMA).

### 1.2.1.1 O3/UV

Como se sabe el ozono es un fuerte agente oxidante, pero además presenta absorción de rayos UV, lo cuál desencadena la formación de un agente aun más oxidante, el radical hidroxilo que es mostrado a continuación reacciones n° (1) y (2):



### 1.2.1.2 $H_2O_2/UV$

Este proceso involucra la formación de radicales hidroxilos a través de la fotólisis de  $H_2O_2$  y su respectiva reacción de propagación.

La fotólisis del peróxido de hidrógeno es originada por la radiación UV, y tiene la siguiente reacción:



La fotólisis tiene una directa relación con el PH, entre más alcalina la solución mejor. Esto debe a que a una longitud de onda de 253.7 nm, el anión peróxido  $HO_2^-$  tiene un coeficiente absorción mayor.

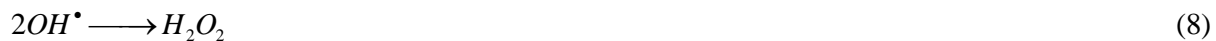
Las reacciones de propagación son las siguientes:



Las reacciones para el Peróxido de Hidrógeno, tanto para descomposición/producción son:



Y la recombinación del radical en peróxido se muestra a continuación:



Cuando el fluido contaminado tiene una alta absorción UV compite con la fotólisis del peróxido de hidrógeno reduciendo la formación de radicales hidroxilos, acarreado una fuerte disminución en el rendimiento de este método.

### 1.2.1.3 O<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Cuando el peróxido de hidrógeno es usado en un proceso O<sub>3</sub>/UV acelera la descomposición del ozono y aumenta la formación de radicales OH, pero el costo es demasiado alto. Como lo muestra la tabla 1.3, procesos O<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV son uno de los más caros ya que utiliza dos tipos de reactivos, a diferencia de los que ocupan uno como el principal. El proceso se combina en dos sistemas binarios, O<sub>3</sub>/UV y O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el cual tiene la siguiente reacción n°9:



La Tabla 1.3 compara diferentes procesos que usan ozono, considerando una disminución en la demanda química de oxígeno (DQO) de al menos 90%.

Cuando el proceso es usado para descontaminar aguas residuales en donde el contaminante a tratar posee como característica una baja absorción de radiación UV, se torna más efectivo técnicamente agregar en forma externa peróxido de hidrógeno y reducir el flujo UV, pero se debe tomar en cuenta el costo involucrado.

Proceso	Costo (\$/m <sup>3</sup> )
Ozono	5,35
Ozono/UV*	8,68
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV*	4,56
Ozono/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV*	11,25

Tabla 1.3. Costo operación para diferentes procesos de oxidación avanzada [15]

\*Duración lámpara de 2000 h.

### 1.2.1.4 Foto-Fenton Fe+2/H2O2/UV

Hace más de un siglo H.J. Fenton cuantificó el poder oxidativo del peróxido de hidrógeno sobre ciertas moléculas orgánicas, en donde los radicales hidroxilos producidos se deben a la adición de Fe (II) como un agente catalizador. Más tarde se descubrió que esta generación de radicales hidroxilos depende exclusivamente de las relaciones molares óptimas [16], como se muestra a continuación:



Debido a su simplicidad el método Fenton es el más usado cuando se trata de degradar compuestos recalcitrantes. Sin embargo, el gran inconveniente es la generación de hidróxidos de fierro normalmente depositado en el fondo, que agregado al uso de radiación UV, provoca la reducción de Fe (III) oxalato a Fe(II) oxalato, desencadenando una drástica disminución en la degradación. [17].

La velocidad de degradación de los contaminantes orgánicos se ve claramente aumentada cuando se usa radiación UV a una longitud de onda de 300 nm. Las reacciones involucradas son las siguientes:



Este proceso, que también emplea radiación UV, reduce la formación de sedimentos férricos, el cual se producía en el proceso original. Esto se puede conseguir además reduciendo el tamaño del reactor, ya que la velocidad de reacción es alta y se puede retirar en forma mecánica el fango producido. Además hay que tener en consideración el control del pH, para obtener un buen desempeño, este en general de 2.6 a 3.

El proceso Foto-Fenton con radiación solar ha sido desarrollado en planta Solar de Almería (PSA 2008) [18], y es usado como un pre tratamiento para el lavado de recipientes que utilizan para almacenar fertilizantes. De acuerdo a Planta Solar Almería este proyecto es económicamente rentable, y otra planta de similares características está

en construcción para la remediación de residuos provenientes de las empresas farmacológicas.

## 1.2.2 Procesos Homogéneos que usan Ultrasonido

### 1.2.2.1 O<sub>2</sub>/US

Las reacciones que ocurren en presencia de ozono y ultrasonido (representada por “))”), son las siguientes, [19]



## 1.2.3 Procesos Homogéneos que usan Energía Eléctrica

Este tipo de proceso está basado en el uso de energía eléctrica para así romper moléculas o compuestos para su postre degradación. La intervención de radicales hidroxilos genera la transferencia de electrones. Estos métodos tienen una gran ventaja, ya que poseen una alta eficiencia del proceso, además de un nulo uso de reagentes. Sin embargo, hay que considerar el costo energético y la duración de los electrodos. Estos incluyen la electroquímica y electro-fenton.

### 1.2.3.1 Oxidación Electroquímica

La oxidación electroquímica es producida a través de reacciones anódicas ya sean indirectas u/o directas en las cuales el oxígeno es transferido desde el solvente; normalmente agua la cual se disocia en oxígeno y hidrógeno. La principal característica de estos procesos es que la energía eléctrica es utilizada como un vector para la descontaminación medioambiental. En este tipo de oxidación el compuesto a degradar reacciona con los oxidantes, los cuales han sido producidos electro químicamente in situ.

Las reacciones que se desarrollan en este tipo de procesos son las siguientes [20]:

Ánodo



Cátodo



La Oxidación electroquímica se profundizara en el capítulo IV.

### 1.2.3.2 Electro-Fenton

En este tipo de proceso, el peróxido de hidrógeno es producido electroquímicamente a través de una reducción catódica del oxígeno disuelto sobre un electrodo de carbón, así como se muestra a continuación [21]:



Generalmente este tipo de procesos es caro, y transformar el medio en un conductor requiere la adición de ciertas sales, influyendo en costos asociados.

## 1.2.4 Procesos Heterogéneos

Procesos heterogéneos pertenecientes a POAs generalmente usan catalizadores para llevar a cabo la oxidación de los compuestos. En comparación con los procesos homogéneos, los procesos heterogéneos tienen una ventaja sustancial al separar el producto del catalizador fácilmente.

Para aplicaciones industriales, estos catalizadores [22] deben tener ciertas características como: alta actividad, resistencia al envenenamiento, estabilidad térmica, estabilidad mecánica, escasa selectividad en la mayoría de los casos y estabilidad físico-química en un amplio rango de condiciones.

El catalizador puede ser clasificado de la siguiente forma:

- a) Catalizador metálico: estos están soportados generalmente sobre superficies de óxido metálicos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_3$  y  $\text{CeO}_2$ ) o carbón activado. Además se utilizan pretratamientos para el catalizador como calcinación, sulfonización o reducción, los cuales son un factor importante tanto para la actividad final como para la estabilidad de este.
- b) Catalizador Óxido-Metálico: los más usados son (Ti, V, Cr, Mn, Zn y Al) son muy estables. En contraste el Fe, Co, Ni y Pb pertenecen a un grupo de menor estabilidad
- c) Catalizadores órgano-metálicos: comparados a los otros catalizadores, los órgano-metálicos tienen la ventaja de ser menos tóxicos en el caso de quedarse en solución una vez finalizado el tratamiento, además de mostrar una mayor actividad en ciertos casos.

Catalizadores soportados tienen 3 principales funciones:

1. Aumentar el área superficial del catalizador
2. Aumentar la estabilidad química del material
3. Aumentar la vida del catalizador

Entre los soportes comúnmente usados se encuentran la sílice, zeolita, fibras, materiales cerámicos, polímeros, carbón negro y arcilla.



### 1.2.4.1 Ozonización Catalítica

Generalmente el catalizador más usado es el  $\text{Fe}^{+2}$  y las reacciones que allí ocurren son las siguientes [23]:



Sin embargo, el principal inconveniente de este tipo de sistema se vincula a las limitaciones en la transferencia de masa, debido a que las reacciones se llevan a cabo en tres fases diferentes.

Cuando los efluentes contienen contaminantes que son reactivos con el ozono, no es necesario ocupar catálisis heterogénea. Un aumento significativo en la cantidad de catalizador no involucra un aumento en la eficiencia de la oxidación. De esta forma, es más efectivo buscar la cantidad mínima de catalizador para que la reacción ocurra [24].

Cerio es otro catalizador que puede ser ocupado para la oxidación de ciertos compuestos. Las reacciones que se pueden llevar a cabo son las siguientes [25]:



El rutilo,  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  es también un efectivo catalizador para la degradación del dimetil ftalato (DMF). De acuerdo con Yunrui [26], este catalizador aumenta el efecto del proceso de ozonificación.

### 1.2.4.2 Ozonización Foto catalítica

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es el catalizador más efectivo de los usados en los POAs, siendo mejor que otros semiconductores.

A pesar de la cantidad de estudios que se han llevado a cabo en estos días, este tipo de aplicación se limita a laboratorios u plantas piloto. Existen muy pocas aplicaciones a nivel industrial, por lo que se sabe poco respecto de los costos involucrados (Vogelpohl [17]).

De acuerdo a Tanaka [27] el mecanismo básico de la ozonificación foto catalítica puede ser representada de la siguiente forma:



#### 1.2.4.3 Foto-catálisis Heterogénea

En la foto-catálisis heterogénea el dióxido de titanio es también usado como catalizador. Sin embargo, en este caso, es combinado con peróxido de hidrógeno y radiación UV. Radicales hidroxilos tienen una mayor probabilidad de producirse en un sistema formado por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV y un amplio número de especies oxidantes pueden ser producidas en el par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> [28]



En este tipo de proceso tal cuál como los anteriores, pueden ser combinados con otros procesos. Sin embargo, ellos tienen limitaciones respecto a la transferencia de energía y otros problemas que hacen que la fotocatálisis no esté aun totalmente disponible para proyectos macroeconómicos.

A continuación se muestra la tabla 1.4, la cual resume los recientes trabajos realizados en torno a los POA enfocados en la remoción de fármacos con sus respectivas referencias.

Referencia	Compuesto/Concentración Inicial	POA características	Parámetro	Resumen
<b>UV/H2O2</b>				
Andreozzi et al. (2003a) [29]	Acido Clofibrico 5*10 <sup>-8</sup> -1.5 10 <sup>-3</sup> M	LP UV 254 nm at pH=5	COT	Se alcanzo un 95% eliminación y 10% mineralización luego de 60 min.
Andreozzi et al. (2003b) [30]	Paracetamol 10-5 M	LP UV 254 nm at pH=5	COT	Se alcanzo un 100% eliminación y 40 % mineralización en 1 hr y 4 min
Arslan-Alaton and Dogruel (2004) [31]	Penicilina DQO=1555 mg/L	LP UV 254 nm at pH=7	DQO, COT, DBO5	Disminución de 15% DBO5 luego de 60 min. La biodegradabilidad aumento en 15%.
Vogna et al. (2004a) [32]	Carbamazepina 0,02 mM	LP UV 254 nm at pH=5	COT	Se alcanzo 35% eliminación en 4 min.
Vogna et al. (2004b) [33]	Diclofenaco 10-3M	LP UV 254 nm pH=5-6	COT	Se alcanzo un 95% eliminación y 40% de mineralización en 90 min.
Shemer et al. 2006[34]	Metronidazola 1 mg/L	LP UV 254 nm pH=6	COT	La degradación sigue una reacción de primer orden, alcanzando un 30%
Linden et al. 2007 [35]	17β-Etinilestradiol 10-5 mM	LP UV y MP UV	COT	Se alcanzo un 100% de eliminación luego de 5 horas.
Pereira et al. (2007a) [36]	Naproxeno, iohexol, carbamazepina, acido clofibrico 1-3 μM	MP UV 200-300 nm a pH=7	COT	Se alcanzo una degradación moderada a 100 mJ/cm-2 y 99% de degradación entre 600- 1700 mJ/cm-2 dependiendo de la droga
Pereira et al. (2007b)[37]	Naproxeno, iohexol, carbamazepina, acido clofibrico, Ketoprofeno, ciprofloxin 1-3 μM	LP UV 254 nm at pH=7	COT	Degradación completa a 1700 mJ/cm-2 para todas las drogas, luego de 4 horas.
<b>Ozonificación</b>				
Zwiener and Frimmel (2000) [38]	Acido Clorifibrico, Diclofenaco, Ibuprofeno 2 μg/L	1-5 mg/L O3 solo o O3/H2O2 a pH=7	COT	Diclofenaco fue el más reactivo de los tres, alcanzando una degradación del 80% en 100 min.

Adamas et al. 2002 [39]	Sulfaclopiridazina, sulfadimetoxina, sulfamerazina, sulfametazina, sulfatiazol, trimetoprim, carbadox 50 µg/L	7,1 mg/L O <sub>3</sub> a pH=7,5	COT	95% eliminación en 1,4 min, para todas las drogas.
Andreozzi et al 2002 [40]	Carbamazepina 0,5 mM	1 mg/L O <sub>3</sub> a pH=5,5	COT	100% eliminación luego de 4 min con un 30% de mineralización luego de 60 min.
Andreozzi et al. (2003a) [41]	Acido Clofibrico 5*10 <sup>-8</sup> -1.5 10 <sup>-3</sup> M	10-5 M O <sub>3</sub> a pH=5	COT	100% eliminación luego de 20 min y 50% mineralización luego de 60 min
Andreozzi et al. (2003b) [42]	Paracetamol 10-5 M	10-5 M O <sub>3</sub> a pH=2-7	COT	100% eliminación en 20 min y 30% mineralización en 120 min
Huber et al (2003) [43]	Sulfametoxazol, carbamacepina, diclofenaco, 17 a etinilestradiol, ibuprofeno, iopromide bezafibrato, diazepam 0.5 µM	0.1-2 mg/L O <sub>3</sub> o O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> at pH=8	COT	Las drogas siguieron velocidades de reacción de segundo orden. Las primeras drogas fueron más reactivas que el resto.
Arslan-Alaton y Droguel 2004 [44]	Penicilina DQO=1555 mg/L	2.8 g/(L.h) O <sub>3</sub> a pH=3-11.5	DQO, COT	El DQO aumento proporcionalmente al aumento del pH y disminuyo en un 80% luego de 60 min a pH 11,5.
Alum et al. 2004 [45]	17α-Etinilestradiol, 17 µ-estradiol, 100 nM	1.5 mg/L O <sub>3</sub> a pH=7.5	COT	Se alcanzo un 99% de degradación en 1 min. Ozonización es más efectiva que la cloración.
Cokgor et al(2004) [46]	Penicilina DQO=710 mg/L	2.75 g/(L.h) O <sub>3</sub> a pH=3-11	DBO <sub>5</sub> , DQO	La degradación aumenta con el pH. La relación DBO <sub>5</sub> /DQO aumenta luego de 40 min de ozonización.
Vogna et al(2004b) [47]	Diclofenaco 10-3M	10-4 M O <sub>3</sub> a pH=5-7	COT	Eliminación completa del COT luego de 10 min y 30% de mineralización luego de 90 min.
Andreozzi et al(2005) [48]	Amoxicilina 5*10 <sup>-4</sup> M	1.6 10 <sup>-4</sup> M O <sub>3</sub> a pH=2-7	COT	Eliminación del 90% del COT luego de 4 min y 18% de mineralización luego de 20 min.
Huber et al.(2005) [49]	Antibióticos Macrolide y sulfanomida, estrógenos, diclofenaco, naproxeno, indometacin 0,5-5 µg/L	0.5-5 mg/L O <sub>3</sub> a pH=7	COT	Se alcanzo entre un 90-99% de degradación para O <sub>3</sub> >2mg/L
Hua et al.(2006) [50]	Carbamazepina 0,3-3,8 ng/L, cafeina 2,3 24,0 ng/L, cotinine 0,1-1,6 ng/L	1.5-2 mg/L O <sub>3</sub> a pH=7.5	COT	Se alcanzo un 66-100% degradación luego de 20 min de ozonización

Oh et al.(2007) [51]	Ibuprofeno 10 $\mu$ M	0.4 mg/(L min) O3 a pH=5-7	COT	Completa degradación luego de 15 min a pH=7, pero a pH=5 la degradación alcanzo el 20%. La mineralización fue insignificante.
Dantas et al. (2008) [52]	Sulfametoxazol 200 mg/L	O3 a pH=3-11	COT	La completa degradación es seguida por una baja mineralización luego de 60 min. La degradación aumenta proporcionalmente al aumento del pH.
<b>Fenton y Foto-Fenton</b>				
Barek et al.(1998) [53]	Amsacrine 150 mg/L, azathioprine 2 g/L, asparaginasa 200 IU, tiotepa 60 mg/L	Fe2+/H2O2 en presencia de HCl 2N	COT	Se alcanzo el 98% degradación para todas las drogas luego de 60 min.
Ravina et al.(2002) [54]	Diclofenaco COT=20 mg/L	Fe3+/H2O2/ LP UV-254 nm a pH=2,8	COT	La degradación alcanzo el 100% luego de 50 min, la mineralización fue lenta. La mineralización aumenta con el incremento de intensidad de luz y la disminución en la concentración de la droga
Arslan-Alaton y Drogruel (2004)[55]	Penicilina DQO=1555 mg/L	Fe2+/H2O2 o LP UV-254 nm a pH=3	DQO, COT	Se alcanzo la remoción del 60% del DQO luego de 60 min
Perez-Estrada et al.(2005b) [56]	Diclofenaco 50 mg/L	Fe2+/H2O2/UV a pH=7.2	COT	La degradación siguió una cinética de primer orden. La concentración de hierro afecta la mineralización pero no la remoción de la droga. Esta técnica es más rápida que foto catálisis con TiO2, alcanzando una degradación del 80% en 50 min.
Muñoz et al(2006) [57]	$\alpha$ -Metil-fenilglicina 500 mg/L	Fe2+/H2O2/UV a pH=2.8	DQO, COT	Se alcanzo la remoción del 60% del DQO luego de 70 min
Xing et al.(2006) [58]	Mezcla de metabolitos de lincomicina hidroclorada DQO=992 mg/L	Fe2+/H2O2 a pH=2-5 junto con coagulación a pH=5	COT	Se disminuyo el color en un 94% y se alcanzo una remoción del 74% del DQO en 30 min a pH=3, con una

				relación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :Fe <sup>2+</sup> =3:1, DQO:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =1:0,27
Gonzalez et al. (2007) [59]	Sulfametoxazol 200 mg/L	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-365 nm a pH=2,8	DBO	Aumento de la biodegradabilidad con una relación H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> :Fe <sup>2+</sup> =1:0,05. La degradación de la droga aumenta proporcionalmente al aumento de la concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Kulik et al.(2008) [60]	Mezcla de productos químicos provenientes de la producción de ungüento tratadas previamente por filtración y floculación DQO=4-13,1 g/L	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	DBO <sub>5</sub> , COT	Se alcanzó la remoción del 87-96% del DBO <sub>5</sub> y un aumento considerable en la biodegradabilidad luego de 120 min
		<b>Foto catálisis con Semiconductor</b>		
Coleman et al.(2000) [61]	17β-Estradiol 0.05–3 μM	TiO <sub>2</sub> /UV-(300–400 nm) a pH=1–12	COT	La degradación alcanzó un 98% luego de 210 min siguiendo la cinética de Langmuir-Hinshelwood
Tanizaki et al.(2002)[62]	17β-Estradiol, estrogenos, etinilestradiol 0,1 mg/L	TiO <sub>2</sub> /UV	COT	Cinéticas de primer orden para todas las sustancias. La degradación aumenta con el área del semiconductor y la temperatura
Calza et al.(2004)[63]	Bupiriona 15 mg/L	TiO <sub>2</sub> /UV	COT	Degradación completa luego de 30 min con una cinética de primer orden.
Coleman et al.(2004) [64]	17β-Estradiol, estrogenos, etinilestradiol 10 μg/L	TiO <sub>2</sub> /UV	COT	Se alcanzó la degradación del 50% y 100% luego de 10 min y 60 min respectivamente siguiendo una cinética de primer orden. La fotólisis es 2,4-9 veces más lenta que la foto catálisis para este caso.
Doll y Frimmel (2004) [65]	Acido Clofibrico, carbamacepina, iomeprol, iopromide 0,5-10 mg/L	Degussa o Hombikat TiO <sub>2</sub> /UV a pH=3.4–6.5	COT	Cinéticas de primer orden. La degradación aumenta proporcionalmente al aumento del catalizador y la disminución en la concentración inicial de la droga.

				Degussa es más activa que Hombikat.
Augugliaro et al.(2005) [66]	Lincomicina 10–75 µM	Degussa TiO <sub>2</sub> /UV con nanofiltración	COT	Cinéticas de primer orden. La filtración permitió separar el catalizador.
Coleman et al.(2005 a,b) [67]	17α-Etinilestradiol, 17β-estradiol, estriol 0.1–3 µM	TiO <sub>2</sub> /UVA y B a pH=4-3	COT	Cinéticas de primer orden. La fotólisis en este caso es más lenta que la foto catálisis. La degradación disminuye proporcionalmente a la disminución de la luz UV. El dopaje del TiO <sub>2</sub> con Pt o Ag no tuvo mayor efecto.
Doll y Frimmel (2005a) [68]	Iomeprol, Acido Clofibrico y carbamacepina 2 mg/L	Degussa o Hombikat TiO <sub>2</sub> /UV-254 nm con microfiltración pH=6,8	COT	La degradación alcanzo 90% luego de 70 min. En este caso la Hombikat es más activa que Degussa.
Kaniou et al.(2005) [69]	Sulfametazina 10-70 mg/L	Degussa TiO <sub>2</sub> o ZnO/UV-(350–400 nm) a pH=4,8	COT	Cinéticas de primer orden con aumento en la degradación proporcionalmente al aumento del catalizador. ZnO fue más activo que el TiO <sub>2</sub> para este caso tanto para la degradación como para la mineralización
Malygina et al.(2005) [70]	B-Estradiol 0,5 mg/L	TiO <sub>2</sub> /UV-366 nm a pH=3–11	COT	La degradación aumento considerablemente con el aumento del pH en rangos entre 5-11
Baran et al.(2006) [71]	Sulfacetamida, sulfatiazol, sulfametoxazol, sulfadiacine 0,1 mM	TiO <sub>2</sub> /UV-365 nm	COT	Completa degradación para todas las drogas luego de 180-300 min. Sulfametoxazol es por lejos la droga más reactiva de este grupo.
Calza et al.(2006) [72]	Diclofenaco 0,76-15mg/L	Degussa TiO <sub>2</sub> /UV con nanofiltración	COT	La toxicidad de esta droga aumento en las primeras etapas de la degradación luego se disminuyo. La degradación alcanzo un 90 % al cabo de 140 min.
Munoz et al.(2006) [73]	α-Metil-fenilglicine 500 mg/L	Degussa TiO <sub>2</sub> /UV	DQO, COT	La degradación alcanzo una

				remoción del 85% del DQO luego de 1500 min.
Yu et al.(2006)[74]	Triclosan 9 mg/L	Degussa TiO <sub>2</sub> /UV-365 nm	COT	La degradación alcanzo el 100% luego de 400 min.
Chatzitakis et al(2008) [75]	Clorafenicol 10-80 mg/L	Degussa o anatasa TiO <sub>2</sub> o ZnO/UV-(320-400nm) a pH=5	COT	La degradación alcanzo el 100% luego de 90 min correspondientes a 70% de mineralización. Degussa TiO <sub>2</sub> y ZnO son igualmente activos para este caso.
Mendez-Arriaga et al.(2008) [76]	Diclofenao, naproxeno, ibuprofeno 25-200 mg/L	Degussa TiO <sub>2</sub> /UV	DQO	Diclofenaco y naproxeno fueron susceptibles a la fotólisis pero no el ibuprofeno. Todas las drogas presentaron una baja biodegradabilidad.
		<b>Electrolisis</b>		
Rajkumar y Palanivelu (2004) [77]	Compuestos Fenolicos DQO=8880 mg/L	Ti/TiO <sub>2</sub> -RuO <sub>2</sub> -IrO <sub>2</sub> como ánodo, grafito como Cátodo, Cl <sup>-</sup> como electrolito, pH=10,7	DQO	La remoción del DQO alcanzo el 95% a 44Ah/L con una cinética de primer orden. El consumo energético fue de 17 kWh/kg. Intensidad de Corriente Promedio de 11 A.
Hirose et al.(2005)[78]	Epirubicin hidroclicoridico 200 mg/L	Par Pt/Ir como electrodos, NaCl como electrolito	COT	Completa degradación de la droga luego de 360 min a 0,1 A.
Pauwels et al.(2006) [79]	17 $\alpha$ -Ethinilestradiol 0,01-1 mg/L	TiO <sub>2</sub> como electrodos, NaCl como electrolito, pH=7,5-8	COT	La degradación solo alcanzo el 40 % luego de 170 min.
Murugananthan et al.(2007) [80]	17 $\alpha$ -Estradiol 250-750 $\mu$ g/L	Diamantes dopados con Boro o Pt o carbono como ánodos, NaCl o NaNO <sub>3</sub> o Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> como electrolito, pH=2-10	COT	La degradación aumento con el aumento de la corriente y el pH. La eficiencia de los ánodos cambio siendo el más efectivo el boro-dopados, luego el Pt y por último el de carbón. El electrolito más eficiente fue el NaCl, luego Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y por ultimo NaNO <sub>3</sub> .
Sires et al.(2007a,b) [81]	Acido Clofibrico 179 mg/L	Pt o Diamantes dopados con	COT	Los electrodos dopados en Boro



		Boro como ánodos, carbón/PTFE como cátodo, Fe <sup>2+</sup> como catalizador, con/sin Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> como electrolito, pH=3		fueron más efectivos que los dopados con Pt. La inclusión de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> como electrolito aumento considerablemente la degradación alcanzado el 70% luego de 58 min.
		<b>Sonolisis</b>		
Emery et al.(2005) [82]	Oxido trifenilfosfino 10-350 mg/L	Sonificación a 20 kHz, 125–250 W, pH=7	COT	La degradación aumento proporcionalmente al aumento del poder y la disminución del volumen. La cinética es de primer orden.
Hartmann et al.(2008) [83]	Diclofenaco 50-100 mg/L	Sonificación a 216, 617 y 850 kHz, 90 W con TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	COT	Se alcanzo una remoción del 90% luego de 60 min a 216 o 617 kHz y 20% a 850 kHz
Memarian and Ferhadi (2008) [84]	Dihidropirimidinona 0,23 mM	Sonificación a 24 kHz, 460 W/cm <sup>2</sup>	COT	Degradación completa a 70°C en presencia de k <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> entre 5-27 min dependiendo del sustrato
Sánchez-Prado et al.(2008) [85]	Triclosan 5 µg/L	Sonificación a 80 kHz, 135 W y pH=7-8	COT	Se alcanzo una degradación del 100% luego de 120 min.

Tabla 1.4. Tratamiento de Fármacos en medio acuoso mediante POAs.

## Referencias

- [1] R. Andreati, V. Caprio, A. Insola and R. Marotta, *Catalysis Today* 53 . 1999. 51.
- [2] Al-Rifai, J., Gabelish, C., Schafer, A. *Chemosphere*. 2007. 69, 803-815.
- [3] Darlymple OK, Yeh DH, Trotz MA. *J Chem Technol Biotechnol* 2007;82:121–34.
- [4] Khetan SK, Collins TJ. *Chem Rev* 2007;107:2319–64.
- [5] Chatzitakis A, Berberidou C, Paspaltsis I, Kyriakou G, Sklaviadis T, Poullos I. *Water Res* 2008;42:386–94.
- [6] Mendez-Arriaga F, Esplugas S, Gimenez J. *Water Res* 2008;42:585–94
- [7] Halling-Sorensen B, Nielsen SN, Lanzky PF, Ingerslev F, Lutzhoft Holten HC, Jorgensen SE. *Chemosphere* 1998;36:357–93.
- [8] Perez-Estrada LA, Malato S, Gernjak W, Aguera A, Thurman EM, Ferrer I, et al. *Environ Sci Technol* 2005a;39:8300–6.
- [9] Bredhult C, Bäcklin BM, Olovsson M. *Reprod Toxicol* 2007;23:550–9.
- [10] Maria Klavarioti , Dionissios Mantzavinos , Despo Kassinos. 2009. 402-417.
- [11] T.L. Rose, E. Rudd, O. Murphy and B.E. Conway. *The Electrochemical Society Incorporated* (1994).
- [12] Glaze, W. H., Kwang, J. W., & Chapin, D. H. (1987). *Ozone Science and Technology*, 9(4), 335–352.
- [13] J. Bockris. *Electrochemistry of Cleaner Environments*, Springer (1972).
- [14] J. M. Poyatos & M., M. Muñoz, M. C. Almecija, J. C. Torres, E. Hontoria, F. 2009
- [15] Yonar, T., Yonar, G. K., Kestioglu, K., & Azbar, N. (2005). *Coloration Technology*, 121, 258–264.
- [16] Walling, C. (1975). *Accounts of Chemical Research*, 8, 125.
- [17] Vogelpohl, A. (2007). *Science and Technology*, 55(12), 207– 211.
- [18] Solar Platform at Almería (PSA). <http://www.psa.es> (accedida 15 Mayo 2008).

- [19] He, Z., Song, S., Ying, H., Xu, L., & Chen, J. (2007). *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 568–574.
- [20] Amadelli, R., Battisti, A. D., Girenko, D. V., Kovalyov, S. V., & Velichenko, A. B. 2000. *Electrochimica Acta*, 46, 341–347.
- [21] Peralta-Hernández, J. M., Meas-Vong, Y., Rodríguez, F. J., Chapman, T. W., Maldonado, M. I., & Godínez, L. A. 2008. *Dyes and Pigments*, 76, 656–662.
- [22] Pirkanniemi, K. (2002). *Chemosphere*, 48, 1047–1060.
- [23] Momani, F. A. (2007). *Separation and Purification Technology*, 57,85–93.
- [24] Carbajo, M., Beltrán, F. J., Gimeno, O., Acebo, B., & Rivas, F. J. (2007). *Applied Catalysis B Environmental*, 74,203–210.
- [25] Matheswaran, M., Balaji, S., Cheng, S. J., & Moon, I. S. (2007). *Catalysis Communications*, 8, 1497–1501.
- [26] Yunrui, Z., Wanpeng, Z., Fundog, L., Jianbing, W., & Shaoxia, Y. 2007. *Chemosphere*, 66, 145–150.
- [27] Tanaka, K., Abe, K., & Hisanaga, T. (1996). *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 101,85–87.
- [28] García, J. C., Oliveira, J. L., Silva, A. E. C., Oliveira, C. C., Nozaki, J., & de Souza, N. E. (2007). *Journal of Hazardous Materials*, 147, 105– 110.
- [29] Andreozzi R, Caprio V, Marotta R, Radovnikovic A. *J Hazard Mater* 2003a;103:233–46
- [30] Andreozzi R, Caprio V,Marotta R, Vogna D .*Water Res* 2003b;37:993–1004.
- [31] Arslan-Alaton I, Dogruel S, Baykal E, Gerone G. *J Environ Manag* 2004;73:155–63.
- [32] Vogna D, Marotta R, Andreozzi R, Napolitano A, d'Ischia M. *Chemosphere* 2004a;54:497–505.
- [33] Vogna D, Marotta R, Napolitano A, Andreozzi R, d'Ischia M. *Water Res* 2004b;38:414–22.
- [34] Shemer H, Kunukcu YK, Linden KG. *Chemosphere* 2006;63:269–76.
- [35] Linden KG, Rosenfeldt EJ, Kullman SW. *Water Sci Technol* 2007;55:313–9.
- [36] PereiraVJ, LindenKG,WeinbergHS .*Water Res* 2007a;41:4413–23.

- [37] Pereira VJ, Weinberg HS, Linden KG, Singer PC. *Environ Sci Technol* 2007b;41:1682–8.
- [38] Zwiener C, Frimmel FH. *Water Res* 2000;34:1881–5.
- [39] Adams C, Wang Y, Loftin K, Meyer M. *J Environ Eng ASCE* 2002;128:253–60.
- [40] Andreozzi R, Marotta R, Pinto G, Pollio A. *Water Res* 2002;36:2869–77.
- [41] Huber MM, Canonica S, Park GY, von Gunten U. *Environ Sci Technol* 2003;37:1016–24.
- [42] Arslan-Alaton I, Dogruel S. *J Hazard Mater* 2004;112:105–13.
- [43] Alum A, Yoon Y, Westerhoff P, Abbaszadegan M. *Environ Toxicol* 2004;19:257–64.
- [44] Cokgor EU, Arslan-Alaton I, Karahan O, Dogruel S, Orhon D. *J Hazard Mater* 2004;116:159–66.
- [45] Andreozzi R, Canterino M, Marotta R, Paxeus N. *J Hazard Mater* 2005;122:243–50.
- [46] Huber MM, Gobel A, Joss A, Hermann N, Loffler D, Mcardell CS, et al. *Environ Sci Technol* 2005;39:4290–9.
- [47] Hua W, Bennett ER, Letcher JR. *Water Res* 2006;40:2259–66.
- [48] Oh BS, Jang HY, Hwang TM, Kang JW. *J Membr Sci* 2007;289:178–86.
- [49] Dantas RF, Contreras S, Sans C, Esplugas S. *J Hazard Mater* 2008;150:790–4.
- [50] Barek J, Cvacka J, Zima J, de Meo M, Laget M, Michelon J, et al. *Ann Occup Hyg* 1998;42:259–66.
- [51] Ravina M, Campanella L, Kiwi J. *Water Res* 2002;36:3553–60.
- [52] Arslan-Alaton I, Dogruel S. *J Hazard Mater* 2004;112:105–13.
- [53] Perez-Estrada LA, Maldonado MI, Gernjak W, Aguera A, Fernandez-Alba AR, Ballesteros MM, et al. *Catal Today* 2005b;101:219–26.
- [54] Munoz I, Peral J, Ayllon JA, Malato S, Passarinho P, Domenech X. *Water Res* 2006;40:3533–40.
- [55] Xing M, Deng C, Godefroid B, Yang J. *J Environ Sci* 2006;18:459–63.
- [56] Gonzalez O, Sans C, Esplugas S. *J Hazard Mater* 2007;146:459–64.

- [57] Kulik N, Trapido M, Goi A, Veressinina Y, Munter R. Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production. *Chemosphere* 2008;70:1525–31
- [58] Coleman HM, Eggins BR, Byrne JA, Palmer FL, King E. Photocatalytic degradation of 17 $\beta$ - oestradiol on immobilized TiO<sub>2</sub>. *Appl Catal B Environ* 2000;24:L1–5.
- [59] Tanizaki T, Kadokami K, Shinohara R. Catalytic photodegradation of endocrine disrupting chemicals using titanium dioxide photoconductor thin films. *Bull Environ Contam Toxicol* 2002;68:732–9.
- [60] Calza P, Pazzi M, Medana C, Baiocchi C, Pelizzetti E. *J Pharmaceut Biomed* 2004;3:9–19.
- [61] Coleman HM, Routledge EJ, Sumpter JP, Eggins BR, Byrne JA. *Water Res* 2004;38:3233–40.
- [62] Doll TE, Frimmel FH. *Water Res* 2004;38:955–64.
- [63] Augugliaro V, Garcia-Lopez E, Loddo V, Malato-Rodriguez S, Maldonado I, Marci G, et al. *Sol Energy* 2005;79:402–8.
- [64] Coleman HM, Abdullah MI, Eggins BR, Palmer FL. *Appl Catal B Environ* 2005a;55:23–30.
- [65] Coleman HM, Chiang K, Amal R. *Chem Eng J* 2005b;113:65–72
- [66] Doll TE, Frimmel FH. *Water Res* 2005a;39:847–54.
- [67] Kaniou S, Pitarakis K, Barlagianni I, Poullos I. *Chemosphere* 2005;60:372–80.
- [68] Malygina T, Preis S, Kallas J. *Int J Photoenergy* 2005;7:187–91.
- [69] Baran W, Sochacka J, Wardas W. *Chemosphere* 2006;65:1295–9.
- [70] Calza P, Sakkas VA, Medana C, Baiocchi C, Dimou A, Pelizzetti E, et al. *Appl Catal B Environ* 2006;67:197–205.
- [71] Munoz I, Peral J, Ayllon JA, Malato S, Passarinho P, Domenech X. *Water Res* 2006;40:3533–40
- [72] Yu JC, Kwong TY, Luo Q, Cai Z. *Chemosphere* 2006;65:390–9.
- [73] Chatzitakis A, Berberidou C, Paspaltsis I, Kyriakou G, Sklaviadis T, Poullos I. *Water Res* 2008;42:386–94.
- [74] Mendez-Arriaga F, Esplugas S, Gimenez J. *Water Res* 2008;42:585–94

- [75] Rajkumar D, Palanivelu K. *J Hazard Mater* 2004;113:123–9.
- [76] Hirose J, Kondo F, Nakano T, Kobayashi T, Hiro N, Ando Y, et al. *Chemosphere* 2005;60:1018–24.
- [77] Pauwels B, Deconinck S, Verstraete W. *J Chem Technol Biotechnol* 2006;81:1338–43.
- [78] Murugananthan M, Yoshihara S, Rakuma T, Uehara N, Shirakashi T. *Electrochim Acta* 2007;52:3242–9.
- [79] Sires I, Arias C, Cabot PL, Centellas F, Garrido JA, Rodriguez RM, et al. *Chemosphere* 2007a;66:1660–9.
- [80] Sires I, Centellas F, Garrido JA, Rodriguez RM, Arias C, Cabot PL, et al. *Appl Catal B Environ* 2007b;72:373–81.
- [81] Emery RJ, Papadaki M, Freitas dos Santos LM, Mantzavinos D. *Environ Int* 2005;31:207–11.
- [82] Hartmann J, Bartels P, Mau U, Witter M, Timpling WV, Hofmann J, et al. *Chemosphere* 2008;70:453–61.
- [83] Memarian HR, Farhadi A. *Ultrason Sonochem* 2008;15:1015–8.
- [84] Sanchez-Prado L, Barro R, Garcia-Jares C, Llompert M, Lores M, Petrakis C, et al. *Ultrason Sonochem* 2008;15:689–94.

**Capítulo II:**  
**Definición de Contaminantes Orgánicos en Estudio:**  
**Fármacos.**

## 2.1 Fármacos

Los nuevos hábitos de consumo que esta generación ha asimilado han desencadenado a la producción de residuos que años atrás no se encontraban en la naturaleza. Entre estas nuevas sustancias aparecen las llamadas PPCPs (fármacos y productos de higiene personal) que son un amplio grupo de compuestos químicos provenientes de los sectores: agrícolas, medicina veterinaria, salud humana y cosmetología.

Luego de la ingesta de estos medicamentos, son absorbidos y metabolizados por el organismo, para luego ser excretados a través de aguas residuales. Algunas de estas sustancias no son asimiladas completamente por el metabolismo humano, descargando compuestos en su estado inicial, sin tratar.

Dentro de las sustancias farmacológicas activas más representativas se pueden clasificar de la siguiente forma en grupos terapéuticos:

- a) Antiinflamatorios y analgésicos: Se emplean principalmente para combatir el dolor. La mayor parte de estos compuestos tienen propiedades analgésicas y antipiréticas. Su mecanismo de acción es inhibiendo la síntesis de compuestos involucrados en la respuesta inflamatoria. Dentro de este grupo los compuestos más empleados son: paracetamol (acetaminofen), ácido acetilsalicílico, ibuprofeno (ácido 2-(p-isobutilfenil)propiónico) y diclofenaco (ácido 2-(2-(2,6-diclorofenilamino) fenil)acético).
  
- b) Antidepresivos: Los más frecuentes son los benzodiazepinas (5-fenil-1*H*-benzo[*e*][1,4]diazepin-2(3*H*)-ona) son fármacos que aumentan la actividad de ciertos neurotransmisores inhibidores, reduciendo así ciertas aéreas del cerebro, produciendo somnolencia, disminución de ansiedad y relajación muscular.



- c) Antiepilépticos: El más común es la carbamazepina, esta evita el cúmulo excesivo, rápido y repetitivo de impulsos eléctricos, manteniendo normal la actividad cerebral.
- d) Antineoplásicos: Son fármacos usados para el tratamiento de cáncer, entre los más comunes se encuentra el bisulfan, ciclofosfamidias, etc.
- e) Antilipemiantes: Son aplicados principalmente para reducir los índices de colesterol en la sangre en personas con arterioesclerosis. Los fármacos más comunes son los fibratos (derivados del ácido fibrico) y estatinas. Los fibratos reducen los niveles de triglicéridos y aumentan los niveles de HDL, mientras que las estatinas son más eficientes sobre los LDL.
- f) Betabloqueantes: Estos bloquean los receptores beta existentes en el corazón, para así disminuir la necesidad de oxígeno demandado por el corazón, reducir el ritmo cardíaco, disminuir la fuerza de contracción del corazón, y reducir la contracción de los vasos sanguíneos. Están destinados para combatir arritmias cardíacas, hipertensión arterial, angina de pecho, etc. Los más utilizados son: atenolol, propranolol, metoprolol, etc.
- g) Antiulcerosos y antihistamínicos: Se emplean para combatir la acidez del estómago, úlceras y otras alteraciones estomacales. Son bloqueadores de receptores de H1 y H2 provenientes de la histamina. Estos receptores se encuentran en unas células que recubren el estómago, cuando la histamina se une a ellos las células producen ácido. Estos fármacos reducen la unión de la histamina a estos receptores, para disminuir la producción de ácido. Entre los más comunes se encuentran: ranitidina y famotidina.
- h) Antibióticos: Entre los antibióticos más comunes se encuentran las sulfoamidias, fluoroquinolonas, cloranfenicol, tilosina y trimetopina.
- i) Otras sustancias: Aquí se pueden incluir compuestos que alteran la mente sin una necesidad médica y con frecuencia con abusos. Entre las más comunes son: alcohol, marihuana, cocaína, anfetaminas, heroína, metadona, barbitúricos, LSD (dietilamina del ácido lisérgico) y PCP (fenilciclina) [1]

Debido a la escasa degradable y contaminación de la mayoría de los fármacos descritos anteriormente, es de suma importancia en el caso de quedar remanentes en aguas residuales extraer dichos compuestos lo cual se hace a través de depuradoras.

## **2.2 Tratamiento Convencional de Fármacos**

Dentro de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) los fármacos pueden o bien degradarse y mineralizarse rápidamente, o bien pueden permanecer invariables. Los compuestos hidrofílicos resistentes a la degradación, pueden permanecer disueltos en la fase acuosa o pueden adsorberse en los fangos. Considerando EDAR un proceso el cual incluye:

4. Fangos activos
5. Oxidación prolongada
6. Lechos bacterianos
7. Biodiscos

En la tabla 6.1 se enlista un análisis de diversos fármacos de cinco depuradoras de aguas residuales urbanas situada en Cataluña, España con sus respectivas concentraciones de entrada y de salida:

<b>Grupo terapéutico</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Entrada EDAR (ng/l)</b>	<b>Efluente EDAR (ng/l)</b>
Analgésicos y anti-inflamatorios	Ketoprofeno	451	318
	Naprxeno	300	108
	Ibuprofeno	516	266
	Diclofenac	250	215
	Acetaminofen	10194	2102
Antilipemiantes	Acido clofibrico	72	28
	Gemfibrozil	155	120
	Bezafibrato	23	10
Antiepilépticos	Carbamacepina	420	410

Anti ulcerosos	Raniditina	188	135
Antibióticos	Azitromiciona	152	96
	Sulfametoxazol	590	390
	Trimetropina	1172	290
Beta-bloqueante	Atenolol	400	395
	Sotalol	185	167
	Propanolol	290	167

Tabla 2.1. Concentraciones encontradas en aguas residuales y efluentes de depuradoras [2]

En los tratamientos primarios pueden ser eliminados por adsorción a partículas algunos compuestos (ej. estradiol y agentes perfumantes), mientras que otros siguen permaneciendo en la fase acuosa (ej. ibuprofeno, naproxeno, sulfametoxazol, iopromida, etc.) [3]. En el tratamiento biológico se han obtenido eliminaciones para distintos fármacos entre 30-75% para el caso de antiinflamatorios y antibióticos. [3].

De los 4 analgésicos más comúnmente utilizados (paracetamol, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno y diclofenac) los tres primeros son fácilmente degradados en las depuradoras y sólo el diclofenac tiene bajos rendimientos de eliminación [4].

Para el caso de la carbamacepina diversos autores han constatado que la carbamacepina no se elimina de forma significativa a su paso por las depuradoras ([5], [6], [7])

En Alemania se han detectado valores de carbamacepina de hasta más de 1075 ng/l en aguas superficiales [4]. En análisis realizados en el río Ebro los fármacos que se han detectado en mayor cantidad han sido los siguientes con los valores medios indicados: ibuprofeno (60 ng/l), acetaminofen (42 ng/l), gemfibrozil (46 ng/l), carbamacepina (30 ng/l) y atenolol (72 ng/l) [2].

De acuerdo a lo descrito anteriormente tanto la ranitidina como el diclofenaco son fármacos atractivos de ocupar debido a su escasa eliminación por vías convencionales. Cabe señalar que ambos fármacos son solubles en agua, a diferencia de la carbamacepina u gemfibrozil.

Tanto la ranitidina como el diclofenaco serán los reactivos a degradar mediante procesos de oxidación avanzada, específicamente por vía electroquímica.

## Referencias

- [1] Boyd G. R., Reemtsma H., Grimm D. and Mitra S. (2003).. The Science of the Total Environment, Vol. 311, pag. 135-149.
- [2] Petrović, M. Hernando, D., Díaz-Cruz, S. y Barceló, D. (2005) Journal of Chromatography A, 1067, pag. 1-14.
- [3] Carballa M., Omil F., Lema J.M., Llombart M., Garcia-Jares C., Rodríguez I., Gomez M. y Ternes T. (2004). Water Research, Vol. 38, pag. 2918-2926.
- [4] Heberer Th., Reddersen K. and Mechlinski. (2002). Water Science and Technology, Vol. 46, No. 3, pag. 81-88.
- [5] Ternes Thomás A. (1998). Water Research, Vol. 32, No. 11, pag. 3245-3260.
- [6] Clara M., Strenn B. and Kreuzinger N. (2004). Water Research, Vol. 38, No. 4, pag. 947-954.
- [7] Strenn B., Clara M. Gans O. and Kreuzinger N. (2004). Water Science and Technology, Vol. 50, No. 5, pag. 269-276.

**Capítulo III:**  
**Normativas Medioambientales.**

### **3.1 Reglamentos Residuos Farmacológicos, Tóxicos Orgánicos**

En este capítulo se discutirá las normativas vigentes para fármacos, tomando en cuenta la elección de estos compuestos en base a los postulados del capítulo I.

Las normativas medioambientales chilenas específica de fármacos, es bastante escasa, ya que no existe ningún decreto que especifique a estas en caso de descargarse a fuentes lacustres, ya sean: fluviales, subterráneas u marítimas, a pesar de su alto grado de contaminación al medio ambiente. Caracterizándose por ser generalmente compuestos no biodegradables y en el caso de ser bebidos por otros animales, se puede producir mutaciones y creación de nuevas enfermedades. Por lo que el único factor para este tipo de compuestos, vendría siendo la demanda química de oxígeno, quedando una ambigüedad absoluta en torno al tema.

A pesar de lo anterior, se consideraran aspectos generales útiles para este estudio. Primeramente se definirá qué tipo de normas se utilizaran:

Norma Primaria de Calidad Ambiental (Ley 19.300 sobre Bases Generales del Medioambiente modificada por la ley 20.173 2007): aquella que establece los valores de las concentraciones y períodos, máximos o mínimos permisibles de elementos, compuestos, sustancias, derivados químicos o biológicos, energías, radiaciones, vibraciones, ruidos o combinación de ellos, cuya presencia o carencia en el ambiente pueda constituir un riesgo para la vida o la salud de la población;

Norma Secundaria de Calidad Ambiental (Ley 19.300 sobre Bases Generales del Medioambiente modificada por la ley 20.173 2007): aquella que establece los valores de las concentraciones y períodos, máximos o mínimos permisibles de sustancias, elementos, energía o combinación de ellos, cuya presencia o

carencia en el ambiente pueda constituir un riesgo para la protección o la conservación del medio ambiente, o la preservación de la naturaleza;

Ahora bien, se definirá otro concepto, vulnerabilidad intrínseca, la vulnerabilidad intrínseca de un acuífero dice relación con la velocidad con la que un contaminante puede migrar hasta la zona saturada del acuífero. Se definirá como alta, media y baja, en términos tales que, en general, a mayor rapidez mayor vulnerabilidad.

Para determinar la vulnerabilidad se considerará la profundidad del punto de descarga; propiedades del suelo, de la zona saturada y de la zona no saturada; características intrínsecas del acuífero, niveles freáticos más desfavorables y tipo de acuífero; características de la recarga.

Zona saturada del acuífero: Corresponde a aquella parte del acuífero que se encuentra con sus poros completamente ocupados por agua.

Ahora bien, de acuerdo al Decreto Supremo número (46) con fecha de promulgación el día 8 de enero del año 2002, el cuál define la norma de emisión de residuos a aguas subterráneas, establece que los residuos líquidos en condiciones de vulnerabilidad alta deberán mantenerse con un valor característico en un rango de pH entre 6 y 8 y con máximo permitido de sulfatos de 300 mg/L. Para líquidos en condiciones de vulnerabilidad media la descarga de sulfatos no debe exceder los 250 mg/L. En el caso de que el establecimiento emita la descarga del contaminante media diaria inferior a lo señalado no se considera fuente emisora, y queda excluida de toda norma.

Con respecto al Decreto Supremo número 90 con fecha de promulgación el día 30 de mayo del año 2000, establece la norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales, establece que el límites máximo permitido para la descarga de residuos líquidos más específicamente para sulfatos ( $\text{SO}_4^-$ ) no deben superar los 1000 mg/L tanto para cuerpos de aguas fluviales como para



cuerpos de agua lacustres, además de tener una temperatura inferior o igual a los 30 °C y un pH entre 6 a 8.

A partir del Decreto Supremo 609 con fecha de promulgación el día 7 de mayo del año 1998 que establece norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado, establece que el límite máximo permitido para descargas de efluentes que se a redes de alcantarillado para sulfatos ( $\text{SO}_4^-$ ) no debe superar los 1000 mg/L, no superar los 30 °C y tener un pH entre 8 a 9.

Ahora bien, la importancia de los datos entregados para el sulfato de sodio son relevantes, debido a que, a partir de estos se limitará la concentración a utilizar para el capítulo VIII ocupándose como un aditivo al electrolito. Cabe destacar que en el capítulo número VIII se profundizará del por qué se eligió este compuesto y para qué fines.

Ahora bien con respecto al Decreto Supremo número 148 con fecha de promulgación el día 12 de junio del año 2003, reglamento sanitario sobre manejo de residuos peligrosos establece en su artículo 18 que residuos incluidos en la siguiente tabla 3.1 se consideraran peligrosos salvo que su generador pueda demostrar ante la Autoridad Sanitaria que no presenta ninguna característica de peligrosidad.

Lista I	
Código RP	Categorías de Residuos consistentes o resultantes
I.1	Residuos Hospitalarios
I.2	Residuos resultantes de la producción y preparación de productos farmacéuticos
I.3	Medicamentos, drogas y productos farmacéuticos desechados

Tabla 3.1. Residuos considerados como peligrosos. (Decreto Supremo número 148, promulgado el 12 de junio del año 2003)

Por lo que tanto todo fármaco o medicamento debe ser primeramente categorizado como residuo peligroso y luego cuantificar su peligrosidad como lo establece el artículo 11 del presente decreto el cuál postula que para los efectos del presente las características de peligrosidad son las siguientes:

- a) toxicidad aguda,
- b) toxicidad crónica,
- c) toxicidad extrínseca,
- d) inflamabilidad,
- e) reactividad y
- f) corrosividad.

Bastará la presencia de una de estas características en un residuo para que sea calificado como residuo peligroso.

**Capítulo IV:**  
**Electroquímica**

## **4.1 Electro química**

Como se vio en el Capítulo I la electroquímica compete en el campo de los procesos de oxidación avanzada (POA), siendo un método viable para solucionar la actual problemática medioambiental. En este capítulo se profundizara esta técnica, ilustrando sus ventajas como las desventajas.

### **4.1.1 Procesos electroquímicos para remediación de contaminantes**

Existen tecnologías competitivas a la electroquímica como son: la degradación térmica, hidro térmica y destrucción química, las cuales, típicamente operan a altas temperaturas y presiones, al contrario de los procesos electroquímicos que operan típicamente a bajas temperatura (25-35 °C) y presión atmosférica.

El mecanismo por el cual los procesos electroquímicos reaccionan con otros compuestos es, por medio de la adicción u remoción de electrones, por lo que no es necesario agregar reactivos, como ocurre en el caso de destrucción química u otros procesos de oxidación avanzada (POAs) [1-2].

Se puede definir que los procesos electroquímicos tiene como características: ser un proceso industrial alternativo, proteger el medio ambiente, se pueden monitorear contaminantes de forma continua y ser un recurso energético no contaminante.

Existen varias compañías que ocupan métodos electroquímicos en sus procesos, ya sea, para la recuperación de metales, potabilización de agua y tratamientos de efluentes industriales provenientes de: textiles, productoras de aceite, petroquímicas, etc. En la actualidad, las técnicas electroquímicas han crecido a tal nivel que no solo son comparadas con otras tecnologías en términos de costos, sino que son catalogadas como más eficientes que otras. [3,4]

Alguna de las ventajas comparativas que tiene la electroquímica se enlista a continuación:

- ✓ Esta técnica permite trabajar en procesos heterogéneos u/o homogéneos sin la necesidad de una purificación ;

- ✓ Presenta ventajas sobre el método Fenton y gran parte de los procesos foto-catalíticos, ya que, a diferencia de estos, no depende de la absorción UV del contaminante;
- ✓ Otro aspecto importante es la operación y el control de procesos electroquímicos, los cuales son sencillos en comparación a otras técnicas, debido a que, las variables usadas en estos procesos son fáciles de medir y con instrumentos ampliamente usados en las industrias;
- ✓ La parte operativa del proceso es fácilmente controlable; las variables eléctricas usadas (densidad de corriente, potencial de celda) son fáciles de cuantificar, y en general son ampliamente usados en la industria, además bajos costos de equipos, el precio de la corriente eléctrica crece lentamente a diferencia de los solventes o reactivos químicos. [5-10]
- ✓ Normalmente son sistemas compactos a diferencia de los tratamientos convencionales

El desarrollo, diseño y aplicaciones de las técnicas electroquímicas, tanto para aguas residuales como para potabilización de agua, han sido aplicadas en diferentes ramas de la misma electroquímica como: la electro-deposición, electrocoagulación, electro-floculación y electro oxidación.

El método de electrocoagulación ha sido utilizado a gran escala durante décadas y se ha demostrado que presenta un mejor desempeño, que otras técnicas, en el tratamiento de efluentes que contienen sólidos suspendidos, aceite y grasas, e incluso contaminantes orgánicos o inorgánicos los cuales pueden ser floculados [1].

Electro flotación es ampliamente usada en la industria minera [1] y se está abriendo camino en la descontaminación de aguas residuales. Este proceso es compacto y fácil automatizar. Con la invención de electrodos compactos y estables para la evolución de oxígeno, esta tecnología puede gradualmente reemplazar las técnicas convencionales de flotación.

Otros problemas que se pueden abordar mediante la electroquímica son:

- Des-halogenación por reducción, sobre cátodos de grafito de compuestos poli-clorados (bi y tri) obtenidos en la síntesis química de ácido acético mono-clorado;
- Regeneración de ácidos y bases por electrodiálisis;
- Re-generación de cobalto(II) a cobalto(III) y Cr(III) a Cr(IV) por re uso de estos como catalizadores para la oxidación de variados compuestos orgánicos;
- Remoción de iones metálicos en aguas residuales (deposición o diálisis);
- Eliminación de cromatos en licores gastados;
- La recuperación de H<sub>2</sub>S desde gas natural;
- La destrucción de cianuro proveniente de baños de electroplateado;
- Reciclaje de Ag desde baños gastados de foto-procesos;
- Remoción de contaminantes desde matrices sólidas

## ***4.2 Oxidación Electroquímica de Contaminantes***

La destrucción electroquímica sobre contaminantes orgánicos se basa principalmente en mecanismos de oxidación los cuales reducen la demanda bioquímica de oxígeno, DBO, o su demanda química de oxígeno, DQO, ofreciendo una nueva herramienta para disminuir las cantidades de contaminantes altamente perjudiciales para el medio ambiente. Este sistema entrega una alternativa al ozono, oxidantes biológicos, u oxidantes químicos.

Los procesos de oxidación electroquímica a menudo muestran una adicional ventaja en ámbitos económicos cuando el proceso es tomado en cuenta como un todo. Es decir, esto incluye las materias primas, fuentes energéticas, inversión y capital de trabajo. En la tabla 3.1 se muestran precios comparativos.

Oxidante	Equivalente/mol	\$ /lb	\$/equivalente
Electrones (\$0.05/kWh)	1	NA	0.005
Cloro	1	0.128	0.020
Peroxido de Hidrógeno	2	0.245	0.038
Permanganato de Potasio	5	1.29	0.090
Dicromato de Potasio	6	1.18	0.127

Tabla 4.1. Precio de ciertos compuestos químicos y electrodos (USA),  
fuente: [www.spartanwatertreatment.com](http://www.spartanwatertreatment.com)

La conversión o mineralización de contaminantes orgánicos se puede llevar a cabo vía dos mecanismo diferentes:

- Oxidación anódica
- Electro oxidación indirecta

#### 4.2.1 Oxidación anódica

La oxidación anódica constituye uno de los campos más interesantes de la electroquímica, ésta involucra el estudio de las propiedades electro catódicas de metales y óxidos-metálicos, tal como los materiales basados en carbón. El mecanismo electroquímico involucrado en la producción de agentes oxidantes fue descrito claramente por el profesor Ch. Comninellis (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne) [11].

El material para el ánodo debe cumplir con dos primordiales condiciones:

- Ser estable (dimensionalmente);

- Mostrar un alto sobre-potencial de evolución de oxígeno (generar la mínima cantidad de oxígeno como sea posible proveniente de electrolisis del agua).

El gran inconveniente que ha tenido esta técnica es su aplicación a gran escala debido a que conlleva una serie de problemas prácticos, estos pueden ser resueltos tomando en cuenta la naturaleza de las reacciones y mecanismos para cada caso; idealmente se recomienda una construcción de una planta piloto, considerando los procesos de transferencia de masa y las diferentes configuraciones de reactores.

Electro oxidación directa puede ser llevada a cabo con otros procesos de abatimiento como: electro reducción, electro oxidación indirecta, electro diálisis, electro deposición, foto catálisis, sonólisis, Fenton, flotación, coagulación, procesos químicos y físicos en general.

#### **4.2.2 Electro oxidación Indirecta**

La idea aquí es usar un reactivo redox generado electroquímicamente y usarlo como reactivo químico catalítico para convertir el contaminante en un producto lo más inofensivo como sea posible. El reactivo redox actúa como intermediario trasladando electrones entre el contaminante y el electrodo.

Procesos directos, normalmente son limitados por procesos difusivos, por lo que se deben usar densidades de corriente baja, además, el sobre potencial a menudo requiere electrodos de metales nobles o compuestos comúnmente caros como por ejemplo: diamante. Alternativamente, procesos indirectos; homogéneos o heterogéneos, catódicos o anódicos han sido creados para vencer ciertas dificultades, usualmente son operados a bajas temperaturas y presiones.

La oxidación electroquímica indirecta tiene un amplio rango de aplicaciones, además se considera que el efecto difusivo es eficiente en comparación a los otros procesos.



Entre los principales requerimientos para obtener altas eficiencia en procesos indirectos son:

- El potencial al cual las especies intermediarias son producidas no deben estar cerca del potencial para evolución del oxígeno o para el hidrógeno;
- Altas tasas de generación de intermediarios;
- La tasa de reacción de los intermediarios con los contaminantes debe ser la más alta en comparación a cualquier otra reacción paralela;
- La absorción del contaminante en los electrodos debe ser minimizada;

Ahora bien, de acuerdo a la eliminación de contaminantes en solución acuosa las tres principales especies electro generadas son: (1) Ozono, (2) Peróxido de Hidrógeno y (3) Hipoclorito.

1.- Ozono es un fuerte oxidante el cual no genera productos indeseados. Por esta razón esta técnica está encontrando nuevos usos como en el blanquimiento de papel en vez de cloro, purificación de agua y la esterilización. La producción electroquímica de ozono (anódica) presenta grandes ventajas en comparación al proceso Corona (ampliamente usado) en términos de consumo energético y seguridad. La principal desventaja es encontrar un ánodo estable que resista el medio altamente oxidante.

2.-Peroxido de hidrógeno puede ser electro generado anódicamente (desde la reacción de las moléculas  $\text{OH}^*$  en fase homogénea) o, más comúnmente, por reducción catódica de oxígeno disuelto, en ambos casos se puede ver limitada la cinética debido a la existencia de depuradores de radicales libres. La principal característica de la electro generación es que las reacciones no dejan residuos y pueden ser producidas únicamente con aire y electricidad como materias primas. Además, cuando es usado en soluciones diluidas como las producidas en celdas de electrolisis, estas reacciones no son peligrosas y se pueden llevar a cabo en condiciones moderadas. Respecto a esto, la química de electro generación del peróxido de hidrógeno debe ser distinguida de la utilización del peróxido a nivel muy concentrado o de ácidos los cuales, ciertamente podrían producir productos tóxicos.

El mercado del peróxido de hidrógeno es muy variado incluye la oxidación orgánica, blanqueamiento de pulpa, industria papelera, aplicaciones en la fabricación de tecnología, y en tratamiento de efluentes.

3.- La producción de hipoclorito de sodio a partir de agua marina u hidrólisis de persulfatos, vía técnicas electroquímicas, ofrece una independencia a los métodos convencionales de cloración para la potabilización de agua (Cloro gas o Hipoclorito), mejorando las características organolépticas del agua.

### ***4.3 Evolución de las Investigaciones***

Las tecnologías electroquímicas han sido investigadas como un tratamiento para efluentes residuales por más de un siglo. Fundamentalmente investigaciones científicas han establecido el uso de la electroquímica en la deposición para la recuperación de materiales o tratamientos de metales pesados, de hecho la recuperación de metales ha sido practicada en forma de electrometalurgia por más de un siglo. Usar electricidad para el tratamiento de agua fue propuesto a comienzos del año 1889 en Gran Bretaña. La aplicación de electrolisis en minerales fue patentada por Elmore in 1904. La Electrocoagulación con electrodos de aluminio y hierro fue patentado en Estados Unidos en 1909 [10]. La electrocoagulación de agua potable fue la primera aplicación a gran escala en los Estados Unidos [10]. Debido a la gran inversión y el alto costo del suministro eléctrico, tecnologías electroquímicas no tuvieron una amplia divulgación en esos años. Estudios sobre oxidación electroquímica para aguas residuales se quedo rezagada en el siglo 19, cuando investigaciones sobre la descomposición de cianuro fueron realizadas para los años 1970 [10].

Durante las últimas dos décadas, trabajos de investigación se han centrado en la eficiencia oxidativa entorno a diferentes electrodos para distintos contaminantes, también a aumentar la actividad electro catalítica y la estabilidad electroquímica de los materiales de los electrodos.

Investigaciones enfocadas principalmente en el desempeño de materiales anódicos y catódicos, han sido realizadas por diferentes grupos de investigación. El dióxido plomo fue utilizado con muy buenos resultados como electrodo [12-25], pero la inherente toxicidad del material condujo la atención de los investigadores para desarrollar otros ánodos estables como los comercialmente disponibles titanio platinizado o el electrodo tipo DSA (Dimensional Stable Anode) [11,14,16,20,26-40] o como el estaño dopado [9,13,17-20,41,47].

Con la inclusión de materiales sintéticos de diamantes gran parte de los grupos de investigación enfocaron sus esfuerzos a ver sus aplicaciones y efectividad para este tipo de material [25,37,48-63] al mismo tiempo que las investigaciones sobre oxidación indirecta no paraban (principalmente las aplicaciones de los electro-generados cloruro y peróxido de hidrógeno) [39,64-66]. En general los estudios relacionados a la reactividad de las moléculas se llevaron a cabo en reactores piloto para cada contaminante, aportando con una gran cantidad de información, en todos los casos en que fue posible hacer analogías de mecanismo ya conocidos, como por ejemplo en el caso de oxidación indirecta tenía una gran similitud con la información entregada en los estudios de foto catálisis y procesos de ozonización.

Hay ciertas organizaciones pioneras que ofrecen aun tecnologías de electrooxidación entre las cuales están:

En Estados Unidos:

The electrosynthesis company [www.electrosynthesis.com](http://www.electrosynthesis.com)

Eltech (Grupo DeNora ) [www.eltechsystems.com](http://www.eltechsystems.com)

Spartan [www.spartanwatertreatment.com](http://www.spartanwatertreatment.com)

Lynntech (Producción de ozono) [www.lynnntech.com](http://www.lynnntech.com)

En Alemania :

CONDIAS GmbH (Diamantes Conductores) [www.condias.de](http://www.condias.de)

En Suiza:

ADAMANTEC technologies [www.adamantec.com](http://www.adamantec.com)

Ahora bien tomando en cuenta las grande ventajas que poseen los procesos electroquímicos, en el capitulo siguiente (V) se desarrollaran más a fondo los tipos de reactores electroquímicos y sus posibles diseño.

## Referencias

- [1] D. Pletcher, *Industrial Electrochemistry*, 1982. Chapman and Hall. Cap II.
- [2] Stumpf, M.; Ternes, T. A.; Wilken, R.; Rodrigues, S. V.; Baumann, W.; *Sci. 1999. Total Environ*, 225, 135.
- [3] J.D. Genders, N.L. Weinberg. *Electrochemistry 1991*. Electrosynthesis Company, Incorporated.
- [4] T.L. Rose, E. Rudd, O. Murphy and B.E. Conway. 1994. The Electrochemical Society Incorporated.
- [5] K. Rajeshwar, J. G. Ibanez and G.M. Swain, *J. of Applied Electrochemistry* 24. 1994. 1077.
- [6] K. Rajeshwar and J. G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry*, 1997 Academic Press.
- [7] S. Trasatti, *J. of Hydrogen Energy*. 1995. Edition 20. 835.
- [8] N.J. Bunce, S.G. Merica and J. Lipkowski. 1997. *Chemosphere* 35. 2719.
- [9] J. Grimm, D. Bessarabov and R. Sanderson. 1998. *Desalination* 115-285.
- [10] G. Chen, *Separation and Purification Technology* 38.2004.11.
- [11] C. Comninellis, *Electrochimica Acta*, 39.1994. 1857.
- [12] H. Sharifian and D.W. Kirk, *J. Electrochem. Soc.* 133. 1986. 921.
- [13] S. Stucki, R. Kötzt, B. Carcer and W. Suter, *J. of Applied Electrochemistry* 21. 1991. 99.
- [14] R. Kötzt, S. Stucki and B. Carcer, *J. of Applied Electrochemistry* 21.1991. 14.
- [15] J.E. Graves, D. Pletcher, R.L. Clarke and F.C. Walsh, *J. of applied Electrochemistry* 22. 1992. 200.
- [16] C. Comninellis, *Trans. Ichem E.* 70. 1992. B.
- [17] L.L. Houk, S.K. Johnson, J. Feng, R.S. Houk and D.C. Johnson, *J. of Applied Electrochemistry*. 28. 1998. 1167.
- [18] R. Cossu, A.M. Polcaro, M.C. Lavagnolo, M. Máscia, S. Palmas and F. Renoldi, *Environ. Sci. Technol.* 32. 1998. 3570.
- [19] A.M. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi and M. Mascia, *J. of Applied Electrochemistry* 29. 1999. 147.
- [20] J.D. Rodgers, W. Jedral and N.J. Bunce, *Environ. Sci. Technol.* 33. 1999. 1453–1457.
- [21] F. Bonfatti, S. Ferro, F. Lavezzo, M. Malacarne, G. Lodi and A. De Battisti, *J. Electrochem. Soc.* 146. 1999. 2175.
- [22] C. Bock and B. MacDougall, *J. Electrochem. Soc.* 146. 1999. 2925.
- [23] B. Idbelkas and D. Takky *Ann. Chim. Sci. Mat*, 26. 2001. 33.

- [24] P.G. Keech and N.J. Bunce, *J. of Applied Electrochemistry* 33. 2003. 79.
- [25] C.A. Martinez-Huitle, M.A. Quiroz, C. Comninellis, S. Ferro and A. De Battisti, *Electrochimica Acta* 50. 2004. 949.
- [26] C. Seignez, C. Pulgarin, P. Péringier and C. Comninellis, *Swiss Chem.* 14.1992. 25.
- [27] C. Pulgarin, N. Alder, P. Péringier and C. Comninellis, *Water Res.* 28. 1994. 887.
- [28] L.C. Chiang, J.E. Chang and T.C. Wen, *Wat. Res.* 29. 1995. 671.
- [29] O. Simond and C. Comninellis, *Electrochimica Acta* 42. 1997. 2013.
- [30] A.S. Vaze, S.B. Sawant and V.G. Pangarkar, *J. of Applied Electrochemistry* 29.1999. 7.
- [31] C.C. Sun and TC. Chou, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38. 1999. 4545.
- [32] F. Bonfatti, S. Ferro, F. Lavezzo, M. Malacarne, G. Lodi and A. De Battisti, *J. Electrochem. Soc.* 147. 2000. 592.
- [33] G. Saracco, L. Solarino, R. Aigotti, V. Specchia and M. Maja, *Electrochimica Acta* 46. 2000. 373.
- [34] G. Saracco, L. Solarino, V. Specchia and M. Maja, *Chem. Eng. Sci.* 56 2001. 1571.
- [35] M. R.V. Lanza and R. Bertazzoli, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41. 2002. 22.
- [36] A.G. Vlyssides, P.K. Karlis and G. Mahnken, *J. of Applied Electrochemistry* 33. 2003. 155.
- [37] M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola and C. Comninellis, *J. Electroanal. Chem.* 507. 2001. 206.
- [38] D. Fino, C. Carlesi Jara, G. Saracco, V. Specchia and P. Spinelli, *J. of Applied Electrochemistry* 35. 2005. 405.
- [39] D. Rajkumar, J.G. Kim and K. Palanivelu, *Chem. Eng. Technol.* 28. 2005. 98.
- [40] C. Carlesi Jara, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia and P. Spinelli, *Applied Catalysis B Environmental*, 70. 2007. 479.
- [41] C. Comninellis and C. Pulgarin, *J. of Applied Electrochemistry* 23. 1993. 108.
- [42] C. Bock and B. MacDougall, *Electrochimica Acta* 47. 2002. 3361.
- [43] C. Bock, A. Smith and B. MacDougall, *Electrochimica Acta* 48. 2002. 57.
- [44] S. Tanaka, Y. Nakata, T. Rimura, Yustiawati, M. Kawasaki. and H. Kuramitz, *J. of Applied Electrochemistry* 32. 2002. 197.
- [45] C.L.P.S. Zanta, P.A. Michaud, C. Comninellis, A.R. De Andrade and J.F.C. Boodts, *J. of Applied Electrochemistry* 33. 2003. 1211.
- [46] A. Wang, J. Qu, H. Liu and J. Ge, *Chemosphere* 55. 2004. 1189.
- [47] F. Montilla, E. Morallón and J.L. Vázquez, *J. of the Electrochemical Society* 152. 2005. B421.

- [48] J.J. Carey, J.C.S. Christ and S.N. Lowery, US Patent 5,399,247. 1995.
- [49] M. Fryda, D. Hermann, L. Schafer, C.P. Klages A. Perret, W. Haenni, C. Comninellis and D. Gandini, *New Diamond Front. C. Technol.* 9. 1999. 229.
- [50] A. Perret, W. Haenni, N. Skinner, T.M. Tang, D. Gandini, C. Comninellis, B. Correa, M. Panizza and G. Cerisola, *Environ. Sci. Technol.* 38. 2004. 5470.
- [51] D. Gandini, P.A. Michaud, I. Duo, E. Mahé, W. Haenni, A. Perret and C. Comninellis, *New Diamond and Frontier Carbon Technol.* 9. 1999. 303.
- [52] D. Gandini, E. Mahé, P.A. Michaud, W. Haenni, A. Perret and C. Comninellis, *J. of Applied Electrochemistry*, 30. 2000. 1345.
- [53] G. Foti, *Diamond Relat. Mater.* 8. 1999. 820.
- [52] F. Montilla, P.A. Michaud, J.L. Vazquez and C. Comninellis, *Electrochimica Acta* 47. 2002. 3509.
- [55] R. Bellagamba, P.A. Michaud, C. Comninellis and N. Vatisas, *Electrochem. Commun.* 4. 2002. 171.
- [56] P. Cañizares, M. Diaz, J.A. Dominguez, J. Garcia-Gomez, M.A. Rodrigo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41. 2002. 4187.
- [57] P. Cañizares, J. Garcia-Gomez, J. Lobato and M.A. Rodrigo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42. 2003. 956.
- [58] P. Cañizares, C. Sáez, J. Lobato and M.A. Rodrigo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43. 2004. 6629.
- [59] A.M. Polcaro, A. Vacca, S. Palmas and M. Mascia, *J. of Applied Electrochemistry* 33. 2003. 885.
- [60] X. Chen, G. Chen and P.L. Yue, *Chem. Eng. Sci.* 58. 2003. 995.
- [61] X. Chen, G. Chen, F. Gao and P.L. Yue, *Environ. Sci. Technol.* 37. 2003. 5021.
- [62] L. Codognoto, S.A.S. Machado and L.A. Avaca, *J. of Applied Electrochemistry.* 33. 2003. 951.
- [63] A. Morão, A. Lopes, M.T. Pessoa de Amorim and I.C. Gonçalves, *Electrochimica Acta* 49. 2004. 1587.
- [64] A. Alvarez-Gallegos and D. Pletcher, *Electrochimica Acta* 44. 1999. 2483.
- [65] L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S.N. Kaul, S. Daniele and M.D. De Faveri, *Ind. Eng. Chem Res.* 39. 2000. 3241.
- [66] L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S. Daniele and M.D. De Faveri, *Catalysis Today* 66. 2001. 519.

**Capítulo V:**  
**Tipos de Reactores Electroquímicos**



## 5.1 Tipos de Reactores Electroquímicos

Cuando una celda electroquímica tiene más de dos electrodos, existen dos maneras de configurar las conexiones eléctricas: la celda puede ser monopolar o bipolar como se muestra en la siguiente figura 5.1;

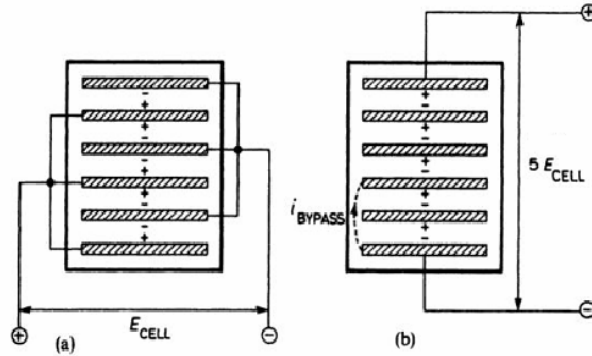


Figura 5.1. Configuraciones eléctricas para celdas multi-electrodos. a) Conexión monopolar. b) Conexión bipolar, mostrando las posibles pérdidas de corriente

Para una celda monopolar existen conexiones eléctricas para cada cátodo y ánodo. Por lo que estos se ordenan alternadamente, teniendo las dos caras de cada electrodo de la misma polaridad. Estas conexiones requieren un bajo voltaje y una alta corriente.

Celdas bipolares solo necesitan dos conexiones eléctricas externas en sus electrodos terminales, siendo de diferente polaridad para cada cara del electrodo. Además de su simplicidad al momento de conectar dicha celda, tiene la ventaja de producir la misma cantidad de producto que una celda monopolar salvo que usando una menor corriente y un mayor voltaje. Esto refleja que la corriente se ocupara más veces, lo cual se traduce en una forma eficiente de ocupar la energía. Esto se debe a que la corriente polariza ambos electrodos originando un flujo de electrones, lo cual es llamado “corriente de polarización”.

Otra forma de concebir un reactor bipolar es la siguiente, si un separador metálico es interpuesto entre el ánodo y el cátodo de una celda electroquímica, la corriente que pasa a través del separador es la suma entre la corriente iónica ( $i_i$ ) del electrolito y la corriente electrónica en el metal ( $i_e$ ). Esta última es debido a reacciones electroquímicas ocurridas sobre las interfaces metal/electrolito, tanto en el lado catódico como anódico, por lo que son generalmente de baja intensidad y surgen a raíz de compensar la despolarización del medio ambiente [1]. En un semiconductor esta corriente se debe a la migración generada por los “huecos” positivos ( $h^+$ ) y electrones ( $e^-$ ) en su banda de conducción respectiva [2]. Ambos pueden modificar el estado de polarización del agua absorbida, la que exhibe una fuerte interacción en la superficie del semiconductor. Esto puede conducir a una excitación electrónica de la molécula de agua la cuál puede disociarse en radicales [3].

Sin embargo si la diferencia de potencial entre las dos superficies no alcanza el correspondiente valor al potencial reversible de una reacción dada, no se traspasará energía eléctrica entre los extremos de la celda y el separador metálico bajo polarización se convertirá en un aislante. De forma contraria, si la diferencia de potencial es suficiente para sobrepasar las energías de activación de las reacciones electroquímicas, el separador se comporta como un electrodo bipolar.

Sin embargo celdas bipolares, tiene sus inconvenientes, en el caso que el cuerpo de la celda sea de metal o existiera un “canal eléctrico” entre celdas vecinas, se generaran saltos eléctricos entre electrodos lo que conlleva a perdidas de corriente. Estas pérdidas de corriente no solo se pueden ver reflejadas en una disminución en la eficiencia de la celda (alrededor del 4%), sino que puede producir corrosión, ya que se generaran zonas anódicas en la zona de los cátodos. Estas pérdidas se pueden evitar introduciendo un aislante para el electrolito entre la zona catódica e anódica, disminuyendo la perdidas con celdas vecinas, pero este tipo de medidas no son siempre efectivas ya que en algunos casos pueden producir un mayor consumo energético al del que inicialmente existía. Otra manera de reducir las pérdidas de corriente, es

obteniendo una distancia optima entre cada electrodo, con el fin de descartar posibles saltos de corriente entre celdas; (bypass). [4]

La siguiente figura 5.2 muestra una esquematización del sistema donde  $R_a$ ,  $R_c$  y  $R_b$  son las resistencias para el ánodo, cátodo y electrolito.  $I_a$ ,  $I_c$  y  $I_b$  son las correspondientes intensidades de corriente, mientras que  $I_1$  e  $I_2$  son las corrientes electrónicas.  $R_1$  y  $R_2$  representan las resistencias equivalentes para sobre voltajes del proceso que ocurre a potenciales de  $E_1$  y  $E_2$ .

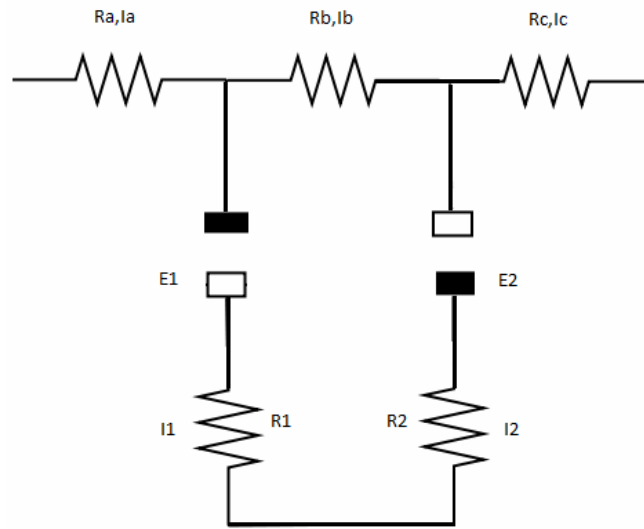


Figura 5.2. Esquematización eléctrica de un sistema con 2 electrodos.

Tomando en cuenta que la distribución de voltaje y corriente dependen de la porosidad y el espesor del separador, considerando la porosidad del separador o masa activa como  $\epsilon$ , la ecuación que gobierna este sistema es la siguiente ecuación n°1:

$$i = \frac{I}{A} = \frac{\Delta V \epsilon}{\rho l} \quad (1)$$

Donde  $A$  es la sección transversal de la celda,  $\Delta V$  es la diferencia de potencial a lo largo de la celda entre los electrodos terminales,  $l$  el largo de la celda y  $\rho=1/k$  es la resistencia del electrolito [1].

## **5.2 Parámetros de electrolisis**

### **5.2.1 Material de Electrodo y su Estructura**

En la mayoría de los procesos el electrodo idealmente debe ser estable en el medio de electrolisis y permitir que las reacciones se lleven a cabo con una alta eficiencia eléctrica a un bajo sobre potencial.

Generalmente los mejores materiales son muy caros (diamante, oro, platino, etc), por lo que es común para materiales activos ser recubiertos con materiales con mejores características físico-químicas u/o doparlos para que mejoren sus características iniciales, reduciendo considerablemente los costos con respecto al material puro. Electrodo dopados o recubiertos son producidos a través de diferentes técnicas las cuales incluyen: electroplating, spraying, pirolisis de soluciones que contienen una o más metales, sol-gel, etc. Estos electrodos además de ser más económicos, poseen una gran área superficial y pueden ser producidos estructuralmente de acuerdo a las necesidades del proceso, como por ejemplo, diferentes tamaños de cristales.

La tabla 5.1. muestra los electrodos comúnmente usados:

Cátodos	Ánodos
Hg, Pb, Ni	Pt, Pt/Ti, Ir/Ti, Pt-Ir/Ti(Pt/Nb, Pt/Ta)
Grafito y otras formas de C a veces tratado térmicamente con compuestos orgánicos para modificar su porosidad, densidad, resistencia a la corrosión	Pb en medio ácido-sulfatado PbO <sub>2</sub> en Ti, Nb o C
Aceros	Ni en medio alcalino
Acero Inoxidable	
Ni, Ni/Al, Ni/Zn	Óxidos de Ru-Ti sobre Ti para Cl <sub>2</sub> , IrO <sub>2</sub> en Ti para O <sub>2</sub>
Ni-Mo-Fe o Ni-Mo-Cr	Magnetita: Fe <sub>3</sub> -xO <sub>4</sub>
TiO <sub>x</sub>	Cerámicas conductoras: Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub>

Tabla 5.1. Diferentes tipos de Electroodos

La forma del electrodo puede ser modificada de acuerdo a las necesidades del proceso en particular. Por ejemplo, existen electrodos que son construidos generalmente en forma de mallas (acero inox), en orden para maximizar su área superficial, reducir el costo, disminuir el peso y en ciertos casos disminuir las caídas de presión en reactores. Otra forma conocida de fabricar electrodos es en forma de esponja, la cual dependiendo de su tamaño puede ser fácil de filtrar para un proceso continuo y heterogéneo, además de tener una alta porosidad lo cual conlleva un peso reducido y mejor adsorción.

### 5.2.2 Potencial del Electrodo

El potencial del electrodo determina que reacción de transferencia de electrones debe ocurrir como también sus cantidades absolutas o relativas. Tanto el potencial como la densidad de corriente son los factores determinantes en la: eficiencia eléctrica, el tiempo de residencia del reactivo/producto y de la calidad del producto.

### **5.2.3 Medio de Electrolisis**

Las propiedades del medio de electrolisis pueden ser determinadas eligiendo el solvente, electrolito, pH y aditivos (especies presentes en bajas concentraciones para modificar las propiedades de la interfase electrodo-electrolito), siendo de suma importancia las concentraciones de estos, con fin de tener un medio acorde a las necesidades del proceso. Lo anterior es únicamente válido para electro síntesis, sin embargo para el caso de tratamientos de aguas residuales el solvente queda totalmente determinado, por lo que cualquier otro aditivo que se desee agregar al proceso, debe ser soluble en medio acuoso.

### **5.2.4 Temperatura y Presión**

Electrolisis a altas o bajas presiones en general son evitadas debido a la complejidad que presentaría el diseño de la celda. Sin embargo, si se ocupan solventes volátiles, la presión tomaría gran importancia ya que se minimizarían las pérdidas de solventes con sus costos directos. En general, procesos electroquímicos son llevados a cabo bajo condiciones de presión atmosférica.

Por otra parte el parámetro temperatura es frecuentemente ocupado. Temperaturas mayores a la ambiental, son normalmente usadas ya que acarrear aumentos en la cinética de las reacciones involucradas en el proceso y en el coeficiente de difusión, además si se disminuye por efecto térmico la viscosidad, se aumentan considerablemente los fenómenos de transporte. Para esto se debe considerar un sistema de calentamiento-enfriamiento para el proceso.

### **5.2.5 Fenómenos de transporte**

En general se consideran tres modos de transferencia de masa en reactores electroquímicos: difusión, migración iónica y convección.

Un número de Reynolds elevado es comúnmente favorable ya que aumenta la transferencia de masa, difusión/migración/convección, sin embargo puede provocar una gran multiformidad de concentraciones en la superficie del electrodo. A pesar de esto, comúnmente un cambio en la turbulencia del medio

ya sea por bombas, flujos en contracorriente, adición de gases, etc, traen consigo un aumento en las cinéticas de reacción, lo cuál puede ser trascendente para un procesos dado.

A continuación se ilustran las ecuaciones n°2 y n°3, que gobiernan un reactor de lecho empacado electroquímico, siendo recomendable para este tipo de reactor un número de Reynolds mayor a 35 [4]:

$$Sh = 1,52 Re^{0,55} Sc^{0,33} \quad (2)$$

$$Sh = \frac{(1-\varepsilon)^{0,5}}{\varepsilon} Re^{0,5} Sc^{0,33} \quad (3)$$

Los parámetros a dimensionales son: el numero de Reynolds Re, el numero de Schmidt Sc y el numero de Sheerwood como Sh, están definidos por las siguientes ecuaciones (n°4, n°5 y n°6):

$$Re = \frac{V * l}{\nu} \quad (4)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (5)$$

$$Sh = \frac{k_L * l}{D} \quad (6)$$

Donde,

$D$ : Coeficiente Difusivo

$k_L$ : coeficiente de masa global

$\nu$ : Flujo

$V$ : viscosidad cinemática

$\varepsilon$ : fracción de volumen (volumen vacío/volumen total de la partícula)

$l$ : largo de la partícula

### 5.3 Diseño de un reactor electroquímico

Ciertas reglas generales para el diseño de un reactor electroquímico se pueden ilustrar como resumen en la siguiente tabla 5.2:

Elección A	Factor	Elección B
Por lotes o Batch	Modo de Operación	Continuo
Individual	Numero de Cátodos o ánodos	Múltiple
Estático	Movimiento de Electrodo	No-Estático
Bi-dimensional	Geometría electrodo	Tri-dimensional
Sin divisiones	División de Celda	Dividida
Monopolar	Conexión de electrodos	Bipolar

Tabla 5.2. Ciertas reglas para el diseño de reactores electroquímicos

Se define el modo de operación, ya sea: por lotes/batch o continuo. El primero es un reactor el cuál es comúnmente usado a pequeña escala, para probar procesos nuevos que todavía no se han perfeccionado, para fabricar productos de alto costo, y en procesos que son difíciles de convertir en procesos continuos. Este reactor tiene la ventaja de que puede obtener conversiones elevadas si se deja el reactivo en el reactor durante periodos largos de tiempo, pero a la vez este tiene consigo altos costos en mano de obra. El segundo reactor de flujo continuo, es comúnmente usado a gran escala, debido su gran conversión y fácil operatividad. Se ocupa comúnmente para reacciones tanto gaseosas como liquidas, con catalizadores homogéneos como heterogéneos, dando una gran versatilidad a este. [4]

A partir de esto se puede definir qué tipo de reactor se ha de usar, por lo que se decidirá por un reactor en modo batch, con recirculación. Considerando un volumen constante del electrolito  $V$ . Los reactantes decaerán desde una concentración inicial de  $C_{(0)}$  al valor de  $C_{(t)}$  en un tiempo  $t$ . Considerando que un reactor batch no tiene flujo de entrada ni salida por lo que  $F_{j0}=F_j=0$ . El balance general de moles de la especie  $j$  queda de la siguiente forma, ecuación n° 7:

$$\frac{dN_j}{dt} = \int^V r_j dV \quad (7)$$



Si la mezcla se considera perfectamente homogénea, de modo que no hay variación en la rapidez de reacción en todo el volumen, nuestra integral queda la de siguiente forma, ecuación n°8 [10]:

$$\frac{dN_j}{dt} = r_j V \quad (8)$$

Asumiendo un balance de masa que puede ser relacionado entre la disminución de la concentración con la corriente de la celda, en términos de la ley de Faraday para electrolisis, ecuación n°9:

$$-\frac{dc_{(t)}}{dt} = \frac{i_{(t)}}{nFV} \quad (9)$$

Donde  $i_{(t)}$  es la corriente instantánea en el tiempo  $t$ ,  $i_L$  es la corriente límite,  $k_L$  es el coeficiente de transferencia de masa,  $n$  es el número de electrones involucrados y  $A$  el área del electrodo. Bajo un completo control en la transferencia de masa, ecuación n°10:

$$i_{(t)} = i_L = k_L A n F C_{(t)} \quad (10)$$

Sustituyendo en la ecuación queda lo siguiente, ecuación n°11:

$$-\frac{dc_{(t)}}{dt} = \frac{k_L A C_{(t)}}{V} \quad (11)$$

Integrando la ecuación anterior y agrupando términos nos queda de la siguiente manera [4], ecuación n°12:

$$C_{(t)} = C_{(0)} * e\left(-\frac{k_L * A}{V} t\right) \quad (12)$$

La cuál muestra que la concentración de los reactantes es función del tiempo, del coeficiente de transferencia de masa y del área.

## Referencias

- [1] Maja M, Spinelli P. Chemical Engingeering Science, Vol.47, No.9-11, pp. 2915-2920,1992.
- [2] C. Carlesi Jara, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, P. Spinelli, Appl. Catal. B: Environ. 70 (2007) 479.
- [3] M. Maja, N. Penazzi, M.V. Ginatta, G.M. Orsello, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 3498.
- [4] D. Pletcher, Industrial Electrochemistry, Chapman and Hall, 1982. Capítulo II.

# **Capítulo VI: Semiconductores**

## **6.1 Semiconductores**

Conforme a la revisión de reactores electroquímicos, es en este capítulo es en donde se introduce un nuevo concepto, el usar un electrodo de material semiconductor en vez de uno metálico. Cabe señalar que este tipo de reactor electroquímico no ha sido estudiado anteriormente, por lo que este trabajo se enmarca dentro de una propuesta innovativa, para lo cual, este capítulo se encargara de explicar más a fondo las características que desarrollan los materiales semiconductores, más específicamente el TiO<sub>2</sub> dopado con antimonio y estaño.

Primeramente un electrodo de material semiconductor debe tener ciertas características, como las son:

- Ser un compuesto no toxico, debido a que se descontaminará agua;
- Ser un material que tenga propiedades tanto foto-catálicas como electro-catalíticas;
- Tener una alta velocidad de reacción;
- Tener un bajo costo;
- Permitir una operación bajo diferentes temperaturas y presiones; no viéndose afectado el material [1-2].

De acuerdo a los requisitos planteados anteriormente el semiconductor que más se adecua a las necesidades de este trabajo es el TiO<sub>2</sub>, por lo que se desarrollara a continuación.

## 6.2 Dióxido de Titanio ( $TiO_2$ )

El semiconductor más ampliamente utilizado es el dióxido de titanio, debido a que presenta una alta actividad foto catalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosas, es anfotérico, muy estable químicamente, no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos y tiene un costo razonable en comparación con los otros semiconductores.

El titanio presenta 3 diferentes formas cristalinas:

- ✓ Rutilo; estable, pero poco reactiva
- ✓ Anatasa; estable y reactiva
- ✓ Brookita; poco estable y poco reactiva

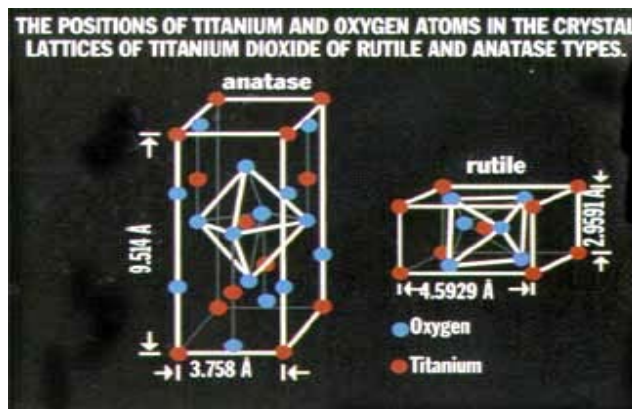


Figura 6.1. Configuración Cristalina del  $TiO_2$  [2].

Se encuentran comercialmente disponibles las formas: anatasa y rutilo.

El Rutilo tiene una densidad de 4,2 g/cc, mientras que el anatasa tiene una densidad de 3,9 g/cc. Esta diferencia se puede explicar por su disposición estructural de sus cristales. El Rutilo es un conjunto más empacado que el cristal de la anatasa, por lo que resulta más efectivo ocupar la forma cristalina anatasa para reacciones tanto electroquímicas como de fotocatalisis.

A partir de lo anterior se puede definir el mecanismo de reacción involucrado para

el  $\text{TiO}_2$  bajo un estado de polarización impuesto. Esto es homologado al ocurrido en la fotocatalisis.

Mecanismo: El mecanismo de reacción que tiene lugar en este caso es el siguiente: un semiconductor (tipo n) absorbe energía provocada por un campo eléctrico impuesto, la cual produce una excitación sobre el material generando un exceso de electrones absorbiéndose estos a una energía menor a la del “*bandgap*”, produciéndose los correspondientes pares electrón-hueco. Estos pares son capaces de catalizar reacciones de oxidación-reducción en la superficie del conductor, siempre que las especies presentes en disolución posean la capacidad de oxidarse. Este mecanismo es homologado a la fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$ , salvo de cómo se entrega energía, para ese caso es a través de rayos UV, normalmente a 400 nm de longitud de onda.

La figura 6.2 a continuación muestra el mecanismo involucrado para el material semiconductor de  $\text{TiO}_2$ .

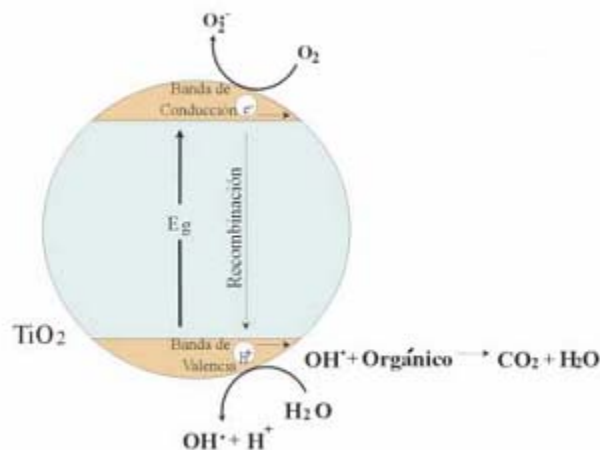


Figura 6.2. Mecanismo de reacción para  $\text{TiO}_2$  [3]

Cuando se irradia  $\text{TiO}_2$  en forma de anatasa con una longitud de onda inferior a 400 nm, se genera un exceso de electrones ( $e^-$ ) en la banda de conducción y

huecos positivos ( $h^+$ ) en la banda de valencia, lo cual es homologado al exceso de electrones generado por una polarización impuesta. Esta se debe principalmente a la diferencia de potencial entre electrodos, ecuación n°1:



En la superficie del  $\text{TiO}_2$  los huecos generados reaccionan tanto con el  $\text{H}_2\text{O}$  absorbida como con los grupos  $\text{OH}$ ; producto de la hidrólisis del agua, para formar radicales hidroxilos ( $\text{HO}$ ), ecuaciones n°2 y n°3:



Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido y peróxido de hidrógeno, ecuaciones n°4 y n°5:

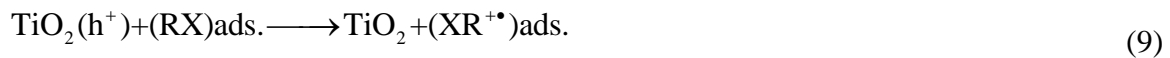


Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilo mediante las siguientes reacciones n°6, n°7 y n°8:





En último término, el radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) generado provoca la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas. Dependiendo del equilibrio de adsorción/desorción para un contaminante dado, la oxidación de un sustrato orgánico adsorbido podría incidir en la eficiencia de su degradación oxidativa, reacción n°9:



### 6.2.1 Efecto del O<sub>2</sub>

Los huecos generados en la catálisis producen radicales hidroxilos en la interface del semiconductor con el agua. Por otro lado, los electrones generados requieren una especie aceptora de electrones, evitando la recombinación de éstos con los huecos. Así, el oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones, generándose el radical superóxido promotor de más radicales hidroxilos tras su reacción con moléculas de agua.

La presencia de oxígeno es, por lo tanto, esencial para que se produzca una oxidación efectiva. Por otro lado, una aireación controlada permite la continua suspensión del catalizador en la disolución, favoreciendo una degradación más homogénea.

### 6.2.2 Efecto del pH

Aparentemente el pH tiene una influencia en la producción de peróxido de hidrógeno, entre más básico es el medio mas alta es la producción de este. Es de suma utilidad la generación de peróxido debido a su capacidad de oxidación.



## Referencias

[1] Jose R. Parga, Shyam S. Shukla and David L. Cocke. Wat.Sci. Tech. 34 (9), 41-48. 1996.

[2] David L. Cocke. Wat. Res. 29 (12), 2681-2688. 1995

[3] L. Gomez, A. Urkiaga, M. Gutierrez y L de las Fuentes Gaiker. N°371, pags. 211-216. 2000.

**Capítulo VII:**  
**Descripción Experimental**

## 7.1 Descripción Experimental

En este capítulo se describirán aspectos relacionados a la fase experimental, como también que elementos físicos se utilizaron, abarcando desde que materiales ocupados para la construcción del reactor hasta el sistema de pruebas realizado, pasando por síntesis térmica del semiconductor, el tipo de contaminantes y moléculas orgánicas usadas.

## 7.2 Criterios de diseño

Es pertinente definir que parámetros se utilizaron en la toma de decisiones para el diseño de la celda.

Conforme a la tabla número 4.5 del capítulo IV la elección tomada fue la siguiente:

Modo de Operación	Por lotes o Batch
Numero de Cátodos o ánodos	Múltiple
Movimiento de Electrodo	Estático
Geometría electrodo	Tri-dimensional
División de Celda	Sin divisiones
Conexión de electrodos	Bipolar

Tabla 7.1. Modo de operación para la celda.

Recordando la ecuación planteada en el capítulo V, n°1:

$$i = \frac{I}{A} = \frac{\Delta V \varepsilon}{\rho l} \quad (1)$$

Utilizando una resistencia de 0,25  $\Omega$ cm para un electrolito de NaCl en agua bajo polarización de un electrodo bipolar de titanio bipolar, de acuerdo a la investigación de Maja y Spinelli [1].

Considerando un voltaje de 44 V, una porosidad esponjas de titanio de 0,75 y una corriente máxima de 3 A, el largo del reactor nos resulta de 44 cm.

Considerando ciertos requisitos prácticos para el diseño del reactor lo que se especifica en la tabla 7.2.

Forzodo(F) o Deseable(D)	Especificaciones
D	1.-Debe tener una capacidad de 1 a 3 litros
F	2.-Debe ser un material transparente
D	3.-Debe ser fácil de abrir y cerrar en un tiempo no mayor a 5 minutos
F	4.-El material de construcción del reactor debe ser fácil de perforar, sellar y debe resistir el ataque de oxidantes
F	5.-El equipo operará a temperatura ambiente
F	6.-Debe contar con un dispositivo para vaciar sin necesidad de desamblar
F	7.-Debe contar con un dispositivo de ingreso del liquido, el cual se localizara en la parte inferior al nivel del fondo del reactor
D	8.-El reactor debe ser capaz de apoyarse en una mesa

Tabla 7.2. Tabla con especificaciones del reactor.

El material que más se acomoda a las especificaciones practicas es el acrílico debido a que presenta una buena resistencia mecánica, es fácil de perforar y es transparente, con el fin de visualizar la formación de burbujas (indicio de oxígeno). Considerando que el mecanismo de formación de radicales hidroxílicos es rápido y que se necesitan altas turbulencia, es que se elige comprar tuberías de acrílico de 1,83 m de largo con diámetro externo de 50,8 mm.

Tomando en cuenta un caudal de 15,2 l/min, un tiempo de 4 h, el tiempo de residencia es 4,3 s, lo cual concuerda con nuestro postulado, considerando ataques rápidos de radicales hidroxílicos.

La tabla 7.3 resume los parámetros de diseño:

Voltaje Máximo	44 Volts
Intensidad de Corriente Máxima	3 A
Resistencia electrolito	0,025 $\Omega$ cm
Porosidad Electrolito	0,75
Largo Reactor	44 cm
Diámetro Tubería	50,8 mm
Tiempo de Residencia	4,3 s

Tabla 7.3. Resumen de parámetros de diseño

## 7.2 Materiales

Como primer alcance es pertinente mencionar que, debido a la elección de conexiones eléctricas para el reactor de forma bipolar, tal como se mencionó en capítulos anteriores, uno de los materiales que tendría una mínima pérdida eléctrica y una buena maniobrabilidad para el caso de la construcción del reactor son los polímeros, más específicamente el acrílico (PMMA), debido a su resistencia térmica alrededor de 92°C y un límite elástico de 65 MPa. Se encontró este material en Sabc Polymeshapes Chile en tuberías de 1,83 Mts de largo con 44,45 mm de diámetro interior (1  $\frac{3}{4}$  Inch) y 50,80 mm de diámetro de externo (2 Inch). También se compró una plancha de acrílico de 2,4 mts largo por 1,8 mts de ancho, la cual se usó como flanges para las uniones del reactor.

Además se compró un rollo de caucho de 8 mts por 1 mt de ancho, el cuál se uso entre flanges, con el fin de evitar fugas de líquido.

Una vez definido el material a usar se decidió por ocupar ánodo de titanio al 99% marca Aldrich en forma de cable y como cátodo una malla de acero inoxidable ambos estables para reacciones electroquímicas. Se eligieron en forma de malla y de cable para así disminuir la caída de presión del reactor.

Además, entre el cátodo y el ánodo, se incorporó un electrodo semiconductor de titanio dopado con antimonio y estaño. La descripción de cómo se elaboró el dopaje se describe a continuación.

#### **7.4 Síntesis Térmica**

El objetivo de esta síntesis es alcanzar una configuración cristalina del  $\text{TiO}_2$  más reactiva y estable llamada anatasa, para lo cual se siguió el procedimiento descrito a continuación.

Cabe destacar que se desea conseguir la formación de óxidos mixtos de titanio con estaño, y por su parte el antimonio tiene la finalidad de ser un dopante para el estaño con el fin de aumentar su conductividad eléctrica.



Figura 7.1. Reactivos para Síntesis Térmica. Titanio Sponge, 2-Propanol, Antimonio y Estaño.

En una primera instancia se elaboró una solución con 2-propanol como solvente para así lograr la dispersión del antimonio y estaño en solución. Se usaron 10 g de cloruro de estaño pentahidratado y 0,5 g de tricloruro de antimonio, los cuales fueron diluidos en 2-propanol (Figura 7.1). Una vez estabilizada la solución se agregó a un 1 kg de esponjas de titanio de diámetro entre 2-12 mm (Fig. 7.2), con el fin de impregnarlas totalmente. Luego se dejaron que se impregnara dicha

solución al titanio por alrededor de 20 min, se llevaron a un horno por 5 horas alcanzando los 500°C con una velocidad de calentamiento de 1,5°C/min.



Figura 7.2. Esponjas de Titanio antes de dopar de diámetro entre 2-12 mm

Este procedimiento se llevo a cabo en forma paulatina en tres etapas, aumentando la temperatura gradualmente desde 20°C a 500°C con una velocidad de calentamiento de 1,5°C/min con pausas de 10 min a temperaturas de 100, 280 y 400°C. En una primera instancia la transformación de titanio a oxido de titanio es una reacción altamente exotérmica y muy explosiva, es por estas razones que se siguió de forma paulatina el incremento de temperatura. La figura 7.3 muestra las esponjas de titanio luego de tres horas de experiencia, lo cual ilustra claramente el cambio de color en comparación a la figura 7.2, lo que denota la formación de óxidos metálicos.



Figura 7.3. Esponjas de titanio dopadas luego de tres horas.

La justificación del por qué este procedimiento se llevo a cabo a tan alta temperatura es la siguiente, como primer postulado, se consigue la formación de óxidos de titanio y óxidos de antimonio respectivamente, y como segundo la eliminación del anión cloruro por eliminación de  $\text{Cl}_2$  gaseoso lo cual ocurre alrededor de los  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .

Un indicio para poder distinguir la formación de óxidos de estaño, es el cambio de color de las esponjas de titanio, las cuales en presencia de estos óxidos el color se torna purpura-azulino, lo cual queda clarificado en la figura 7.4 a continuación.





Figura 7.4. Esponjas de Titanio dopadas luego de 5 horas.

-

Se puede concluir que la formación de los óxidos finalizó satisfactoriamente, lo que concuerda con las bibliografías citadas que también ocuparon este mismo método y vieron la formación de óxidos Sn/Sb depositados sobre sustratos de titanio vía rayos X [2-4].

### ***7.6 Moléculas Orgánicas Utilizadas***

Las moléculas utilizadas fueron la ranitidina y el diclofenaco. Como se mencionó en el capítulo II, estas moléculas tienen una baja degradación luego de un tratamiento biológico, además de encontrarse en cantidades considerables en aguas residuales.

Cabe destacar que no se utilizaron otros fármacos como la carbamazepina o el sulfametoxazol, debido a que no presentaban solubilidad en agua.

.

## **7.6 Electrolito**

Como se menciona en capítulos anteriores, los aditivos tienen la finalidad de mejorar ciertas características del electrolito. En este caso no es la excepción se ocupara  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para aumentar la conductividad eléctrica del medio.

Cabe mencionar que este compuesto tiene su límite de descarga máxima a medios acuosos de 1000 mg/L, como se vio en el capítulo III; Normativas Medioambientales, por lo que se ocupara una concentración entre 1-3 g/L.

Otra de las características que tiene el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  es su nula interferencia en el proceso electroquímico, ya que en su etapa de descomposición no genera oxidantes importantes que pudiesen reaccionar con los contaminantes en solución, a diferencia del NaCl que si produciría agentes oxidantes derivados del cloro los cuales reaccionarían con los contaminantes (compuestos órgano-halogenados).

## **7.7 Construcción o Set up**

Una vez establecidos los materiales a usar, se empezó a construir el reactor. Recordemos que se obtuvo el largo del reactor 44 cm, de acuerdo a la ecuación descrita en el punto 7.2.

De acuerdo al uso de tres electrodos, se considero cortar el largo del reactor en tres secciones, definiendo la sección mayor para el semiconductor ya que se estudiaron diferentes cantidades de este.

Las medidas fueron: sección anódica de 9 cm, sección del electrodo semiconductor de 19 cm y sección catódica de 10 cm. Debido a esta decisión es que se compro una plancha de acrílico que se corto en 8 círculos de 19 cm de diámetro, la que se perforo con el fin de pasar tornillos para su postre unión, como se muestra en las Figuras 7.5, 7.6 y 7.7.

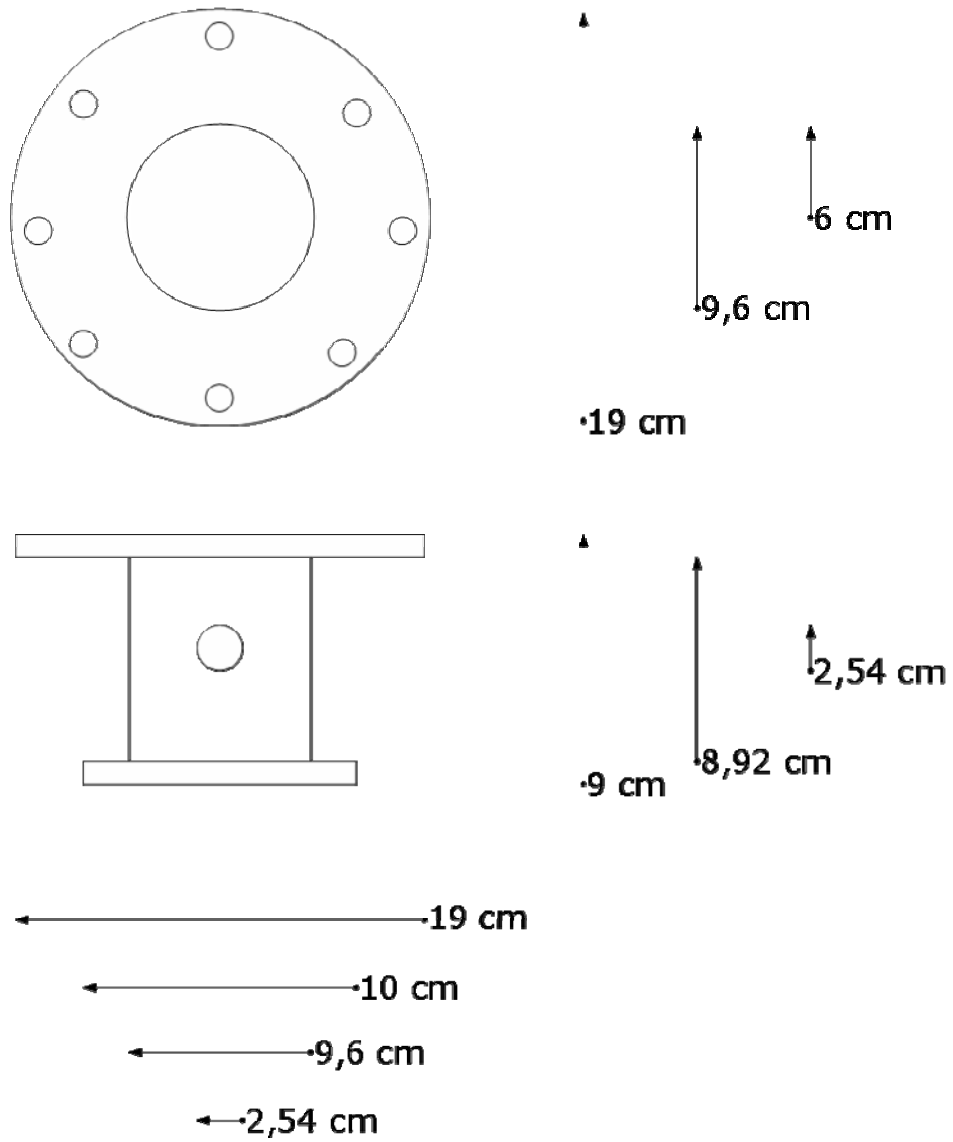


Figura 7.5. Desglose de la sección anódica, acotada.

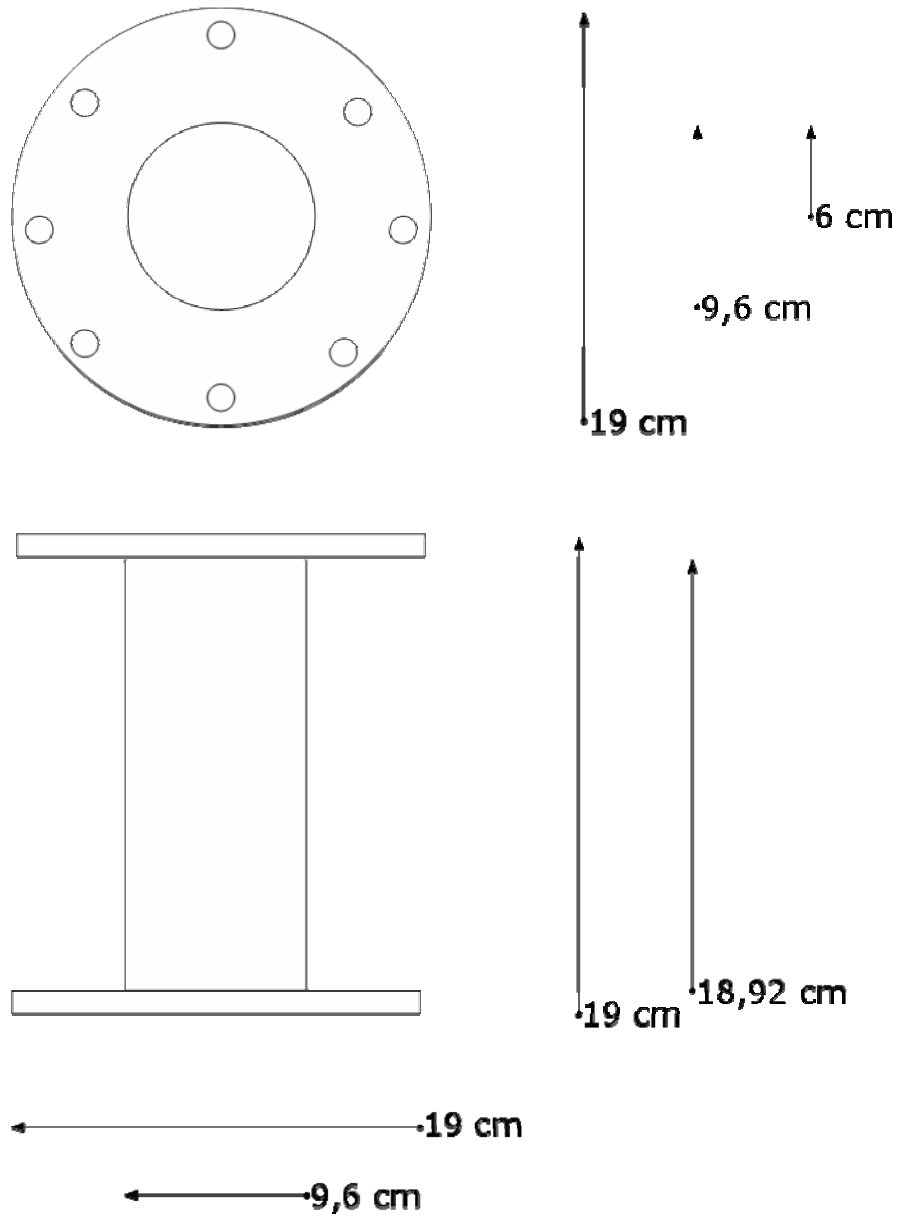


Figura 7.6. Desglose de la sección del semiconductor, acotada.

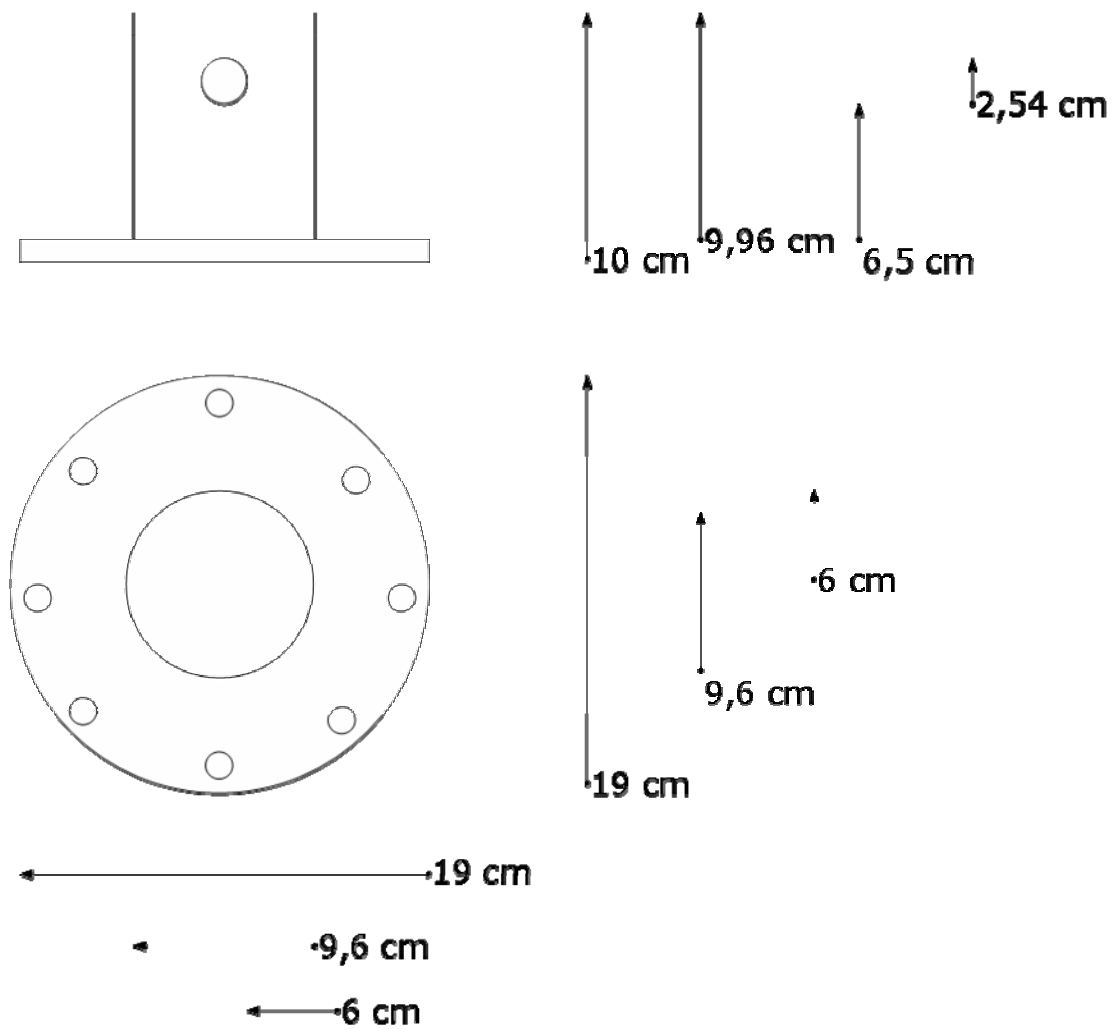


Figura 7.7. Desglose de la sección catódica, acotada

Con el propósito de unir estos flanges con las secciones anódica, catódica y del semiconductor es que se compraron tuercas mariposas con tornillos para hacer más fácil el armado y desarmado. Para generar mayor presión entre flanges y disminuir las fugas de líquido, es que se compro goma de caucho de 1 cm de espesor la cuál fue cortada a la misma medida de los flanges.

Antes de pegar todas las secciones, se realizaron orificios tanto para los flanges como para las gomas de presión con el objetivo de introducir los tornillos y afirmar cada sección del reactor. Se perforaron dos orificios de  $\frac{1}{2}$  pulgada tanto en la sección superior como inferior para así conectar niples en cada extremo para conectarlos a la bomba, tanto para la entrada como para la descarga gravitacional.

Las figuras 7.8, 7.9 y 7.10 muestran cada sección por separado antes y después de sus perforaciones.



Figura 7.8. Vista frontal de la sección anódica.



Figura 7.9. Vista frontal de la sección para el semiconductor.



Figura 7.10. Vista frontal de la sección catódica.

Una vez realizados todos los cortes respectivos se unieron todas las piezas con la ayuda del sellante poxipol, con un tiempo de espera de 24 horas por pieza.



Figura 7.11. Piezas del reactor electroquímico antes de su ensamblaje.

Luego de secadas todas las pieza, se ensambló el reactor uniendo la sección inferior de 9 cm a la sección intermedia de 19 cm por medio de la goma de caucho, tornillos y tuercas mariposas. Se hizo lo mismo descrito anteriormente con la sección de 19 cm de largo unida a la de 10 cm de largo.

La figura 7.12 ilustra el ensamble de la parte anódica con la sección del semiconductor.





Figura 7.12. Ensamble del reactor electroquímico

Cabe destacar que entre la sección de 9 cm y la de 19 cm se colocó el ánodo de titanio metálico y entre la sección de 19 cm y 10 de cm de largo se colocó el cátodo de acero inoxidable.

La figura 7.13 y 7.14 ilustra el reactor ensamblado, sin y con semiconductor en su interior:



Figura 7.13. Reactor Electroquímico Ensamblado sin semiconductor en su interior.



Figura 7.14. Reactor Electroquímico Ensamblado con semiconductor en su interior.

Una vez confeccionado el reactor se monto el sistema de pruebas, este consistió en el reactor descrito anteriormente, fuente de poder, bomba de diafragma/bomba centrifuga, recipiente y mangueras. Esto queda establecido como se muestra la siguiente figura 7.15:

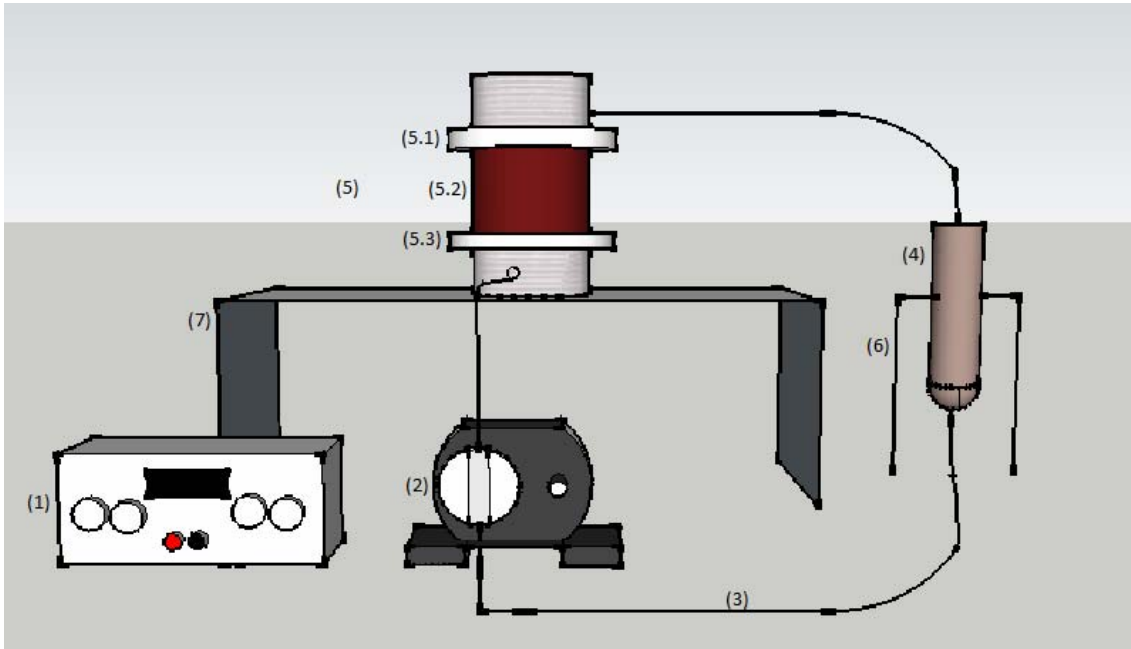


Figura 7.15. Sistema de pruebas.

Donde:

1. Fuente de poder. Dc Power Supply M10-3803-406E

Esta fuente de poder desarrolla un potencial entre 0 a 44 Volts como máximo y una corriente de 0 a 6 Ampere como máximo.

2. Bomba de Diafragma/Bomba Centrifuga

Bomba Diafragma. BlackStroke BL15

Esta bomba desarrolla un caudal máximo de 15.2 l/h regulable hasta en un 20 % de su caudal máximo.

Desarrolla una presión máxima de descarga de 1 bar.

Bomba Centrifuga. Pedrollo m60

Esta bomba desarrolla un caudal entre 5 a 40 l/min como máximo.

Desarrolla una altura de descarga entre 5 m de agua a 38 m de agua, respecto a las condiciones del sistema.

Esta bomba tiene un motor de consumo de 0,37 kW y desarrolla una potencia de 0,5 HP.

### 3. Mangueras

Existen dos mangueras usadas. La primera manguera es de  $\frac{1}{2}$  " de diámetro y 2,3 metros de largo la cual conecta la succión de la bomba con el recipiente de vidrio. La segunda es de  $\frac{1}{2}$  " de diámetro y 1,1 metros de largo la cual conecta la descarga gravitacional del reactor con el recipiente de vidrio.

### 4. Recipiente

Este recipiente sirve tanto para almacenar el fluido como para sacar muestras de él. Tiene medidas de: 23 cm alto, 6,6 cm de diámetro.

### 5. Reactor

El reactor tiene un largo de 45 cm, como se describió anteriormente (figura 7.13 y 7.14) consta de tres secciones:

#### 5.1. Cátodo

Esta sección tendrá 10 cm de alto con un diámetro 58 cm en la cuál ira instalado el cátodo.

#### 5.2 Electrodo Semiconductor

Esta sección tendrá 19 cm de alto con un diámetro 58 mm en la cuál ira instalado el material semiconductor.

### 5.3 Ánodo

Esta sección tendrá 9 cm de alto con un diámetro 58 mm en la cuál ira instalado el ánodo.

### 6. Pedestal

Esta estructura es usada como soporte al recipiente de vidrio (nº4) el cual tiene las siguientes medidas: 40 cm de alto y 12 cm ancho.

### 7. Soporte

Esta estructura será usada como soporte al reactor con medidas de: 1,40 m de ancho y 58 cm de alto.

La figura 6.8. Ilustra el sistema de pruebas para una prueba con ranitidina, a 44 V, 0% semiconductor y bomba de diafragma, homologa a la figura 7.15.



Figura 7.15. Sistema de Pruebas Final.

## 7.9 Metodología

Primero se verificó si todos los tornillos mariposa estaban bien ajustados, luego se conectó la manguera que va desde el recipiente de vidrio (n°4) mostrado anteriormente a la succión bomba (n°2). Luego se conectó la manguera que va desde la descarga de la bomba (n°2) a la entrada inferior del reactor (n°5). Luego se conectó la manguera de salida del reactor (n°2) a la entrada del recipiente (n°4). Ahora bien, se verificó las conexiones de mangueras, además se conectó tanto el ánodo como el cátodo a la fuente de poder; polo positivo al ánodo y polo negativo al cátodo, respectivamente.

Luego en un recipiente se agregó un total de 3,1 L de agua destilada e se introdujo 310 mg de raniditidina u diclofenaco dependiendo que prueba se esté realizando y se homogenizó la solución. Una vez homogenizada la solución, se agregó el sulfato de sodio. El sulfato de sodio se agregó inicialmente en una concentración de 3 g/L para luego concluir que no tenía mayor diferencia agregar 1 g/L en términos de degradación.

Cabe señalar que se agregó sulfato de sodio deca hidratado ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

Una vez juntos fármaco y el sulfato de sodio en la solución, se vertió toda la solución en el recipiente de vidrio (n°4).

A continuación se encendió la bomba, se dejó 10 min el reactor con recirculación hasta que se alcanzó la solución su homogeneidad completa.

Durante estos 10 minutos se encendió el espectrofotómetro donde se llevaron las muestras a su medición.

Una vez pasados los 10 minutos de homogenización se encendió la fuente de poder, al voltaje y corriente respectivos para cada experiencia.

Todas las experiencias realizadas tuvieron un tiempo total de 4 horas de electrolisis sacándose cada muestra en el transcurso 20 minutos, llevándolas al espectrofotómetro para su cuantificación.



## 7.10 Experiencias Realizadas

En esta sección se expondrán las experiencias realizadas para cada compuesto tanto para la raniditidina y el diclofenaco. Cabe destacar que se incluirá la influencia del semiconductor sobre la degradación como peso semiconductor en gramos, y en los gráficos se verá esto mismo salvo que en porcentaje siendo el 100% los 413,53 gramos.

Otra variable a destacar es el caudal, el cual depende exclusivamente de la bomba, en este trabajo se ocuparon dos tipos de bombas: centrifuga y de diafragma.

Otra variable es el sentido del flujo, este se puede realizar de dos maneras:

- Introducir el fluido al reactor por el tope del reactor con salida por la parte inferior, lo cual se denominará flujo descendente.
- Introducir el fluido al reactor por la parte inferior saliendo por la parte superior, lo cual se denominará flujo ascendente.

La tabla 7.4 resume las variables modificadas, medidas y aquellas que quedaron fijas.

<b>Variables</b>	<b>Fijas</b>	<b>Modificadas</b>	<b>Medibles</b>
Concentración del Contaminante	X		X
Concentración del Electrolito		X	X
Peso Semiconductor		X	X
Sentido Flujo		X	
Tiempo	X		X
Potencial		X	X
Caudal		X	X
Temperatura	X		X

Tabla 7.4 Resume variables modificadas, medias y fijas.

A continuación se muestran dos tablas 7.5 y 7.6 que resumen todas las variables ocupadas para cada experiencia tanto para el raniditidina como para el diclofenaco.

Experiencia	Ranitidina (ppm)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	Peso Semiconductor (g)	Porcentaje Semiconductor (%)	Bomba	Caudal (L/min)	Potencial (V)	Tiempo (hr)	Sentido Flujo
1	100	3	0	0	Diafragma	15,2	44	4	Ascendente
2	100	3	0	0	Diafragma	15,2	30	4	Ascendente
3	100	3	413,53	100	Diafragma	15,2	44	4	Ascendente
4	100	3	413,53	100	Diafragma	15,2	30	4	Ascendente
5	100	1	413,53	100	Diafragma	15,2	44	4	Ascendente
7	100	1	413,53	100	Diafragma	15,2	44	4	Descendente
6	100	1	413,53	100	Diafragma	15,2	30	4	Ascendente
8	100	1	137,84	33,33	Diafragma	15,2	44	4	Ascendente
9	100	1	137,84	33,33	Diafragma	15,2	30	4	Ascendente
10	100	1	206,77	50	Diafragma	15,2	44	4	Ascendente
11	100	1	206,77	50	Diafragma	15,2	30	4	Ascendente
12	100	1	413,53	100	Centrifuga	30	44	4	Ascendente
13	100	1	413,53	100	Centrifuga	30	30	4	Ascendente

Tabla 7.5. Experiencias realizadas para ranitidina

Experiencia	Diclofenaco (ppm)	Na2SO4 (g/L)	Peso Semiconductor (g)	Porcentaje Semiconductor (%)	Bomba	Caudal (L/min)	Potencial (V)	Tiempo (hr)	Sentido Flujo
1	100	3	0	0	Diafragma	15,2	44	4	Ascendente
2	100	3	0	0	Diafragma	15,2	30	4	Ascendente
3	100	3	413,53	100	Diafragma	15,2	44	4	Ascendente
4	100	3	413,53	100	Diafragma	15,2	30	4	Ascendente
5	100	1	413,53	100	Diafragma	15,2	44	4	Ascendente
7	100	1	413,53	100	Diafragma	15,2	44	4	Descendente
6	100	1	413,53	100	Diafragma	15,2	30	4	Ascendente
8	100	1	137,84	33,33	Diafragma	15,2	44	4	Ascendente
9	100	1	137,84	33,33	Diafragma	15,2	30	4	Ascendente
10	100	1	206,77	50	Diafragma	15,2	44	4	Ascendente
11	100	1	206,77	50	Diafragma	15,2	30	4	Ascendente
12	100	1	413,53	100	Centrifuga	30	44	4	Ascendente
13	100	1	413,53	100	Centrifuga	30	30	4	Ascendente

Tabla 7.6. Experiencias realizadas para Diclofenaco

## Referencias

- [1] M. Maja, N. Penazzi, M.V. Ginatta, G.M. Orsello, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 3498.
- [2] R. Watts, M. Wyeth, D. Finn, A. Teel, J Appl Electrochem 38 (2008) 31.
- [3] K. L. Meaney, S. Omanovic, Mater Chem Phys 105 (2007) 143.
- [4] X.Cui, G. Zhao, Y.Lei, H. Li, P. Li, M. Liu, Mater Chem Phys 113 (2009) 314.

**Capítulo VIII:**  
**Resultados y Discusión**

En esta sección se ilustraran los resultados tanto para la ranitidina como para el diclofenaco, de acuerdo a las experiencias expuestas en el capítulo VII en las tablas 7.5 y 7.6.

Cabe destacar que se considerara las concentraciones medidas como absorvancia, debido a que presentan una directa relación para soluciones diluidas conforme a la ley de lambert-beer.

Las longitudes de onda utilizadas fueron: 314 nm para ranitidina y 276 nm para diclofenaco.

En la figura 8.1 y 8.2 se ilustra el comportamiento tanto del diclofenaco como la ranitidina para un voltaje de 44 V, 3 g/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , tiempo de 4 h, porcentaje de semiconductor de 0 y 100% respectivamente.

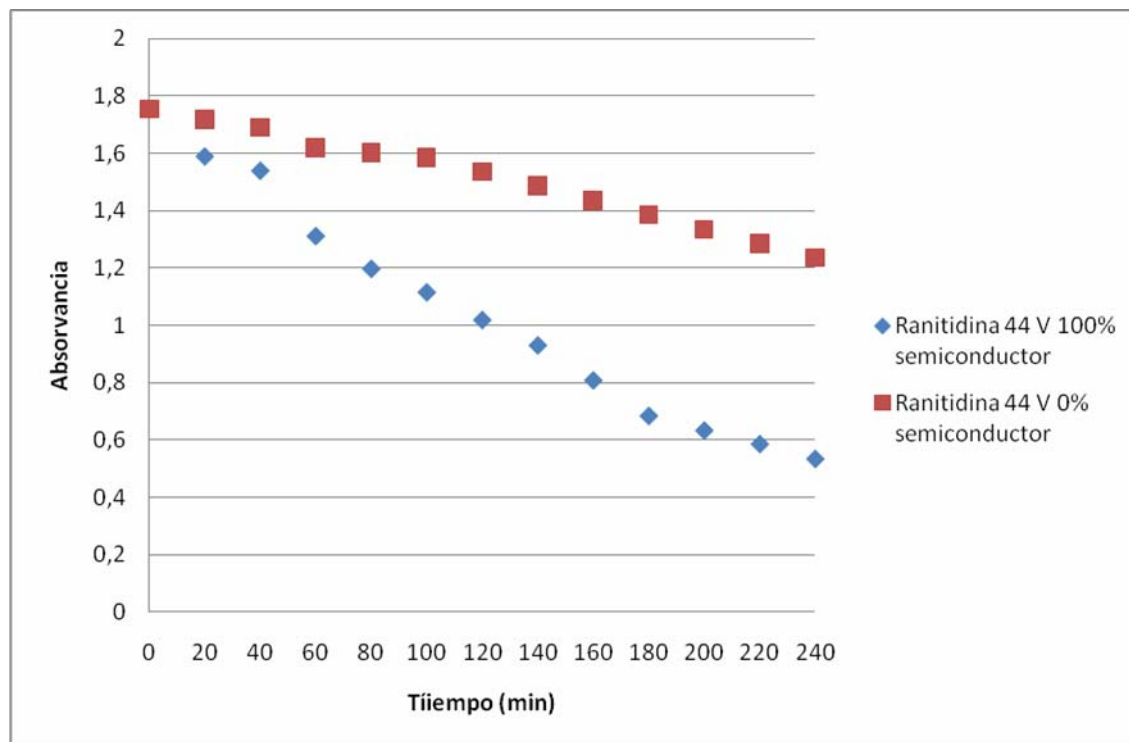


Figura 8.1. Ranitidina 44 V, 3 g/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y porcentaje de semiconductor 0 y 100%.

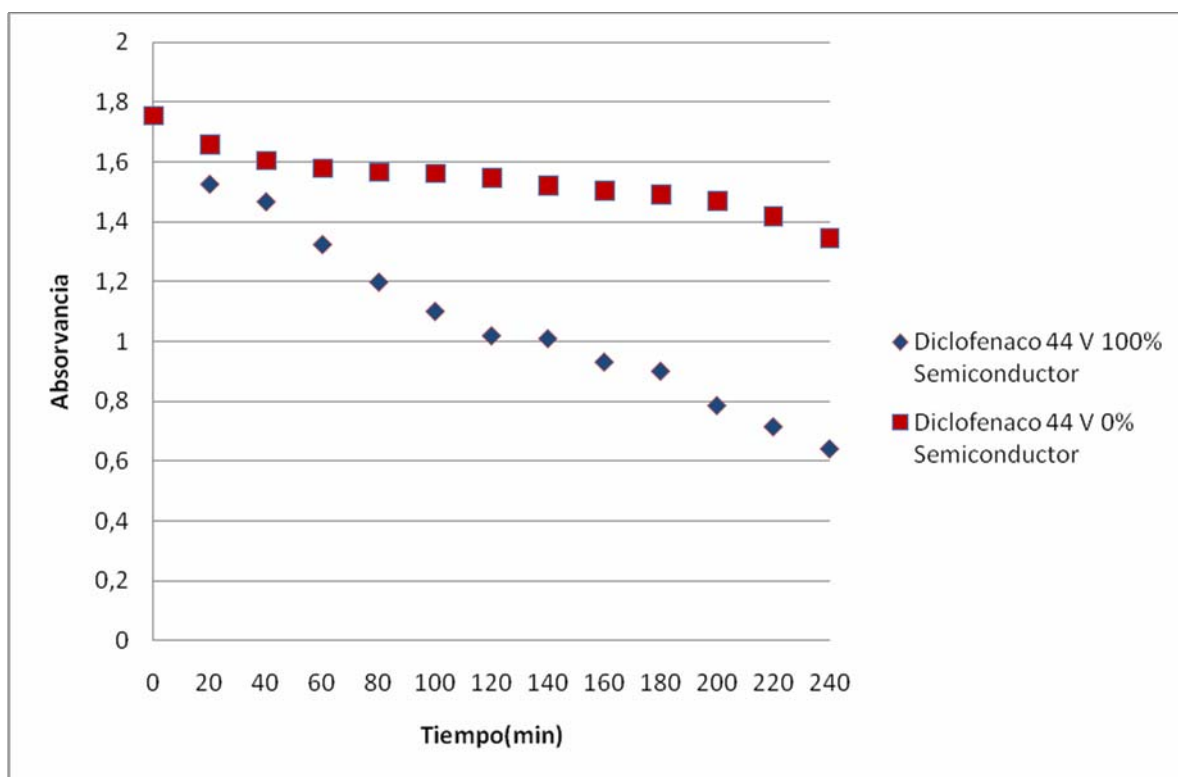


Figura 8.2. Diclofenaco 44 V, 3 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y porcentaje de semiconductor 0 y 100%.

Ambas figuras (8.1 y 8.2) demuestran el potencial oxidativo que tiene el electrodo semiconductor para un potencial de 44 Volts, a diferencia del reactor sin este material semiconductor.

Se puede postular que el reactor tiene un comportamiento predecible y reproducible a la vez, independientemente del compuesto en cuestión.

Cabe recordar que el ánodo es de titanio metálico y el cátodo de acero inoxidable, respectivamente.

Pese a lo anterior el poder oxidante del titanio metálico como ánodo queda manifiesto en las pruebas con 0% de semiconductor, esto se debe a la ocurrencia de una oxidación anódica directa.

A continuación en las figuras 8.3 y 8.4 se ilustran el comportamiento tanto para la ranitidina como para el diclofenaco para un potencial de 30 Volts, 3 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y porcentajes de semiconductor de 0 y 100% respectivamente.



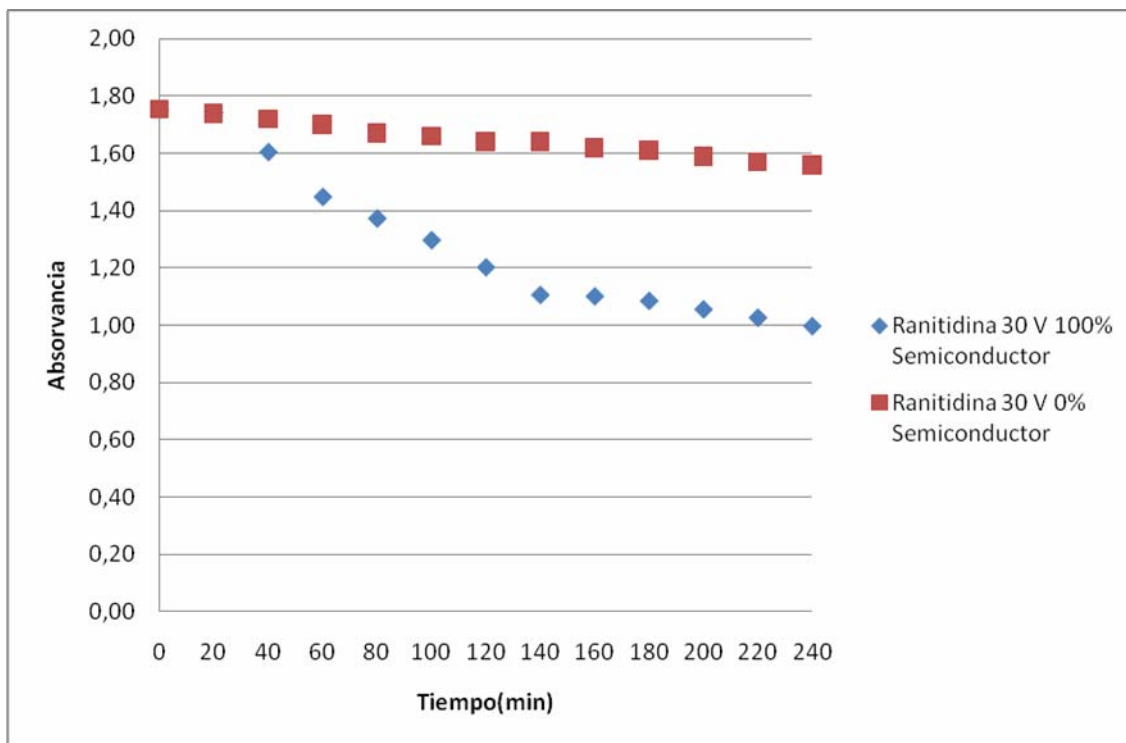


Figura 8.3. Ranitidina 30 V, 3 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y porcentaje de semiconductor 0 y 100%.

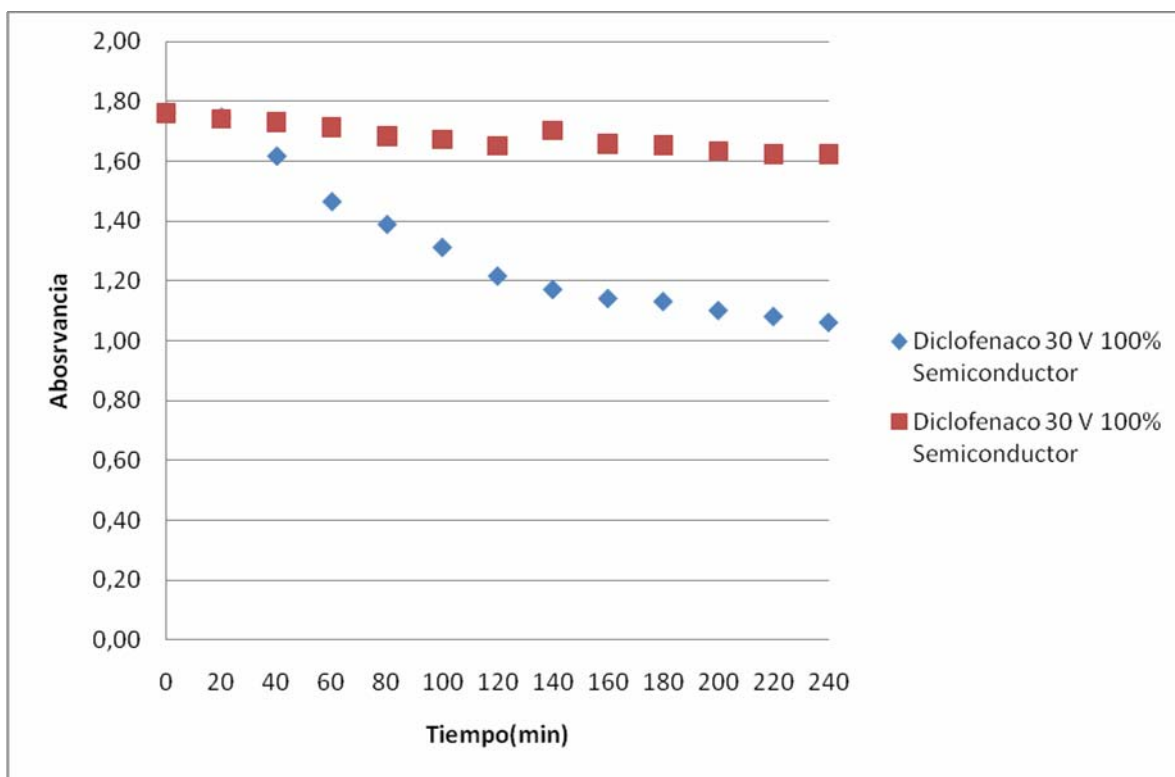


Figura 8.4. Diclofenaco 30 V, 3 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y porcentaje de semiconductor 0 y 100%.

Ambas figuras (8.3 y 8.4), denotan el poder oxidativo del material semiconductor al igual que las figuras 8.1 y 8.2.

Ahora bien otra variable a analizar es, como disponer la entrada del flujo al reactor, como se explico en el Capítulo VII, se definieron dos maneras: la primera es conectar la descarga de la bomba en la parte inferior del reactor lo cual se llamo flujo ascendente y la segunda manera es conectar la descarga de la bomba en la parte superior de reactor lo cual se llamo flujo descendente. Ambas posibilidades se analizan en las siguientes figuras (8.5 y 8.6) tanto para la ranitidina como para el diclofenaco dejando constante el porcentaje de semiconductor en 100%, el voltaje en 44 Volts y la concentración de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en 3g/L.

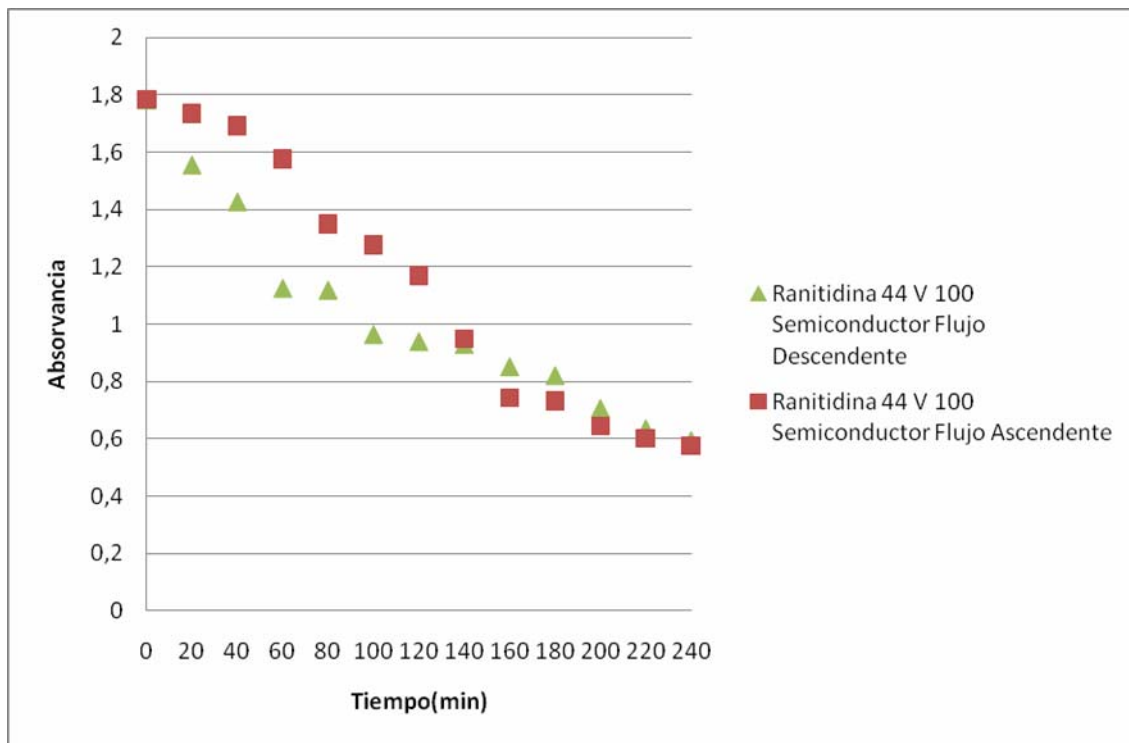


Figura 8.5. Ranitidina 44 V, 3 g/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , porcentaje de semiconductor 100% y Flujo Ascendente/Descendente.

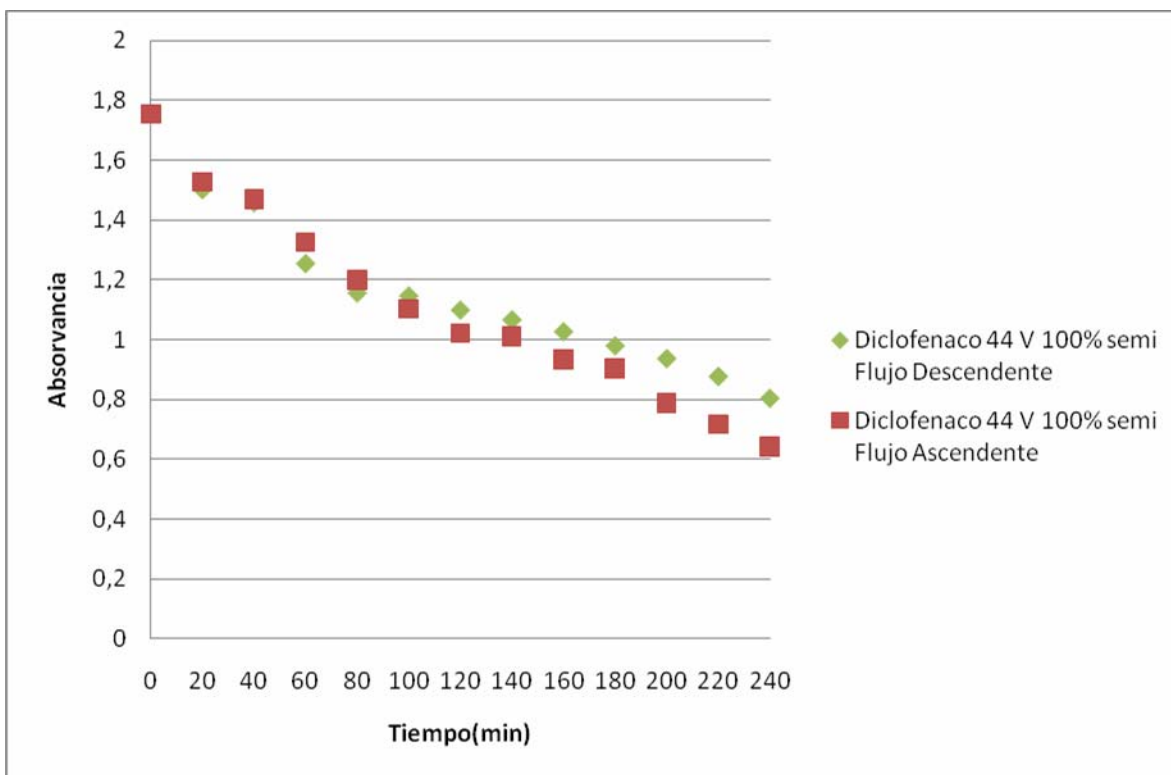


Figura 8.6. Diclofenaco 44 V, 3 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, porcentaje de semiconductor 100% y Flujo Ascendente/Descendente.

Ambas figuras (8.5 y 8.6) presentan una leve diferencia entre un 2% y un 9%, respectivamente, conforme a la capacidad de degradación del reactor luego de cuatro horas de experiencia. Luego de estos resultados se concluye que la utilización de una disposición ascendente para el flujo conlleva una mayor degradación que la disposición de una manera descendente, debido a que hay un mejor transporte de oxígeno en solución ascendente, lo cual provoca un aumento en la migración de electrones.

Otra de las variables que pueden tener una incidencia tanto en la conductividad eléctrica como en la generación de radicales OH\* es la concentración de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Como se vio en el capítulo III, las normativas ambientales decretan que la descarga máxima para el sulfato de sodio es de 1000 mg/L equivalente a 1 g/L. Por lo que a continuación figuras (8.7, 8.8, 8.9, 8.10) se verá la influencia que tiene la concentración de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en el actuar del reactor tanto para una concentración de 3 g/L y 1 g/L, para la ranitidina y diclofenaco.

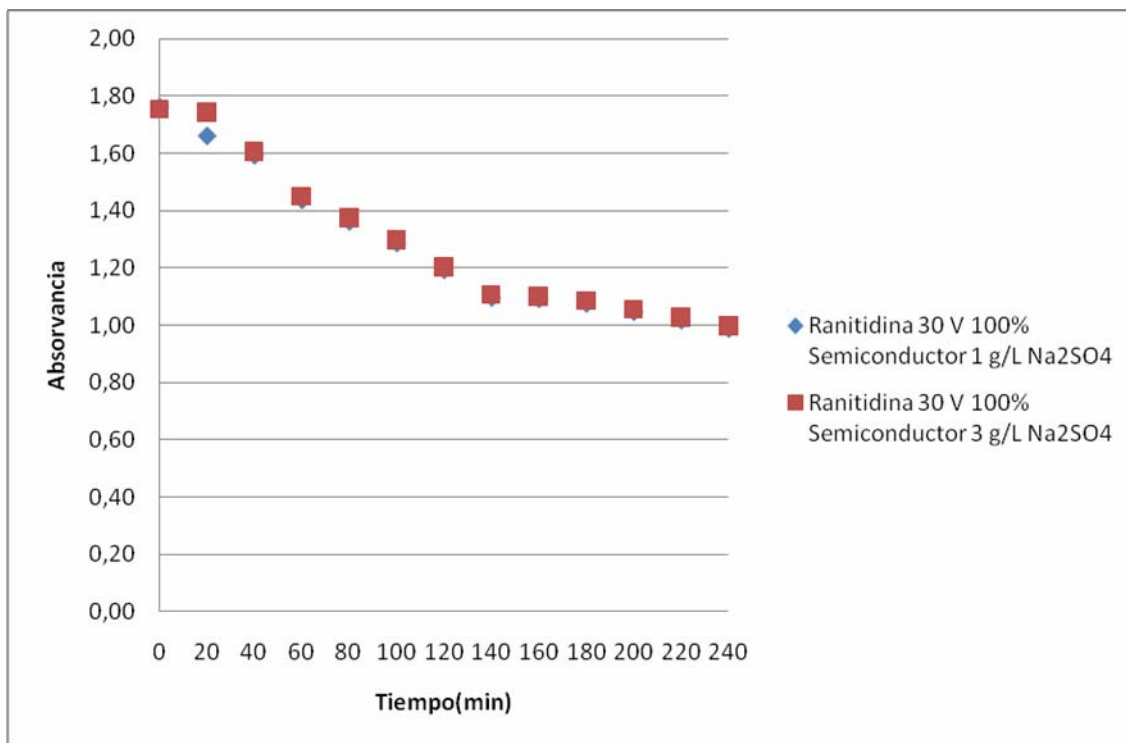


Figura 8.7. Ranitidina 30 V, 3 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, porcentaje de semiconductor 100% y Ranitidina 30 V, 1 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, porcentaje de semiconductor 100%

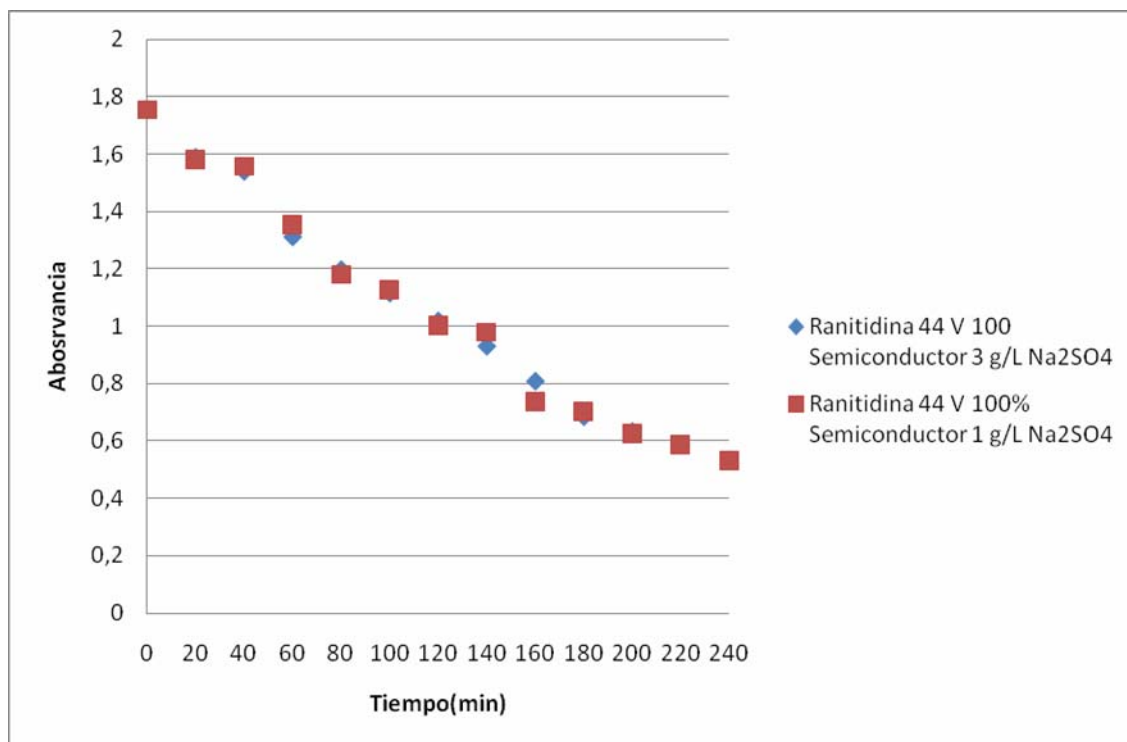


Figura 8.8. Ranitidina 44 V, 3 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, porcentaje de semiconductor 100% y Ranitidina 44 V, 1 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, porcentaje de semiconductor 100%

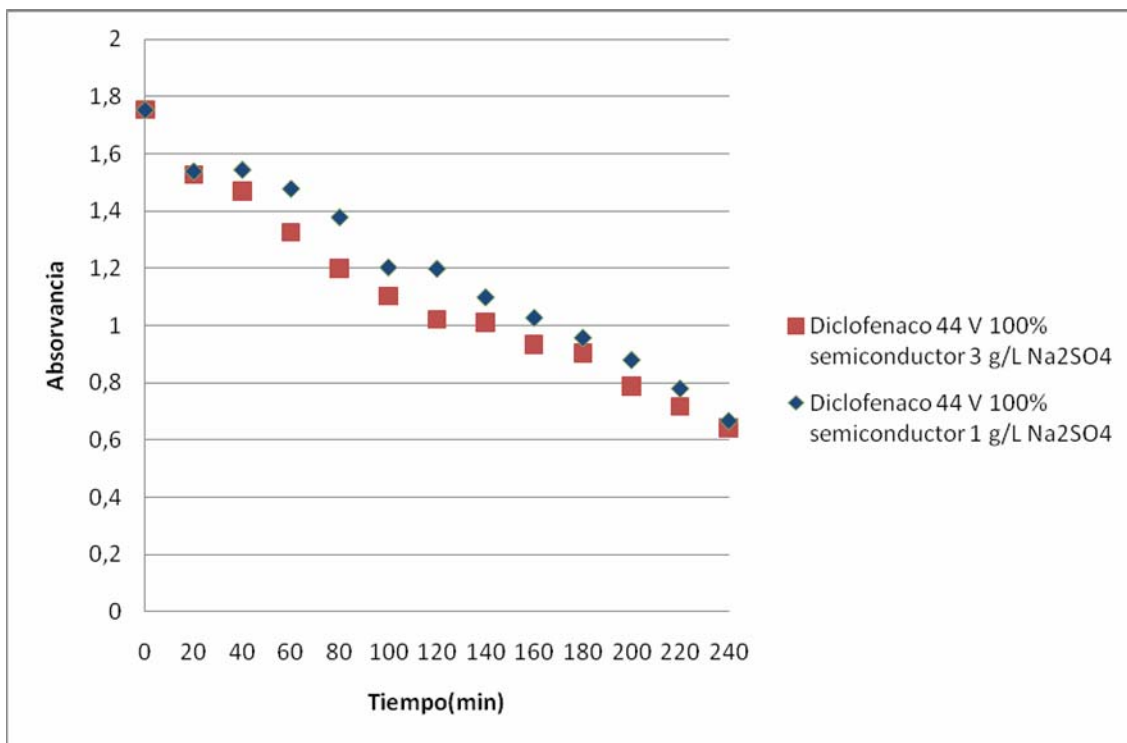


Figura 8.9. Diclofenaco 44 V, 3 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, porcentaje de semiconductor 100% y Diclofenaco 44 V, 1 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, porcentaje de semiconductor 100%

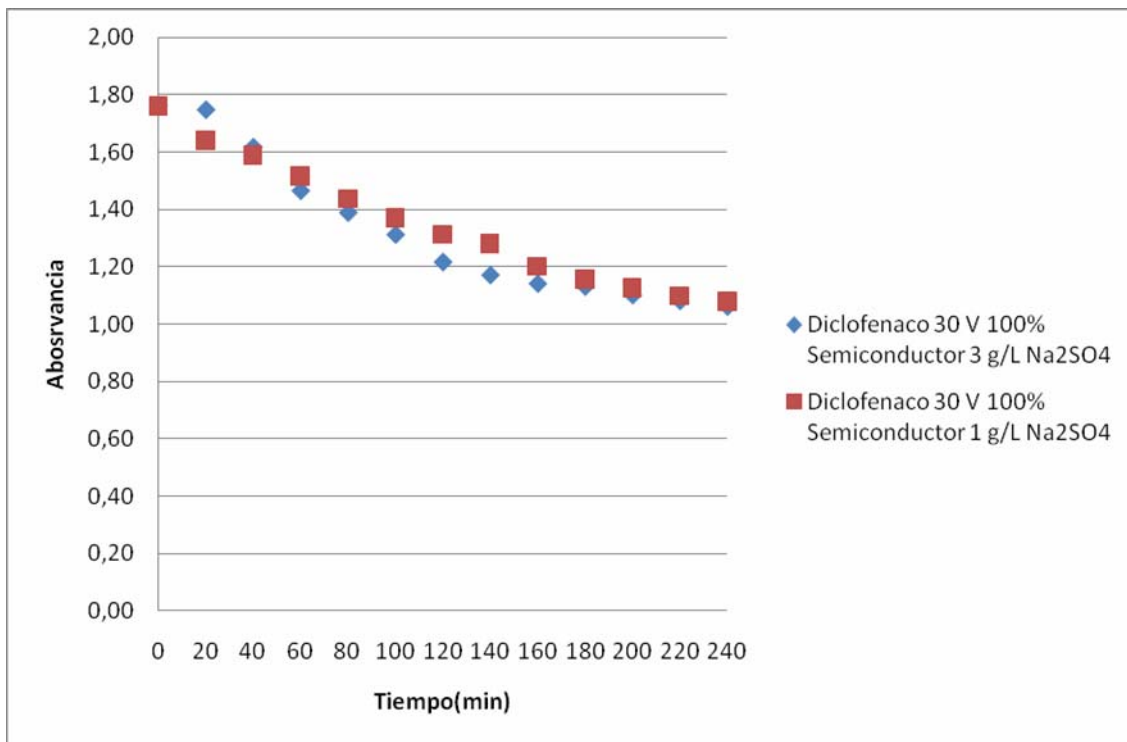


Figura 8.10. Diclofenaco 30 V, 3 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, porcentaje de semiconductor 100% y Diclofenaco 30 V, 1 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, porcentaje de semiconductor 100%

A partir de las cuatro figuras (8.7, 8.8, 8.9 y 8.10) recién expuestas, se puede concluir que el cambio en la concentración del sulfato de sodio influye levemente en la capacidad oxidativa del reactor, por lo que se decidirá por utilizar una concentración de 1 g/L en todas las experiencias que resten y cumpliendo con las normativas medioambientales. Sin embargo se puede ocupar concentraciones menores a 1g/L para el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , lo cual no se realizó en esta investigación.

Las próximas figuras 8.11 y 8.12 ahondan un análisis expuesto en las figuras 8.1 a la 8.4 que postulaba la importancia del semiconductor y la influencia en su cantidad dentro del reactor.

A continuación las figuras 8.11 y 8.12 ilustran la capacidad oxidativa del reactor tanto para la ranitidina como para el diclofenaco con un 0%, 33%, 66% y un 100% en peso de semiconductor, 1 g/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 30 Volts y 44 Volts, respectivamente.

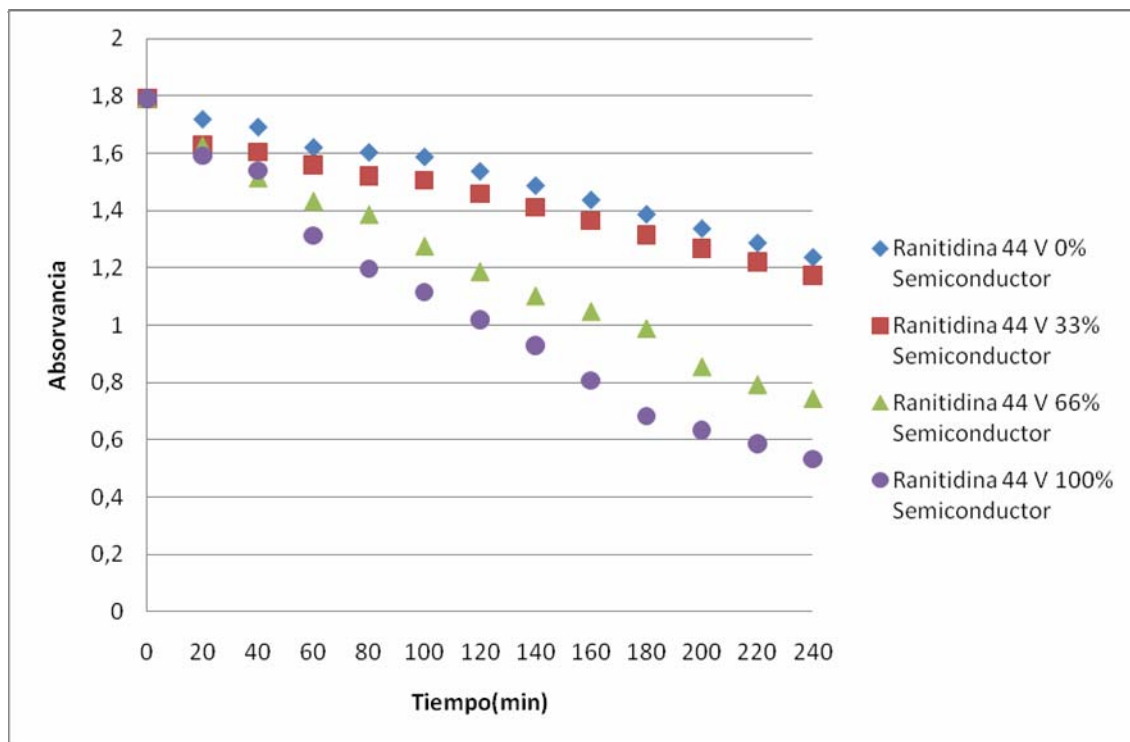


Figura 8.11. Resumen de la influencia del semiconductor en la degradación de la ranitidina

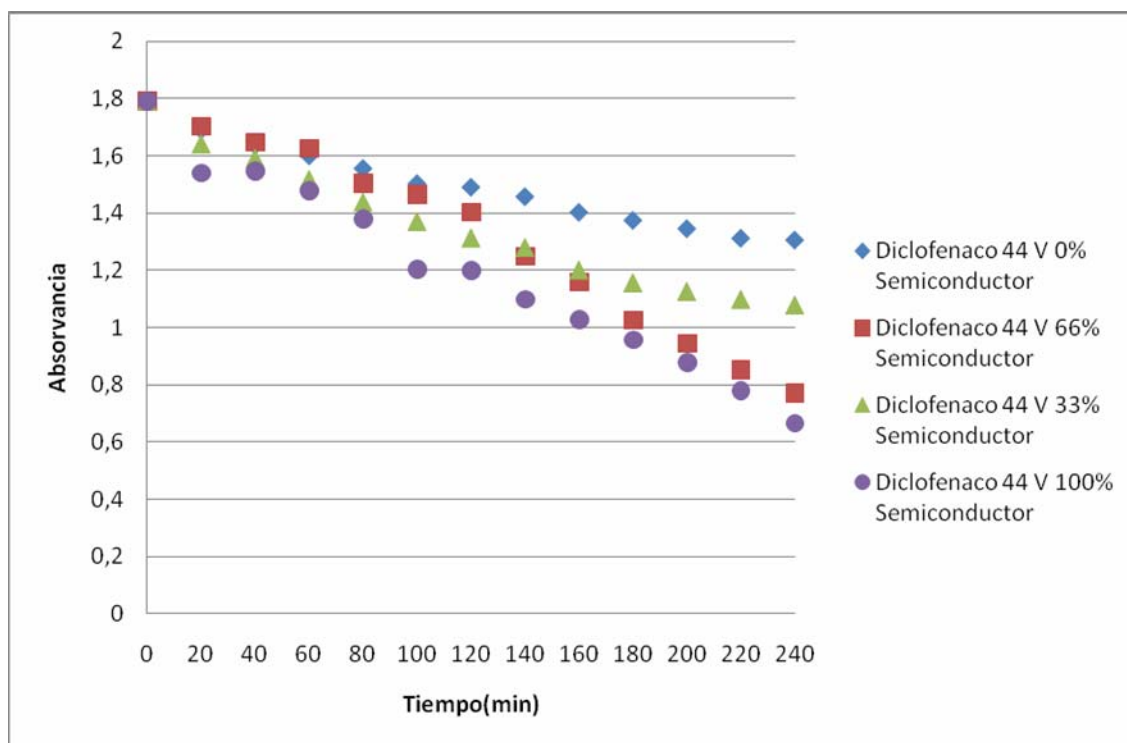


Figura 8.12. Resumen de la influencia del semiconductor en la degradación del diclofenaco

De acuerdo a las figuras 8.11 y 8.12 se puede concluir que tanto el potencial como la cantidad de semiconductor en el reactor son fundamentales. Estas dos figuras dejan entrever que a un mayor potencial hay una mayor degradación lo cual se alcanza a un potencial de 44 Volts, pero claramente a pesar de ocuparse 44 Volts no se alcanza la degradación obtenida con 100% de semiconductor.

Las figuras 8.13 y 8.14 demuestran claramente la influencia en la degradación que tienen tanto el potencial como el aumento en peso del electrodo semiconductor, se puede concluir que a medida que se aumenta tanto la cantidad de semiconductor como el potencial aumentara proporcionalmente la degradación. Ahora bien, hay que tomar en cuenta que la máxima degradación se obtuvo con 100% de semiconductor a un voltaje de 44 Volts.

Otra variable a tomar en cuenta es el caudal, lo cual involucra indirectamente una mayor turbulencia que a la postre produce una mejora en los fenómenos de transferencia de masa. Son por estas razones que se utilizaron dos tipo de bombas una de diafragma, con la cual se efectuaron hasta aquí todas las pruebas y una bomba centrifuga que se contrarrestara con la de diafragma.

A continuación en las figuras 8.13 y 8.14 se ilustraran la influencia de un aumento de caudal del 200% tanto para la ranitidina como para el diclofenaco, con 100% semiconductor, 1 g/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y 44 Volts, respectivamente.

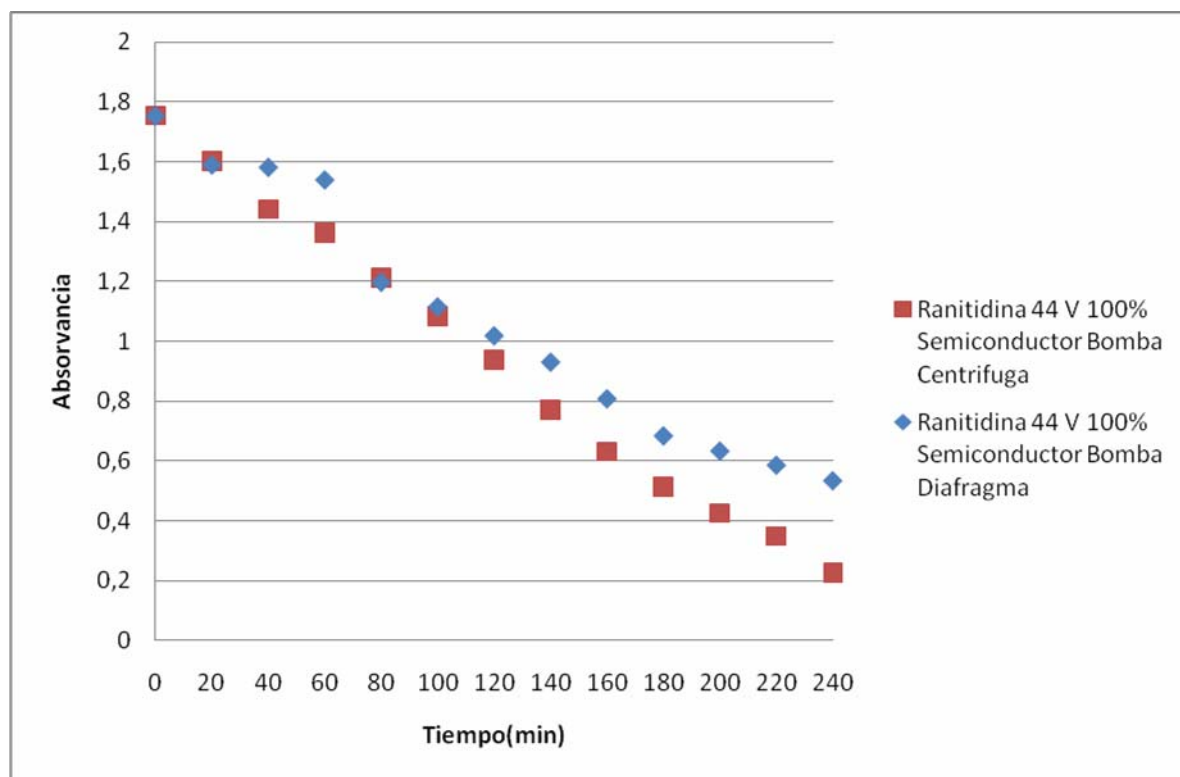


Figura 8.13. Ranitidina 44 V, 1 g/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , porcentaje de semiconductor 100%, bomba Centrifuga y Ranitidina 44 V, 1 g/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , porcentaje de semiconductor 100%, Bomba Diafragma.



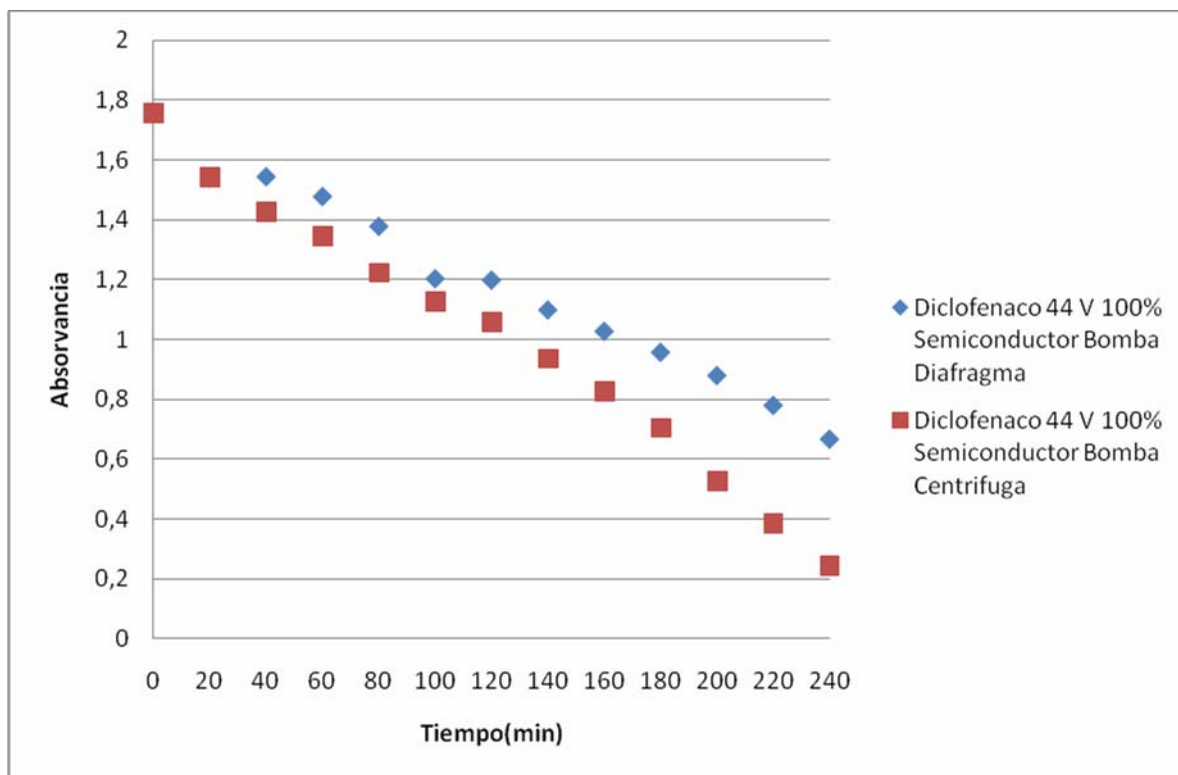


Figura 8.14. Diclofenaco 44 V, 1 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, porcentaje de semiconductor 100%, bomba Centrífuga y Diclofenaco 44 V, 1 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, porcentaje de semiconductor 100%, Bomba Diafragma.

Con respecto a las figuras 8.13 y 8.14 se pudo clarificar el aumento significativo sufrido en la degradación, con respecto a un incremento en el caudal de 15,2 l/min a 30 l/min, tanto para la ranitidina como para el diclofenaco.

Cabe destacar que en la figura 8.13 y 8.14, denotan la presencia de límites difusivos en los últimos 60 min de experiencia para la bomba de diafragma (cambio de tendencia lineal a logarítmica) lo cual no ocurre para el caso de la bomba centrífuga de mayor capacidad. Esto explica la importancia que tiene los fenómenos de transporte en este reactor y su directa relación con el poder oxidante del sistema.

Además este tipo de reactor electroquímico basado en un electrodo bipolar depende claramente en la cantidad de semiconductor involucrado, el potencial ocupado y su respectivo caudal que a la postre se puede cuantificar en turbulencia.

A partir de las experiencias realizadas se puede concluir que para un reactor electroquímico basado en electrodo bipolar de 3,1 L con una concentración inicial tanto del diclofenaco como

la ranitidina de 100 ppm alcanza una degradación máxima con 413,53 g de semiconductor de titanio, 44 volts de potencial, 1 g/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y un caudal de 30 L/min.

A partir de estos resultados obtenidos se puede obtener ciertos datos interesantes para un postre diseño y un análisis más acabado.

Conforme las conclusiones a los resultados obtenidos se analizaran solo las figuras 8.13 y 8.14.

A continuación se obtendrán las constantes cinéticas para cada fármacos, para las condiciones de: 100 ppm del contaminante, 1 g/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 44 Volts, 413,53 g de semiconductor, caudales de 15,2 lt/min y 30 lt/min, respectivamente.

### **8.1 Orden de Reacción y Constante de reacción K**

Para determinar el orden de reacción primero habrá que definir un método a usar.

En este caso se opto por el método integral en el cual se debe conjeturar el orden de reacción e integrar la ecuación diferencial que se usa para modelar el sistema por lotes o batch. Si el orden que se supone es correcto, la grafica apropiada de los datos concentración-tiempo (determinada a partir de la integración) será lineal, lo cual se ilustra en la figura 8.15.

Para el caso de ambos fármacos se asume una reacción de primer orden tanto para ranitidina como para el diclofenaco, por lo que la integración del balance de moles y ley de velocidad combinados queda la siguiente forma [1]:

$$-\frac{dC_a}{dt} = kC_a$$

con limite  $C_a = C_{ao}$  en  $t=0$

$$\ln \frac{C_{ao}}{C_a} = kt$$

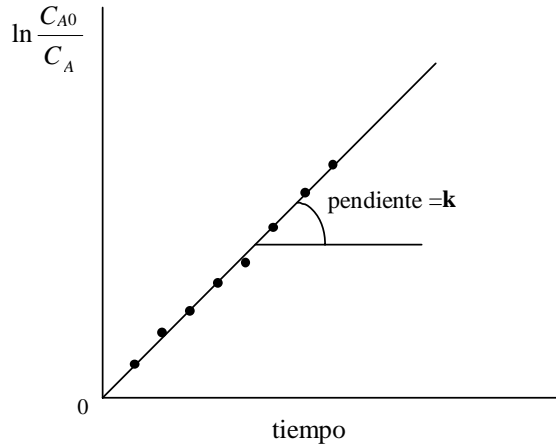


Figura 8.15. Método Integral.

Así la pendiente de la grafica  $\ln(C_{A0}/C_A)$  en función del tiempo es lineal, con pendiente k. Conforme a lo anterior se ilustran los análisis para la ranitidina y el diclofenaco en las figuras 8.16 y 8.17 a continuación.

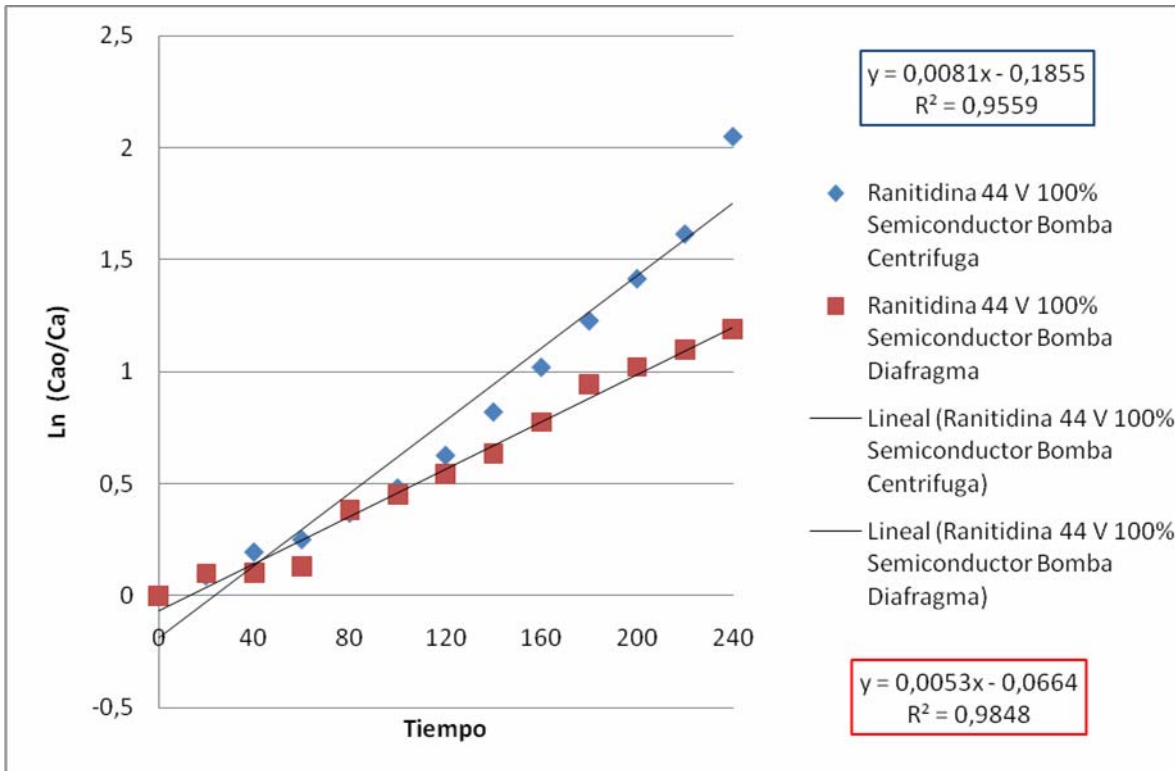


Figura 8.16. Constante Cinética para Ranitidina.

Para un potencial de 44 Volts con la bomba centrífuga de caudal 30 l/min la constante cinética para la ranitidina tiene un valor igual a  $k=0,0081$  1/s. En cambio usando un potencial de 44 Volts con una bomba de diafragma de 15,2 l/min la constante cinética para la ranitidina es  $k=0,0053$  1/s, ambos con ajuste mayor al 95% por lo que la aproximación y el método ocupado son validos.

En el caso de una reacción de orden cero,  $r_a=-k$ , y la ley de velocidad y balance de moles combinados dan [1]:

$$\frac{dC_a}{dt} = -k$$

Integrando  $C_a=C_{a0}$  en  $t=0$ , tenemos

$$C_a=C_{a0}-kt$$

Una grafica de la concentración de A en función del tiempo será lineal (figura n°19) con pendiente  $(-k)$  para una reacción de orden cero efectuada en un reactor por lotes de volumen constante.

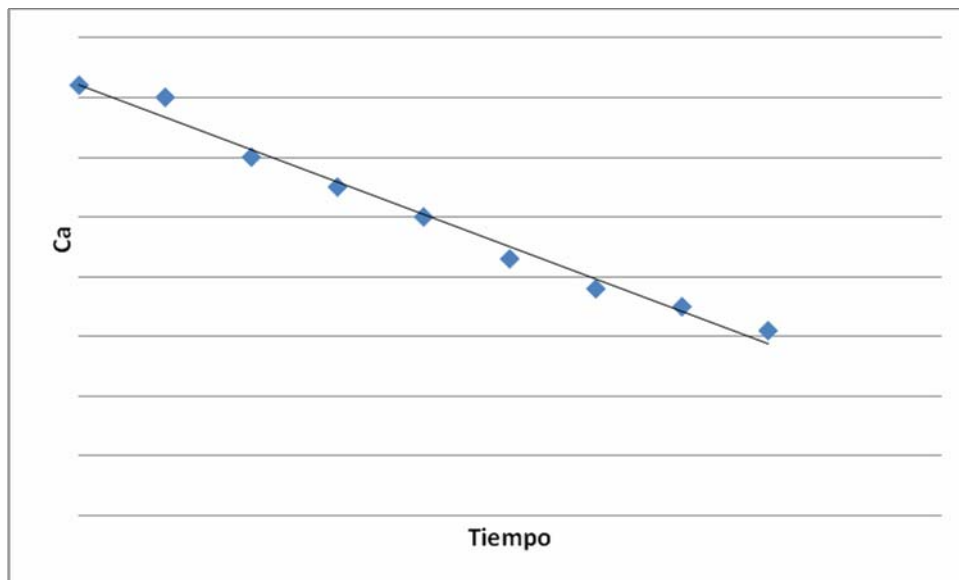


Figura 8.17. Ejemplo de relación entre concentración y tiempo en una reacción de Orden cero.

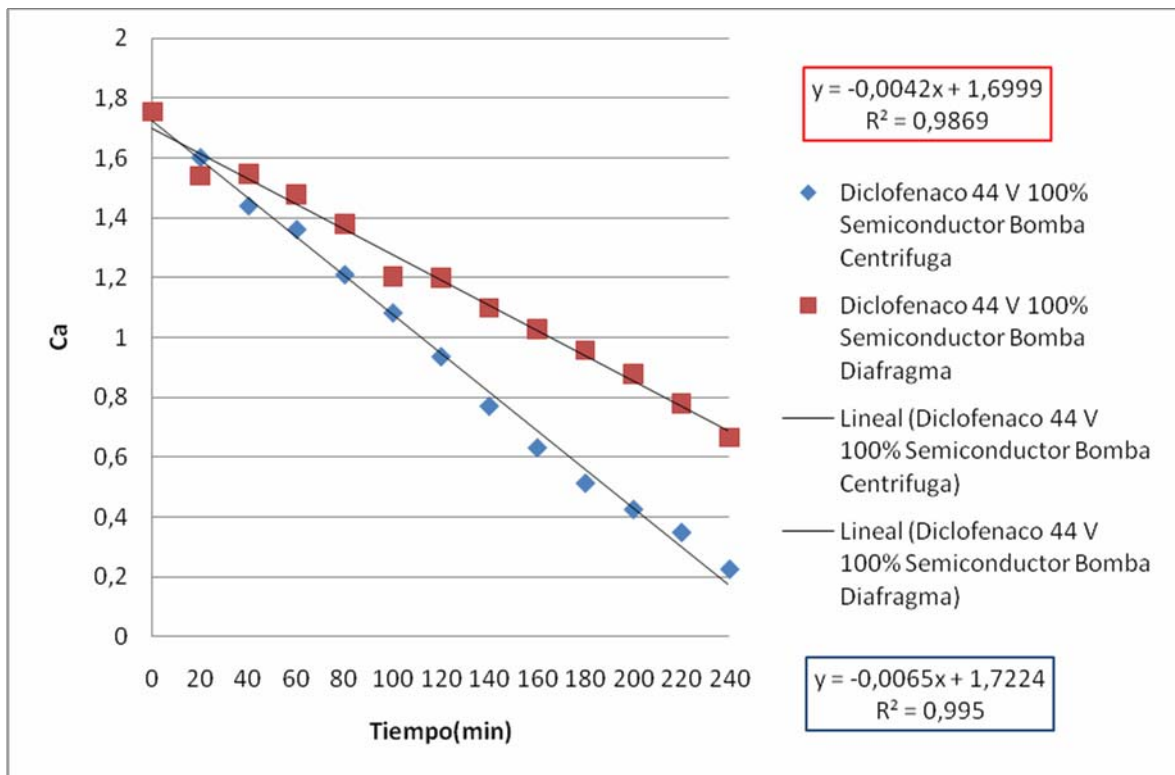


Figura 8.18. Constante Cinética para Diclofenaco.

Para un potencial de 44 Volts con la bomba centrífuga de caudal 30 l/min la constante cinética para el diclofenaco tiene un valor igual a  $k=0,0065$  1/s. En cambio usando un potencial de 44 Volts con una bomba de diafragma de 15,2 l/min la constante cinética para el diclofenaco es  $k=0,0042$  1/s, ambos con ajuste mayor al 98%.

Cabe destacar que esta constante reacción, no tiene relación directa con la constante cinética ya que esta depende del aumento en el caudal lo que no es esperable para este tipo de análisis. Sin embargo intrínsecamente se puede obtener la constante cinética realizando un mayor número de experiencias extrapolando a condiciones en donde las limitaciones difusivas se tornan 0.

De forma de clarificar lo anterior se mostrara un grafico para explicar el posible comportamiento que tendría la constante intrínseca a mayor número de pruebas.

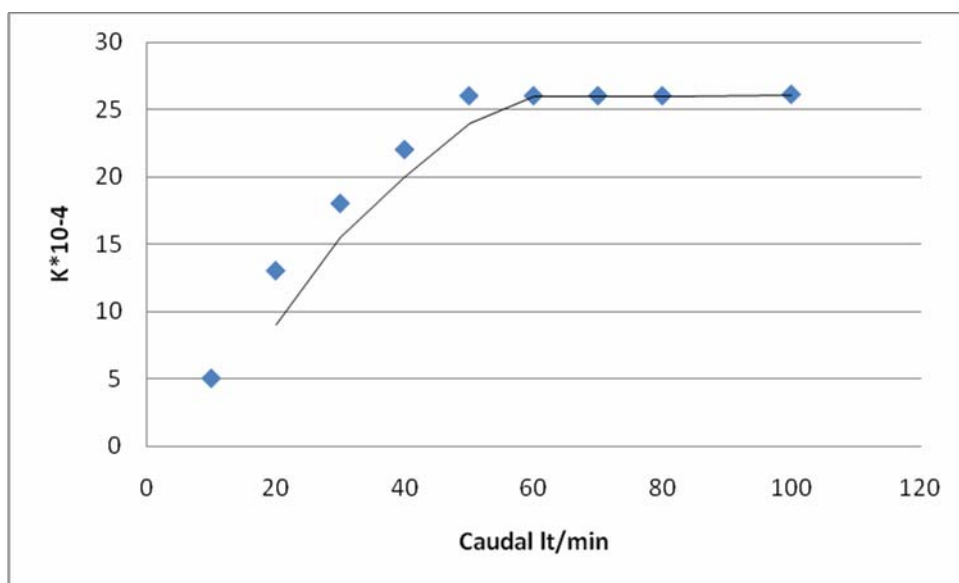


Figura 8.19. Comportamiento Constante Intrínseca para mayores pruebas

Ahora bien considerando el gasto energético del reactor durante la hidrólisis a 44 Volts con 413, 53 g de semiconductor y 30 l/min de caudal se ilustra en la tabla 8.1;

Tiempo (min)	Potencial (Volts)	Intensidad Corriente (A)
0	44,3	0,99
20	44	1,14
40	44	1,15
60	43,9	1,26
80	43,9	1,26
100	43,9	1,23
120	43,8	1,27
140	43,8	1,3
160	43,7	1,35
180	43,6	1,36
200	43,7	1,36
220	43,6	1,35
240	43,6	1,34

Tabla 8.1. Gasto Energético del reactor electroquímico para la ranitidina a 44 Volts, 413,53 g de semiconductor y 30 l/min de caudal.

Conforme a la tabla 8.1 la intensidad de corriente promedio para la ranitidina es de 1,363 A. Considerando el volumen total de solución de 3,1 litros, que la concentración de diclofenaco

es fue de 100 ppm y un potencial promedio de 47,45 Volts, el consumo energético queda la siguiente forma:

Consumo Energético (kWh/kg ranitidina)= 208,82 kWh/kg

Con respecto al diclofenaco el gasto energético del reactor durante la hidrólisis a 44 Volts con 413, 53 g de semiconductor y 30 l/min de caudal se ilustra en la tabla 8.2;

Tiempo (min)	Potencial (Volts)	Intensidad Corriente(A)
0	43,7	0,87
20	43,6	0,81
40	43,6	0,85
60	43,6	0,9
80	43,6	1
100	43,4	0,81
120	43,4	0,80
140	43,4	0,81
160	43,4	0,81
180	43,4	0,81
200	43,4	0,81
220	43,4	0,81
240	43,4	0,81

Tabla 8.2. Gasto Energético del reactor electroquímico para el diclofenaco a 44 Volts, 413,53 g de semiconductor y 30 l/min de caudal.

Conforme a la tabla 8.2 la intensidad de corriente promedio para el diclofenaco es de 0,908 A. Considerando el volumen total de solución es de 3,1 litros, que la concentración de diclofenaco es fue de 100 ppm y un potencial promedio de 47,11 Volts, el consumo energético queda la siguiente forma:

Consumo Energético (kWh/kg diclofenaco)= 128,93 kWh/kg

Ahora bien comparando con la investigación de Raikurmar y Palanivelu (2004) descrito en el Capítulo I, quienes ocuparon compuestos fenólicos como contaminantes, ánodo de Ti/TiO<sub>2</sub> - RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>, cátodo de grafito, NaCl como Electrolito y un pH de 10,7 obtuvieron una remoción del 95% de la demanda química de oxígeno con una cinética de primer orden y un

consumo de 17 kWh/kg de contaminante. Comparándolo con los resultados obtenidos en este trabajo el consumo claramente es casi 10 veces más. Pero lo importante es que la cinética del reactor de Raikurmar y Palanivelu depende exclusivamente de la intensidad de corriente a diferencia del estudiado en este trabajo por lo que, se espera que al aumentar el voltaje en experiencias futuras el tiempo de degradación sea menor y a la postre se obtenga un menor consumo energético.



## Referencias

[1]. Fogler, H. Scott. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Editado por Pearson Educación. Tercera Edición. México. 2001. ISBN 970-26-0079-0. Pag.235-238.

## **Capítulo VIII:**

### **Conclusiones**

Se comprueba que el material semiconductor dopado interpuesto se comporta como electrodo bipolar y sigue lo postulado en el capítulo V, siendo capaz de generar radicales  $\text{OH}^*$  en forma análoga a sistemas foto catalíticos.

Se logró diseñar y construir un reactor piloto con el fin de obtener parámetros cinéticos interesantes para una futura optimización y mejora de esta innovativa e nueva propuesta electroquímica.

Se constata la factibilidad técnica de oxidar fármacos recalcitrantes: ranitidina y diclofenaco siendo fundamentales el efecto del voltaje y la cantidad de semiconductor, aumentando proporcionalmente la degradación.

Los resultados reflejan que este tipo de reactor electroquímico basado en electrodo bipolar tiene un comportamiento diferentes a los reactor electroquímicos convencionales, esto radica en que el potencial tiene influencia directa en las cinéticas de reacción a diferencia de los reactor electroquímicos convencionales que la intensidad de corriente tiene directa relación con las cinéticas de reacción. Este postulado es fundamental debido a que no se necesita una gran cantidad de corriente para obtener resultados satisfactorios, sino por el contrario a bajas intensidades de corriente y potenciales altos este reactor tiene la misma efectividad que los convencionales. De acuerdo a esto, sería pertinente evaluar la incorporación de celdas fotovoltaicas al sistema investigado con el fin de reducir gastos energéticos y ser más amigable al medio ambiente este proceso.

Se sugiere seguir investigando este tema para determinar el comportamiento de este reactor para el caso un aumento el potencial más de 44 Volts, cuantificar la generación de peróxido de hidrógeno y el efecto de agregar de forma externa este y uso de otros fármacos propuestos en este mismo trabajo (Capítulo II)