

Decoloración de Aguas Residuales Textiles por Oxidación Electroquímica, empleando Electrodos de Ti/Co_3O_4 y de Ti/PbO_2

Adolfo La Rosa Toro Gómez[†] y Miguel Ponce Vargas[‡]
Laboratorio de Electroquímica Aplicada. Facultad de Ciencias.
Universidad Nacional de Ingeniería;
[†]*toro@uni.edu.pe,* [‡]*miguelpv@uni.edu.pe*

Recibido el 26 de abril del 2010; aceptado el 17 de mayo del 2010

La oxidación electroquímica es una buena alternativa para la remoción de color de las aguas residuales de la industria textil, posibilitando el reciclaje en el proceso de teñido. En el presente trabajo evaluamos la propiedad electrocatalítica de Ti/Co_3O_4 y Ti/PbO_2 . La evaluación se extendió a la estabilidad electroquímica en condiciones galvanostáticas en una disolución de $NaCl$ al 6%. La eficiencia de la decoloración del vertido industrial se determinó en un reactor tipo filtro prensa en condiciones de densidad de corriente límite.

Palabras Claves: Remoción de color de aguas, reciclaje de vertidos acuosos, Reactor filtro prensa.

Electrochemical oxidation appears to be an interesting alternative for removal textile wastewater color, making recycling possible in the dyeing process. In this work we evaluated the electrocatalytic activity of Ti/Co_3O_4 and Ti/PbO_2 . The evaluation also covered the electrochemical stability in galvanostatic conditions in a 6% $NaCl$ solution. The efficiency of the industrial wastewater color removal was determined in a filter press cell at limit current conditions.

Keywords: Water color removal, wastewater recycling, filter press reactor.

1. Introducción

Recientemente los tratamientos basados en métodos electroquímicos han ganado atención como una prometedora alternativa a los métodos tradicionales para tratar aguas residuales de la industria textil. Los reactores electroquímicos, necesarios para tratar los efluentes industriales, requieren poco espacio, son versátiles en el tratamiento de una gran variedad de compuestos orgánicos, operan en un amplio rango de valores de pH , son poco costosos y de acuerdo a los parámetros a utilizar, pueden ser muy eficientes en energía, sin embargo, en algunos casos, los requerimientos de suministro eléctrico y la necesidad de que el electrolito presente suficiente conductividad para el adecuado funcionamiento de la celda, pueden verse como limitantes; no es el caso de la industria del teñido dado que parte de su composición es el cloruro de sodio en concentración aproximada del 2% utilizado comúnmente como mordiente.

1.1. Oxidación electroquímica directa e indirecta

En la oxidación electroquímica directa juega un rol importante la capacidad de transferencia electrónica y la posibilidad de adsorción de la especie electroactiva sobre la superficie del electrodo, en tanto que la oxidación electroquímica indirecta se basa en la capacidad de oxidación de las especies electroquímicamente generadas. El ion cloruro, presente en los vertidos acuosos de la indus-

tria textil, posibilita la formación de especies cloradas de alto poder de oxidación, las que rompen el cromóforo ($-N=N-$) de los azocompuestos. Los dos mecanismos se ilustran en Figura 1 [1]. En un trabajo anterior se determinó que la oxidación electroquímica indirecta es la dominante en el proceso [2].

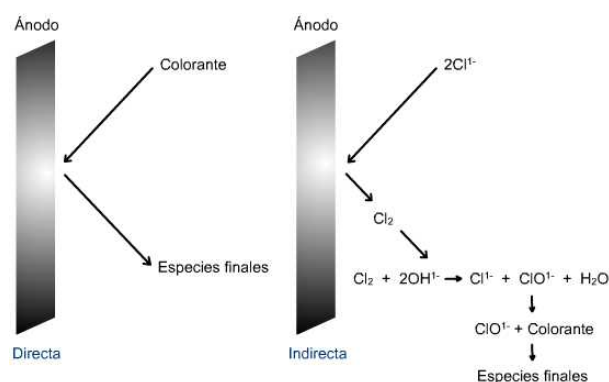
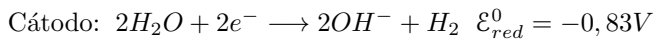
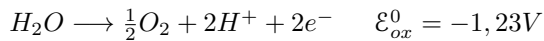
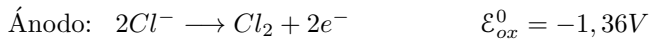


Figura 1. Oxidación electroquímica directa e indirecta.

El tratamiento electroquímico es una alternativa atractiva, especialmente en el caso de las aguas residuales de la industria textil, las cuales presentan en su composición una alta concentración de cloruro de sodio. Muchos oxidantes pueden ser producidos a partir del $NaCl$ cuando se electroliza la solución. Las principales reacciones que se desarrollan en el proceso y sus respectivos potenciales estándar (E^0) se muestran a continuación [3].



Reacciones químicas entre los productos:



En el ánodo ocurren dos reacciones competitivas, la primera relacionada con la generación de cloro y la segunda asociada a la generación de oxígeno, que aparece como reacción competitiva no deseada. La polarización por activación del electrodo desempeña un rol fundamental en la obtención de la máxima eficiencia en la producción de cloro.

Los electrodos basados en espinela de cobalto, Co_3O_4 , se caracterizan por presentar un bajo valor de polarización en la formación de oxígeno y alta estabilidad en medio alcalino; el dióxido de plomo, PbO_2 , en cambio, presenta una fuerte polarización a la formación de oxígeno en medio ácido, por lo que resulta de interés comparar ambos electrodos en la oxidación de compuestos azo.

2. Preparación y caracterización de los electrodos

El electrodo de espinela de cobalto, soportado sobre lámina de titanio, $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ se preparó utilizando la técnica de descomposición térmica, mientras que el electrodo de dióxido de plomo se preparó por electrodeposición anódica en medio ácido, utilizando el mismo soporte con una intercapa de platino [2].

DRX del $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$

El electrodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ fue caracterizado mediante la técnica de difracción de rayos X, utilizando un equipo marca Bruker AXS Serie D8 Advance con fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha$ y longitud de onda de $1,54178 \text{ \AA}$. El difractograma se presenta en Figura 2. De acuerdo a los resultados obtenidos, la estructura cristalina del electrodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ corresponde a la espinela de cobalto. Se observan picos adicionales pertenecientes al soporte de titanio.

DRX del Ti/PbO_2

Para el análisis por difracción de rayos X del electrodo de Ti/PbO_2 se utilizó un equipo marca Shimadzu, modelo XRD-600 con tubo de Cu , y energía de 40KV . En Figura 3 se muestra el difractograma del dióxido de plomo soportado sobre titanio. De acuerdo a los resultados obtenidos, la estructura cristalina del electrodo corresponde a dióxido de plomo. Se observa que la fase β es la predominante en el óxido, característico del PbO_2 sintetizado en medio ácido.

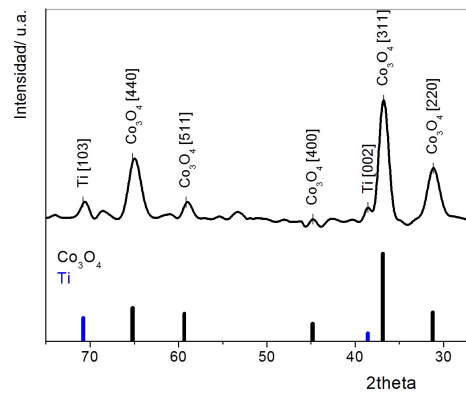


Figura 2. Difractograma del electrodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ y patrones de difracción de Co_3O_4 y de Ti [4,5].

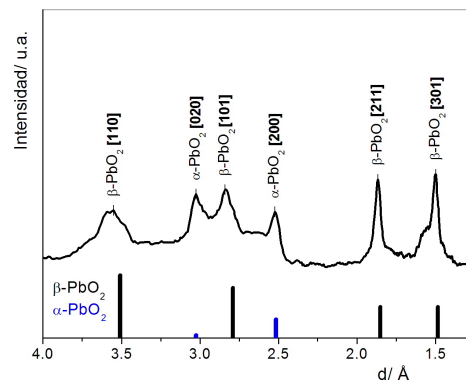


Figura 3. Difractograma del electrodo de Ti/PbO_2 y patrones de difracción de $\beta\text{-PbO}_2$ y de $\alpha\text{-PbO}_2$ [6,7].

3. Evaluación de la estabilidad de los electrodos

Los electrodos que se utilizan para la oxidación-eliminación de moléculas orgánicas deben presentar, además de un buen comportamiento catalítico una aceptable estabilidad en las extremas condiciones anódicas de trabajo. La estabilidad de los electrodos preparados se evaluó galvanostáticamente empleando $1,0\text{A}$ de corriente en 6L de disolución de $\text{NaCl } 6\%$ a temperatura ambiente y a $\text{pH } 5,8$. El potencial del electrodo fue monitoreado en el tiempo frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl utilizándose una lámina de titanio como contraelectrodo. La variación del potencial del electrodo es registrada con un multímetro conectado a una PC, con el software MASVIEW .

Un aumento significativo de potencial ($\Delta E = 5,0\text{V}$) es un indicador del aumento de la resistencia del electrodo y se asocia a la pérdida de la capa de óxido y a la formación de una capa de TiO_2 de alta resistividad [8].

Prueba de estabilidad del electrodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$

En Figura 4 se presenta el gráfico del potencial vs.

Tiempo de electrólisis correspondiente al electrodo de espinela de cobalto soportada en titanio, Ti/Co_3O_4 , con una masa de recubrimiento de $3,8mg/cm^2$ de área en una disolución de $NaCl$ 6% a pH 5,8.

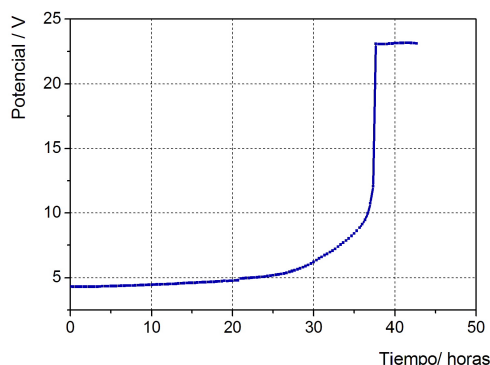


Figura 4. Variación de potencial frente al tiempo de un electrodo de Ti/Co_3O_4 en una disolución de $NaCl$ 6% durante 43 horas con una densidad de corriente de $0,5A/cm^2$.

En el experimento se observa que transcurrida las primeras 30 horas de electrólisis el potencial de electrodo experimenta un brusco aumento del potencial. Este comportamiento está asociado con la aparición de una alta resistencia debido a la oxidación del material del soporte formando una película no conductora de TiO_2 esto origina una pérdida de masa activa del electrodo y disminución del espesor, dejando expuesto el material de soporte. En el tratamiento térmico, proceso que forma parte de la preparación de los electrodos se forma un óxido superficial de TiO_{2-x} con características conductoras atribuible a los defectos estructurales, sin embargo, al exponerse el soporte al electrolito, el TiO_{2-x} no estequiométrico es transformado electroquímicamente en óxido estequiométrico TiO_2 no conductor [9].

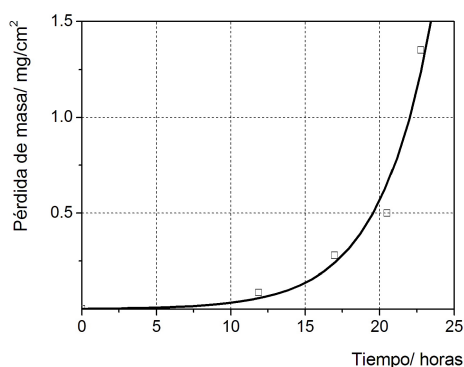


Figura 5. Pérdida de masa por unidad de área frente al tiempo para un electrodo de Ti/Co_3O_4 en $NaCl$ 6% durante 23 horas a $0,5A/cm^2$.

Estudios anteriores reportan que un electrodo de Ti/Co_3O_4 preparado mediante descomposición térmica, de la misma forma que nuestro electrodo de trabajo, funcionando como ánodo en un celda de electrólisis con $NaOH$ 0,1M como electrolito y con una densidad de corriente de $100mA/cm^2$, mostró un valor de tiempo de vi-

da útil de $300Ah.cm^{-2}$ [10]. Es de destacar el elevado valor de este resultado en comparación con las $17,5Ah.cm^{-2}$ que soporta en $NaCl$ 6%. Se realizó un seguimiento de la pérdida de masa del electrodo frente al tiempo. Los resultados se presentan en Figura 5.

En las primeras 12 horas de funcionamiento, no se produce una pérdida significativa de masa del electrodo, disminuyendo solo $0,085mg/cm^2$ de recubrimiento. En las siguientes 10 horas de electrólisis la disminución de masa es $0,415mg/cm^2$. Al cabo de 23 horas, el electrodo perdió $1,35mg/cm^2$ constituyendo el 51,2% del recubrimiento. El electrodo queda desactivado a las 30 horas de funcionamiento. Es evidente que el ion cloruro juega un rol importante en la corrosión del material [2] revelando una velocidad de corrosión dependiente del espesor de material.

Prueba de estabilidad del electrodo de Ti/PbO_2

En Figura 6 se presenta el potencial frente al tiempo, para un electrodo de dióxido de plomo soportado en titanio, Ti/PbO_2 , con una masa de recubrimiento de $106mg/cm^2$ en una disolución de $NaCl$ 6% a pH 5,8.

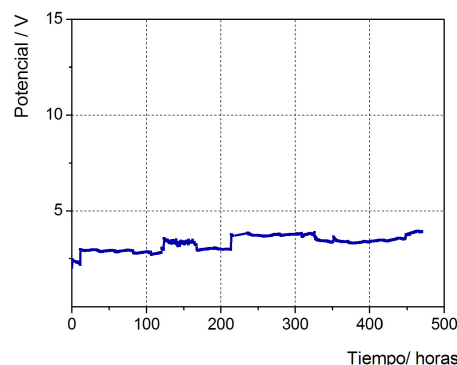


Figura 6. Variación del potencial frente al tiempo de un electrodo de Ti/PbO_2 en $NaCl$ 6% durante 460 horas a $0,5A/cm^2$.

El electrodo de Ti/PbO_2 presenta un tiempo de vida útil de $230Ah.cm^{-2}$. Soporta las condiciones de la electrólisis por mucho más tiempo que el electrodo de Ti/Co_3O_4 . El potencial del electrodo se mantiene en el rango de 2,5–4V durante las 456 horas de funcionamiento. No se aprecia un cambio brusco de potencial durante todo el tiempo de electrólisis. Transcurridas las primeras 300 horas, se mantiene un espesor suficiente de la capa de óxido como para cubrir completamente al soporte de titanio platinizado. Se hizo un seguimiento de la pérdida de masa en el tiempo, y los resultados se presentan en Figura 7.

En las primeras 72 horas de funcionamiento, el electrodo perdió una masa de $1,8mg/cm^2$ (1,7%). Al cabo de 240 la pérdida de masa fue de $4,3mg/cm^2$ (4%). A las 336 horas de funcionamiento, la pérdida fue de $8,3mg/cm^2$ (7,8%), se observa que después de 456 horas de trabajo la masa de recubrimiento desprendida fue de $23,45mg/cm^2$ (22,12%). En este punto se dio por finalizada la prueba de estabilidad, sin observar un considerable aumento de resistencia, como en el caso del electrodo

de Ti/Co_3O_4 , este comportamiento puede ser explicado debido a la presencia de la intercapa de platino que fue aplicado al soporte para posibilitar el electrodeposición anódica del PbO_2 , el cual muestra inercia electroquímica permitiendo una mayor estabilidad al electrodo. Por otro lado, la pérdida de masa puede estar relacionada con las tensiones internas presentes en el recubrimiento durante su formación. Se ha sugerido que estas tensiones se deben a que, durante el crecimiento de la película, el proceso de cristalización está muy lejos de un estado de equilibrio [11]. Podríamos considerar como las causas principales de la desactivación del $Ti/\beta - PbO_2$ el alto grado de stress interno de las capas de $\beta - PbO_2$, y la formación de TiO_2 en la superficie del sustrato de titanio [12].

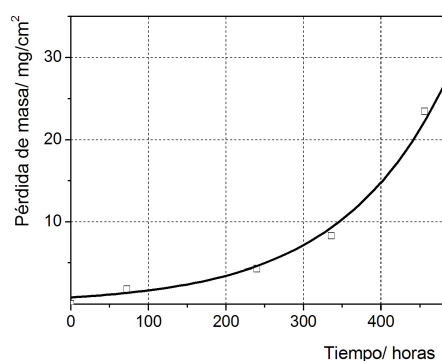


Figura 7. Pérdida de masa por unidad de área frente al tiempo para un electrodo de Ti/PbO_2 en $NaCl$ 6% durante 456 horas a $0,5 A/cm^2$.

4. Oxidación electroquímica de aguas residuales textiles

Las muestras de aguas residuales fueron recolectadas de los efluentes de la empresa *Pinck Pocker* posteriormente al proceso de teñido en el que se emplearon los colorantes que se presentan en Tabla 1.

Tabla 1. Colorantes utilizados en el proceso de teñido para un volumen de 50 litros de disolución de teñido.

| Colorante | Masa/ g |
|----------------------|---------|
| Anaranjado Directo S | 26,0 |
| Anaranjado 2GL | 3,9 |
| Rosa FR | 2,3 |

En la formulación de la disolución de teñido se utilizaron $1,4kg$ de cloruro de sodio diluido en 50 litros. La lavadora industrial se cargó con $50L$ de disolución de teñido y $13kg$ de prendas de algodón, siendo el pH de las aguas residuales 5,8. El colorante Anaranjado Directo S, que se encuentra en mayor proporción (80,7% de la masa total de colorantes empleados), es del tipo azo, siendo el responsable del color el grupo cromóforo

($-N=N-$). Las estructuras de este compuesto, en medio básico y en medio ácido se muestran en Figura 8.

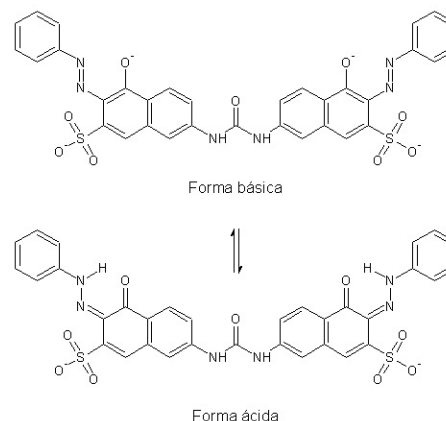


Figura 8. Estructura del Anaranjado Directo S en medio básico y en medio ácido.

La decoloración electroquímica de las aguas es producida por la ruptura de los grupos cromóforos, siendo la forma ácida la que contiene enlaces simples ($-N-N-$) por lo que la decoloración a pH ácido es favorecida. En las Figura 9 y 10 se presentan los resultados de la decoloración a pH 5,8 y 2 respectivamente, utilizando electrodos de Ti/PbO_2 y de Ti/Co_3O_4 . En las gráficas se observa C/Co (Concentración/ Concentración inicial) vs. Tiempo de electrólisis. Las pruebas se realizan con un Espectrofotómetro UV - Visible LABMED.

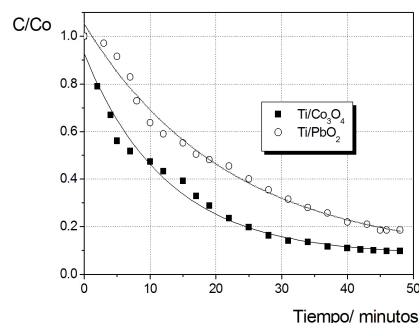


Figura 9. Decoloración de aguas residuales utilizando diferentes ánodos a pH 5,8 y 2, $5mA/cm^2$.

En la Figura 9 se observa que el electrodo de Ti/Co_3O_4 presenta una mayor eficiencia de decoloración, siendo de 80% a los 25 minutos de iniciada la electrólisis. La eficiencia utilizando electrodo de Ti/PbO_2 fue de 60%. La mayor eficiencia del electrodo de Ti/Co_3O_4 podría ser atribuida al mecanismo de oxidación de los iones cloruro, ya que en el caso del electrodo de espínela de cobalto, la corriente anódica oxida las especies Co^{3+} a Co^{4+} . La reducción química de la especie inestable Co^{4+} oxida a los iones cloruro produciendo cloro, el cual actúa como una especie intermediaria para la oxidación indirecta de los grupos cromóforos, decolorando así las aguas residuales. En Figura 10 se muestra el comportamiento de los electrodos de Ti/Co_3O_4 y Ti/PbO_2 electrolizando una disolución de teñido a pH 2,0. El pH fue ajusta-

do agregando $HCl12M$. En estas condiciones los enlaces $-N-N-$ son más débiles que los enlaces $-N=N-$ correspondientes al colorante en su forma no protonada. Por otro lado en la electrólisis el cloruro es oxidado a cloro y en un paso posterior se genera ácido hipocloroso, especie más abundante a $pH < 4$, y 100 veces más eficaz oxidando moléculas orgánicas que el ión hipoclorito.

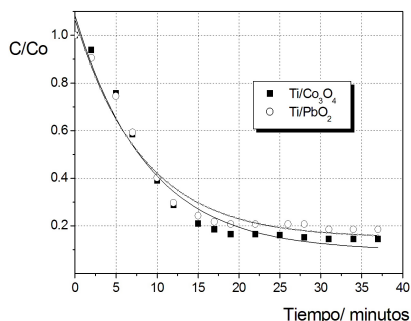


Figura 10. Decoloración de aguas residuales utilizando diferentes ánodos a $pH 2$ y $2,5mA/cm^2$.

A los 25 minutos de iniciada la electrólisis se consigue un 83% de remoción de color con el electrodo de Ti/Co_3O_4 y 80% con el electrodo de Ti/PbO_2 mostrando que la eficiencia mejora con la mayor acidez.

5. Oxidación electroquímica en un reactor filtro-prensa

El reactor electroquímico tipo filtro prensa es el equipo ideal para el escalamiento de los procesos electroquímicos en los que se introduce el factor hidrodinámico, el cual afecta el coeficiente de transferencia de masa (k_m), incidiendo directamente en la densidad de corriente límite

$$i_L = k_m nF$$

donde:

- i_L : Densidad de corriente límite
- k_m : Coeficiente de transferencia de masa
- nF : Número de moles \times 1Faraday

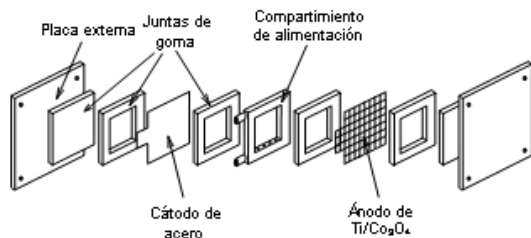


Figura 11. Reactor tipo filtro-prensa con electrodo de malla de Ti/Co_3O_4 .

En la Figura 11 se muestran las partes del reactor tipo filtro prensa en el cual se utilizó un electrodo de malla expandida de titanio recubierta de 25 capas de Co_3O_4

fabricado por descomposición térmica [3]. El cátodo utilizado es de acero inoxidable tipo 316L.

Se determinó el coeficiente k_m utilizando una bomba con flujo regulado para el impulso de la disolución al compartimento de alimentación. En la Figura 12 se presentan las mediciones de la densidad de corriente límite (i_L) realizadas empleando la técnica de cronoamperometría [13,14] imponiendo un potencial fijo de $-500mV$ frente a $Ag/AgCl$

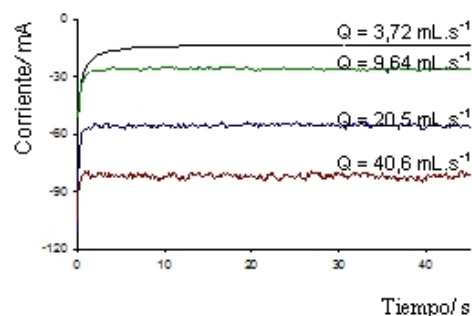


Figura 12. Mediciones de la densidad de corriente límite a diferentes caudales en el reactor tipo filtro-prensa, con electrodo de malla de Ti/Co_3O_4 .

Tabla 2. Valores de la densidad de corriente límite y el valor de k_m para el reactor filtro prensa.

| Q (mL/s) | ν (m/s) | i_L (mA) | k_m 10^{-5} |
|---------------|----------------|---------------|--------------------|
| 3,7 | 0,074 | -13,3 | 0,35 |
| 9,6 | 0,192 | -25,5 | 0,67 |
| 20,0 | 0,398 | -38,2 | 0,99 |
| 20,5 | 0,408 | -55,2 | 1,44 |
| 40,6 | 0,808 | -81,6 | 2,13 |
| 50,5 | 1,01 | -102,0 | 2,65 |

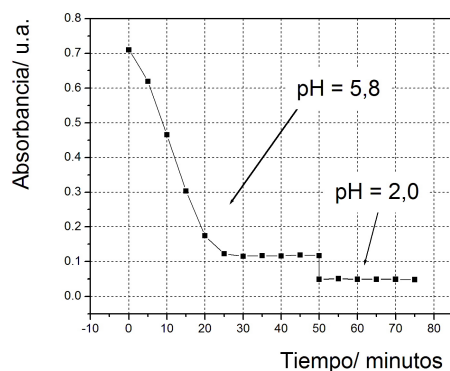


Figura 13. Oxidación de aguas residuales en una celda filtro-prensa, utilizando ánodo de Ti/Co_3O_4 . Se utilizó una corriente de $100mA$. A los 50 minutos se agregó $HCl12M$.

El sistema electroquímico utiliza 20 litros de disolución de teñido con un contenido de 2,8 % de $NaCl$. El caudal de la disolución que alimenta al reactor es de $Q = 50,5 mL.s^{-1}$. La decoloración se monitorea mediante mediciones de absorbancia en un Espectrofotómetro UV-Visible LABMED.

En Figura 13 se muestra el gráfico correspondiente al descenso de la absorbancia, asociado a la decoloración de la disolución de teñido, en función al tiempo de electrólisis en la celda tipo filtro prensa

La eficiencia de decoloración, transcurridos los primeros 25 minutos es de 89 %; y a $pH 2,0$ la eficiencia se eleva a 95 %. De acuerdo a los resultados se observa que la eficiencia de la decoloración es mayor en el reactor tipo filtro prensa, atribuible al factor hidrodinámico mediante el cual se logra aumentar la densidad de corriente límite. En la electrólisis se empleó una densidad de corriente de $100 mA$, un valor menor a la densidad de corriente límite del proceso ($102 mA$) por lo que el sobrepotencial puede ser asociado exclusivamente a la polarización por activación, es decir a la propiedad electrocatalítica del

electrodo utilizado, permitiéndonos deducir que el electrodo de espinela de cobalto, Ti/Co_3O_4 , empleado en un reactor filtro prensa presenta una mayor eficiencia para la decoloración de la disolución de teñido.

6. Conclusiones

Se han preparado electrodos de Co_3O_4 y de PbO_2 soportados sobre titanio. Los electrodos fueron caracterizados por DRX.

El tiempo de vida útil del electrodo de Ti/PbO_2 fue de aproximadamente 400 horas frente a 30 del electrodo de Ti/Co_3O_4 .

El electrodo de Ti/Co_3O_4 ha demostrado una mayor eficiencia en la oxidación electroquímica de aguas residuales textiles respecto al Ti/PbO_2 .

La eficiencia obtenida con el reactor tipo filtro prensa utilizando como electrodo Ti/Co_3O_4 fue de 95 %. Se demuestra la conveniencia del uso de convección hidrodinámica en el proceso de decoloración.

1. V. Sundaram. Tesis para optar el grado de Master of Science. Universidad de Cincinnati. (2005), pp. 23- 45.
2. A. La Rosa Toro, M. Ponce Vargas. Evaluación de electrodos de espinela de cobalto y de dióxido de plomo en la oxidación electroquímica de colorantes azo. Revista de la Sociedad Química del Perú. Vol 73, N° 4 (2007), pp. 183-196.
3. D. Pletcher. Un primer curso de procesos electroquímicos. Editorial The Electrochemical Consultancy (1991), pp. 150-151.
4. D. Grier, G. McCarthy. North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991).
5. A. La Rosa, F. Montilla, E. Morallón, J. Vázquez. Preparación y caracterización de electrodos de espinela de cobalto dopados con cobre ($Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$). REVCIU-NI (2004), pp. 97- 109.
6. Burbank. Journal of Electrochemical Society. 104, 693 (1957).
7. Taggart. Can. mineral, 26, 905 (1988).
8. J. González García. Preparación y comportamiento de ánodos de dióxido de plomo soportados sobre titanio. Memoria para optar el grado de licenciado. Alicante (1992), pp. 1- 11, 45- 48, 72- 73.
9. F. Montilla Jiménez. Fabricación y Caracterización de Nuevos materiales Electroquímicos para la transformación-eliminación de compuestos aromáticos en disolución acuosa. Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas. Universidad de Alicante (2002), pp. 173- 176, 193.
10. Berenguer, R. La Rosa Toro, A., Quijada, C., and Morallón, E. Origin of the deactivation of spinel $Cu_xCo_{3-x}O_4/Ti$ anodes prepared by thermal decomposition. J. Phys. Chem. C (2008), 112, 43, 16945 - 16952
11. L. Andrade, et al. Degradation of phenol using Co- and Co, F- doped PbO_2 anodes in electrochemical filter- press cells, Journal of Hazardous Materials. Vol 153 (2008), pp. 252- 260.
12. Shao-Ping Tong, Chun-An Ma, Hui Feng. A novel PbO_2 electrode preparation and its application in organic degradation. Electrochimica Acta. Vol 53 (2008), pp. 3002-3006.
13. A. Frías-Ferrer, J. González-García, V. Sáez, E. Expósito, C. M. Sánchez-Sánchez, V. Montiel, and A. Aldaz. The Entrance and exit effects in small electrochemical Filter-Press reactors used in the laboratory. J. Chem. Educ. 82 (2005) 1395-1398.
14. F. Svegli, B. Orel, I. Grabec-Svegli, V. Characterization of spinel Co_3O_4 and Li-doped Co_3O_4 thin film electrocatalysts prepared by the sol-gel route. Kaucic Electrochim. Acta 45 (2000) 4359- 4371.