

UNIDAD 10

ELECTROQUÍMICA Y MEDIO AMBIENTE

Prof. Mario Rodriguez
c. e.: mrodriguez@uncu.edu.ar

Introducción

La mayoría de las sustancias contaminantes son susceptibles a sufrir reacciones de oxidación o reducción (Cr (VI) es tóxico y Cr (III) casi no lo es. Cambiar el estado de oxidación resulta beneficioso para la salud y el ambiente por dos motivos:

- Produce un cambio en su geometría del compuesto, impidiendo el acceso a las membranas celulares.
- Produce un cambio general de sus propiedades, disminuyendo su toxicidad.

La electroquímica ofrece una serie de beneficios:

Compatibilidad con el ambiente. El reactivo utilizado en electroquímica es el e^- (reactivo limpio).

Eficiencia termodinámica. Tienen alta eficiencia termodinámica y requerimientos energéticos menores.

Costo. Los e^- tienen el bajo costo por unidad de carga. Además, las celdas electroquímicas requieren mínimo mantenimiento.

Versatilidad. Las celdas electroquímicas se usan para llevar a cabo oxidaciones, reducciones y tratar líquidos contaminados, gases (previamente disueltos) o suelos. También sirven para producir sustancias desinfectantes (O_3 , Cl_2 , Cl_2O_2 , H_2O_2 , etc.).

Facilidad de automatización. Las principales variables manejadas en los reactores electroquímicos son la corriente y el voltaje, ideales para la automatización y control de los procesos.

Selectividad. Esta se debe a la combinación adecuada de condiciones experimentales y de los materiales de electrodo, membranas, potencial y corriente pueden producir procesos sumamente selectivos.

Desventajas a tener en cuenta:

- Problemas con los materiales electrónicos, pueden erosionar, complejar, oxidar o inactivar durante su operación.
- Perdidas de eficiencia energética, debido a las reacciones de reducción y oxidación del agua que son difíciles de evitar.
- Los gases producidos por descomposición electrolítica, pueden formar mezclas explosivas (H_2 y O_2).
- Aumento del costo, los materiales más selectivos y resistentes suelen involucrar metales nobles.
- Costo de la electricidad, la misma tiene un costo poco despreciable.

● Detección de Sustancias Contaminantes.

Para realizar la detección de sustancias contaminantes por electroquímica se utilizan instrumentos de medición conocidos como electrodos sensores o sensores electroquímicos. Las más desarrolladas son las que usan celdas potenciométricas. Estas son específicas ya que pueden medir de forma indirecta un potencial de interfaz, sin provocar transformación en el material. Es decir, estas celdas potenciométricas miden E_{celda} , el cual está relacionado con la cantidad de la especie presente en la interfaz.

Dicha relación se realiza a través de los equilibrios de las especies iónicas presentes, Ec. (1).

$$\begin{aligned} E_{celda} &= E_{electrodo\ indicador} + E_{referencia} + E_{unión\ líquida} \\ E_{celda} &= E_{electrodo\ indicador} + K \end{aligned} \quad (1)$$

donde: $E_{electrodo\ indicador} = E_o + (RT)/(nF) \ln a_o$ por la ecuación de Nernst, y K , es una constante que agrupa los potenciales del electrodo de referencia y el potencial de unión líquida.

Combinando las ecuaciones (1) se puede expresar la dependencia del potencial respecto a la actividad de la especie presente en la interfaz, Ec. (2). Entonces, para determinar potenciométrica una sustancia se debe medir el potencial de la celda, corregir este valor con los potenciales de referencia y de unión y luego, calcular la actividad (concentración).

$$E_{celda} = \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln a_o + K' \quad (2)$$

Los electrodos potenciométricos más desarrollados son los electrodos de membrana, que poseen una membrana semipermeable a iones (por ejemplo pH y ion selectivos).

Otro tipo de sensores son amperométricos, los cuales se basan en la transformación directa o indirecta de la sustancia que se desea detectar. La respuesta de estos sensores es una corriente asociada a la cantidad de la especie que se desea detectar, presente en la muestra. Se pueden encontrar sensores de dos o tres electrodos, los más usados son los de tres electrodos. Un sensor amperométrico consiste en dos electrodos: un ánodo y un cátodo. En el caso de los sensores de tres electrodos, el ánodo se divide en dos partes: un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar.

Otra clasificación de sensores que utilizan un fenómeno electroquímico son las celdas de conductividad y los sensores foto-electroquímicos. Ambos se basan en la modificación de las propiedades conductoras y fotoconductoras de un material ocasionadas por la presencia de sustancias contaminantes. En concreto los sensores fotoelectroquímicos se caracterizan por estar compuestos por semiconductores de alta resistencia. Al incidir luz de cierta frecuencia sobre ellos, los electrones se excitan provocando e^- libres que favorecen la conductividad del material (disminuyendo su resistencia).

● Mecanismo de Degradación o Eliminación de Sustancias Contaminantes.

Para realizar el tratamiento de una sustancia contaminante, mediante una reacción electroquímica, se debe considerar: la procedencia, las condiciones de pH, conductividad eléctrica, fases involucradas durante el proceso y los materiales del electrodo. Es importante conocer el mecanismo por el cual se llevará a cabo la reacción.

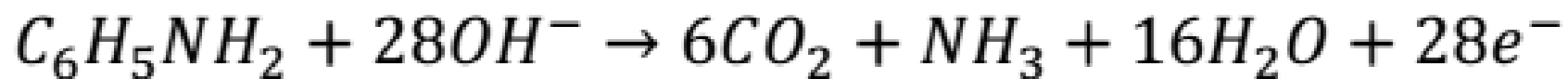
Los residuos acuosos con alto contenido salino, metales pesados y/o compuestos orgánicos disueltos, son residuos tratables con mayor facilidad por los métodos electroquímicos. Por ejemplo, aquellos enfocados al tratamiento de soluciones que contienen iones metálicos, $Pb(II)$, $Cu(II)$, $Hg(II)$, $Ag(I)$, entre otros y procesos de reducción, $Cr(VI)$. Las especies químicas presentes en solución son determinantes en los mecanismos de reacción que siguen los procesos de reducción.

Por ejemplo, la eliminación de metales pesados en efluentes. Al tratarse con electrodos tridimensionales, la tasa de reducción de su concentración puede expresarse mediante la *Ec. (3)*.

$$\frac{dc}{dt} = - \frac{I_L}{n F V} \quad (3)$$

donde: t , es el tiempo; V , el volumen de efluente a tratar por unidad de tiempo y I_L es la corriente limitante de transferencia de masa.

En cuanto a los procesos de oxidación, por ejemplo, la oxidación directa de anilina en un reactor con electrodos de óxido de plomo (*Ec. 4*). La reacción de oxidación involucra $28 e^-$, diversas reacciones paralelas y varias especies intermediarias (Figura 1). Entre las reacciones paralelas están las de polimerización, las cuales cambian superficialmente las características del electrodo y por lo tanto cambian radicalmente el proceso de oxidación de la especie contaminante.



(4)

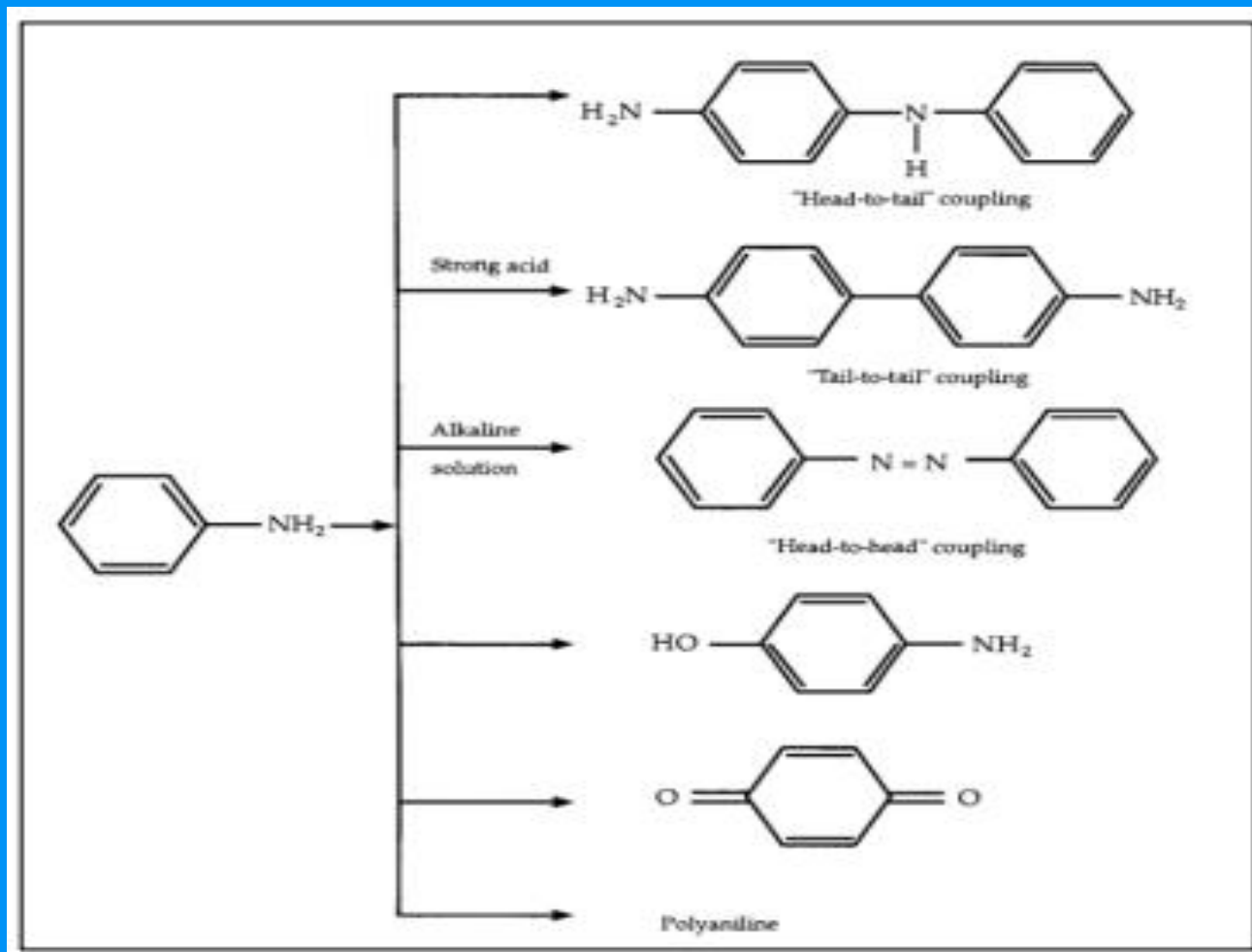


Figura 1. Electrooxidación de la anilina, especies intermedias o subproductos

Los materiales más utilizados en la construcción de: Cátodos son el carbón vítreo y los aceros inoxidable (bajo costo).
Ánodos, Pt u óxidos metálicos (Ru, Ti, Ir, Pb, Sn), que catalizan reacciones de oxidación diferentes a las del agua (resistencia a la corrosión).

La investigación en electroquímica sobre los mecanismos de reacción es realmente amplia. Existen herramientas valiosas como las técnicas electroquímicas que, asistidas por microscopías, espectroscopías y otros métodos analíticos, permiten establecer las etapas limitantes de un proceso a nivel de la interfaz del electrodo.

● Reactores para el Tratamiento de Desechos Contaminantes.

En un buen diseño de un reactor (celda electroquímica), se deben tener en cuenta factores, tales como: los materiales de los electrodos, la solución electrolítica, la geometría de la celda, las velocidades de flujo, entre otros.

Algunos de los factores de evaluación son: la eficiencia de corriente, el consumo de energía por unidad de masa (o volumen), el rendimiento farádico, la selectividad global, el rendimiento del espacio-tiempo, entre otros.

La geometría del reactor y las condiciones de operación tienen gran influencia en cada uno de los factores antes mencionados. Ejemplo, el costo del consumo energético en kW-h/kg del material eliminado o recuperado, calculado a partir de la Ec. (5).

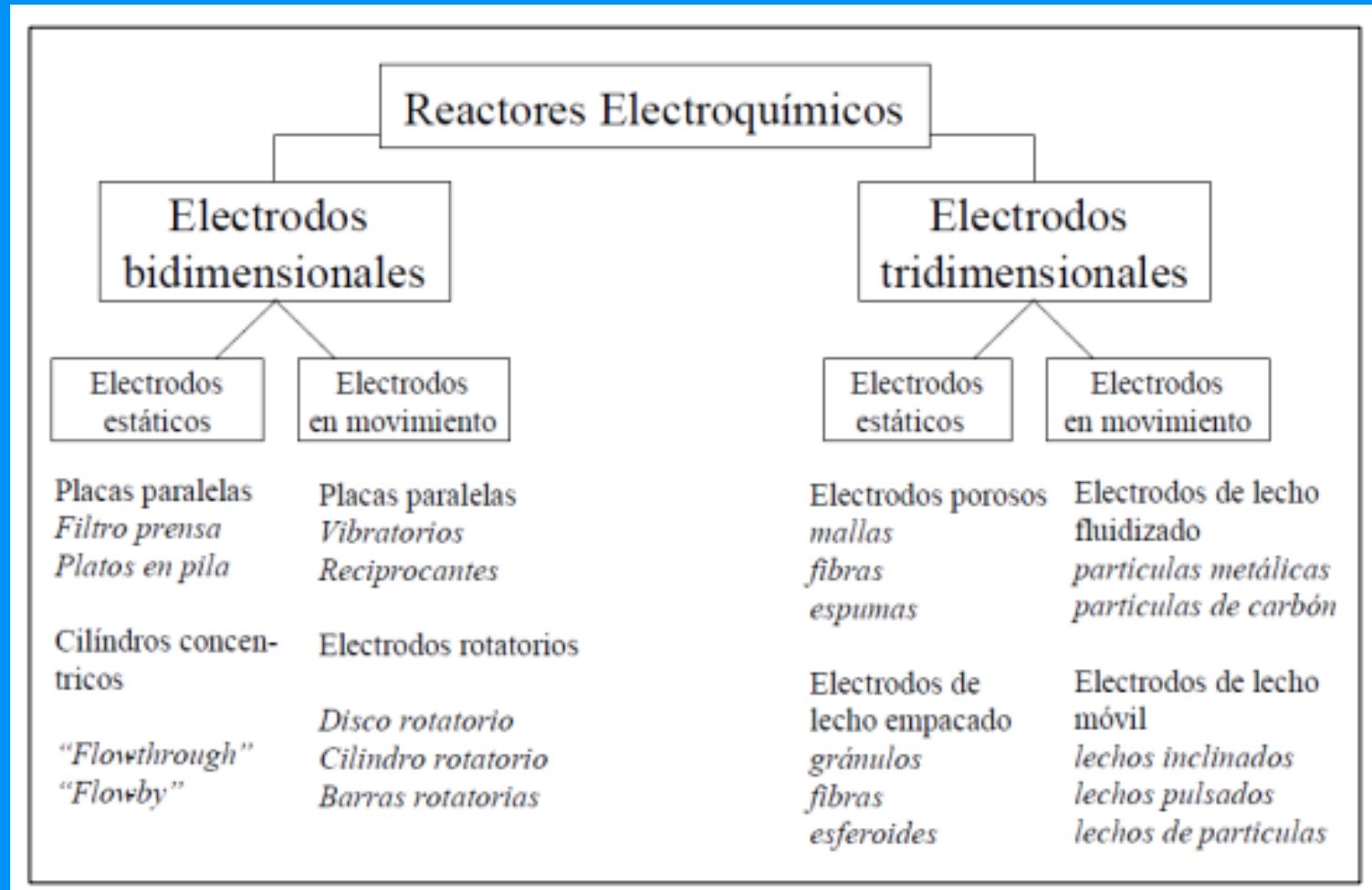
$$\text{consumo energético} \left(\frac{\text{kWh}}{\text{kg}} \right) = \frac{n F E_{\text{celda}}}{36 \emptyset M} \quad (5)$$

Siendo n , el número de e^- intercambiados por mol de producto eliminado/recuperado; E_{celda} , el potencial de la celda; M , el peso molecular del compuesto eliminado/recuperado; F , la constante de Faraday y \emptyset , el rendimiento de la corriente, expresado en porcentaje de la corriente total que se emplea.

En la Figura 2, se muestra una clasificación de varios diseños de acuerdo con sus características.

Los electrodos tridimensionales suelen utilizarse para concentraciones bajas de reactivos, ya que poseen una gran área espacial en relación con su área geométrica, lo que hace que la densidad de corriente a la que se realiza el proceso de oxidación o reducción sea muy pequeña. En cambio, los electrodos bidimensionales se utilizan para concentraciones elevadas, ya que son prácticos de manejar, no presentan colmatación y con una mejor distribución de potencial.

Figura 2, Clasificación de reactores electroquímicos según su geometría (bidimensionales o tridimensionales) y el movimiento de los electrodos (estático o en movimiento)



● Procesos de Eliminación de Contaminantes Directos e Indirectos.

Cuando es posible transferir e^- directamente desde un electrodo hacia una especie electro-activa o viceversa, se le llama proceso directo. Cuando este no es el caso, ya sea porque las especies no son electro-activas, o bien porque tienen dificultades cinéticas para la transferencia directa de e^- al o del electrodo, estos procesos se llaman procesos indirectos.

● Procesos Directos.

Oxidaciones Directas

Muchos contaminantes son tratados por oxidación directa sobre diferentes ánodos.

Entonces, para elegir el material adecuado para usar como ánodo se deberá tener en cuenta su costo, accesibilidad, estabilidad ante el potencial aplicado, la composición y pH del medio de reacción, la naturaleza y selectividad de los intermediarios y productos. Además, de la reacción secundaria en medios acuosos y la de oxidación del agua.

Algunos ejemplos de electrodos típicos son:

- Grafito (carbono): buena conductividad y resistencia, baja masa, estabilidad química, alta área específica, flexibilidad, etc.
- Carbón vítreo normal (tratado térmicamente): duro, impermeable a líquidos y gases.
- Carbón vítreo reticulado (tratado térmicamente): similar al normal, con estructura de una espuma de polímero, con poros que van desde 250 μm a los 2,5 mm.
- Filtro de grafito (carbón): ofrece una gran área superficial específica, es hidrofóbico (por lo que se lo debe tratar para incrementar su carácter hidrofílico).

- Níquel: para valores elevados de pH. El electrodo de NiO se disuelve lentamente en el electrolito (solucionable mediante el recubrimiento del electrodo con aditivos (óxidos o carbonatos de metales alcalino térreos).
- Metales nobles (Pt, Ag, Au, Cu, Pd): poseen buena conductividad eléctrica, térmica, resistencia y estabilidad.
- Titanio: resistente a la corrosión química y electrolítica.
- Ebonex® (óxido de titanio Ti_4O_7): buena densidad de corriente, resistente a temperaturas elevadas, corrosión química y electrolítica.

Compuestos Orgánicos

Los compuestos fenólicos tienen cierto grado de toxicidad y se pueden encontrar en sustancias líquidas con un aspecto y olor desagradable. Su oxidación electroquímica normalmente sigue la secuencia.



(6)

Desafortunadamente, los compuestos aromáticos con grupos hidroxilo pueden polimerizarse sobre el electrodo y dificultar la transferencia de los posteriores electrones.

En la Figura 3 se muestra la disminución de la [fenol] respecto al tiempo, para diferentes condiciones. Así se puede ver como la eficiencia de la oxidación, a una velocidad de flujo constante, varía con la temperatura y la presión.

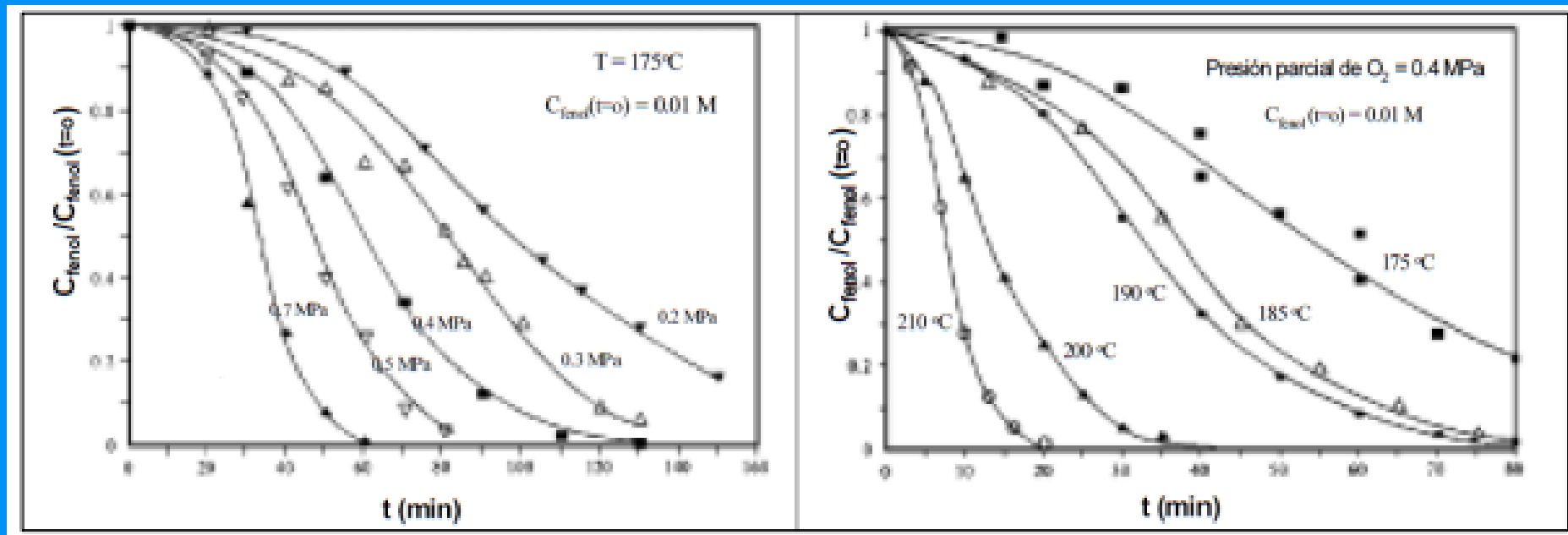


Figura 3. $C_{\text{fenol}}/C_{\text{Fenol}}(t=0)$ versus a) Influencia de la presión parcial de O_2 . b) Influencia de la temperatura

Las aminas aromáticas, tienen la capacidad de formar complejos volviéndolas peligrosas para la salud, pues pueden competir con el oxígeno para la formación de complejos con la hemoglobina. Su destrucción es parecida a los fenoles.

La toxicidad de los compuestos halogenados depende de su estructura y de su grado de halogenación, a mayor número de halógenos en la molécula mayor toxicidad. Los halógenos se pueden sustraer electroquímicamente de los compuestos por un mecanismo que involucra un ataque nucleofílico con la consecuente producción de cloro gaseoso y el compuesto deshalogenado.

Compuestos Inorgánicos

La sustancia inorgánica que más comúnmente se ha oxidado por electroquímica es el ion cianuro. El método tradicional consta de su oxidación por medio de cloro/hipoclorito, siempre a altos valores de pH. También se puede lograr la oxidación directa en electrodos recubiertos con óxido de Pb. El producto principal es el ion cianato, el cual es mucho menos peligroso.

En presencia de iones cloruro la oxidación se vuelve indirecta debido a la producción de cloro, el cual lo oxida químicamente.

Reducciones directas

En paralelo con las reacciones de oxidación directa, la reacción secundaria principal aquí es la reducción del agua. En algunas ocasiones el hidrógeno producido, normalmente de grado electrolítico, puede utilizarse para su venta.

Entre los procesos de reducción electroquímica se destacan y, tienen un gran impacto en la comercialización, los procesos de recuperación de metales partir de sus iones en solución.

Compuestos Orgánicos

Muchos hidrocarburos clorados son tóxicos. El método electroquímico para la remoción de los halógenos implica la siguiente reacción de reducción generalizada, *Ec. (6)*.



(6)

Este método presenta varias ventajas:

Los e^- se utilizan selectivamente para la remoción del haluro, produciendo un esqueleto orgánico factible de ser tratado posteriormente, por métodos más económicos (biodegradación).

El otro subproducto de la reacción contiene iones cloruro, los cuales no presentan problemas ambientales.

Compuestos inorgánicos

Los cromatos son sustancias sumamente tóxicas y la forma de solucionar esto es mediante su reducción a compuestos de Cr (III). Aunque la reducción directa tiene restricciones cinéticas, existen varios esquemas de reducción indirecta, se ha podido realizar este proceso sobre partículas de grafito.

Durante los procesos de desinfección de aguas por medio de cloro, hipoclorito o dióxido de cloro , es frecuente que se produzcan iones oxiclорados (clorito, clorato, etc.). Entonces, es posible reducir estos iones mediante reducción directa hasta el ion cloruro, el cual no presenta problemas al medio ambiente

Una manera de disminuir las cantidades de nitratos a nitritos en efluentes consiste en la reducción directa de los mismos y su subsecuente reducción produciendo A (N_2 , NO_2 o NH_3), Ec. (7).



(7)

● Procesos Indirectos.

Oxidaciones Indirectas

Las principales dificultades que se presentan en la oxidación directa son: las reacciones de polimerización que cambian las propiedades de la superficie del electrodo, la gran cantidad de e^- que se involucran e intermediarios que se forman (compuestos orgánicos). Ventajas de los procesos indirectos, consisten en producir un agente oxidante o reductor en el ánodo o cátodo y, posteriormente, en solución, para oxidar o reducir a las sustancias contaminantes. Además, estos agentes son capaces de reducir la DQO y DBO hasta niveles permisibles para su uso.

Las aguas de desecho contienen sustancias orgánicas solubles, que pueden tratarse por procesos de electrólisis indirectas para oxidarlos, mediante producción de agentes oxidantes (H_2O_2) o iones metálicos con estados de oxidación más alto de lo normal:

$Ag(II)$, excelente agente para compuestos organofosforados, organosulfurados y clorados, tanto alifáticos como aromáticos.

$Co(III)$, útil para compuestos que posean cloruros.

$Fe(III)$, se utiliza en algunos procesos de degradación de grasas, urea, materiales derivados de la celulosa, entre otros.

$Ce(IV)$, para eliminar compuestos orgánicos contaminantes y residuos de combustibles, convirtiéndolos en CO_2 .

$Mn(III)$, capaz de oxidar fluorurotoluenos

Otro proceso de tratamiento, el cual combina una operación de lavado de aire con una celda de electrólisis, se muestra en la Figura 4.

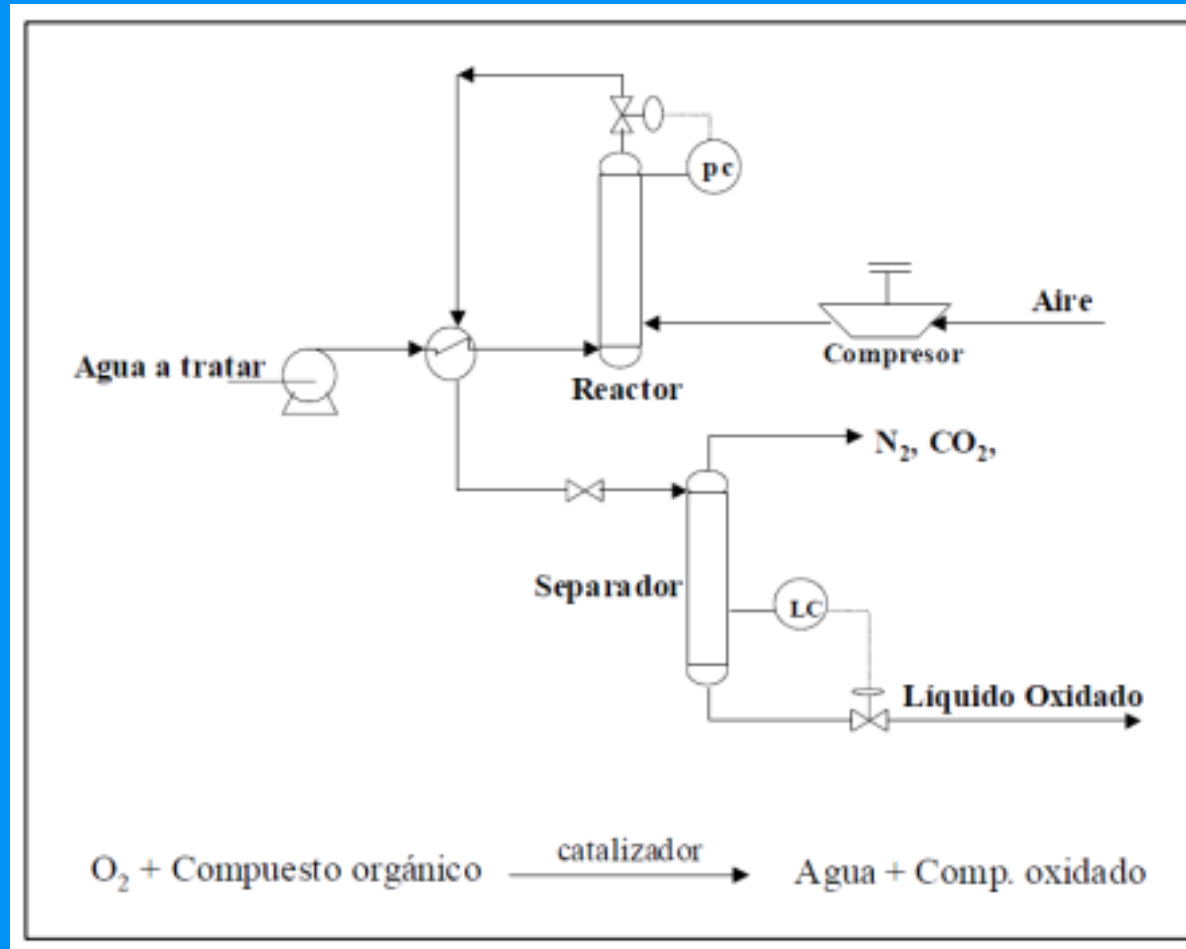
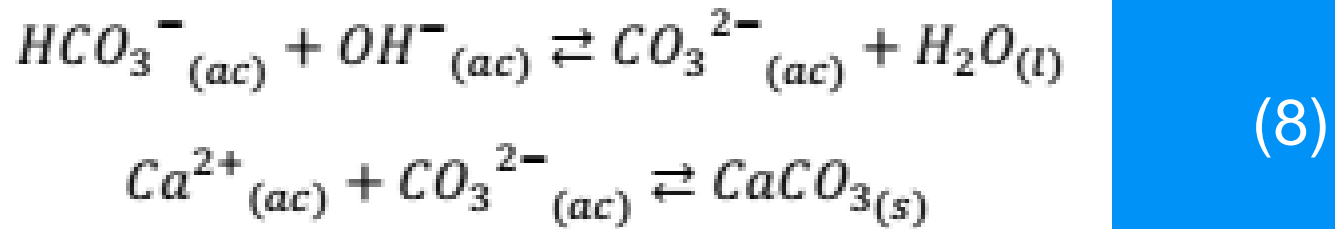


Figura 4. Diagrama de flujo de las unidades de proceso involucradas en la oxidación húmeda del aire para la degradación de compuestos orgánicos.

La operación principal es una torre empacada por donde se hace pasar una corriente de aire a contracorriente con un flujo de agua que elimina las sustancias que contaminan el aire. El agua utilizada para descontaminar el aire se transporta hasta una celda electrolítica donde se oxidan las sustancias contaminantes.

En el caso en que el agua no se recircule, convendría utilizar el peróxido de hidrógeno como agente oxidante, el cual se reduce a agua y oxida a las sustancias tóxicas que provienen del lavador de aire.

La producción de OH^- (cátodo) en un reactor electroquímico facilitaría la remoción de las especies causantes de la dureza del agua, mediante el desplazamiento del equilibrio, Ec. (8).



También, se puede combinar la producción de agentes floculantes-coagulantes (hidróxidos de Al^{3+} , Fe^{2+} y Fe^{3+}) con la de un gas (ej. H_2), resultando en una coagulación-floculación que engloba-adsorbe a los contaminantes presentes. Los lodos resultantes son de baja densidad debido a la acción de flotación ejercida por el H_2 , facilitando su separación.

En la Figura 5 se ilustra un proceso general de coagulación-floculación.

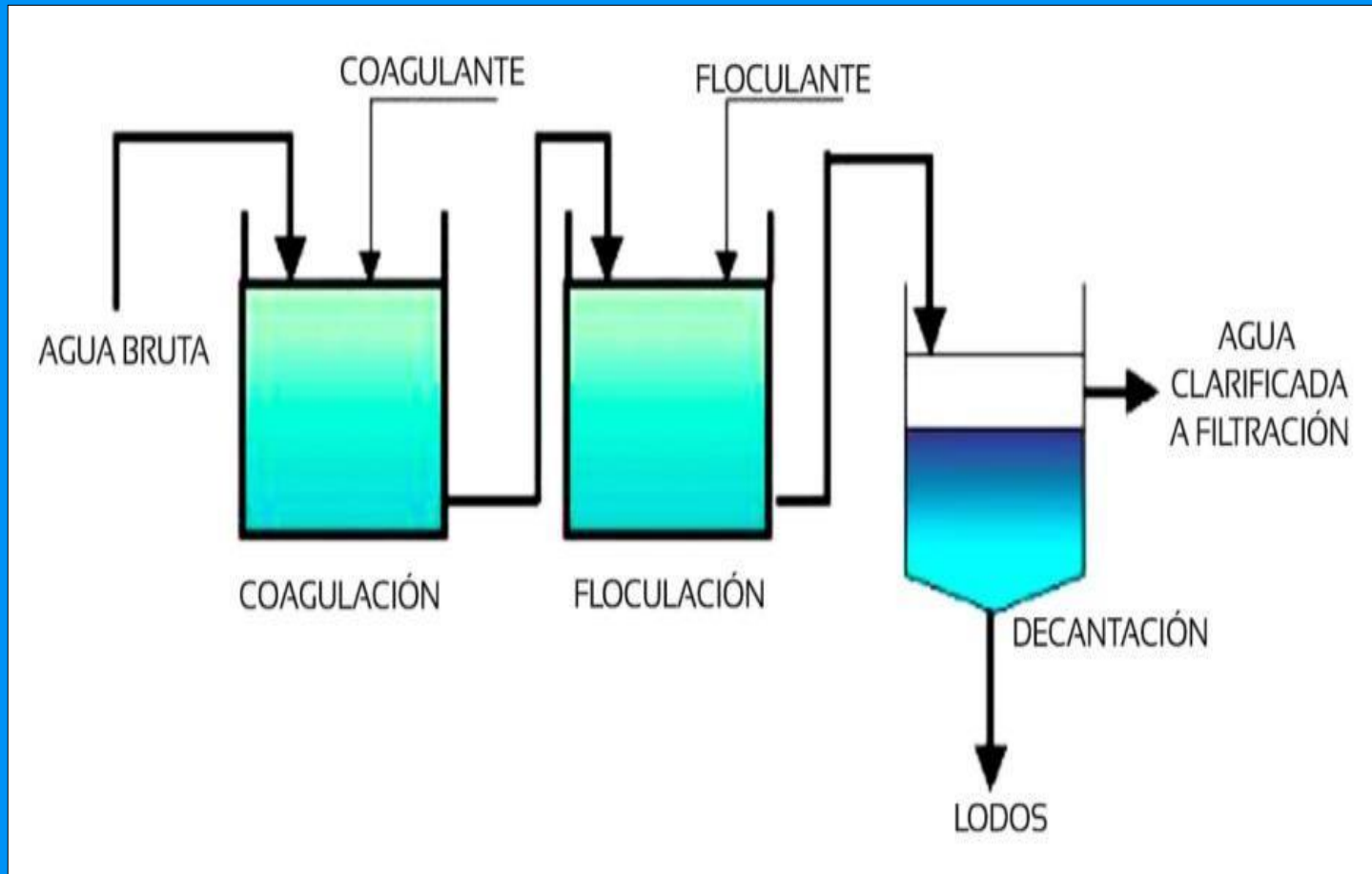


Figura 5. Proceso de coagulación-floculación en una planta potabilizadora

Esto se ha aprovechado para decolorar efluentes que posean contaminación de sustancias colorantes, cuyo aspecto es más llamativo y además obstruye el paso de la luz a las partes interiores del reservorio, lo que impide los procesos naturales. Cabe mencionar, que los colorantes dispersos pueden requerir de un agente reductor a fin de solubilizarse y penetrar en las fibras textiles, en donde son oxidados posteriormente por un agente oxidante a fin de que se retengan en el sustrato deseado. Es importante que los agentes reductores utilizados puedan ser regenerados a fin de no desperdiciarlos y también que no produzcan contaminación adicional por su uso.

Reducciones indirectas

Un ion que presenta alta toxicidad en solución, es el $Cr(VI)$.

Los trabajos se enfocan en la reducción de $Cr(VI)$ a (III) .

Un proceso propuesto consiste en la reducción indirecta de los iones (VI) con $Fe(II)$ en solución acuosa. La producción de $Fe(II)$ se hace mediante la disolución de placas de acero al carbón, generando los hidróxidos de $Cr(III)$ y de $Fe(III)$.

Una alternativa es la reducción $Cr(VI)$ sobre sólidos recubiertos de polímeros como el polipirrol. Estas películas se preparan por la oxidación de polipirrol sobre superficies de carbón vítreo o de metales nobles (Au o Pt) y, un posterior tratamiento electroquímico para tener al polímero en su estado reducido (neutro). Al entrar en contacto con una solución conteniendo cromatos, el polipirrol transfiere, a pH ácido, espontáneamente e^- al cromato, reduciéndolo y disminuyendo su toxicidad. El polipirrol queda entonces en su estado oxidado y es necesario volverlo a reducir para continuar el ciclo.

Otro ejemplo de reducciones indirectas, es la reducción de los iones NO_3^- y NO_2^- en electrodos recubiertos con metalofthalocianinas, las cuales actúan como electrocatalizadores. Dependiendo de las condiciones, se pueden producir NH_3 , N_2 y NH_2OH

Procesos Híbridos para el Tratamiento de Desechos Acuáticos

Ante la complejidad que pueden presentar los desechos contaminantes (refractarios o altamente tóxicos) para ser tratados por procesos biológicos, existen alternativas híbridas para realizar degradaciones parciales, por ejemplo, transformar un material no biodegradable en materia biodegradable.

Otra alternativa es combinar uno o dos procesos electroquímicos con un proceso catalítico. Un ejemplo reutilización del agua de consumo: El primer paso es realizar una electrólisis para oxidar el 60% de los compuestos orgánicos, posteriormente una electrodiálisis para eliminar el exceso de iones en solución y finalmente utilizar una oxidación catalítica para llevar el contenido total de carbón hasta $500 \mu\text{g/L}$.

Se han diseñado trenes de tratamiento que incluyen a varios procesos electroquímicos, como son: electroflotación, electrocoagulación, electrooxidación, electrodesalinación