

Document downloaded from:

<http://hdl.handle.net/10251/36918>

This paper must be cited as:

Del Río García, Al.; Orts Maiques, FJ.; Molina Puerto, J.; Bonastre Cano, JA.; Cases Iborra, FJ. (2012). Tratamiento electroquímico de colorantes bifuncionales tipo Hexl en una célula filtro prensa. *Dyna Ingeniería e Industria*. 87(6):679-688. doi:10.6036/4682.



The final publication is available at

<http://dx.doi.org/10.6036/4682>

Copyright Federación de Asociaciones de Ingenieros Industriales de España (FAIIE)

Additional Information

TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE COLORANTES BIFUNCIONALES TIPO HEXL EN UNA CÉLULA FILTRO PRENSA. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN Y DECOLORACIÓN SIMULANDO CONDICIONES REALES

Ana Isabel del Río García* – Doctora por la Universitat Politècnica de València
Francisco Orts Maiques* -- Licenciado en CC Químicas
Javier Molina Puerto* – Doctor por la Universitat Politècnica de València
José Antonio Bonastre Cano* -- Doctor por la Universitat Politècnica de València
Francisco Cases Iborra* – Doctor en CC Químicas y Catedrático de Universidad

*Escuela Politécnica Superior de Alcoy, Universitat Politècnica de València, Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Plaza Ferrándiz i Carbonell s/n, 03801-Alcoy. 96.652.84.11, fjcases@txp.upv.es

Recibido: -- Aceptado: - DOI: 10.(A cumplimentar por el Editor)

ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF BIFUNCTIONAL DYES IN A FILTER PRESS REACTOR. STUDY OF THE DEGRADATION AND DECOLORATION AT SIMULATED REAL CONDITIONS.

ABSTRACT:

In the present work, the electrochemical treatment of reactive bifunctional dyes is investigated. The selected dyes correspond to the tricromy HEXL. These dyes present two azo groups as chromophore groups and two monochlorotriazinic groups as reactive groups. This study has been carried out in two parts: in the first part, synthetic solutions containing just one of these dyes, Procion HEXL, were studied (Solution (1)). Previous investigations have demonstrated that the best process to carry out this study is the oxido-reduction at 125 mA cm⁻². Following to this first part, the same study in the same working conditions was performed with solutions containing the three dyes of the tricromy H-EXL (Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL and Procion Navy HEXL). In this last case, the concentrations were selected considering the concentrations found in real effluents. In order to evaluate the decoloration/mineralization obtained, Total Organic Carbon (TOC) and the Chemical Oxygen Demand (COD) were measured. These parameters allowed to know the Average Oxidation State (AOS) after each electrolysis and the efficiency at which the process takes place by means of calculating the Carbon Oxidation State (COS) and The Average Current Efficiency (ACE). The UV-Visible spectroscopy permitted to observe the decoloration differences between the initial and final stage. Moreover, the High Performance Liquid Chromatography (HPLC) gave information about the intermediates generated as well as the decoloration kinetics.

Keywords: decoloration and degradation of textile wastewaters, electrochemical treatment, reactive dyes, filter press reactor, Hydraulic Public Dominion Regulation

RESUMEN:

En el presente trabajo se ha investigado el comportamiento electroquímico de colorantes reactivos bifuncionales. Los colorantes seleccionados son los correspondientes a la tricromía HEXL. Estos colorantes presentan dos grupos azo como cromóforos y dos grupos monochlorotriazinico como grupos reactivos. El estudio consta de dos partes: inicialmente, se han estudiado disoluciones sintéticas que contienen únicamente uno de estos colorantes, el Procion Yellow HEXL (Disolución 1). Investigaciones anteriores han demostrado que el proceso de oxido-reducción a 125 mA cm⁻² es el que presenta mejores resultados. Posteriormente, se trasladó este estudio, en las mismas condiciones de trabajo, a disoluciones que contienen una mezcla de los tres colorantes correspondientes a la tricromía HEXL (Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL) adaptando las concentraciones a condiciones reales (Disolución 2). Esta investigación se ha centrado en evaluar el grado de decoloración/mineralización mediante medidas de Carbono Orgánico Total (COT) y Demanda Química de Oxígeno (DQO). Esto ha permitido conocer el Estado de Oxidación Promedio (EOP) tras cada electrólisis además de la eficiencia en cada caso mediante análisis del Estado de Oxidación del Carbono (EOC) y Eficiencia en Corriente Promedio (ECP). La Espectroscopía UV-Visible ha permitido observar las diferencias de decoloración entre el estado inicial y final en todos los casos. Además, la Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) ha permitido conocer la evolución de los intermedios generados así como la cinética de decoloración.

Palabras clave: Decoloración y degradación de aguas residuales textiles, tratamiento electroquímico, colorantes reactivos, reactor filtro prensa, Reglamento del Dominio Público Hidráulico

1.- INTRODUCCION

La industria textil produce grandes cantidades de aguas residuales con un alto contenido de materia orgánica difícilmente biodegradable. En este sentido, el control de las aguas residuales textiles coloreadas representa, hoy en día, un problema de amplio interés para la industria textil debido al impacto medioambiental que supone verter este tipo de aguas sin ningún tipo de tratamiento.

Aunque es difícil calcular con exactitud la cantidad exacta de colorantes que son producidos a nivel mundial, en 1978 se estimó que alrededor de 50.000 toneladas de colorantes eran vertidas a los efluentes. Además, si consideramos el algodón como la primera fibra producida a nivel mundial y que su producción se ha visto incrementada considerablemente en las últimas décadas, podemos tener una idea de la escala de los vertidos de colorantes al medio ambiente que tienen lugar a nivel mundial. Para hacer frente a esta situación, surge la necesidad de un tratamiento previo de estas aguas antes de la descarga a los efluentes naturales.

Existen diferentes métodos tales como los procesos biológicos [1-3], físicos [4] y químicos [5] convencionales en la decoloración y degradación de estos vertidos. De entre todos ellos, la electroquímica se alza como una alternativa viable que nos proporciona métodos limpios de eliminación de contaminantes, pudiéndose aplicar de forma combinada con procesos biológicos. Así, en los últimos diez años, el tratamiento electroquímico como solución a los problemas medioambientales ha sido objeto de estudio en diferentes reviews [6-12].

De todas las clases de colorantes, los colorantes reactivos son unos de los más ampliamente utilizados en la industria textil. Este tipo de colorantes reaccionan químicamente con la fibra dando lugar así a un enlace covalente entre ambos que involucra átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre presentes en la fibra en forma de grupos hidroxilo, amino o tiol, respectivamente. El resultado es la formación de un enlace covalente que hace que este tipo de colorantes presenten una excelente solidez al lavado y al frote. Sin embargo, existe un cierto porcentaje de colorante reactivo que no es fijado a la fibra debido a que experimenta una reacción de hidrólisis. Esta reacción supone un proceso competitivo con la reacción de fijación del colorante por lo que, una vez finalizado el proceso de tintura, el baño residual resultante contiene una determinada concentración de colorante en su forma hidrolizada. Este porcentaje de colorante no fijado a la fibra ha sido determinado por varios autores, tal y como se muestra en la Tabla 1 [13].

Para solventar este problema se han diseñado diversos sistemas, entre los que podemos destacar los colorantes reactivos bifuncionales caracterizados por presentar dos grupos reactivos, o lo que es lo mismo, dos puntos de fijación del colorante a la fibra. Así, mientras que un colorante monofuncional presenta una fijación de alrededor de un 60%, en el caso de un colorante bifuncional llega a ser de un 80%. Esto hace que la cantidad de colorante vertido en los efluentes sea menor en este caso si bien no hay que olvidar que esto no supone una reducción del color en los efluentes debido a que pequeñas cantidades de colorantes son suficientes para producir intensas coloraciones. El tratamiento electroquímico ofrece importantes ventajas por tratarse de una técnica sencilla, limpia y versátil. Para su aplicación, además de las condiciones de operación y del tipo de electrolito que permite la conductividad eléctrica a través de la disolución a tratar, también es importante tener en cuenta el tipo de material electrodico puesto que de ello depende la naturaleza de los productos de electrólisis obtenidos. Es por ello que en esta investigación se han empleado electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Pt en la descontaminación de aguas textiles industriales. En estudios anteriores llevados a cabo por nuestro equipo, este tipo de electrodos han resultado ser eficientes en el tratamiento electroquímico de disoluciones que contienen un sólo colorante reactivo monofuncional (es decir, un único grupo cromóforo o grupo responsable del color). **Bajo esta premisa, se planteó la necesidad de estudiar la degradación de colorantes reactivos bifuncionales debido a tres razones fundamentales: hoy en día, este tipo de colorantes es uno de los más utilizados en todo el mundo, presentan un mayor grado de fijación a la fibra y, por último, su estructura molecular es más compleja.**

En este trabajo se estudiará la degradación de los tres colorantes reactivos bifuncionales que componen la tricromía **HEXL**: Procion Yellow **HEXL**, Procion Crinsom **HEXL** y Procion Navy **HEXL**. Como grupos reactivos este tipo de colorantes presentan dos grupos monoclorotriazínicos y como grupo cromóforo presentan dos grupos azo (—N=N—). El objeto principal de este estudio es estudiar la influencia y posibles interacciones resultantes de la composición de un efluente textil en condiciones reales.

Tabla 1: Porcentajes de colorante no fijado

| Colorante | EPA | OECD | ETV | Bayer ⁽¹⁾ | Euratex | España |
|---------------------|-----|------|------|----------------------|---------|--------|
| Acido: - en lana | 10 | 7-20 | 7-20 | --- | 5-15 | 5-15 |

| | | | | | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| - en poliamida | 20 | | | | | |
| Básico | 1 | 2-3 | 2-3 | 2 | --- | 0-2 |
| Directo | 30 | 5-20 | 5-30 | 10 | 5-35 | 5-20 |
| Disperso: | 25 | | | | | |
| - en acetato | | | | | | |
| - en poliéster 1 bar | 15 | 8-20 | 8-20 | 5 | 1-15 | 0-10 |
| - en poliéster HT | 5 | | | | | |
| Azoico | 25 | 5-10 | 5-10 | --- | 10-25 | 10-25 |
| Reactivo ⁽²⁾ : | | | | | | |
| - en algodón | 50-60 | 20-50 | 5-50 | 5-50 | 20-45 | 10-35 |
| - en lana | | | | | 3-10 | |
| Premetalizados | 10 | 2-5 | 2-5 | 5 | 2-15 | 5-15 |
| Mordentables | --- | --- | 1-2 | --- | --- | 5-10 |
| Tina | 25 | 5-20 | 5-20 | --- | 5-30 | 5-30 |
| Sulfurosos | 25 | 30-40 | 30-40 | --- | 10-40 | 15-40 |

EPA: US Environmental Protection Agency

OECD: Organisation for Economic Cooperation and Development

ATV: Abwasser Technische Vereinigung (Waste Water Technical Association)

Notas:

- (1) Ahora Dystar (incluyendo BASF)
- (2) En la actualidad ya existen nuevos colorantes reactivos con mayores fijaciones, como son los colorantes bifuncionales.

2.- MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio ha sido realizado empleando disoluciones en las que se simulaban las características principales de los baños residuales de tintura por agotamiento de fibras de algodón. Entre estas características destacan, entre otras, su conductividad y alcalinidad como resultado de la adición de sales y álcali durante el proceso de tintura (Tabla 2).

Tabla 2. Caracterización de la Disolución 1 y la Disolución 2, ambas hidrolizadas, y previo al tratamiento electroquímico.

| | Electrolito (mol L ⁻¹) | pH | Pm (g mol ⁻¹) ⁽¹⁾ | Conductividad (μS cm ⁻¹) ⁽³⁾ |
|---|--------------------------------------|------|--|---|
| Disolución 1 ⁽²⁾ (1.4 g L ⁻¹) | Na ₂ SO ₄ 0.1M | 11.8 | PY: 1291 | 2.47 |
| Disolución 2 ⁽²⁾ (0.1 g L ⁻¹ / colorante) | Na ₂ SO ₄ 0.1M | 12.0 | PY: 1291 PC: 1508 PN: 1278 | 4.21 |

(1) Pesos moleculares de las formas hidrolizadas.
(2) Colorantes empleados en su formato comercial, sin purificación de ningún tipo..
(3) Medido tras el proceso de hidrólisis (donde se ha añadido NaOH)

2.1.- DISOLUCIONES Y PROCESO DE HIDRÓLISIS

Este trabajo de investigación consistió en dos etapas para las cuales se han empleado dos tipos de disoluciones diferentes. Inicialmente, se estudió una disolución (*Disolución 1*) que contenía únicamente el colorante Procion Yellow en concentración 1.4 g L⁻¹ y Na₂SO₄ 0.1 M como electrolito. Este electrolito fue seleccionado por ser un compuesto muy común en los procesos de tintura realizados con este tipo de colorantes. El objetivo de ésta primera parte del estudio es evaluar la degradación y decoloración obtenida de un solo colorante en ausencia de cualquier otra interferencia.

La segunda parte del trabajo consistió en el estudio de una mezcla de los tres colorantes que componen la tricromía **HEXL** (*Disolución 2*). Estos colorantes son: Procion Yellow, Procion Crimson y Procion Navy. En este segundo caso, cada colorante presentaba una concentración similar a las de un efluente real. Por lo tanto, se seleccionó una concentración de 0.1 g L⁻¹ para cada uno de los colorantes (concentración total de 0.3 g L⁻¹). El electrolito empleado en este caso fue también Na₂SO₄ en concentración 0.05 M. El objetivo de esta segunda parte es estudiar el comportamiento electroquímico del Procion Yellow HEXL en presencia de otros colorantes orgánicos en igual concentración y con

estructuras moleculares similares. En la Figura 1 se muestran las estructuras moleculares de cada uno de los tres colorantes HEXL.

Los colorantes fueron suministrados por la empresa Dystar y no fueron sometidos a ningún tipo de purificación previa al estudio electroquímico. Uno de los responsables mayoritarios del color en cualquier agua residual de la industria textil es la presencia de colorantes reactivos en su forma hidrolizada. Por lo tanto, todas las disoluciones fueron previamente hidrolizadas mediante la adición de NaOH hasta obtener un pH básico (aproximadamente 10-13), como puede verse en la Tabla 2. El resultado del proceso de hidrólisis es la sustitución de átomos de cloro por grupos hidroxilo, obteniendo así la forma hidrolizada del colorante. **En todos los casos se ha utilizado agua ultrapura procedente de un equipo Elix 3 Millipore-Milli-Q Advantage A10 con una resistividad cercana a 18.2 MΩ. NaOH y Na₂SO₄ fueron suministrados por Merck (calidad proanálisis).**

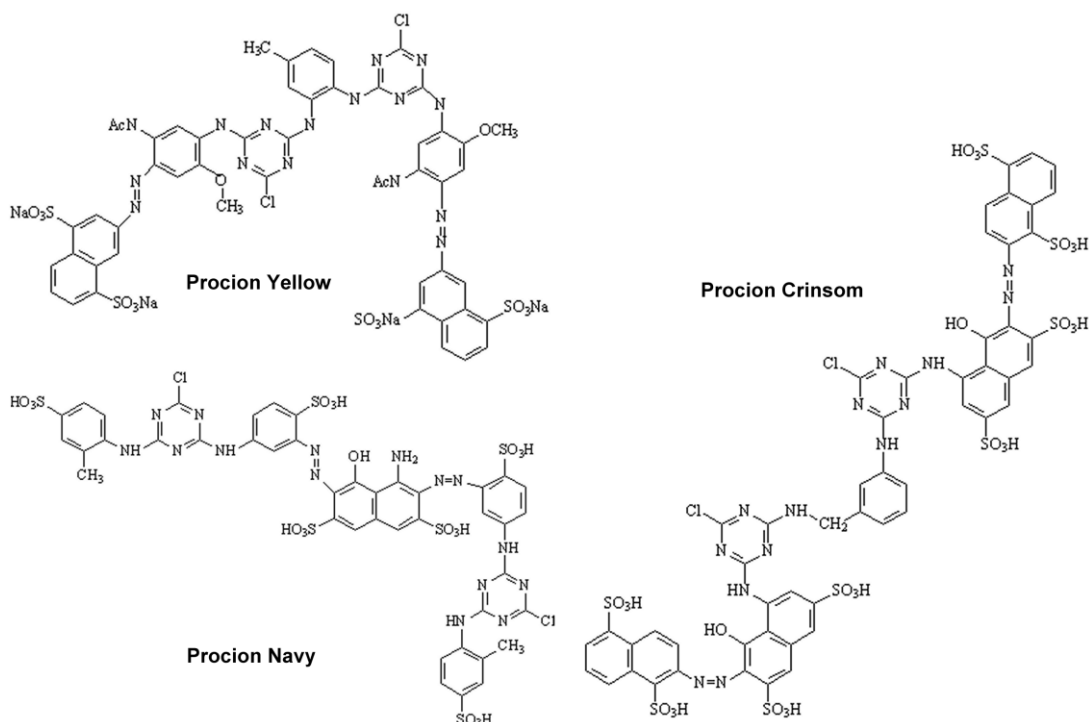


Figura 1: Estructuras moleculares de los tres colorantes que componen la tricromía H-EXL.

2.2.- PROCESO DE ELECTRÓLISIS

La elección del tratamiento electroquímico se ha basado en anteriores investigaciones llevadas a cabo por nuestro grupo de investigación con diversos colorantes reactivos [14-17]. Estos resultados revelaron que las mejores condiciones de trabajo corresponden al proceso de oxido-reducción a 125 mA cm⁻². El tratamiento electroquímico de cada disolución se llevó a cabo en un reactor filtro prensa sin separación de compartimentos, tal y como se muestra en la Figura (2-a). En la Figura (2-b) se muestra el dispositivo experimental empleado para llevar a cabo las electrólisis.

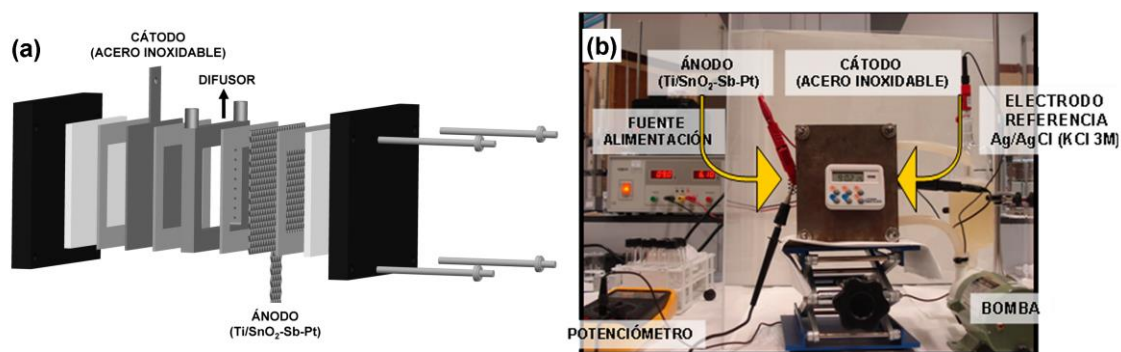


Figura 2: (a) Esquema de un reactor filtro prensa en la configuración sin separación de compartimento anódico y catódico. (b) Dispositivo experimental empleado para llevar a cabo las electrólisis (derecha).

Los colorantes reactivos se caracterizan por ser bastante resistentes al proceso de oxidación debido a que la mayoría de ellos son compuestos refractarios que persisten pese a ser sometidos a un tratamiento biológico. Por lo tanto, uno de los factores clave en el desarrollo de un tratamiento electroquímico efectivo es la adecuada elección del material electródico. En todos los casos, el proceso electroquímico se llevó a cabo empleando un electrodo de Ti/SnO₂ dopado con antimonio y con pequeñas cantidades de platino en su composición (Ti/SnO₂-Sb-Pt). La presencia del platino favorece, entre otras cosas, la estabilidad electroquímica de este tipo de electrodos [18]. Como cátodo se empleó acero inoxidable (Cr 18-19% y Ni 8.5-9%) al que se le ha realizado un tratamiento previo consistente en sucesivas etapas de tratamiento mecánico, químico y electroquímico con el fin de eliminar cualquier tipo de contaminación. El volumen de disolución fue en todo caso 0.45 L y la velocidad de flujo 5.6 L min⁻¹. Todas las electrólisis se realizaron en condiciones galvanostáticas empleando para ello una fuente de alimentación (Grelco GVD310 0-30Vcc / 0-10 A) donde la densidad de corriente aplicada fue 125 mA cm⁻² hasta una carga total (Q_{final}) de 74 Ah L⁻¹. Este valor de carga se determinó considerando que el valor de carga necesaria para obtener una decoloración completa, de acuerdo a investigaciones previas [14-17], es aquél en el que el porcentaje de estructura azo en disolución (responsable del color) sin degradar corresponde a un 1%. Dicho porcentaje se ha determinado mediante análisis cromatográficos y espectroscópicos. Además, durante las electrólisis se tomaron diversas muestras con el objetivo de estudiar la degradación y la decoloración. Todos los experimentos se llevaron a cabo por duplicado para garantizar la reproducibilidad de los resultados experimentales. La fiabilidad de los resultados cinéticos se confirmó además considerando los valores obtenidos del coeficiente de determinación (R^2).

2.3.- PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS Y EQUIPOS

Se realizaron análisis de Carbono Orgánico Total (COT) y de Demanda Química de Oxígeno (DQO) de las diversas muestras tomadas a lo largo del proceso de electrólisis. El estudio de estos parámetros físico-químicos permite obtener información relevante acerca de la degradación y oxidación obtenidas. Para ello, se empleó un analizador de COT Shimadzu TOC-VCSN basado en el método de combustión y detección por infrarrojo. Las muestras fueron diluidas de forma que la concentración final permitiera operar dentro de los límites de detección del equipo. El equipo opera a una temperatura de 1193K y el volumen de inyección fue de 20 μ L con una velocidad de flujo de mL min⁻¹ (libre de CO₂). Las medidas de DQO se llevaron a cabo con un analizador Spectroquant®. El método seguido para dichas medidas es análogo al descrito en EPA 410.4, US Standard Methods 5220 D y ISO 15705.

También se realizó un seguimiento de las electrólisis realizadas mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) y se obtuvieron los espectros UV-Visible de cada muestra. El equipo empleado para ello fue un Hitachi Elite Lachrom equipado con detector de diodos y una columna Lichrospher 100 RP-18 (5 μ m de empaquetamiento). El método empleado para las medidas cromatográficas es similar al descrito en EN 14362-2:2003/A. La fase móvil consistió en una mezcla de metanol (eluyente A) y un tampón de KH₂PO₄·Na₂HPO₄ a pH = 6.9 (eluyente B). La velocidad de flujo fue de 1 mL min⁻¹, a 25 °C y un volumen de inyección de 20 μ L. La longitud de onda del detector fue la de máxima absorción de cada uno de los colorantes estudiados (λ_{max}). Este valor de longitud de onda es aquél en el que el grupo azo presenta mayor absorción. Los valores de λ_{max} para cada colorante son: 420, 549 y 610 nm para Procion Yellow, Procion Crinsom and Procion Navy, respectivamente. Además, en todos los casos se realizó un estudio fijando la longitud de onda del detector a 250 nm lo que permitió determinar la presencia de compuestos aromáticos. Al inicio de la medida cromatográfica el gradiente de elución presentaba un 100% de eluyente B y se fue modificando progresivamente hasta un 100% de eluyente A en un tiempo total de 20 min.

El seguimiento de la decoloración mediante espectroscopía UV-Visible también se realizó utilizando el mismo equipo de HPLC esta vez con una columna sin empaquetamiento lo que posibilita un ahorro en el volumen de muestra.

2.3.1.- Parámetros evaluados

En este estudio se ha empleado un amplio abanico de parámetros que proporcionan una información detallada del grado de oxidación y eficiencia de cada proceso. Estos parámetros son calculados a partir de los resultados de COT y/o DQO y son los siguientes:

Estado de Oxidación Promedio (EOP): este parámetro indica las variaciones que tienen lugar en la composición de la muestra y que pueden variar la toxicidad/biodegradabilidad de la disolución de estudio. El cálculo de este parámetro se realizó empleando la siguiente expresión [19-21]:

$$EOP = 4 \frac{(COT_i - DQO)}{COT_i} \quad (1)$$

Estado de Oxidación del Carbono (EOC): indica el grado de oxidación de la materia orgánica de la muestra a lo largo del tratamiento. Utiliza como referencia el carbono orgánico inicial. El valor de EOC se determina empleando la siguiente ecuación [22]:

$$EOC = 4 \frac{(COT_0 - DQO)}{COT_0} \quad (2)$$

En ambas ecuaciones tanto el valor de COT como de DQO se expresan en unidades molares.

Eficiencia en Corriente Promedio (ECP): indica la fracción de corriente que se ha empleado en disminuir la DQO en un determinado porcentaje. En definitiva, este parámetro aporta una idea de la eficiencia global del proceso llevado a cabo y se determina de acuerdo con la siguiente expresión [23-28]:

$$ECP = \frac{DQO_0 - DQO_f}{8 \cdot I \cdot t} \cdot F \cdot V \cdot 100 \quad (3)$$

donde DQO_0 y DQO_f son los valores de DQO inicial y final en $g L^{-1}$, F es la constante de Faraday ($96487 C mol^{-1}$), V el volumen de disolución (L), I es la corriente aplicada (A) y t el tiempo de electrólisis (s).

Es necesario señalar que, mientras que el EOC proporciona información sobre la eficiencia con la que es degradada la estructura carbonada de la molécula de colorante, el valor de ECP aporta una estimación de la eficiencia de la degradación de toda la molécula.

3.- RESULTADOS

A continuación, se presentan los principales resultados obtenidos en el desarrollo del presente trabajo.

En la Tabla 3 se muestra un resumen de los resultados de eliminación de COT y DQO tras la electrólisis tanto de la *Disolución 1* como de la *Disolución 2*. En ambos casos se obtuvieron porcentajes de mineralización similares. Por otra parte, puede observarse que en los dos casos la eliminación de DQO fue siempre superior a la eliminación de TOC. Este es un dato interesante que se será explicado en el siguiente apartado. Considerando los resultados de COT y DQO, se calcularon los valores de EOP, EOC y ECP para poder evaluar el grado y la eficacia de oxidación obtenidos con los electrodos Ti/SnO₂-Sb-Pt. Como puede verse en la Tabla 3, los valores EOP presentan un incremento tras la electrólisis de cada disolución. Esta misma tendencia pudo observarse en los valores EOC, relativos a la eficiencia del proceso. De oxidación-reducción. En relación a los valores de ECP, es importante destacar el hecho de que el tratamiento electroquímico estudiado en este trabajo se ha llevado a cabo a una carga específica total de $74 Ah L^{-1}$, un valor superior al empleado por otros autores. En este sentido, Chen y col. aplicaron una carga específica total de $2-4 Ah L^{-1}$ en el estudio de la degradación electroquímica de varios colorantes reactivos obteniendo una eficiencia en corriente de 20-40% [29]. Andrade y col. también obtuvieron valores de eficiencia en torno a 10-15% en su estudio de la degradación electroquímica del fenol en cuyo caso aplicaron una carga específica total de $16.7 Ah L^{-1}$ [23]. Teniendo en cuenta estos datos y considerando que la eficiencia en corriente es un parámetro que disminuye al aumentar la carga específica (o lo que es lo mismo, el tiempo de electrólisis), puede entenderse por qué se han obtenido unos resultados de ECP inferiores a los ya publicados por otros autores. Por otra parte, no debemos olvidar que este trabajo versa sobre el tratamiento

electroquímico de tres colorantes reactivos cuya estructura molecular es, con diferencia, mucho mayor que la del fenol u otros colorantes previamente estudiados.

Tabla 3: Resultados de eliminación de COT y DQO junto con las variaciones de EOP, EOC y ECP.

| | Δ COT (%) | Δ DQO (%) | Δ EOP | Δ EOC | ECP (%) |
|----------------|------------------|------------------|--------------|--------------|---------|
| Disolución (1) | 29.84 | 32.14 | +0.15 | +1.47 | 2.3 |
| Disolución (2) | 33.01 | 45.09 | +1.01 | +2.50 | 0.8 |

(1) Concentración Procion Yellow H-EXL 1.42 g L⁻¹ Electrolito: Na₂SO₄ 0.1M
(2) Concentración total de la tricromía 0.3 g L⁻¹ Electrolito: Na₂SO₄ 0.05 M

Por otra parte, la técnica de HPLC permitió conocer el área (S) del pico cromatográfico detectado al valor de $\lambda_{\text{máx}}$ de cada colorante. Dichas áreas están en relación directa con la cantidad de colorante presente en disolución cuyo grupo cromóforo aún permanece intacto. Por lo tanto, la representación de S_t/S_0 frente a la carga específica aplicada ($Q / \text{Ah L}^{-1}$) permite estudiar la cinética de decoloración del tratamiento electroquímico llevado a cabo con ambas disoluciones (*Disolución 1* y *Disolución 2*), tal y como se muestra en la Figura (3). En este caso, S_0 corresponde al área asociada al pico cromatográfico de cada colorante sin tratar y S_t es el área asociada al pico cromatográfico de cada colorante medida a distintos tiempos de electrólisis y donde el grupo azo permanece inalterado. En los dos casos, la variación de S_t/S_0 varía exponencialmente con Q lo que indica un comportamiento típico de una cinética de pseudo-primer orden. Por lo tanto, puede concluirse que la reacción de decoloración está controlada por transferencia de masa en ambos casos. La reacción global de degradación de cada colorante vendrá determinada por la siguiente expresión

$$r = -\frac{dS}{dt} = -\frac{dS}{dQ} = k_{app} \cdot S \quad (4)$$

donde S es el área del pico cromatográfico de cada colorante detectado a $\lambda_{\text{máx}}$ y k_{app} es la constante aparente de decoloración (A⁻¹h⁻¹L). Los tiempos de retención (t_R) de los picos cromatográficos detectados a $\lambda_{\text{máx}}$ son: $t_R \sim 13.5$ min, $t_R \sim 10.0$ min y $t_R \sim 11.5$ min para el Procion Yellow, Procion Crinsom y Procion Navy, respectivamente.

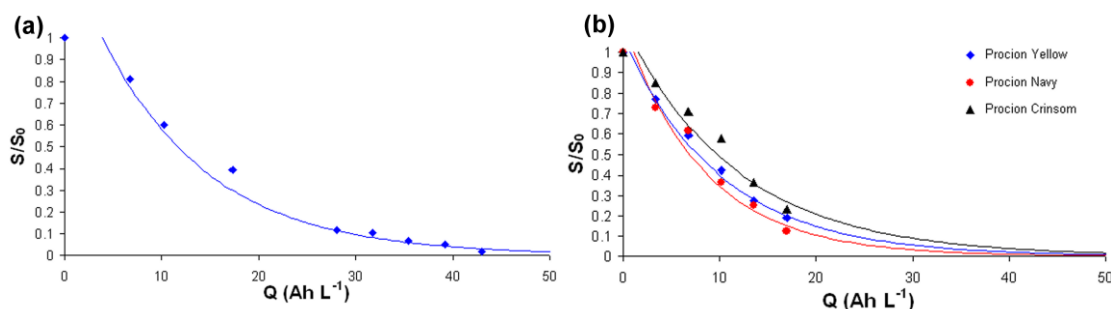


Figura 3: (a) Evolución del área cromatográfica normalizada (S/S_0) correspondiente al pico del colorante Procion Yellow en concentración 1.4 g L⁻¹ (*Disolución 1*) con respecto a la carga específica aplicada (Q). (b) Evolución del área cromatográfica normalizada (S/S_0) correspondiente a los picos de cada uno de los colorantes de la tricromía HEXL en concentración 0.1 g L⁻¹ cada uno (*Disolución 2*) con respecto a la carga específica aplicada (Q).

En la Tabla 4 se incluyen las constantes cinéticas de decoloración obtenidas (k_{app}) para cada colorante tanto para la *Disolución 1* como para la *Disolución 2*. Los valores de k_{app} se obtuvieron de la pendiente resultante de la representación del logaritmo neperiano de S_t/S_0 frente a la carga específica aplicada ($Q / \text{Ah L}^{-1}$). Por este motivo, la unidades de k_{app} son A⁻¹h⁻¹L. Los resultados de la Tabla 4 muestran que la velocidad de decoloración es bastante similar tanto para la *Disolución 1* como para la *Disolución 2*. Esto demuestra que la presencia de dos o más colorantes (y sus sucesivos intermedios) en la misma disolución no parece tener una influencia significativa a la hora de decolorar.

Tabla 4: Valores de la constante de velocidad de decoloración (k_{app}) correspondientes al proceso de oxido-reducción de la Disolución 1 y de la Disolución 2

| | $K_{add} / A^{-1} h^{-1} L$ | | |
|---------------------|-----------------------------|----------------|-----------------|
| | Procion Navy | Procion Yellow | Procion Crinsom |
| Disolución 1 | --- | 0.09 | --- |
| Disolución 2 | 0.12 | 0.10 | 0.08 |

En las Figuras (4-a, 4-b) se muestra la evolución de los espectros UV-Visible de las distintas muestras extraídas a lo largo de la electrólisis de la *Disolución 1*, Fig. 4-a, y de la *Disolución 2*, Fig. 4-b. Tal y como se ha comentado anteriormente, las bandas correspondientes al grupo azo de cada colorante se sitúan en torno a 420 nm, 549 nm y 610 nm para el Procion Yellow, Procion Crinsom y Procion Navy, respectivamente. En las Figuras (4-c, 4-d) se presentan imágenes de la decoloración obtenida durante la electrólisis de la *Disolución 1*, Fig. 4-c, y de la *Disolución 2*, Fig. 4-d. En ambos casos, se indica el punto aproximado en el que tiene lugar una decoloración completa. El criterio considerado para estimar la carga específica aplicada necesaria para dicha decoloración ($Q_{decol.}$) considera la presencia de sólo un 1% de colorante con su grupo azo (cromóforo) sin degradar. Para determinar este valor de carga, se han empleado las ecuaciones resultantes del mejor ajuste de los resultados cinéticos por medio del método de mínimos cuadrados. El mejor ajuste era el que describía una cinética de pseudo-primer orden en todos los casos.

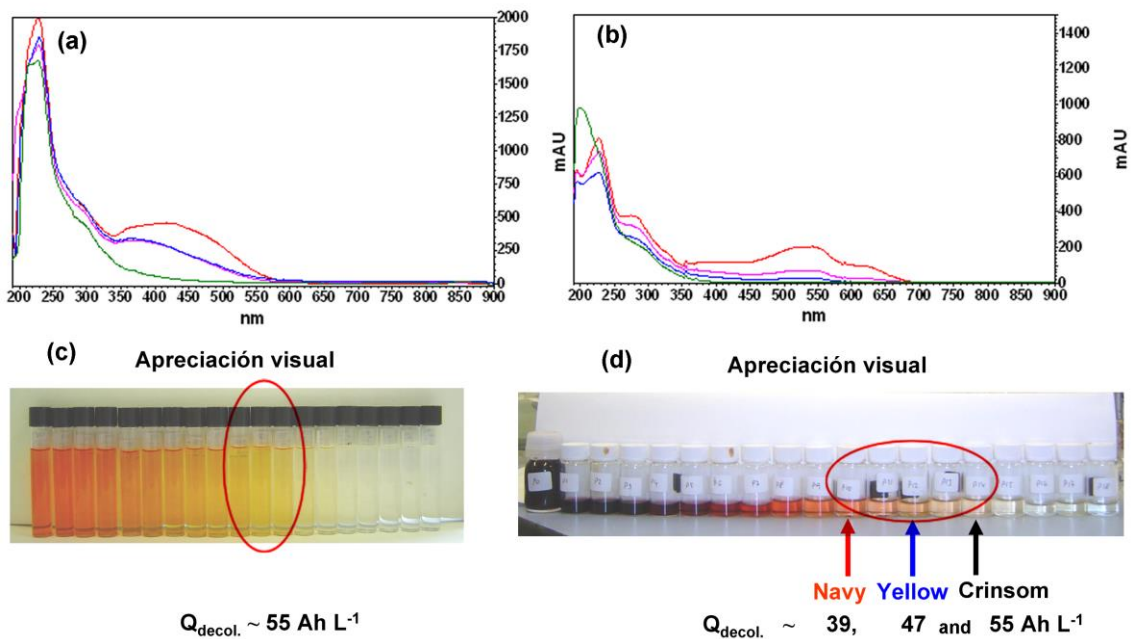


Figura 4. (a) Evolución UV-Visible al aumentar la carga específica aplicada ($Q/Ah L^{-1}$) en la Disolución 1 (Procion Yellow en concentración $1.4 g L^{-1}$). (b) Evolución UV-Visible al aumentar la carga específica aplicada ($Q/Ah L^{-1}$) de la Disolución 2 (mezcla de colorantes en concentración $0.1 g L^{-1}$ cada uno). (c) Apreciación visual del color durante el tratamiento de la Disolución 1. (d) Apreciación visual del color durante el tratamiento de la Disolución 2.

Además del estudio espectroscópico, es también importante evaluar la degradación de los colorantes. Para este propósito se empleó la técnica de HPLC. En la Fig. (5) se observa la variación del área correspondiente a cada uno de los picos cromatográficos detectados a distintos tiempos de retención, cuando la longitud de onda del detector se fija a un valor situado en la región ultravioleta del espectro. Este estudio se llevó a cabo con distintas muestras tomadas durante las electrólisis de la *Disolución 1* y de la *Disolución 2*. Dicha variación se representa en función de la carga específica aplicada ($Q / Ah L^{-1}$) y del tiempo de retención (t_R).

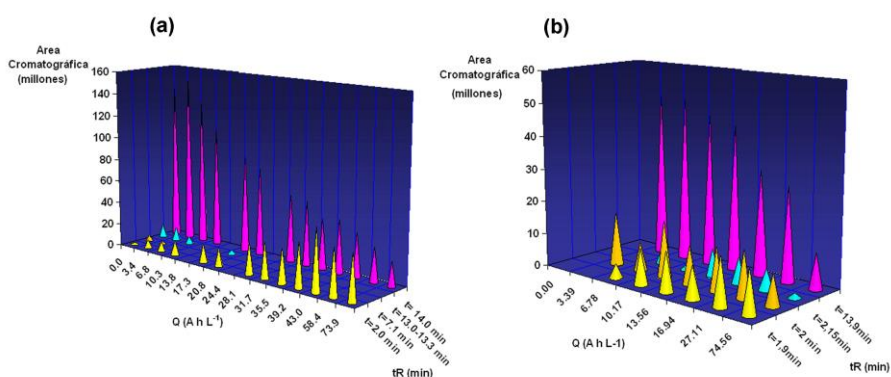


Figura 5: (a) Evolución del área de los picos cromatográficos detectados a 250 nm en función de la carga específica aplicada ($Q/Ah L^{-1}$) y del tiempo de retención (t_R) para la Disolución 1 (Procion Yellow en concentración $1.4 g L^{-1}$). (b) Evolución del área de los picos cromatográficos detectados a 250 nm en función de la carga específica aplicada ($Q/Ah L^{-1}$) y del tiempo de retención (t_R) para la Disolución 2 (tricromía en concentración $0.1 g L^{-1}$ cada colorante)

La absorbancia a longitudes de onda comprendidas en la región ultravioleta del espectro implica que la especie absorbente posee una estructura aromática y la evolución de las áreas de los picos cromatográficos detectados aporta información acerca de la variación de las concentraciones de estas especies aromáticas.

4.- DISCUSIÓN

Tal como se aprecia en la Tabla 3, tras la oxido-reducción de la Disolución 1 y de la Disolución 2, la eliminación de DQO es mayor que la de COT en ambos casos. Esta tendencia indica la generación de especies con un carácter bastante oxidado. La eliminación de COT es bastante similar en ambos casos. Sin embargo, la eliminación de DQO obtenida tras la oxido-reducción de la Disolución 2 es superior a la obtenida tras la oxido-reducción de la Disolución 1. Esto revela que el grado de oxidación obtenido es mayor en la disolución que contiene la mezcla de los tres colorantes. Este hecho puede comprobarse por medio del Estado de Oxidación Promedio (EOP). Como se observa en la Tabla 3, tras el tratamiento electroquímico el EOP presenta un incremento hacia valores positivos en ambos casos. No obstante, este incremento es superior en el caso de la Disolución 2 por lo que podemos decir que las especies intermedias generadas tras la oxido-reducción de la disolución que contiene la tricromía están más degradadas que en el caso de la disolución que únicamente contiene el Procion Yellow.

La eficiencia del proceso puede ser evaluada mediante el Estado de Oxidación del Carbono (EOC) y la Eficiencia en Corriente Promedio (ECP). En base a los resultados mostrados en la Tabla 3, el incremento de EOC es mayor tras la oxido-reducción de la mezcla de colorantes (Disolución 2). Este hecho podría venir determinado por la menor concentración de la Disolución 2. Sin embargo, los valores de ECP presentan una tendencia inversa. Llegados a este punto, se ha de tener en cuenta que este trabajo se ha desarrollado con colorantes cuya pureza es desconocida debido a que se encuentran protegidos por patentes. Por lo tanto, no puede descartarse la existencia en disolución de alguna otra especie secundaria que pueda afectar a la fracción de intensidad empleada estrictamente en oxidar la/s molécula/s de colorante/s.

El estudio cinético de la decoloración obtenida durante la oxido-reducción de la Disolución 1 y Disolución 2 no reveló diferencias muy significativas, tal y como se observa en la Fig. (3). El decaimiento exponencial observado confirma que la decoloración sucede de acuerdo a un modelo cinético de pseudo-primer orden. Esto también puede confirmarse comparando los resultados mostrados en la Tabla 3. Por lo tanto, el hecho de que la Disolución 2 presente una matriz más complicada, por ser mezcla de tres colorantes, no parece ser un factor muy determinante a la hora de decolorar. **De acuerdo con otros estudios ya publicados, estructuras moleculares simples presentan velocidades de decoloración mayores que aquellas estructuras que presentan un mayor número de anillos aromáticos, grupos funcionales, etc. En base a esto, la cinética de decoloración depende bastante de las diferencias estructurales y, en consecuencia, esto determina la reactividad a la hora de decolorar. Sarayu y col. explicaron éstas diferencias en la cinética de decoloración aludiendo a los diferentes grupos sustituyentes de los anillos aromáticos que componen la estructura molecular del colorante [30]. Por el contrario, los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran velocidades de decoloración similares independientemente de si se trata de un sistema compuesto únicamente por un colorante o por una mezcla de tres colorantes. Considerando las conclusiones extraídas por Sarayu y col., la gran similitud en los valores de k_{app} obtenidos para la Disolución 1 y de la**

Disolución 2 podría explicarse fácilmente ya que se trata de colorantes con una gran similitud estructural. Los tres colorantes que componen la tricromía HEXL contiene los mismos grupos reactivos (dos grupos monoclorotriazínicos en cada colorante), los mismos grupos cromóforos (dos grupos azo en cada colorantes) y, además, presentan prácticamente los mismos sustituyentes (-SO₃H, -NH₂, -OH, entre otros) en sus anillos tanto fenilo como naftaleno. Por otra parte, Sanromán y col. también concluyeron que la decoloración electroquímica de una mezcla de colorantes con estructuras bastante similares daba como resultado una velocidad de decoloración bastante similar para cada colorante [31]. Este comportamiento se explicó aludiendo de nuevo a la estructura molecular tan parecida que presentaba cada colorante. Los resultados obtenidos en esta investigación están de acuerdo con esto puesto que los colorantes de la tricromía HEXL presentan pesos moleculares en torno a 1250 – 1590 g mol⁻¹.

El grado de decoloración también ha sido evaluado mediante espectroscopía UV-Visible. Las Fig. (4-a) y (4-b) muestran la evolución de las bandas a $\lambda_{\text{máx}}$ asociadas al grupo azo de cada colorante para la *Disolución 1* y la *Disolución 2*. Como puede verse, en ambos casos esta banda desaparece completamente lo que indica que tiene lugar una decoloración completa. Esto se aprecia claramente en las imágenes de la Fig. (4-c) y Fig. (4-d). En estas imágenes también se indica el valor de carga específica necesaria para decolorar (Q_{decol}). Como puede verse, tanto para la *Disolución 1* como para la *Disolución 2*, el valor de Q_{decol} no presenta diferencias muy significativas y se encuentra comprendido entre 39 y 55 Ah L⁻¹ para los tres colorantes. Según lo establecido en el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, una de las condiciones mínimas en la estima del tratamiento de vertidos es que el color sea inapreciable tras realizar una dilución 1:40, 1:30 o 1:20. La correspondiente dilución 1:10 de la muestra en el momento estimado como decoloración completa en cada caso, reveló que el proceso de oxido-reducción es viable a la hora de cumplir con lo establecido en dicho Reglamento.

Pese a que tiene lugar una completa desaparición de la banda asociada al grupo cromóforo de los colorantes, se observó que las bandas del espectro situadas en la región ultravioleta no desaparecían tras el tratamiento electroquímico, llegando incluso a aumentar en intensidad, tal y como se muestra en la Fig. (4). Este hecho evidencia la presencia de especies intermedias con estructura aromática y que permanecen estables en disolución, lo cual, a su vez, concuerda con los resultados de eliminación de COT.

Para confirmarlo, se acudió a la técnica de HPLC fijando la longitud de onda del detector a un valor comprendido en la región ultravioleta. Se detectaron diversos picos cromatográficos, como se observa en la Fig. (5). En los dos casos, el pico cromatográfico cuyo t_R en torno a los 14.0 minutos corresponde a los colorantes. Como puede verse, a medida que aumenta la carga aplicada este pico disminuye progresivamente. A medida que esto sucede, tiene lugar la aparición de nuevos picos cromatográficos correspondientes a las diversas especies intermedias que se generan de la degradación de cada colorante. **En la actualidad, nuestro grupo de investigación está llevando a cabo una investigación más detallada de la naturaleza este tipo de intermedios. Sin embargo, previas investigaciones realizadas con el colorante reactivo C.I. Reactive Orange 4 (un colorante con cierta similitud estructural a los colorantes HEXL) han indicado la generación de una especie intermedia análoga al ácido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico. Esta especie, una vez generada, es posteriormente degradada [17].**

5.- RESUMEN Y CONCLUSIONES

En el desarrollo de esta investigación, se ha realizado un estudio previo de la oxido-reducción electroquímica de un colorante reactivo bifuncional, el Procion Yellow H-EXL. La segunda parte del trabajo se ha centrado en trabajar con una mezcla de colorantes correspondientes a la tricromía H-EXL, empleando las mismas condiciones de trabajo que en la primera parte y en concentración similar a la que se puede encontrar en un efluente real.

De los resultados obtenidos podemos extraer las siguientes conclusiones:

- Los resultados de eliminación de COT han revelado que tiene lugar una mineralización parcial tanto de la disolución que contiene un solo colorante como de la que contiene la mezcla. Este dato, junto con los resultados de eliminación de DQO, aporta indicios obvios sobre la generación de especies intermedias (estables en disolución) cuyo grado de oxidación es mayor en comparación con la molécula de colorante sin tratar.
- Los resultados de EOP indican que las especies generadas durante la oxido-reducción de la disolución que contiene la mezcla de colorantes (*Disolución 2*) se encuentran más oxidadas y, por lo tanto, más degradadas. Esto podría estar en relación directa con la menor concentración empleada en esta disolución y no con la matriz más compleja que ésta presenta.
- Los análisis cromatográficos mediante HPLC han permitido estudiar la cinética de decoloración confirmándose que ésta se ajusta a un modelo de pseudo-primer orden. Por lo tanto, la velocidad de decoloración en los dos casos estudiados depende únicamente de la concentración de colorante. La velocidad de decoloración presenta valores

similares de orden y magnitud en todos los casos independientemente de la concentración de colorante/s y de la matriz de la disolución. Se ha confirmado, además, que la concentración y composición de compuestos aromáticos generados durante el tratamiento electroquímico va variando aunque este tipo de compuestos no son completamente eliminados.

- La espectroscopía UV-Visible ha confirmado la completa decoloración obtenida en los dos casos estudiados, ya que las bandas correspondientes al grupo cromóforo de los colorantes desaparecen. Las bandas asociadas a estructuras aromáticas permanecen en el espectro correspondiente a las muestras finales indicando la presencia de especies aromáticas o, lo que es lo mismo, que no se ha alcanzado una total degradación de la muestra.

Considerando todo lo anterior, este tratamiento podría ser una alternativa viable en la depuración de efluentes textiles reales que contienen este tipo de colorantes. Por otra parte, desde un punto de vista medioambiental y económico, la posible reutilización de los baños de tintura que contienen este tipo de colorantes reactivos tras ser sometidos a este tratamiento es un elemento a tener en cuenta debido al consiguiente ahorro de agua y electrolito (hasta un 70%). Esto evita, además, la descarga de efluentes textiles con un alto contenido en sales al medio.

Finalmente, es necesario indicar que, entre todos los métodos físicos, químicos, electroquímicos y biológicos disponibles hoy en día para el tratamiento de aguas residuales, cada uno de ellos presenta ciertas limitaciones tanto en aplicabilidad como en efectividad y costes. Además de esto, deben tenerse en cuenta tanto las características del efluente como la mayor o menor tendencia a generar especies nocivas. Por lo tanto, un método de tratamiento de cualquier agua residual resulta tanto más efectivo cuando se combina con otro método que lo complementa. En este sentido, se recomienda combinar el tratamiento electroquímico con un tratamiento biológico. De este modo, los compuestos tóxicos, inhibidores y resistentes al tratamiento biológico del agua residual serían previamente eliminados [32]. Por el contrario, el tratamiento biológico también puede aplicarse como tratamiento inicial eliminando así los compuestos biodegradables. Posteriormente, la fracción de compuestos resistentes al tratamiento biológico sería degradada mediante un tratamiento electroquímico.

5.- AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer agradecimiento al Ministerio de Ciencia e Innovación y los Fondos de la Unión Europea (FEDER) la financiación proporcionada (CTM2010-18842-C02-02 y CTM 2011-23583).

6.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] Forgacs E, Cserháti T, Oros G. "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review". *Environ. Int.* Septiembre 2004. Vol. 30. p.953–971. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>
- [2] Jonstrup M, Kumar N, Murto M, Mattiasson B. "Sequential anaerobic-aerobic treatment of azo dyes: Decolourisation and amine degradability". *Desalination*. October 2011. Vol 280. p.339-346. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.022>
- [3] Dos Santos AB, Cervantes FJ, van Lier JB. "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology" *Bioresour. Technol.* Septiembre 2007. Vol. 98. p.2369–2385. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.013>. PMID:17204423
- [4] Ahmad AA, Hameed BH. "Effect of preparation conditions of activated carbon from bamboo waste for real textile wastewater". *J. Hazard. Mater.* January 2010. Vol 175. p.487-493. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.111>
- [5] Dong Y, He K, Zhao B, et al. "Catalytic ozonation of azo dye active brilliant red X-3B in water with natural mineral brucite". *Catalysis Communications* Noviembre 2007. Vol.8. p.1599-1603. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2007.01.016>
- [6] Martínez-Huitle CA y Brillas E. "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review". *Applied Catalysis B: Environmental*. Abril 2009. Vol. 87. p.105-145. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.017>
- [7] Brillas E, Cabot PL, Casado J. *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants Environmental and Industrial Applications*. 1ª Edición. New York: Ediciones M.A. Tarr. Marcel Dekker, 2003, p.235–304. ISBN: 978-0824743079.
- [8] Chen G. "Electrochemical technologies in wastewater treatment". *Sep. Purif. Technol.* Julio 2004. Vol. 38. p.11–41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>
- [9] Panizza M y Cerisola G. "Application of diamond electrodes to electrochemical processes". *Electrochim. Acta*. Octubre 2005. Vol. 51. p.191–199. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.023>
- [10] Martínez-Huitle CA y Ferro S. "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes". *Chem. Soc. Rev.* Abril 2006. Vol. 35. p.1324–1340. <http://dx.doi.org/10.1039/b517632h>. PMID:17225891
- [11] Kraft A., "Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material". *Int. J. Electrochem. Sci.* Febrero 2007. Vol. 2. p.355–385.
- [12] Ignasi S and Enric B. "Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review". *Environ. Int.* April 2012. Vol. 40. p.212-229. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2011.07.012>
- [13] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques for the Textile Industry. July 2003. European Commission.

- [14] Del Río AI, Molina J, Bonastre J et al., "Influence of electrochemical reduction and oxidation processes on the decolourisation and degradation of C.I. Reactive Orange 4 solutions". *Chemosphere*. Abril 2009. Vol. 75. p.1329-1337. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.02.063>. PMID:19345978
- [15] Del Río AI, Molina J, Bonastre J, et al. "Study of the electrochemical oxidation and reduction of C.I. Reactive Orange 4 in sodium sulphate alkaline Solutions" *J. Hazard. Mater.* Julio 2009. Vol. 172. p.187-195. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.147>. PMID:19647934
- [16] Del Río AI, Fernández J, Molina J, et al. "On the behaviour of doped SnO₂ anodes stabilized with platinum in the electrochemical degradation of reactive dyes". *Electrochim. Acta*. Agosto 2010. Vol. 55. p.7282-7289. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.008>
- [17] Del Río AI, Fernández J, Molina J, et al. "Electrochemical treatment of a synthetic wastewater containing a sulphonated azo dye. Determination of naphthalenesulphonic compounds produced as main by-products". *Desalination*. Febrero 2011. Vol. 273. p.428-435. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.070>
- [18] Vicent F, Morallón E, Quijada C, et. Al., "Characterization and stability of doped SnO₂ anodes". *J. Appl. Electrochem.* Octubre 1998. Vol. 28. p.607-612. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1003250118996>
- [19] Greenberg AE, Rhodes TR, Clesceri LS, "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater" 16th Ed. APHA/American Water Works Association/Water Pollution Control Federation. Washington DC. USA. 1985.
- [20] Montilla F, Michaud PA, Morallón E, et al.. "Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes". *Electrochim. Acta*. August 2002. Vol. 47. p.3509-3513. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00318-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00318-3)
- [21] Stumm W and Morgan JJ. "Aquatic Chemistry" 2nd Ed. John Wiley & Sons, New York. 1981.
- [22] Comninellis Ch and Pulgarin C. "Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment". *J. Appl. Electrochem.* January 1991. Vol. 21. p.703-708. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01034049>
- [23] Andrade LS, Ruotolo LAM, Rocha-Filho RC, et al. "Degradation of phenol using Co- and Co,F-doped PbO₂ anodes in electrochemical filter-press cells". *J. Hazard. Mater.* May 2008. Vol. 153. p.252-260. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.046>
- [24] Kapalka A, Fóti G, Comninellis Ch. "Electrochemistry for the Environment" 1st Ed. Springer, New York 2010.
- [25] Iniesta J, Michaud PA, Panizza M, et al. "Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode" *Electrochim. Acta*. August 2001. Vol. 46. p.3573-3578. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00630-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00630-2)
- [26] Iniesta, J., Michaud, P.A., Panizza, M., Cerisola, G., Aldaz, A., Comninellis, Ch., 2001. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped Diamond electrode. *Electrochim. Acta* 46 (23) 3573-3578. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00630-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00630-2)
- [27] Rajkumar D, Kim JG, Palanivelu K. "Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment" *Chem. Eng. Technol.* January 2005. Vol. 28. p.98-105. <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.200407002>
- [28] Sáez C, Panizza M, Rodrigo MA, et al. "Electrochemical incineration of dyes using a boron-doped diamond anode". *J. Chem. Technol. Biot.* May 2007. Vol. 82. p.575-581. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.1703>
- [29] Chen X, Gao F, Chen G. "Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes for pollutant oxidation". *J. Appl. Electrochem.* February 2005. Vol.35. p.185-191. <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-004-6068-0>
- [30] Sarayu K, Swaminathan K, Sandhya A. "Assessment of degradation of eight commercial reactive azo dyes individually and in mixture in aqueous solution by ozonation". *Dyes and Pigments*. January 2007. Vol. 75. p.362-368. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.06.011>
- [31] Sanromán MA, Pazos M, Ricart MT, et al. "Electrochemical decolourisation of structurally different dyes". *Chemosphere*. June 2004. Vol. 57. p.233-239. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.06.019>
- [32] Ahmed Bashaa C, Selvakumarb KV, Prabhub HJ, et al. "Degradation studies for textile reactive dye by combined electrochemical, microbial and photocatalytic methods". *Sep. Purif. Technol.* February 2001. Vol. 79. p.303-309. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2011.02.036>