



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:

AGRADECIMIENTOS

A mis tutoras, por su dedicación y supervisión.

A mi familia, por el apoyo continuo durante todas las etapas de mi vida.

A mis amigos, por su compañía y por todos los consejos brindados.

A mi yaya, que siempre se sintió orgullosa de mis logros académicos.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica
de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

RESUMEN

La industria textil es una de las principales causantes de la disminución en la calidad del agua, debido a los compuestos químicos presentes en sus efluentes. Entre estas sustancias se encuentran los colorantes sintéticos, siendo los azoicos los de mayor uso. Estos colorantes, además de ser tóxicos para el medio acuático, cancerígenos y mutagénicos, presentan una baja biodegradabilidad, por lo que persisten a los tratamientos convencionales de aguas residuales.

Uno de los métodos de tratamiento de aguas residuales ampliamente conocidos son los métodos electroquímicos, entre los que se encuentra la oxidación electroquímica. Esta se trata de una técnica de oxidación avanzada que permite eliminar contaminantes orgánicos de las aguas residuales y se suele aplicar cuando el contaminante no es biodegradable o presenta cierta toxicidad.

En este trabajo se pretende analizar el efecto del pH en la degradación por oxidación electroquímica de un colorante azoico, el naranja de metilo, mediante el empleo de tres ánodos diferentes (uno BDD y dos cerámicos) a distintas intensidades (200, 400, 600 y 800 mA).

Para poder comparar los resultados obtenidos, se analizará la evolución con el tiempo de la absorbancia, la concentración de naranja de metilo y el carbono orgánico total (COT); con estos datos se determinarán los porcentajes de decoloración, de degradación y de mineralización alcanzados. Asimismo, se calcularán los rendimientos eléctricos del proceso.

Tras la finalización de los ensayos se ha observado que, a mayor intensidad aplicada, mayor es el porcentaje obtenido de los parámetros analizados. Además, el medio y ánodo para los cuales se han alcanzado los mejores resultados ha sido el ánodo BDD en medio ácido.

Palabras clave: Naranja de metilo; oxidación electroquímica; pH; ánodos cerámicos; ánodo BDD.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica
de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

RESUM

La indústria tèxtil és una de les principals causants de la disminució en la qualitat de l'aigua, a causa dels compostos químics presents en els seus efluentes. Entre aquestes substàncies es troben els colorants sintètics, sent els azoics els de major ús. Aquests colorants, a més de ser tòxics per al medi aquàtic, cancerígens i mutagènics, presenten una baixa biodegradabilitat, de manera que persisteixen als tractaments convencionals d'aigües residuals.

Un dels mètodes de tractament d'aigües residuals àmpliament coneguts són els mètodes electroquímics, entre els que es troba l'oxidació electroquímica. Aquesta es tracta d'una tècnica d'oxidació avançada que permet l'eliminació de contaminants orgànics de les aigües residuals i sol aplicar-se quan el contaminant no és biodegradable o té una certa toxicitat.

En aquest treball es pretén analitzar l'efecte del pH en la degradació per oxidació electroquímica d'un colorant azoic, el taronja de metil, per mitjà de l'ús de tres ánodos diferents (un BDD i dos ceràmics) a distintes intensitats (200, 400, 600 i 800 mA).

Per a poder comparar els resultats obtinguts, s'analitzarà l'evolució amb el temps de l'absorbància, concentració de taronja de metil i el carboni orgànic total (COT); amb aquestes dades es determinaran els percentatges de decoloració, degradació i mineralització aconseguits. Així mateix, es calcularà els rendiments elèctrics.

Després de la finalització dels assajos s'ha observat que, a major intensitat aplicada, major és el percentatge obtingut dels paràmetres analitzats. A més, el mig i ànode per als quals s'han aconseguit els millors resultats ha sigut l'ànode BDD al mig àcid.

Paraules claus: Taronja de metil; oxidació electroquímica; pH; ànodes ceràmics; ànode BDD.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica
de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

ABSTRACT

The textile industry is one of the main causes of the decrease in water quality, due to the chemical compounds present in its effluents. Among these substances are synthetic dyes, with the azoic ones being the most commonly used. These dyes, in addition to being toxic to the aquatic environment, carcinogenic and mutagenic, have a low biodegradability, so they persist to conventional wastewater treatments.

One of the widely known wastewater treatment methods is electrochemical methods, including electrochemical oxidation. This is an advanced technique that allows the removal of organic pollutants from wastewater and is usually applied when the pollutant is not biodegradable or has some toxicity.

This work aims to analyze the effect of pH on electrochemical oxidation of an azo dye, methyl orange, using three different anodes (one BDD and two ceramics) at different intensities (200, 400, 600 and 800 mA).

In order to compare the results obtained, the evolution over time of the absorbance, concentration of methyl orange and total organic carbon (TOC) will be analyzed. With this data, the discoloration, degradation and mineralization percentages achieved will be determined. Electrical yields will also be calculated.

After completion of the tests, it has been observed that, the higher the intensity applied, the higher the percentage obtained from the analyzed parameters. In addition, the medium and anode for which the best results have been achieved has been the BDD anode in acid medium.

Key words: Methyl orange; electrochemical oxidation; pH; ceramics anodes; BDD anode.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica
de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

ÍNDICE

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG

- Documento 1: Memoria
- Documento 2: Presupuesto

ÍNDICE DE LA MEMORIA

1. OBJETIVO	1
2. JUSTIFICACIÓN	2
3. INTRODUCCIÓN TEÓRICA	3
3.1. El agua: problemática actual	3
3.2. La industria textil y los colorantes empleados	3
3.3. El naranja de metilo	5
3.4. Métodos de eliminación de colorantes	5
3.4.1. Métodos químicos	6
3.4.2. Métodos físico-químicos	6
3.4.3. Procesos de oxidación avanzada	7
3.4.4. Tratamientos biológicos y de descomposición enzimática	7
3.4.5. Métodos electroquímicos	8
3.5. Método de oxidación anódica	9
4. TRABAJOS PREVIOS	13
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	14
5.1. Preparación de las disoluciones	15
5.2. Configuración del reactor y preparación para la puesta en marcha	16
5.3. Procedimiento experimental	18
5.4. Análisis de las muestras	19
5.4.1. Obtención de la concentración de naranja de metilo	19
5.4.2. Determinación del carbono orgánico total	22
5.5. Cálculo de parámetros	22
5.5.1. Cálculo del porcentaje de decoloración	22
5.5.2. Cálculo del porcentaje de degradación	23

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica
de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

5.5.3. Cálculo del porcentaje de mineralización	23
5.5.4. Cálculo del rendimiento eléctrico	24
6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	25
6.1. Resultados para el ánodo BDD	25
6.1.1. Evolución de la decoloración con el tiempo	25
6.1.2. Evolución de la degradación con el tiempo	30
6.1.3. Evolución de la mineralización con el tiempo	35
6.1.4. Evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo	39
6.2. Resultados para el ánodo Cerámico 1	42
6.2.1. Evolución de la decoloración con el tiempo	42
6.2.2. Evolución de la degradación con el tiempo	46
6.2.3. Evolución de la mineralización con el tiempo	50
6.2.4. Evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo	54
6.3. Resultados para el ánodo Cerámico 2	57
6.3.1. Evolución de la decoloración con el tiempo	58
6.3.2. Evolución de la degradación con el tiempo	58
6.3.3. Evolución de la mineralización con el tiempo	59
6.3.4. Evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo	60
6.4. Comparación entre ánodos	61
6.4.1. Comparación del porcentaje de degradación	61
6.4.2. Comparación del porcentaje de decoloración	62
6.4.3. Comparación del porcentaje de mineralización	64
6.4.4. Comparación de los rendimientos eléctricos	66
7. CONCLUSIONES	67
8. BIBLIOGRAFÍA	68

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. PRESUPUESTO PARCIAL	1
1.1. Material	1
1.2. Reactivos y productos	3
1.3. Equipos	4

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica
de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

1.4. Mano de obra	4
2. PRESUPUESTO TOTAL	5

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica
de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

DOCUMENTO 1

MEMORIA

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica
de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

ÍNDICE DE LA MEMORIA

1. OBJETIVO	1
2. JUSTIFICACIÓN	2
3. INTRODUCCIÓN TEÓRICA	3
3.1. El agua: problemática actual	3
3.2. La industria textil y los colorantes empleados	3
3.3. El naranja de metilo	5
3.4. Métodos de eliminación de colorantes	5
3.4.1. Métodos químicos	6
3.4.2. Métodos físico-químicos	6
3.4.3. Procesos de oxidación avanzada	7
3.4.4. Tratamientos biológicos y de descomposición enzimática	7
3.4.5. Métodos electroquímicos	8
3.5. Método de oxidación anódica	9
4. TRABAJOS PREVIOS	13
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	14
5.1. Preparación de las disoluciones	15
5.2. Configuración del reactor y preparación para la puesta en marcha	16
5.3. Procedimiento experimental	18
5.4. Análisis de las muestras	19
5.4.1. Obtención de la concentración de naranja de metilo	19
5.4.2. Determinación del carbono orgánico total	22
5.5. Cálculo de parámetros	22
5.5.1. Cálculo del porcentaje de decoloración	22
5.5.2. Cálculo del porcentaje de degradación	23
5.5.3. Cálculo del porcentaje de mineralización	23
5.5.4. Cálculo del rendimiento eléctrico	24
6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	25
6.1. Resultados para el ánodo BDD	25
6.1.1. Evolución de la decoloración con el tiempo	25
6.1.2. Evolución de la degradación con el tiempo	30

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica
de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

6.1.3. Evolución de la mineralización con el tiempo	35
6.1.4. Evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo	39
6.2. Resultados para el ánodo Cerámico 1	42
6.2.1. Evolución de la decoloración con el tiempo	42
6.2.2. Evolución de la degradación con el tiempo	46
6.2.3. Evolución de la mineralización con el tiempo	50
6.2.4. Evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo	54
6.3. Resultados para el ánodo Cerámico 2	57
6.3.1. Evolución de la decoloración con el tiempo	58
6.3.2. Evolución de la degradación con el tiempo	58
6.3.3. Evolución de la mineralización con el tiempo	59
6.3.4. Evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo	60
6.4. Comparación entre ánodos	61
6.4.1. Comparación del porcentaje de degradación	61
6.4.2. Comparación del porcentaje de decoloración	62
6.4.3. Comparación del porcentaje de mineralización	64
6.4.4. Comparación de los rendimientos eléctricos	66
7. CONCLUSIONES	67
8. BIBLIOGRAFÍA	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparación del poder de oxidación de distintos ánodos empleados para la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos [39]	12
Tabla 2. Ensayos llevados a cabo	14
Tabla 3. Absorbancia y porcentaje de decoloración con ánodo BDD en medio básico	25
Tabla 4. Porcentaje de decoloración con ánodo BDD en medio neutro	26
Tabla 5. Porcentaje de decoloración con ánodo BDD en medio ácido	27
Tabla 6. Concentración de naranja de metilo (NM) y porcentaje de degradación con ánodo BDD en medio básico	30
Tabla 7. Porcentaje de degradación con ánodo BDD en medio neutro	31
Tabla 8. Porcentaje de degradación con ánodo BDD en medio ácido [60]	31
Tabla 9. COT y porcentaje de mineralización con ánodo BDD en medio básico	35
Tabla 10. Porcentaje de mineralización con ánodo BDD en medio neutro	35
Tabla 11. Porcentaje de mineralización con ánodo BDD en medio ácido [60]	36
Tabla 12. Absorbancia y porcentaje de decoloración con ánodo Cerámico 1 en medio básico	43
Tabla 13. Concentración de naranja de metilo (NM) y porcentaje de degradación con ánodo Cerámico 1 en medio básico	47
Tabla 14. COT y porcentaje de mineralización con ánodo Cerámico 1 en medio básico	51
Tabla 15. Absorbancia y porcentaje de decoloración con ánodo Cerámico 2 en medio básico	58
Tabla 16. Concentración de naranja de metilo (NM) y porcentaje de degradación con ánodo Cerámico 2 en medio básico	58
Tabla 17. COT y porcentaje de mineralización con ánodo Cerámico 2 en medio básico	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Industrias responsables de la presencia de colorantes en el medio ambiente [11]	4
Figura 2. Estructura del naranja de metilo en medio ácido y básico [22]	5
Figura 3. Esquema de una celda electrolítica y sus componentes [35]	9
Figura 4. Representación de las dos vías de oxidación anódica de contaminantes o compuestos orgánicos (R): a la derecha, por oxidación indirecta; a la izquierda: por oxidación directa [7]	10
Figura 5. Mecanismo de reacción de oxidación donde: a), b), c) y d) se corresponde a la oxidación con ánodos activos; y a), e) y f) con ánodos no activos [36]	11
Figura 6. Balanza analítica empleada para la preparación de las disoluciones	15
Figura 7. Esquema de conexiones entre equipos y electrodos	17
Figura 8. Montaje experimental para la realización de los ensayos	17
Figura 9. Ejemplo de muestras tomadas para el ensayo con ánodo BDD a 0,2 A y pH básico ordenadas por tiempo de derecha (0 minutos) a izquierda (210 minutos)	18
Figura 10. Espectrofotómetro UV/Vis UV 4 de ThermoSpectronic	20
Figura 11. Espectro de absorbancia obtenido para el ensayo de ánodo BDD a 0,8 A en medio básico	20
Figura 12. Recta de calibrado para el cálculo de la concentración de naranja de metilo a pH neutro y básico a la longitud de onda de 464 nm [60]	21
Figura 13. Analizador de carbono orgánico total TOC-L de Shimadzu	22
Figura 14. Efecto del pH en la decoloración para el ánodo BDD a 0,2 A	28
Figura 15. Efecto del pH en la decoloración para el ánodo BDD a 0,4 A	28
Figura 16. Efecto del pH en la decoloración para el ánodo BDD a 0,6 A	29
Figura 17. Efecto del pH en la decoloración para el ánodo BDD a 0,8 A	29
Figura 18. Efecto del pH en la degradación para el ánodo BDD a 0,2 A	32
Figura 19. Efecto del pH en la degradación para el ánodo BDD a 0,4 A	33
Figura 20. Efecto del pH en la degradación para el ánodo BDD a 0,6 A	33
Figura 21. Efecto del pH en la degradación para el ánodo BDD a 0,8 A	34
Figura 22. Efecto del pH en la mineralización para el ánodo BDD a 0,2 A	37
Figura 23. Efecto del pH en la mineralización para el ánodo BDD a 0,4 A	37
Figura 24. Efecto del pH en la mineralización para el ánodo BDD a 0,6 A	38
Figura 25. Efecto del pH en la mineralización para el ánodo BDD a 0,8 A	38
Figura 26. Evolución del rendimiento eléctrico para el ánodo BDD en medio básico	39
Figura 27. Efecto del pH en el rendimiento eléctrico para el ánodo BDD a 0,2 A	40

Figura 28. Efecto del pH en el rendimiento eléctrico para el ánodo BDD a 0,4 A	41
Figura 29. Efecto del pH en el rendimiento eléctrico para el ánodo BDD a 0,6 A	41
Figura 30. Efecto del pH en el rendimiento eléctrico para el ánodo BDD a 0,8 A	42
Figura 31. Efecto del pH en la decoloración para el ánodo Cerámico 1 a 0,2 A	44
Figura 32. Efecto del pH en la decoloración para el ánodo Cerámico 1 a 0,4 A	44
Figura 33. Efecto del pH en la decoloración para el ánodo Cerámico 1 a 0,6 A	45
Figura 34. Efecto del pH en la decoloración para el ánodo Cerámico 1 a 0,8 A	45
Figura 35. Espectros de absorbancia obtenidos para el ánodo Cerámico 1 a 0,2 A en medio básico	46
Figura 36. Espectros de absorbancia obtenidos para el ánodo Cerámico 1 a 0,8 A en medio básico	47
Figura 37. Efecto del pH en la degradación para el ánodo Cerámico 1 a 0,2 A	48
Figura 38. Efecto del pH en la degradación para el ánodo Cerámico 1 a 0,4 A	49
Figura 39. Efecto del pH en la degradación para el ánodo Cerámico 1 a 0,6 A	49
Figura 40. Efecto del pH en la degradación para el ánodo Cerámico 1 a 0,8 A	50
Figura 41. Efecto del pH en la mineralización para el ánodo Cerámico 1 a 0,2 A	52
Figura 42. Efecto del pH en la mineralización para el ánodo Cerámico 1 a 0,4 A	52
Figura 43. Efecto del pH en la mineralización para el ánodo Cerámico 1 a 0,6 A	53
Figura 44. Efecto del pH en la mineralización para el ánodo Cerámico 1 a 0,8 A	53
Figura 45. Evolución del rendimiento eléctrico para el ánodo Cerámico 1 en medio básico	54
Figura 46. Efecto del pH en el rendimiento eléctrico para el ánodo Cerámico 1 a 0,2 A	55
Figura 47. Efecto del pH en el rendimiento eléctrico para el ánodo Cerámico 1 a 0,4 A	56
Figura 48. Efecto del pH en el rendimiento eléctrico para el ánodo Cerámico 1 a 0,6 A	56
Figura 49. Efecto del pH en el rendimiento eléctrico para el ánodo Cerámico 1 a 0,8 A	57
Figura 50. Evolución del rendimiento eléctrico para el ánodo Cerámico 2 en medio básico	60
Figura 51. Comparación del porcentaje de degradación entre ánodos a 0,8 A (0,6 A para medio ácido)	61
Figura 52. Comparación del porcentaje de degradación entre ánodos a 0,2 A	62
Figura 53. Comparación del porcentaje de decoloración entre ánodos a 0,8 A (0,6 A para medio ácido)	63
Figura 54. Comparación del porcentaje de decoloración entre ánodos a 0,2 A	63
Figura 55. Comparación del porcentaje de mineralización entre ánodos a 0,8 A (0,6A para medio ácido)	64

Figura 56. Comparación del porcentaje de mineralización entre ánodos a 0,2 A	65
Figura 57. Comparación del rendimiento eléctrico entre ánodos a 0,8 A (0,6A para medio ácido)	66
Figura 58. Comparación del rendimiento eléctrico entre ánodos a 0,2 A	66

1. OBJETIVO

El presente Trabajo de Fin de Grado (TFG) tiene por objeto el estudio del efecto del pH en la degradación del naranja de metilo mediante métodos electroquímicos, empleando tres ánodos diferentes. Este compuesto presenta diferentes aplicaciones, pero tiene especial relevancia su uso como colorante en la industria textil puesto que la presencia de este en las aguas residuales generadas provoca un importante impacto medioambiental.

Para ello, además de una búsqueda bibliográfica para establecer las bases teóricas, se realizarán ensayos a distintas intensidades en los cuales se extraerán muestras cada cierto intervalo de tiempo, de las que se analizarán ciertos parámetros químicos. Estos parámetros son: la decoloración, el pH, la degradación y la mineralización, estos últimos obtenidos a partir de la concentración de naranja de metilo y del carbono orgánico total, respectivamente. Asimismo, también se han calculado los rendimientos eléctricos de los distintos ensayos.

A partir de estos parámetros se podrá conocer la cantidad de naranja de metilo eliminado (degradación), si la oxidación durante el proceso es completa o parcial (mineralización) y si la energía aplicada al proceso se emplea principalmente para la reacción de oxidación del naranja de metilo, que es lo deseado, o si se emplea en otras reacciones secundarias.

La decoloración y la concentración de naranja de metilo se obtendrán a partir de los valores de absorbancia proporcionados por un equipo espectrofotómetro ultravioleta-visible, mientras que, para el carbono orgánico total, se empleará un analizador de carbono orgánico total.

Los ánodos empleados en este TFG son un ánodo de diamante dopado de boro (BDD), un ánodo cerámico que incluye SnO₂ dopado con Sb en la matriz cerámica y un ánodo cerámico de las mismas características que el anterior, pero incluyendo Ni en presencia de NH₃ como catalizador. El fin de emplear diferentes ánodos se debe al hecho de que el ánodo BDD, a pesar de ser un electrodo ampliamente estudiado y a los buenos resultados que ofrece, es muy caro, quedando constatada la necesidad de estudiar la eficacia de otro tipo de ánodos, como es el caso de los cerámicos. Estos últimos son muchos más baratos y se contempla su posibilidad como posibles sustitutos de los primeros.

Se trabajará a distintas intensidades aplicadas (200, 400, 600 y 800 mA), de forma que se podrá estudiar la evolución de los parámetros químicos previamente nombrados con este parámetro, y también a distintos pH (básico \approx 10; neutro \approx 7; ácido \approx 2).

2. JUSTIFICACIÓN

El crecimiento de la actividad industrial, junto al aumento de la población mundial han llevado a un incremento en la generación de los residuos, los cuales, debido a la falta de conocimiento e implicación, acaban contaminando el medio ambiente.

Uno de los medios afectados por la contaminación es el acuático. Este hecho se debe a la gran multitud de vertidos tanto humanos como industriales que se realizan en este, siendo relevante la industria textil por la presencia de sustancias químicas en las aguas residuales generadas. Entre estas sustancias se encuentran los colorantes, siendo los más empleados los azoicos que, debido a su baja biodegradabilidad, no son eliminados por tratamientos convencionales. Además de ello, son tóxicos, cancerígenos y mutagénicos.

Debido a ello, es necesaria la investigación en la eliminación de estos contaminantes mediante otros métodos existentes. En este trabajo se ha escogido el naranja de metilo, un compuesto azoico, para estudiar mediante métodos electroquímicos la evolución de su degradación y mineralización con el tiempo. Los ensayos se han realizado a diferentes pH (ácido, neutro y básico) y empleando tres ánodos diferentes con tal de obtener las condiciones óptimas (mayores porcentajes de degradación y mineralización) teniendo además en cuenta el rendimiento eléctrico.

La selección del colorante de naranja de metilo no es aleatoria ya que, además de tratarse de un contaminante presente en las aguas residuales de la industria textil, también se emplea como patrón para estudios de oxidación de efluentes textiles, hecho que hace más interesante su estudio.

Entre los tres ánodos empleados se encuentra un ánodo BDD y dos ánodos cerámicos novedosos compuestos por SnO_2 dopado con Sb, en presencia o no de Ni (junto a NH_3) como catalizador. Así, este estudio permitirá obtener conclusiones en cuanto al tipo de ánodo empleado: si los ánodos cerámicos suponen una alternativa viable a los ánodos BDD, ya que aunque mediante estos últimos se obtienen degradaciones y mineralizaciones especialmente elevadas, son muy caros, dificultando así su aplicación industrial. Asimismo, muchos efluentes textiles se vierten a pH básico, por lo que también se considera importante probar diferentes electrodos que soporten estos valores de pH elevados.

Por otra parte, la aplicación de cuatro intensidades distintas y el estudio a diferentes pH se realiza para disponer de más datos con los que poder determinar, con la mayor certeza posible, el ánodo y medio que mejores resultados ofrecen para la degradación electroquímica del naranja de metilo.

Finalmente, además de la motivación tecnológica, también se realiza este trabajo para aplicar los conocimientos obtenidos durante los cuatro años en el Grado en Ingeniería Química y obtener así el título de Graduado en Ingeniería Química por la Universitat Politècnica de València.

3. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

3.1 El agua: problemática actual.

El agua es un recurso natural imprescindible desde el origen de los tiempos para toda forma de vida. Para los seres humanos, además de para sus necesidades biológicas, el agua es necesaria para la mejora de la calidad de vida, ya que es empleada en los procesos productivos de diversas industrias. Sin embargo, esta presenta dos principales problemas en la actualidad: el abastecimiento y la calidad. Pese a ello, es importante remarcar que las crecientes investigaciones en materia de contaminación ambiental y el aumento de la concienciación por parte de la ciudadanía, ya que más del 50% de los europeos consideran como muy importante la protección del medio ambiente [1], parecen estar revirtiendo paulatinamente esta situación.

En cuanto al primer problema, este se debe a dos factores principales: el aumento de la población mundial, produciéndose un incremento en la misma de 6,115 a 7,594 mil millones entre los años 2010 y 2018 [2]; y al crecimiento de la actividad industrial, siendo la agricultura la responsable del mayor uso de agua, entorno a un 70%, seguida de la industria, con un 20% [3–4].

Añadida a esta escasez se encuentra el segundo problema: la merma en la calidad del agua. La razón de esto es, además de los deshechos inadecuados realizados por los humanos, la generación de aguas residuales por parte de las industrias, siendo el sector manufacturero el de mayor volumen generado [5]. Además, se estima que entorno al 80% de estas aguas residuales son directamente vertidas al medio ambiente sin recibir tratamiento [6].

Por ello, resulta innegable la necesidad de controlar los contaminantes que las aguas residuales puedan contener, volcando los máximos esfuerzos en la investigación de métodos que tengan como principal propósito la reutilización de los efluentes industriales, para actuar sobre la escasez del recurso hídrico, y la eliminación de la presencia de estos, con el fin de realizar vertidos limpios y exentos de peligro para el ecosistema y la salud de los seres humanos.

Este TFG se centra en el segundo caso, ya que se va a tratar de eliminar mediante métodos electroquímicos un contaminante, el naranja de metilo, del agua.

3.2 La industria textil y los colorantes empleados.

La industria textil pertenece al sector manufacturero siendo este, tal y como se ha comentado en el punto anterior, el sector que más aguas residuales genera. En Europa, Italia es el principal productor y, junto con España, Alemania, Reino Unido y Francia, son los encargados de aproximadamente el 80% de la producción total [7].

La problemática de este sector radica en algunos de los procesos unitarios para la obtención del producto, ya que las etapas de preparación, tintura y acabado requieren de un consumo elevado de agua, produciéndose así grandes volúmenes de efluentes textiles. Estos efluentes se caracterizan por presentar valores de salinidad, color y demanda química de oxígeno (DQO) elevados, pudiendo doblar este último a la de un agua residual urbana [8]. Además, contienen numerosas sustancias químicas

tales como peróxidos, tensoactivos, metales, sólidos en suspensión, productos químicos auxiliares y colorantes, entre muchos otros [9–10].

El color presente en los efluentes textiles se debe al uso de colorantes. Así pues, además de ser la actividad textil generadora de grandes cantidades de aguas residuales, también es la principal causa de la presencia de colorantes en estas. En la Figura 1 se muestra las diferentes industrias responsables de la presencia de colorantes en el medio ambiente, siendo la industria textil la principal.

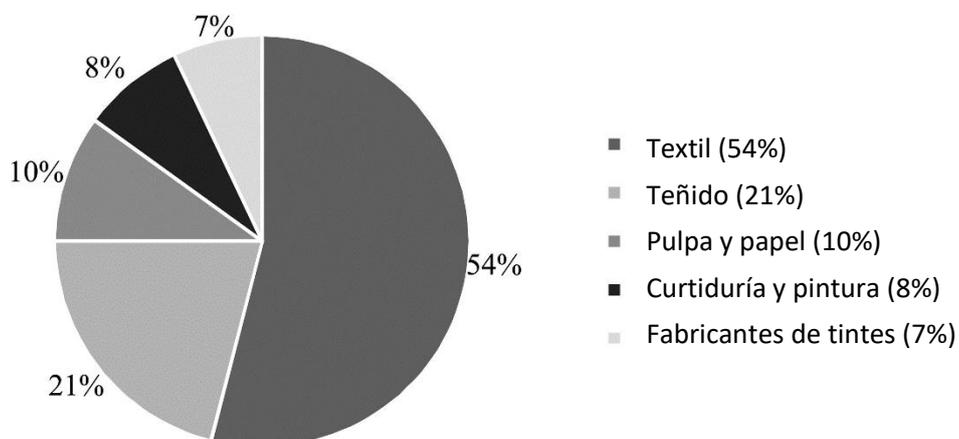


Figura 1. Industrias responsables de la presencia de colorantes en el medio ambiente [11].

Los colorantes presentan grupos cromóforos, encargados de la coloración, y grupos auxocromos, que son responsables tanto de la intensificación del color como de la mejora en la fijación por el sustrato. Los grupos cromóforos más comunes son: grupo etileno ($-C=C-$), grupo imino ($C=N$), grupo nitro ($-NO_2$), grupo carbonil ($-C=O$), grupo azo ($-N=N-$) y los anillos aromáticos. De entre todos los colorantes, son de especial importancia los azoicos ya que, aunque los porcentajes son variados, todos concuerdan en que son los de mayor producción, entre un 35% a 70% [12–16]. Estos colorantes tienen en su estructura, al menos, un grupo cromóforo azo y estos están unidos a grupos aromáticos estables que les proporcionan resistencia al lavado y a la luz [17].

La presencia de estos colorantes en las aguas tiene una serie de efectos negativos, los cuales se enumeran a continuación: disminución de la penetración de la luz, ya que estos la absorben o reflejan; la alta coloración de las aguas residuales a concentraciones muy bajas de colorante, provocando un impacto visual negativo; la baja biodegradabilidad debido a sus pesos moleculares y estructuras complejas, dificultando así su eliminación mediante tratamientos aeróbicos convencionales; y, por último, que son tóxicos para los microorganismos acuáticos, cancerígenos y mutagénicos, debiéndose esto último a que en condiciones reductoras pueden liberarse aminas aromáticas [17–21].

3.3 El naranja de metilo.

El naranja de metilo se trata de un azocompuesto, perteneciendo así al grupo de colorantes de mayor uso en la industria textil. La presencia de este en los efluentes textiles presenta, al igual que el resto de los colorantes azoicos, diversos problemas ya que, además de ser tóxico para el medio acuático, es mutagénico, poco degradable y cancerígeno.

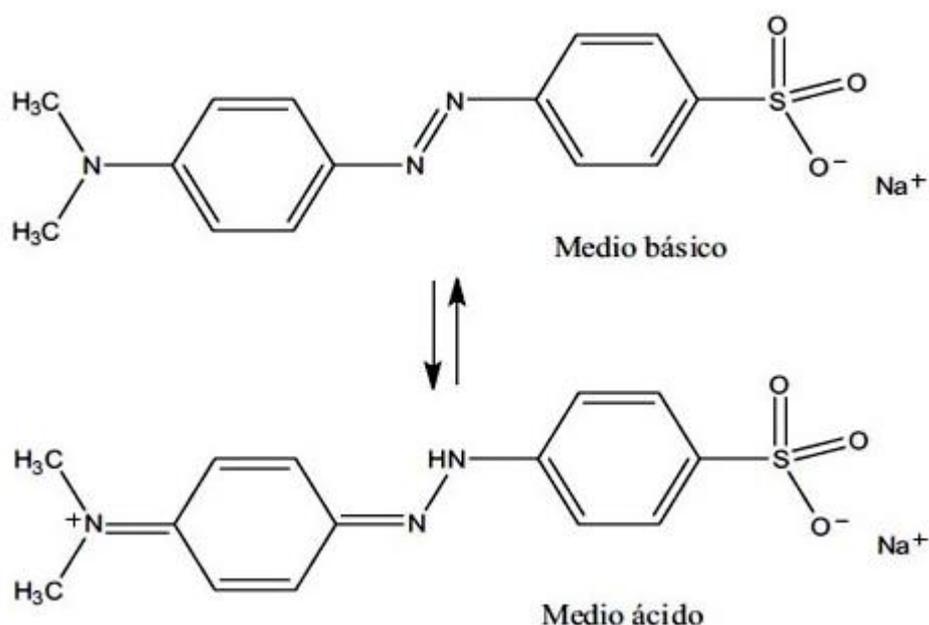


Figura 2. Estructura del naranja de metilo en medio ácido y básico [22].

En la Figura 2 se puede observar cómo, en medio básico, el naranja de metilo presenta en su estructura el doble enlace $-N=N-$ característico del grupo cromóforo azo. Por otra parte, al disminuir el pH hasta llegar a medio ácido, se produce la saturación de este doble enlace.

Además del uso como colorante textil, el naranja de metilo también es empleado como [22]:

- Indicador de pH, debido a la claridad en el cambio de color que se produce. A pH inferiores a 3,1 el naranja de metilo presenta un color rojizo, mientras que a valores de pH próximos a 4,4 el color es naranja-amarillento [23].
- Patrón para estudios de oxidación de efluentes textiles.

3.4 Métodos de eliminación de colorantes.

En la actualidad, dada la importancia de la eliminación de los colorantes presentes en las aguas residuales de las industrias textiles y debido a la resistencia que ofrecen estos a tratamientos convencionales, existen una amplia variedad de métodos para lograr este objetivo.

Entre ellos, los más comunes son los métodos químicos, métodos físico-químicos, procesos de oxidación avanzada, tratamientos biológicos y descomposición enzimática, y métodos electroquímicos [24].

En este apartado se van a comentar brevemente cada uno de ellos, tratando de aportar las ventajas y desventajas que presentan en la eliminación de colorantes textiles. Sin embargo, se otorgará especial atención a los métodos electroquímicos, ya que este trabajo aplica este método para la eliminación del naranja de metilo.

3.4.1 Métodos químicos.

Entre los métodos químicos se encuentra la oxidación química con ozono y la oxidación química con hipoclorito.

El ozono se emplea como oxidante químico para, además de otros usos como la desinfección, la decoloración de aguas. El ozono es un agente oxidante fuerte con un potencial estándar de reducción de $E^0 = +2,07 \text{ V}$, por encima del cloro, y sus reacciones se dan por dos mecanismos: una reacción directa que afecta a los dobles enlaces, y una reacción indirecta debido a los radicales hidroxilos que se generan al descomponerse el ozono en el agua. Este tratamiento presenta ventajas como la rápida eliminación de tintes, la no generación de lodos químicos y el no aumento del volumen de aguas residuales. Sin embargo, la generación de ozono requiere de una alta inversión, la vida media es muy corta (alrededor de 20 minutos) y puede producir subproductos tóxicos y cancerígenos [7], [25–26].

Por su parte, el empleo de hipoclorito ayuda a la ruptura del grupo azo, pero se generan aminas aromáticas, las cuales se tratan de sustancias cancerígenas [7].

3.4.2 Métodos físico-químicos.

Los tratamientos físico-químicos son unas de las técnicas más comunes debido a la simplicidad y a las altas eficiencias que se obtienen. Sin embargo, mediante estos métodos no se elimina el contaminante, sino que este pasa de la fase acuosa a otra fase siendo así necesario un posterior tratamiento de los residuos generados. La adsorción es el tratamiento más empleado en esta categoría, aunque también existen otros como la coagulación y las membranas.

En la adsorción es necesario el control de ciertos parámetros tales como la concentración de contaminantes, la presión y la temperatura, siendo la capacidad de adsorción menor a mayores temperaturas. Mediante este tratamiento se requiere el uso de un adsorbente y, aunque puede ser empleado para una gran lista de colorantes, presenta varias desventajas como la incompleta eliminación del colorante del agua residual de entrada y la necesidad de regenerar los adsorbentes, siendo esto especialmente caro en el uso de carbón activo. Además, tras cada ciclo de reutilización del adsorbente, su capacidad de adsorción disminuye [27–28].

En cuanto a la coagulación, es necesario el uso de coagulantes, que se clasifican en orgánicos e inorgánicos. Este es un método sencillo, pero, debido a los gastos económicos en coagulantes y a la gran cantidad de lodos con altas concentraciones que se generan, lo hacen un proceso poco viable.

Por otra parte, la tecnología de membranas, como la ósmosis inversa y la nanofiltración, tienen varias ventajas ya que también son adecuadas para un amplio rango de colorantes, permiten obtener elevadas eficiencias en la separación y son fáciles de operar. A pesar de ello, conllevan un elevado coste económico, los poros se obstruyen constantemente y las membranas deben tener una buena estabilidad química y térmica [7], [25–26].

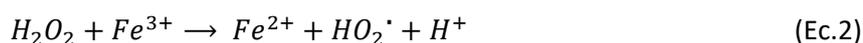
3.4.3 Procesos de oxidación avanzada.

Estos procesos se basan en la generación del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Este radical presenta un potencial estándar de reducción elevado ($E^0 = +2,80 \text{ V}$) que hace del hidroxilo un oxidante fuerte y versátil capaz de degradar compuestos orgánicos tóxicos de las aguas [19], [29–30].

Uno de estos procesos es el del reactivo Fenton, consistente en la combinación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y sales férricas. La obtención del radical hidroxilo se produce a temperatura ambiente y presión atmosférica mediante la siguiente reacción [31]:



Además, el ión Fe^{2+} se comporta como un catalizador ya que se regenera por reacción del ión Fe^{3+} con el H_2O_2 , como se puede observar a continuación [31]:



Este método es apto para la eliminación de colorantes tanto solubles como insolubles. Por otra parte, las desventajas son que solo funciona a pH ácidos, el elevado coste de los reactivos y la producción de lodos con alta concentración de hierro [25].

Otros procesos son los fotocatalíticos, donde el radical $\cdot\text{OH}$ se obtiene por acción de la radiación ultravioleta (UV) sobre el peróxido de hidrógeno, sobre el ozono o sobre dióxido de titanio (TiO_2), siendo en este último caso la fotocatalisis heterogénea. Aunque no generan lodos, el elevado coste de los equipos de UV dificulta su aplicación industrial [7], [25].

3.4.4 Tratamientos biológicos y de descomposición enzimática.

El método biológico es el método convencional de tratamiento de aguas residuales. No obstante, aunque resulta un método barato y es capaz de reducir la demanda química de oxígeno, no elimina por completo los colorantes, dada la baja biodegradabilidad de estos, ni las sustancias tóxicas [11].

Otras técnicas son el uso de cultivos microbiológicos y la descomposición enzimática. El primero permite una rápida decoloración de las aguas tratadas pero su aplicación es muy limitada, solo apta para pocos colorantes. En cuanto a la descomposición enzimática, este es un método no tóxico pero,

como contrapartida, las enzimas requieren de unas condiciones ambientales muy específicas, ya que son sensibles a parámetros como la temperatura y el pH, y la recuperación y reutilización de estas es limitada [25]. Algunas de las enzimas empleadas son las azo reductasas, las lacasas y las peroxidasas [32].

3.4.5 Métodos electroquímicos.

Hay numerosos tratamientos electroquímicos entre los que se encuentran la electrocoagulación, la electroreducción y los procesos electroquímicos de oxidación avanzada. Estos últimos engloban, a su vez, métodos como Electro-Fenton, Foto-Electro-Fenton, métodos combinados y oxidación anódica, entre otros [24], [30].

Los métodos electroquímicos presentan una serie de características que los hacen interesantes para la eliminación de contaminantes, incluidos los colorantes. Estas características se detallan a continuación [30], [33]:

- **Uso eficiente de la energía:** los procesos se pueden efectuar a bajas temperaturas y los electrodos se pueden designar de manera que las pérdidas de energía sean mínimas.
- **Versatilidad:** debido a la gran cantidad de métodos, algunos de ellos comentados en el párrafo introductorio a este punto, que se pueden aplicar para el tratamiento de diferentes contaminantes.
- **Automatización:** una vez establecidas las variables eléctricas, como la intensidad, la obtención de los datos se puede obtener de forma automatizada.
- **Ecológicos:** no requieren de la adición de reactivos químicos, siendo el principal “reactivo” en estos métodos el electrón.
- **Seguridad:** las condiciones de operación son a temperatura ambiental y presión atmosférica.
- **Selectividad:** los métodos electroquímicos presentan una alta selectividad, pudiendo emplearse para evitar la generación de productos secundarios.
- **Económicos:** debido a los equipos y las simples operaciones para llevar a cabo los tratamientos.

Los procesos electroquímicos de oxidación avanzada tienen como objetivo, al igual que los procesos de oxidación avanzada, la generación del radical hidroxilo. En estos el radical se forma mediante métodos electroquímicos, generándose sobre la superficie del ánodo.

Dentro de estos, son los procesos de oxidación electroquímica (oxidación anódica) los de mayor número de publicaciones para la eliminación de colorantes orgánicos [24], como lo es el naranja de metilo. Además, este es el tratamiento empleado en el presente trabajo.

3.5 Método de oxidación anódica.

La oxidación anódica, también conocida como oxidación electroquímica, se basa en la aplicación de corriente eléctrica para la generación de los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) producidos por la oxidación del agua en la superficie del ánodo [34].

En la Figura 3 se muestra un esquema simple de una celda electroquímica y los principales componentes para su funcionamiento.

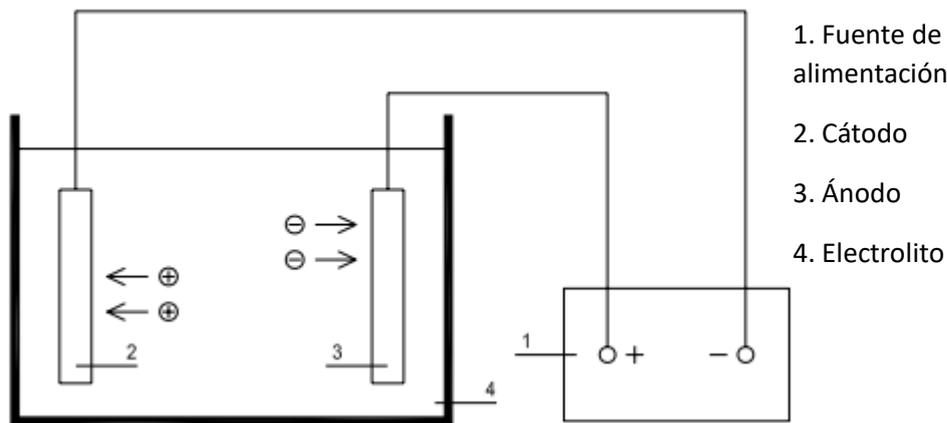


Figura 3. Esquema de una celda electrolítica y sus componentes [35].

Tal y como se puede apreciar en la Figura 3, los componentes de una celda electroquímica consisten en una fuente de alimentación (1), la cual aporta corriente eléctrica continua al sistema; un ánodo (3), conectado al polo positivo de la fuente, donde se da el proceso de oxidación; un cátodo (2) y el electrolito (4).

El electrolito puede estar fundido o disuelto y tiene la función de aportar conductividad. De esta manera, se reduce la resistencia eléctrica en la celda, consiguiéndose así una mayor eficiencia energética. Unos ejemplos de electrolito son el cloruro sódico (NaCl) y el sulfato sódico (Na_2SO_4).

La oxidación anódica puede darse por dos vías:

- **Directa:** los contaminantes se adsorben sobre la superficie del ánodo, produciéndose directamente la oxidación de estos. En la oxidación directa hay que tener en cuenta que, si no hay suficiente contaminante sobre la superficie anódica, se puede dar la reacción de oxidación del agua para la formación de oxígeno. Esta reacción disminuye la eficiencia del proceso y es la siguiente:



Por otro lado, en la oxidación anódica directa se pueden producir dos procesos: un proceso de combustión electroquímica (oxidación completa), mediante el cual se produce la mineralización del contaminante orgánico mediante su transformación en CO_2 ; o la oxidación parcial, donde se obtienen estructuras más sencillas, menos contaminantes y más biodegradables [33], [35–37].

- **Indirecta:** en este caso en el ánodo se genera un reactivo oxidante que actúa como especie mediadora. Esta especie es liberada al agua y produce la oxidación del contaminante o compuesto orgánico en el medio. Esta vía puede ser, a su vez, reversible (si el reactivo oxidante puede ser regenerado, siendo así un proceso catalítico) o irreversible (donde se producen especies fuertemente oxidantes que no vuelven a su estado inicial) [7], [33], [35–37].

Con tal de comprender mejor el proceso que se lleva a cabo mediante ambas vías, en la Figura 4 se muestra una representación visual de estos.

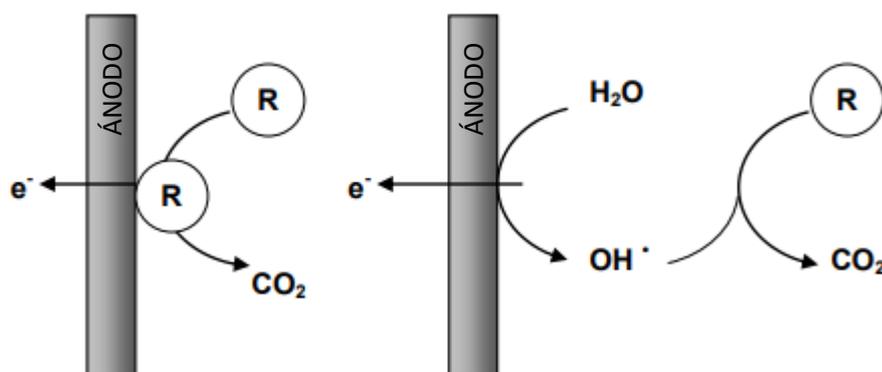


Figura 4. Representación de las dos vías de oxidación anódica de contaminantes o compuestos orgánicos (R): a la derecha, por oxidación indirecta; a la izquierda: por oxidación directa [7].

Por otra parte, los ánodos que se pueden emplear en la oxidación electroquímica se pueden clasificar en dos tipos:

- **Activos:** poseen un bajo potencial de oxidación y se caracterizan por presentar sitios activos sobreoxidados, dada la fuerte interacción ánodo-radical hidroxilo (quimisorción del radical hidroxilo). Debido a esto, el uso de estos ánodos favorece la reacción de formación de oxígeno (Ec. 3), por lo que no se produce una oxidación completa, sino parcial puesto que solo se puede dar la degradación de los contaminantes hasta ácidos carboxílicos de cadena corta [7], [38].
- **No activos:** al contrario que los anteriores, estos se caracterizan por poseer un elevado potencial de oxidación y sobrepotencial, η , de evolución de oxígeno. Así pues, los radicales hidroxilos se encuentran físicamente adsorbidos al ánodo, por lo que la interacción es débil, y permite su disponibilidad para la oxidación completa de los contaminantes [7], [36], [38].

Al igual que antes, para poder ofrecer una mejor comprensión, en la Figura 5 se muestran las reacciones que se producen mediante el uso de ambos ánodos, donde (M) puede ser tanto al ánodo activo como inactivo, diferenciándose según el mecanismo de reacción que tenga lugar.

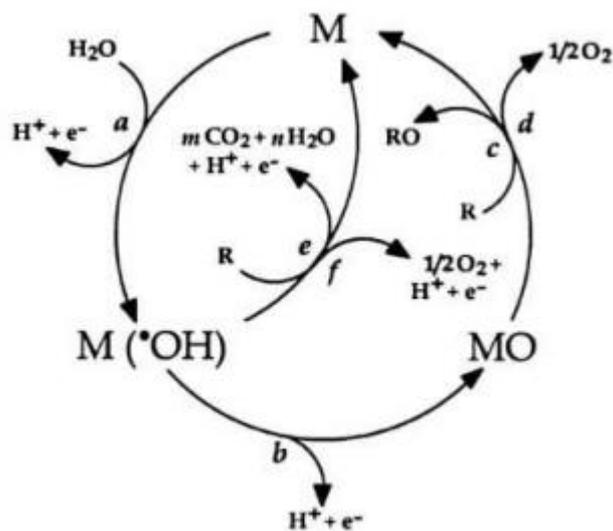


Figura 5. Mecanismo de reacción de oxidación donde: a), b), c) y d) se corresponde a la oxidación con ánodos activos; y a), e) y f) con ánodos no activos [36].

En la figura anterior, la reacción a) hace referencia a la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ por ruptura del agua, estos radicales se adsorben a la superficie del ánodo ($\text{M}(\cdot\text{OH})$); b) se trata la formación del óxido metálico (MO) y c) y d) la posterior oxidación parcial del contaminante orgánico (R) y formación de oxígeno. Por otra parte, mediante ánodos no activos, debida a la baja interacción entre el ánodo y el radical hidroxilo, se producen, posteriormente a a), la reacción e) de combustión del contaminante orgánico y f) de formación de oxígeno.

Tal y como se ha comentado, el sobrepotencial de oxígeno es un parámetro importante a la hora de seleccionar el ánodo, interesando valores positivos (para que se dé la oxidación anódica) y elevados, ya que de esta forma los radicales hidroxilos se encuentran débilmente unidos al ánodo, favoreciendo así la oxidación completa de los contaminantes.

La Tabla 1 muestra los valores de sobrepotencial para una serie de electrodos.

Tabla 1. Comparación del poder de oxidación de distintos ánodos empleados para la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos [39].

Electrodo	Potencial de oxidación (V)	Sobrepotencial de evolución de O ₂ (V)	Entalpía de adsorción M-OH	Poder de oxidación del ánodo
RuO ₂ – TiO ₂ (DSA-Cl ₂)	1,4 – 1,7	0,18	Quimisorción de radicales \cdot OH	
IrO ₂ – Ta ₂ O ₅ (DSA-O ₂)	1,5 – 1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7 – 1,9	0,3		
Ti/PbO ₂	1,8 – 2,0	0,5		
Ti/SnO ₂ – Sb ₂ O ₅	1,9 – 2,2	0,7		
p-Si/BDD	2,2 – 2,6	1,3		

A partir de la información mostrada en la Tabla 1 se concluye que los ánodos de diamante dopado con boro (en adelante BDD) son los que mejores parámetros ofrecen para la oxidación electroquímica, pues la interacción entre los radicales \cdot OH y el ánodo es tan débil, que estos se encuentran prácticamente libres [39]. No obstante, estos electrodos son frágiles y caros, lo cual dificulta su aplicación a escala industrial [16].

Este hecho deja de manifiesto la necesidad de encontrar e investigar nuevos electrodos que, además de ser estables y económicos, permitan obtener mineralizaciones similares a las obtenidas con los ánodos BDD. En este trabajo se han empleado tres ánodos no activos: uno de diamante dopado de boro, con un nivel de dopaje de 2500 mg/L; uno cerámico compuesto por un 98% de SnO₂ y 2% de Sb₂O₃ en la matriz cerámica; y uno cerámico de las mismas características que el anterior pero con Ni en presencia de NH₃ como catalizador.

4. TRABAJOS PREVIOS

Previamente a este TFG, se han realizado numerosas investigaciones sobre la eliminación de diferentes colorantes textiles mediante métodos biológicos [40–44], donde en [40] se ha conseguido una reducción del 42% en la demanda química de oxígeno (DQO) del colorante azul de Coomassie G-250, y en [42] se alcanzó decoloraciones del 98% en reactores anaeróbicos. Aplicando métodos físico-químicos como en [45], se consiguió una eliminación del 99% del colorante Acid Blue 92 por coagulación-floculación, y en [46], se logró decoloraciones del 100% por adsorción. Usando métodos químicos con ozono [47], se redujo el carbono orgánico total y la DQO en un 70% y 80%, respectivamente, de un efluente de teñido de textiles. Mediante procesos de oxidación avanzada como la eliminación de Disperse Red 343 por Fenton [48], y por tratamientos fotocatalíticos [49–51], en [50] se consiguió un porcentaje de eliminación del Azul reactivo 203 de hasta el 99,1%.

Otros métodos electroquímicos como los usados en [16], donde se estudia la degradación electroquímica del naranja de metilo mediante un ánodo BDD y un ánodo mixto de óxido metálico llegan a alcanzar eliminaciones del COT del 55,7% con ánodo BDD. Otros trabajos que aplican métodos electroquímicos son [52–54]. También se han realizado otros estudios, basados en métodos híbridos como el de combinación de coagulación/floculación y membranas [55–56] o combinación de ozonización y tratamiento anaeróbico [57], siendo en este último la reducción de la DQO del 90% y la eliminación del colorante del 94%.

Además de los nombrados, cabe señalar la existencia de trabajos que estudian nuevas vías de investigación para la eliminación o sustitución de colorantes. A modo de ejemplo, uno de ellos ha estudiado la obtención de colorantes naturales a partir de micro y macro algas [58]; otro trabajo ha analizado el uso de bacterias presentes en las manos humanas, consiguiendo decolorar un colorante del grupo azo con una eficiencia del 40% [59].

En el trabajo [60] se estudió la degradación de naranja de metilo por oxidación electroquímica mediante dos ánodos distintos (un ánodo BDD y un ánodo cerámico de SnO_2 dopado con Sb) a las intensidades de 200, 400 y 600 mA. En dicho trabajo se aporta como novedad el estudio del efecto de la configuración del reactor, empleando un reactor sin membrana y un reactor con membrana, y se llegó a la conclusión de que los mejores resultados se obtienen mediante el ánodo BDD con la configuración de reactor con membrana.

Siguiendo la estela de estudiar distintos ánodos que puedan sustituir a los ánodos BDD, dado el elevado coste de estos para su aplicación a nivel industrial, en este trabajo se ha trabajado con nuevos ánodos cerámicos a pH básico. De esta forma, se pretende comparar, por una parte, los resultados obtenidos mediante los distintos ánodos, y, por otra, la influencia del pH en el proceso de oxidación, determinando el medio en el que mejores resultados se obtienen.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Con tal de simplificar el procedimiento y metodología seguidos, se ha optado por dividir esta sección por etapas, correspondiéndose estas con las llevadas a cabo en el laboratorio.

Antes de comenzar a describir la metodología, en la Tabla 2 se muestra un resumen de los ensayos llevados a cabo en el presente trabajo.

Tabla 2. Ensayos llevados a cabo.

Ánodo	pH	Intensidad (mA)
BDD	Neutro	800
	Básico	200
		400
		600
		800
Cerámico SnO₂ dopado con Sb (Cerámico 1)	Neutro	800
	Básico	200
		400
		600
		800
Cerámico SnO₂ dopado con Sb, con Ni en presencia de NH₃ como catalizador (Cerámico 2)	Básico	200
		400
		600
		800

5.1 Preparación de las disoluciones.

Para la realización de los distintos ensayos se precisan disoluciones de 100 ppm (mg/L) de naranja de metilo con 2 g/L de Na_2SO_4 como electrolito. Estas disoluciones se preparan en medio neutro, cuando se precise, y en medio básico. Primero se explicará la secuencia en medio neutro y, finalmente, se añadirán unos puntos adicionales para llevarla a pH básico.

Los pasos a seguir para la preparación de la disolución a pH neutro son los siguientes:

- 1) Limpiar adecuadamente el material a emplear antes de su uso.
- 2) Introducir un vaso de precipitados de 150 mL en la balanza de precisión y pesar 0,1 g de naranja de metilo. Este mismo paso se realizará para pesar 2 g de sulfato sódico (Na_2SO_4). La balanza de precisión empleada se muestra en la Figura 6.



Figura 6. Balanza analítica empleada para la preparación de las disoluciones.

- 3) Disolver en agua destilada tanto el naranja de metilo como el sulfato sódico con ayuda de dos varillas de vidrio hasta que no se aprecie la existencia de sólidos.
- 4) Una vez comprobado que no quedan sólidos por disolver, se vierte el naranja de metilo y el sulfato sódico disuelto en un matraz aforado de 1 L. En el caso de observar la presencia de sólidos en el vaso de precipitados al vaciarlo, introducir agua destilada y terminar de disolver.
- 5) Enrasar el matraz aforado de 1 L con agua destilada y cubrir el matraz con papel de aluminio para evitar que penetre la luz.

En el caso que se deba preparar la disolución a pH básico, se realizarán los pasos mostrados a continuación:

- 6) Una vez realizados los pasos 1) a 3) y comprobado que no quedan sólidos, se vierte el naranja de metilo y sulfato sódico disueltos en un vaso de precipitados de 1 L y se llena hasta, aproximadamente, 800mL con agua destilada.
- 7) Introducir un imán en el vaso de precipitados de 1 L y colocar este sobre un agitador magnético, el cual se pone en marcha.
- 8) Rellenar una bureta con NaOH 0,05 M, calibrar un pH-metro y sumergir el electrodo de pH en la disolución contenida en el vaso de precipitados.
- 9) Abrir cuidadosamente la llave de la bureta y llevar la disolución hasta un valor de pH en torno a 10.
- 10) Retirar el electrodo de pH y el imán del vaso de precipitados e introducir la disolución llevada a pH básico en un matraz aforado de 1 L.
- 11) Enrasar el matraz aforado de 1 L con agua destilada y cubrir el matraz con papel de aluminio para evitar que penetre la luz.

5.2 Configuración del reactor y preparación para la puesta en marcha.

En los ensayos realizados se utiliza un reactor electroquímico de 250 mL donde se introduce la disolución preparada y un imán, que se va a encargar de la agitación durante el proceso. Seguidamente, se emplea un pH-metro y, sumergiendo el electrodo en el vaso de precipitados, se mide el pH para el ensayo deseado y se anota su valor.

Una vez realizado lo anterior, se procede a la puesta en marcha del ensayo. Para ello, se deposita el vaso de precipitados sobre un agitador magnético y se comprueban que las conexiones entre la fuente de alimentación, el amperímetro (para hacer un seguimiento de la intensidad que circula por el circuito), el voltímetro (que muestra el valor del potencial del ánodo respecto a un electrodo de referencia Ag/AgCl), y los electrodos a emplear (cátodo de acero inoxidable, ánodo a seleccionar entre los tres disponibles y electrodo de referencia) son correctas.

Finalmente, se introducen los electrodos tratando que tengan la misma superficie sumergida en todos los ensayos, se pone en marcha la agitación magnética y se realiza una marca en el reactor al nivel que alcanza la disolución con el objetivo de poder comprobar el volumen a lo largo del tiempo que dure el ensayo.

En la Figura 7 se observa un esquema con las conexiones para realizar correctamente el ensayo.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

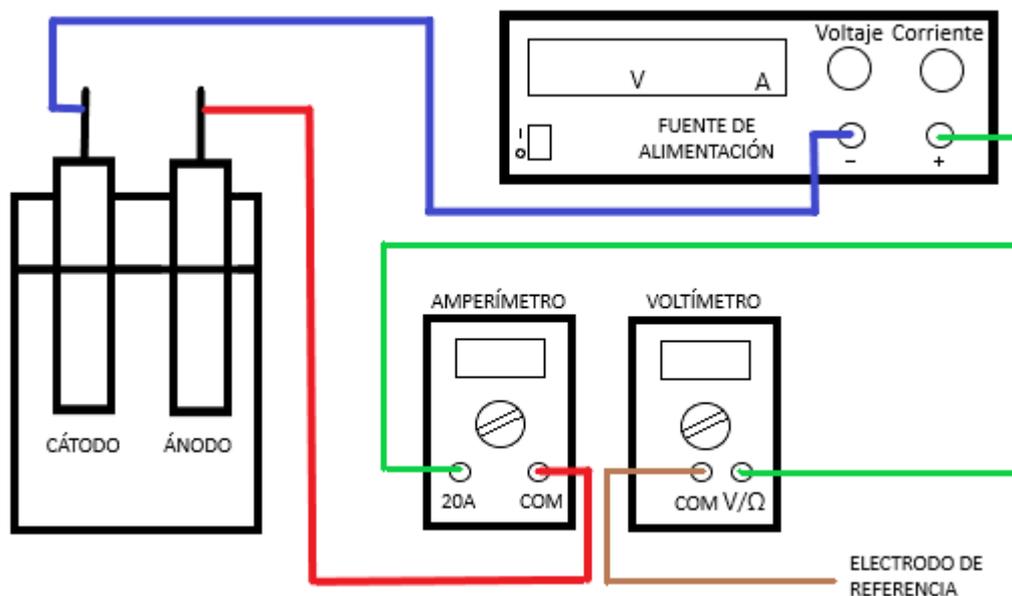


Figura 7. Esquema de conexiones entre equipos y electrodos.

El electrodo de referencia se emplea para obtener el valor del potencial de electrodo, concretamente del ánodo. Para ello, debe situarse este lo más cerca posible al ánodo, pero sin llegar a tocarlo.

Por otra parte, el montaje real se muestra en la Figura 8.



Figura 8. Montaje experimental para la realización de los ensayos.

5.3 Procedimiento experimental.

Una vez realizada la puesta en marcha, se toma una muestra inicial de 2 mL y se vierte en un pequeño bote de plástico en el que seguidamente se introducen 8 mL de agua destilada con ayuda de una pipeta de 10 mL. Esta se trata de la muestra a tiempo cero.

Posteriormente, se conecta la fuente de alimentación donde primero se gira la rueda de control de voltaje (potencial de celda) hasta que la pantalla muestre el valor máximo y, posteriormente, se selecciona la intensidad a la que se quiere llevar a cabo el ensayo. En este mismo instante se anota la hora, ya que esta se corresponde con la hora de inicio del ensayo, y se introduce el electrodo de referencia para medir el valor de potencial de electrodo inicial.

A partir de la hora de inicio, se toman muestras en intervalos de 15 minutos hasta alcanzar los 60 minutos de ensayo, momento a partir del cual las muestras se extraen cada 30 minutos hasta el final del ensayo, que es a los 300 minutos. El procedimiento de toma de muestra se realiza del mismo modo que se ha señalado en el primer párrafo de esta etapa para la muestra a tiempo cero: se extraen 2 mL del reactor y se introducen en pequeños botes de plástico previamente referenciados junto con 8 mL de agua destilada (se diluye la concentración de naranja de metilo cinco veces). Cada dos tomas, se analiza el pH de la muestra diluida para realizar un seguimiento. Un ejemplo de muestras extraídas a distintos tiempos se puede apreciar en la Figura 9.

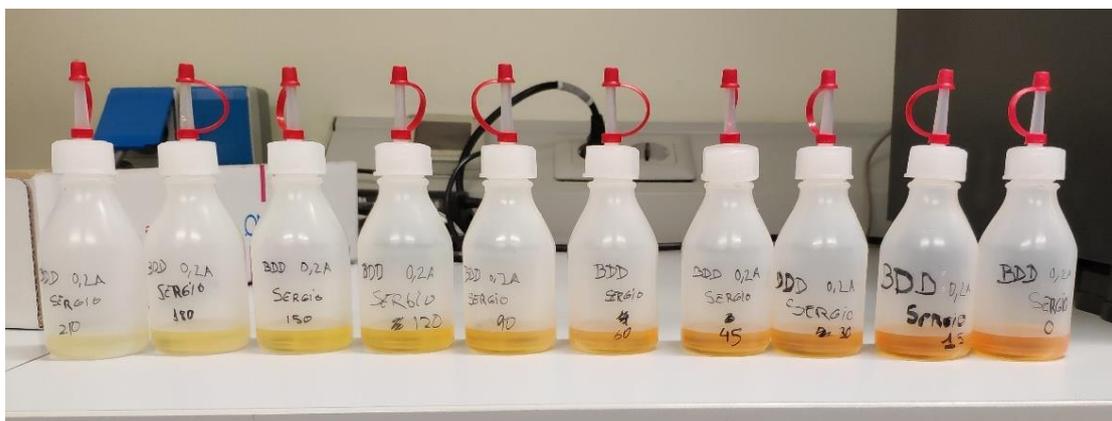


Figura 9. Ejemplo de muestras tomadas para el ensayo con ánodo BDD a 0,2 A y pH básico ordenadas por tiempo de derecha (0 minutos) a izquierda (210 minutos).

Por otra parte, hay que señalar que durante la realización del ensayo se observa continuamente la intensidad, para comprobar que no ha sufrido ninguna variación y se aleje del valor deseado, y el potencial de celda, anotando sus valores tras la extracción de cada muestra que indiquen el amperímetro (intensidad) y la fuente de alimentación (voltaje). Además, también se controla que el nivel de disolución no baje de la marca realizada antes del comienzo del ensayo en el reactor, asegurando que el volumen es constante.

Al finalizar el ensayo se apaga la fuente de alimentación, se guarda en un bote de plástico de mayor volumen la muestra final (de la cual se ha medido y anotado previamente el pH final) y se limpia correctamente todo el material empleado.

5.4 Análisis de las muestras.

Tras la finalización de cada ensayo y con todas las muestras extraídas, se procede al análisis de estas para obtener dos parámetros importantes para poder analizar la evolución de la degradación del naranja de metilo: la concentración de naranja de metilo y el carbono orgánico total.

5.4.1 Obtención de la concentración de naranja de metilo.

El cálculo de la concentración de naranja de metilo en cada instante de tiempo se realiza a partir del valor de absorbancia, que se determina a partir de los espectros de absorbancia. Estos espectros se obtienen mediante espectrofotometría UV/Vis.

En esta técnica, el equipo mide, en primer lugar, la intensidad de la luz que pasa a través de un blanco y, en segundo lugar, la intensidad que pasa a través de la muestra. A partir de estos datos, se obtiene la transmitancia para, finalmente, calcular la absorbancia. La absorbancia se define como una magnitud de la cantidad de luz que absorbe una muestra [61].

En el caso del presente trabajo, el blanco consiste en una disolución de 2 g/L de Na_2SO_4 siendo, pues, la misma concentración de electrolito presente en las disoluciones de 100 ppm de naranja de metilo.

Para obtener los espectros de absorbancia, primeramente, se enciende el espectrofotómetro UV/Vis y el ordenador, y se carga el software con el método adecuado para calentar las dos lámparas (Deuterio para el UV y Wolframio para el visible). Una vez realizados estos pasos, se limpian las cubetas de cuarzo y se secan cuidadosamente con papel suave, se llena cada una con el volumen necesario de blanco y de muestra (es importante comprobar que no se ha formado o quedado ninguna burbuja de aire en la parte inferior o intermedia de la cubeta) y se introduce cada cubeta en el compartimento correspondiente. Finalmente, se cierra la tapa del espectrofotómetro y se pone en marcha el software.

Para cambiar la muestra, se vacía la cubeta que contiene la muestra en el bote correspondiente con su tiempo y se limpia y seca adecuadamente para introducir una nueva muestra. Las muestras se devuelven porque son necesarias para obtener posteriormente el carbono orgánico total.

El espectrofotómetro empleado y un ejemplo de espectro de absorbancia obtenido de un ensayo experimental se pueden observar en la Figura 10 y Figura 11, respectivamente.



Figura 10. Espectrofotómetro UV/Vis UV 4 de ThermoSpectronic.

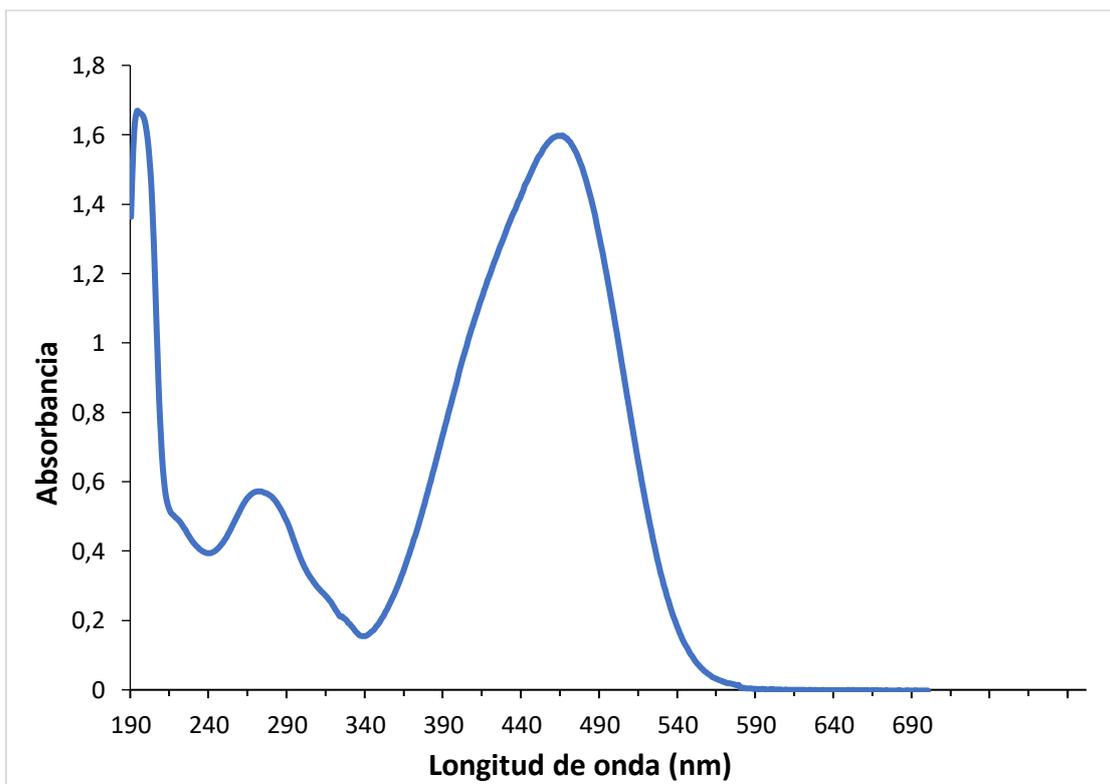


Figura 11. Espectro de absorbancia obtenido para el ensayo de ánodo BDD a 0,8 A en medio básico.

De la Figura 11 se pueden apreciar dos picos de absorbancia: uno a la longitud de onda de 274 nm y otra a la longitud de onda de 464 nm. El primero de ellos aparece en la región del ultravioleta (UV), mientras que el segundo aparece en la región de la luz visible, siendo este último el asociado al grupo cromóforo azo y, por tanto, al naranja de metilo. Así pues, la longitud de onda a la que la absorción de naranja de metilo es máxima es de 464 nm en medio básico.

La absorbancia obtenida a partir de los espectros de absorbancia para cada instante de tiempo está relacionada con la concentración de naranja de metilo, produciéndose una variación lineal entre la absorbancia y la concentración. Esta relación viene determinada por la ley de Lambert-Beer y su expresión es la siguiente:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C \quad (\text{Ec.4})$$

Donde ε es la absortividad molar, en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; b es la anchura de la cubeta en cm; y C es la concentración, expresada en mol/L.

Así pues, a través de la realización de patrones a distintas concentraciones de naranja de metilo, y conocido que el pico de absorbancia para dicha sustancia aparece a la longitud de onda de 464 nm, se puede realizar la recta de calibrado. Esta recta a pH neutro y básico se ha realizado en un trabajo anterior y se puede apreciar en la Figura 12.

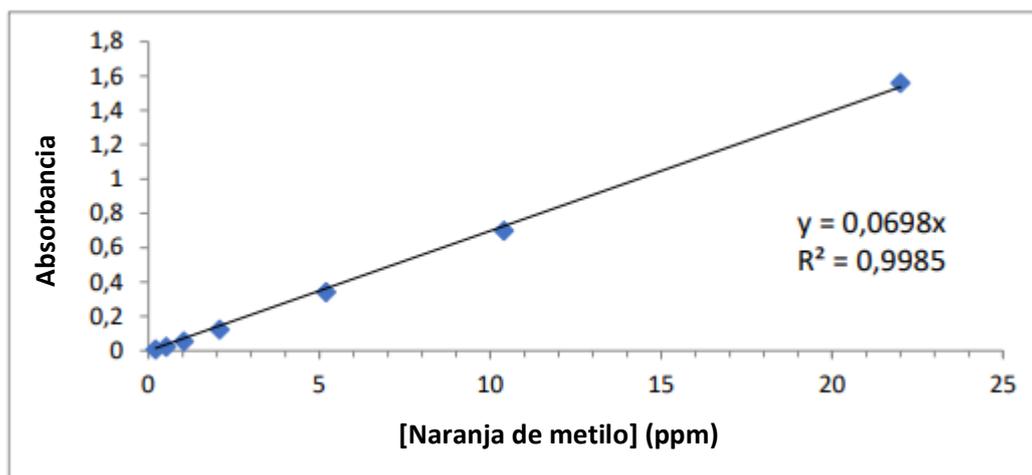


Figura 12. Recta de calibrado para el cálculo de la concentración de naranja de metilo a pH neutro y básico a la longitud de onda de 464 nm [60].

Esta recta se realizó hasta la concentración de 20 ppm, por debajo de la cual es lineal. Por ello, se diluye cinco veces las muestras de los ensayos, ya que la concentración inicial es de 100 ppm, y al diluir coincide con la máxima a la que obtuvo la recta. Esto implica que la concentración obtenida con la recta de calibrado hay que multiplicarla por cinco para obtener el valor real en cada instante de tiempo.

5.4.2 Determinación del carbono orgánico total.

Cuantificar el contenido en carbono orgánico total (en adelante COT) es necesario para realizar el cálculo del porcentaje de mineralización y del rendimiento eléctrico. El COT se determina a partir de un equipo que determina, mediante oxidación catalítica a 650°C, la concentración total de carbono de las muestras. Este equipo se muestra en la Figura 13.

Para ello, se deben rellenar unos tubos de vidrio con las muestras extraídas a distintos tiempos para cada ensayo y se introducen en el equipo. Seguidamente, se configura el software, definiendo las muestras, y se pone en marcha el equipo. Al final del análisis, se obtiene en el ordenador los valores de COT en mg/L, correspondiéndose estos a los de las muestras diluidas cinco veces. Del mismo modo que se realiza para la obtención de la concentración real, este valor se debe multiplicar por cinco.



Figura 13. Analizador de carbono orgánico total TOC-L de Shimadzu.

5.5 Cálculo de parámetros.

Los parámetros o figuras de mérito a analizar son: porcentaje de decoloración, porcentaje de degradación, porcentaje de mineralización y el rendimiento eléctrico.

5.5.1 Cálculo del porcentaje de decoloración.

La decoloración es un parámetro a tener en cuenta ya que, además de la importancia de eliminar el colorante de las aguas residuales textiles, también es necesario que estos efluentes no presenten color, debido al impacto visual que provoca.

Este cálculo se realiza a partir de los valores de absorbancia obtenidos de los espectros de absorbancia y su ecuación es la siguiente:

$$\%DEC_i = \left(\frac{A_0 - A_i}{A_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{Ec.5})$$

Donde A_0 es la absorbancia de naranja de metilo inicial y A_i es la absorbancia obtenida al tiempo de muestra respectivo.

5.5.1 Cálculo del porcentaje de degradación.

El porcentaje de degradación permite conocer la cantidad de naranja de metilo eliminado a partir de la concentración.

Para la obtención del porcentaje de degradación es necesario conocer la concentración de naranja de metilo en cada instante en el que se ha extraído una muestra. Este dato se conoce a partir de la absorbancia, obtenida mediante el espectrofotómetro UV/Vis, y de la recta de calibrado mostrada en la Figura 12.

Así pues, la concentración de naranja de metilo a pH neutro y básico se calcula mediante la siguiente expresión, extraída de la Figura 12:

$$[NM]_i = 5 \cdot \left(\frac{A_i}{0,0698} \right) \quad (\text{Ec.6})$$

Donde el subíndice i indica el tiempo en el que se ha tomado la muestra; $[NM]$ la concentración de naranja de metilo en mg/L; y A la absorbancia a la longitud de onda de 464 nm.

Finalmente, obtenidas las concentraciones, se puede calcular el porcentaje de degradación como:

$$\%DEG_i = \left(\frac{[NM]_0 - [NM]_i}{[NM]_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{Ec.7})$$

Donde el subíndice 0 hace alusión al tiempo inicial, antes de comenzar el ensayo, siendo pues $[NM]_0$ la concentración inicial de naranja de metilo.

5.5.2 Cálculo del porcentaje de mineralización.

Mediante la mineralización se puede comprobar si se produce una oxidación completa del naranja de metilo durante el proceso de oxidación, es decir, si se consigue la transformación del contaminante en dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O).

El cálculo del porcentaje de mineralización se obtiene a partir de los valores de COT mostrados en el software tras la medida por el equipo analizador de carbono orgánico total. Estos valores de COT también se obtienen para las muestras diluidas, por lo que para obtener el valor de COT en el reactor se debe multiplicar por cinco el valor dado por el equipo. La ecuación es la mostrada a continuación:

$$\%MIN_i = \left(\frac{[COT]_0 - [COT]_i}{[COT]_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{Ec.8})$$

Donde [COT] es la concentración, en mg/L, del carbono orgánico total (no diluida); y los subíndices 0 e *i* hacen referencia, del mismo modo que en las ecuaciones para el cálculo del porcentaje de degradación, a la muestra inicial y al tiempo que se ha tomado la muestra, respectivamente.

5.5.3 Cálculo del rendimiento eléctrico.

El rendimiento eléctrico es un parámetro ligado al consumo eléctrico que se obtiene para poder observar si la energía eléctrica aplicada es empleada exclusivamente en la reacción deseada o si, por el contrario, existen las llamadas reacciones parásitas durante la oxidación. Este se calcula, a partir del COT, mediante la expresión siguiente:

$$\Phi_{COTi}(\%) = \left(\frac{n \cdot F \cdot V \cdot ([COT]_0 - [COT]_i)}{m \cdot I \cdot t} \right) \cdot 100 \quad (\text{Ec.9})$$

Donde *m* es el número de átomos de carbono presente en una molécula de naranja de metilo (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S), igual a 14; *I* es la intensidad aplicada en A; *V* es el volumen en el reactor en L, siendo este 0,25 L; *F* es la constante de Faraday, cuyo valor es de 96485 C·mol⁻¹; *t* es el tiempo en segundos (s); y *n* es el número de electrones intercambiados en el proceso de mineralización, siendo 62 electrones por mol de naranja de metilo si se considera que la mineralización completa de naranja de metilo a CO₂ transcurre según la (Ec.10).



6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para la realización de este apartado, primero se van a presentar los resultados obtenidos para cada uno de los ánodos estudiados con tal de observar, para un mismo ánodo, los resultados óptimos. Posteriormente, se van a comparar los distintos parámetros entre los diferentes ánodos empleados, permitiendo esto conocer las diferencias entre ellos.

Cabe destacar que, con el objetivo de simplificar la nomenclatura, al ánodo cerámico de SnO₂ dopado con Sb se le hará referencia como ánodo Cerámico 1 y al ánodo cerámico de las mismas características que el anterior pero con Ni en presencia de NH₃ como catalizador, como ánodo Cerámico 2.

6.1 Resultados para el ánodo BDD.

Para el ánodo BDD, los primeros ensayos correspondientes a las intensidades de 200, 400 y 600 mA se realizaron hasta los 240 minutos. Sin embargo, ante la necesidad de obtener más resultados en medio básico para poder comparar con los obtenidos a los otros pH, los ensayos se alargaron hasta los 300 minutos.

Los resultados obtenidos de porcentaje de decoloración, degradación, mineralización y de los rendimientos eléctricos se mostrarán en tablas cuyas columnas están divididas por intensidad aplicada. Las tablas se presentarán por separado según el pH en el que se encuentra la disolución inicial. Finalmente, al final de cada sección se mostrarán gráficas para cada ánodo e intensidad aplicada con tal de comparar el efecto del pH en los resultados de los distintos parámetros analizados.

Esto mismo se realizará también para los ánodos cerámicos.

6.1.1 Evolución de la decoloración con el tiempo.

El porcentaje de decoloración se obtiene a partir de los valores de absorbancia obtenidos a la longitud de onda de 464 nm y mediante la aplicación de la (Ec.5). En la Tabla 3 se muestran los valores calculados en medio básico, junto con las absorbancias con las que se han obtenido.

Tabla 3. Absorbancia y porcentaje de decoloración con ánodo BDD en medio básico.

Tiempo (min)	I = 0,2 A		I = 0,4 A		I = 0,6 A		I = 0,8 A	
	Abs	%DEC	Abs	%DEC	Abs	%DEC	Abs	%DEC
0	1,64	0,00	1,60	0,00	1,59	0,00	1,60	0,00
15	1,44	12,20	1,25	22,03	0,81	49,05	0,98	38,82
30	1,30	20,61	0,98	38,80	0,44	72,13	0,43	72,82
45	1,15	29,70	0,77	51,88	0,20	87,45	0,15	90,42
60	1,02	38,11	0,59	63,33	0,09	94,39	0,06	96,56
90	0,76	53,72	0,28	82,48	0,03	98,05	0,03	98,37

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

Tabla 3 (continuación). Absorbancia y porcentaje de decoloración con ánodo BDD en medio básico.

Tiempo (min)	I = 0,2 A		I = 0,4 A		I = 0,6 A		I = 0,8 A	
	Abs	%DEC	Abs	%DEC	Abs	%DEC	Abs	%DEC
120	0,56	65,79	0,10	93,93	0,03	97,92	0,02	98,87
150	0,34	79,15	0,02	98,75	0,01	99,37	0,01	99,25
180	0,19	88,17	0,01	99,19	0,01	99,24	0,01	99,12
210	0,09	94,51	0,01	99,37	0,01	99,50	0,01	99,62
240	0,04	97,80	0,01	99,37	0,01	99,56	0,01	99,69
270	---	---	---	---	---	---	0,01	99,50
300	---	---	---	---	---	---	0,01	99,44

A la vista de los resultados, las mayores decoloraciones se obtienen todas al tiempo de ensayo de 240 minutos, aumentando progresivamente con el aumento de la intensidad. No obstante, este aumento es cada vez menor, siendo la diferencia entre las intensidades aplicadas de 0,2 A y 0,4 A de 1,43 puntos porcentuales, mientras que entre 0,6 A y 0,8 A es de 0,13 puntos porcentuales.

El mayor porcentaje resulta de la aplicación de la mayor intensidad (0,8 A), cuyo valor es del 99,69%, aunque no hay apenas diferencia entre las tres intensidades mayores a partir de los 180 minutos.

Del mismo modo que a medio básico, también se han calculado los porcentajes de decoloración para medio neutro y ácido, mostrados directamente en las Tablas 4 y 5, respectivamente.

Tabla 4. Porcentaje de decoloración con ánodo BDD en medio neutro.

Tiempo (min)	I = 0,2 A	I = 0,4 A	I = 0,6 A	I = 0,8 A
	%DEC	%DEC	%DEC	%DEC
0	0,00	0,00	0,00	0,00
15	26,01	48,92	57,95	57,43
30	53,48	60,30	90,59	85,20
45	69,35	75,72	98,28	94,75
60	83,41	85,37	98,95	97,08
90	96,30	97,69	99,25	98,18
120	98,41	98,85	99,63	98,54
150	98,91	99,21	99,85	99,20
180	99,13	99,64	100,00	99,49
210	99,28	99,71	99,85	99,49
240	99,57	99,78	100,00	99,56
270	---	---	---	99,20
300	---	---	---	99,34

Tabla 5. Porcentaje de decoloración con ánodo BDD en medio ácido.

	I = 0,2 A	I = 0,4 A	I = 0,6 A
Tiempo (min)	%DEC	%DEC	%DEC
0	0,00	0,00	0,00
15	20,67	58,55	79,61
30	32,67	73,68	96,71
45	44,00	88,82	98,68
60	54,00	97,37	99,34
90	80,00	99,34	100,00
120	96,67	99,34	100,00
150	99,33	99,34	100,00
180	99,33	99,34	100,00
210	100,00	99,34	99,34
240	99,33	99,34	100,00
270	---	---	---
300	---	---	---

Para el caso de medio neutro, al igual que ocurre en medio básico, los mayores porcentajes de decoloración se producen a los 240 minutos de ensayo, a excepción de a la intensidad de 0,6 A, mediante la cual se obtiene el máximo del 100% a los 180 minutos. En cuanto al medio ácido, en todos los casos se obtienen porcentajes de decoloración completos (100%) o cercanos a este valor, como en el caso de la intensidad de 0,4 A; además, a 0,4 y 0,6 A el mejor valor se alcanza a los 90 minutos.

A continuación, en las Figuras 14 a 17 se pueden apreciar las diferencias entre los distintos medios para una misma intensidad aplicada.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

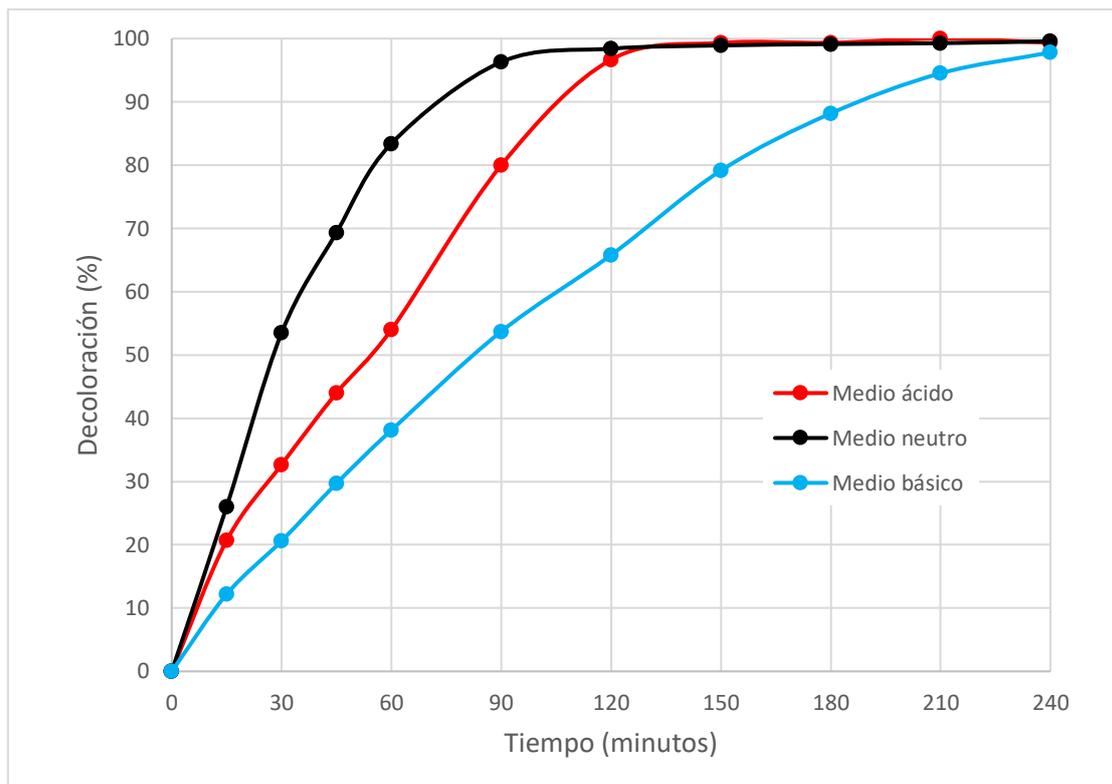


Figura 14. Efecto del pH en la decoloración para el ánodo BDD a 0,2 A.

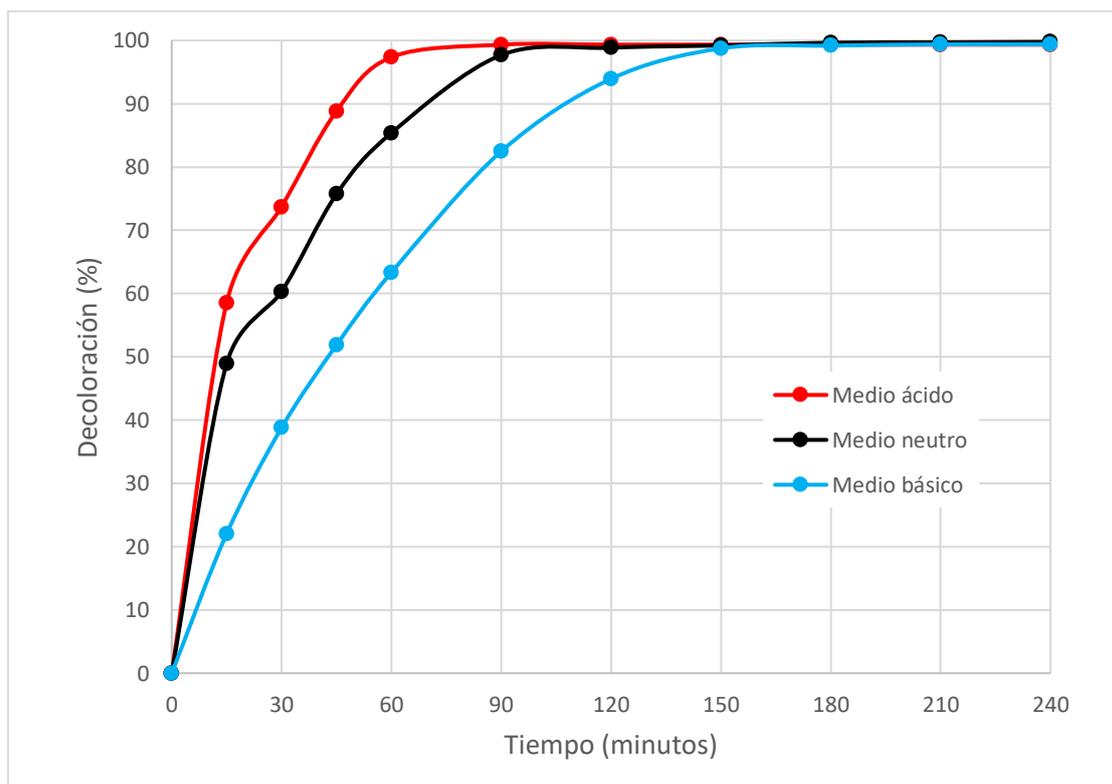


Figura 15. Efecto del pH en la decoloración para el ánodo BDD a 0,4 A.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

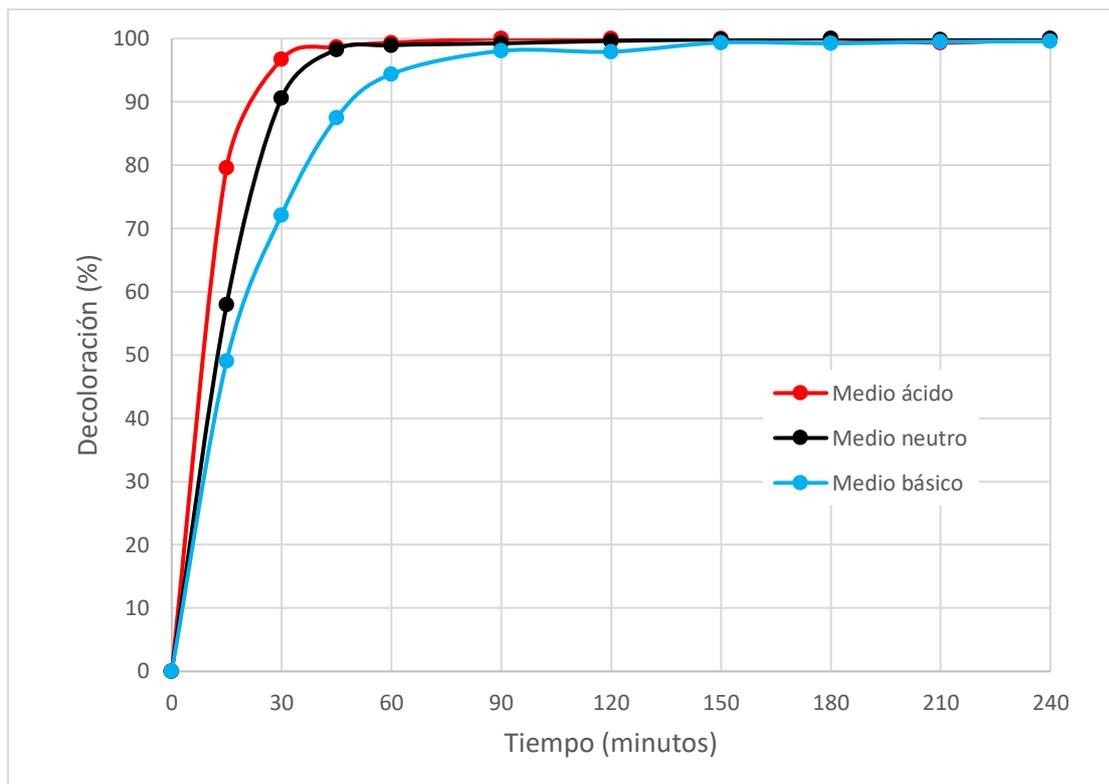


Figura 16. Efecto del pH en la decoloración para el ánodo BDD a 0,6 A.

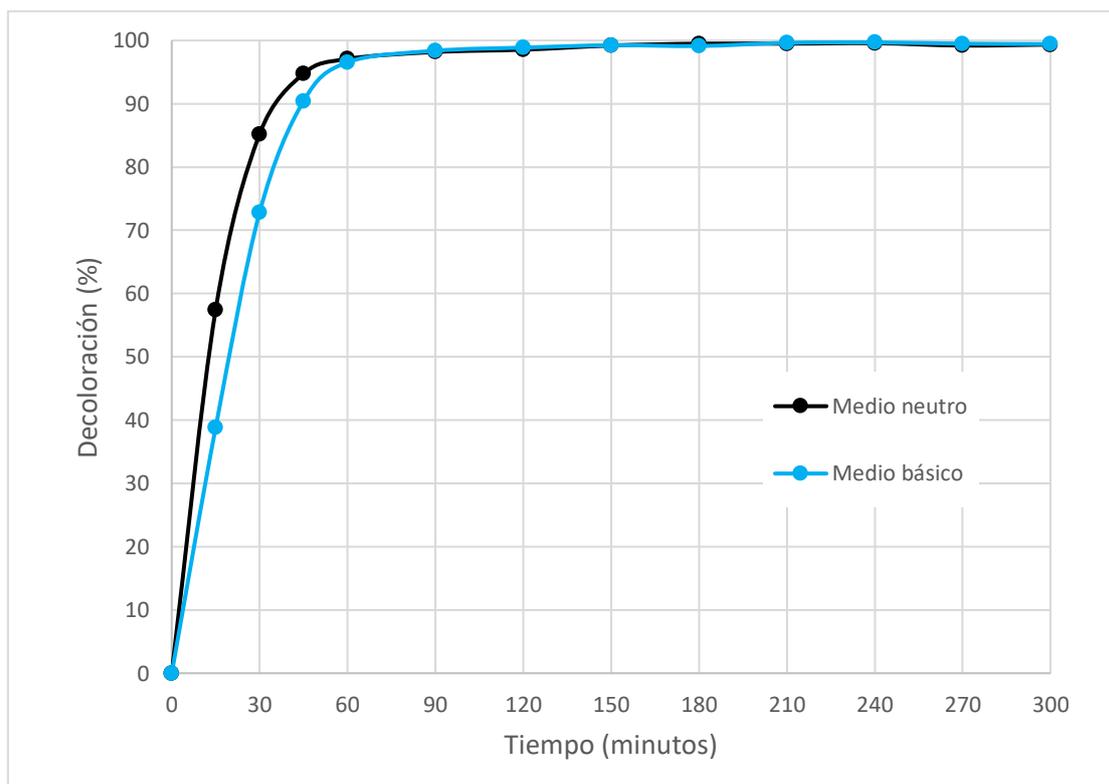


Figura 17. Efecto del pH en la decoloración para el ánodo BDD a 0,8 A.

A raíz de las representaciones anteriores, se observa como a la menor intensidad aplicada (0,2 A) en medio neutro sigue una tendencia logarítmica, lográndose los mayores porcentajes de decoloración en el menor tiempo. En medio ácido, se observa un primer tramo lineal de crecimiento hasta los 120 minutos, momento en el cual alcanza valores similares al medio neutro. Finalmente, en medio básico el porcentaje de decoloración aumenta de forma más lenta, pero llegando a alcanzar al final del ensayo un porcentaje elevado, similar al obtenido para los otros medios.

Con el aumento de la intensidad, las decoloraciones se obtienen cada vez más rápido y las diferencias entre los distintos medios son cada vez menores, puesto que evolucionan hacia una tendencia logarítmica en todos los casos. Así pues, a la intensidad de 0,6 A se alcanzan valores muy similares para los tres medios a los 90 minutos y, a 0,8 A, a los 60 minutos.

Por otra parte, a partir de la intensidad de 0,4 A es el medio ácido el que ofrece las condiciones óptimas en la decoloración, ya que los valores más altos se logran en el menor tiempo. Aunque a la intensidad de 0,8 A no se dispongan de los datos en medio ácido, se espera que, pese a que la diferencia entre pH es mínima, siga esta tendencia.

Finalmente, para todos los pH se alcanzan degradaciones elevadas a partir de 0,4 A, pero en medio básico en todas las intensidades aplicadas ha ofrecido una mayor lentitud en la evolución de la decoloración.

6.1.2 Evolución de la degradación con el tiempo.

Para obtener el porcentaje de degradación es necesario conocer, primeramente, la concentración de naranja de metilo que, a su vez, se calcula a partir de la absorbancia. A continuación, aplicando la (Ec.6), se puede calcular la concentración de naranja de metilo y, así, el porcentaje de degradación con la (Ec.7). En la Tabla 6 se presentan las concentraciones y porcentajes de degradación calculados en medio básico.

Tabla 6. Concentración de naranja de metilo (NM) y porcentaje de degradación con ánodo BDD en medio básico.

Tiempo (min)	I = 0,2 A		I = 0,4 A		I = 0,6 A		I = 0,8 A	
	[NM](mg/L)	%DEG	[NM](mg/L)	%DEG	[NM](mg/L)	%DEG	[NM](mg/L)	%DEG
0	117,48	0,00	114,47	0,00	113,61	0,00	114,40	0,00
15	103,15	12,20	89,26	22,03	57,88	49,05	69,99	38,82
30	93,27	20,61	70,06	38,80	31,66	72,13	31,09	72,82
45	82,59	29,70	55,09	51,88	14,26	87,45	10,96	90,42
60	72,71	38,11	41,98	63,33	6,38	94,39	3,94	96,56
90	54,37	53,72	20,06	82,48	2,22	98,05	1,86	98,37
120	40,19	65,79	6,95	93,93	2,36	97,92	1,29	98,87
150	24,50	79,15	1,43	98,75	0,72	99,37	0,86	99,25
180	13,90	88,17	0,93	99,19	0,86	99,24	1,00	99,12
210	6,45	94,51	0,72	99,37	0,57	99,50	0,43	99,62

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

Tabla 6 (continuación). Concentración de naranja de metilo (NM) y porcentaje de degradación con ánodo BDD en medio básico.

Tiempo (min)	I = 0,2 A		I = 0,4 A		I = 0,6 A		I = 0,8 A	
	[NM](mg/L)	%DEG	[NM](mg/L)	%DEG	[NM](mg/L)	%DEG	[NM](mg/L)	%DEG
240	2,58	97,80	0,72	99,37	0,50	99,56	0,36	99,69
270	---	---	---	---	---	---	0,57	99,50
300	---	---	---	---	---	---	0,64	99,44

Tal y como se puede apreciar, la degradación transcurre de forma más rápida a mayor intensidad aplicada. Además, para todos los casos se alcanzan porcentajes de degradación cercanos al 100%.

Los porcentajes de degradación en medio neutro y ácido se muestran directamente en las Tablas 7 y 8.

Tabla 7. Porcentaje de degradación con ánodo BDD en medio neutro.

Tiempo (min)	I = 0,2 A*	I = 0,4 A*	I = 0,6 A*	I = 0,8 A
	%DEG	%DEG	%DEG	%DEG
0	0,00	0,00	0,00	0,00
15	26,01	48,92	57,95	57,43
30	53,48	60,30	90,59	85,20
45	69,35	75,72	95,89	94,75
60	83,41	85,37	98,28	97,08
90	96,30	97,69	98,95	98,18
120	98,41	98,85	99,25	98,54
150	98,91	99,21	99,63	99,20
180	99,13	99,64	99,85	99,49
210	99,28	99,71	100,00	99,49
240	99,57	99,78	100,00	99,56
270	---	---	---	99,20
300	---	---	---	99,34

(*) Valores extraídos de [60].

Tabla 8. Porcentaje de degradación con ánodo BDD en medio ácido [60].

Tiempo (min)	I = 0,2 A	I = 0,4 A	I = 0,6 A
	%DEG	%DEG	%DEG
0	0,00	0,00	0,00
15	50,29	73,75	87,34
30	57,82	83,71	98,19
45	64,92	93,09	99,56
60	71,26	98,68	99,85

Tabla 8 (continuación). Porcentaje de degradación con ánodo BDD en medio ácido [60].

	I = 0,2 A	I = 0,4 A	I = 0,6 A
Tiempo (min)	%DEG	%DEG	%DEG
90	87,45	99,72	100,00
120	97,96	99,85	100,00
150	99,64	99,94	100,00
180	99,81	99,94	100,00
210	100,00	99,85	100,00
240	99,97	99,89	100,00

A la vista de los resultados, las conclusiones son similares a las extraídas para el medio básico. Para unas condiciones de pH dadas, a mayor intensidad la degradación transcurre de forma más rápida y se alcanzan valores cercanos al 100% en todos los casos.

El medio ácido para el ánodo BDD es el que presenta los mejores resultados puesto que con él se alcanza el 100% de degradación en el menor tiempo, siendo este de 90 minutos, en comparación con el medio neutro y básico, donde las mayores degradaciones se obtienen a los 240 minutos.

De nuevo, en las Figuras 18 a 21 se muestra la evolución de la degradación con el tiempo para cada una de las intensidades aplicadas, con tal de observar la variación que se produce según el pH de la disolución de naranja de metilo.

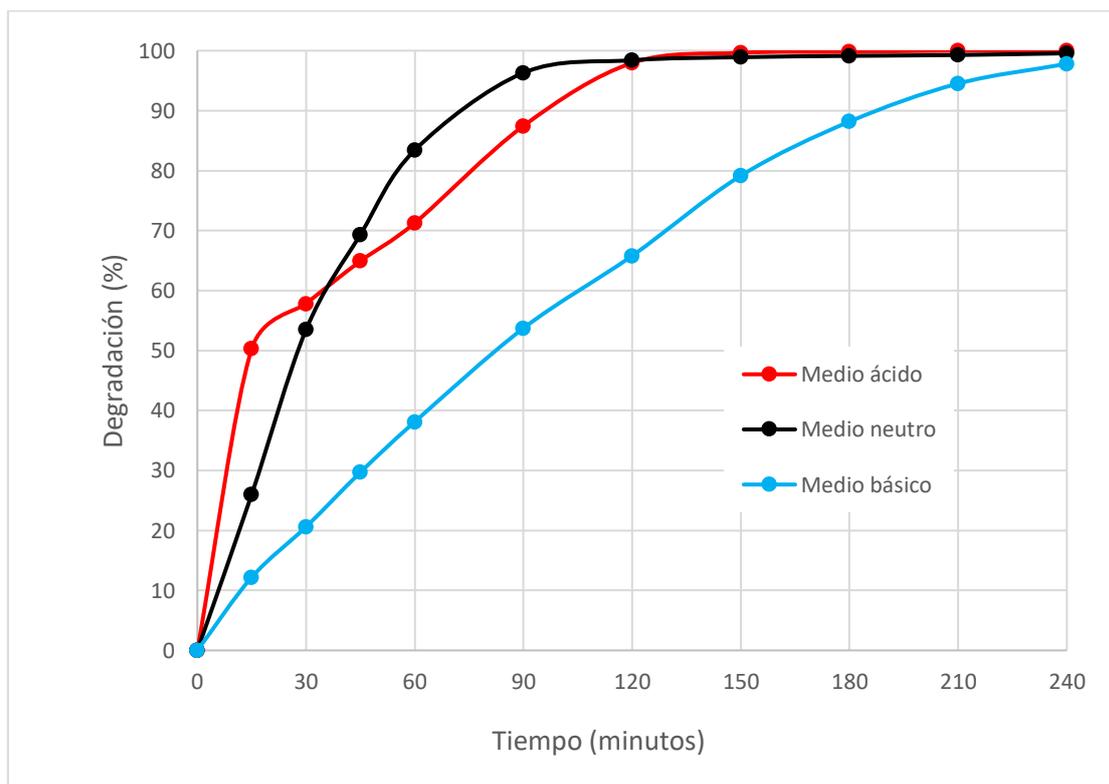


Figura 18. Efecto del pH en la degradación para el ánodo BDD a 0,2 A.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

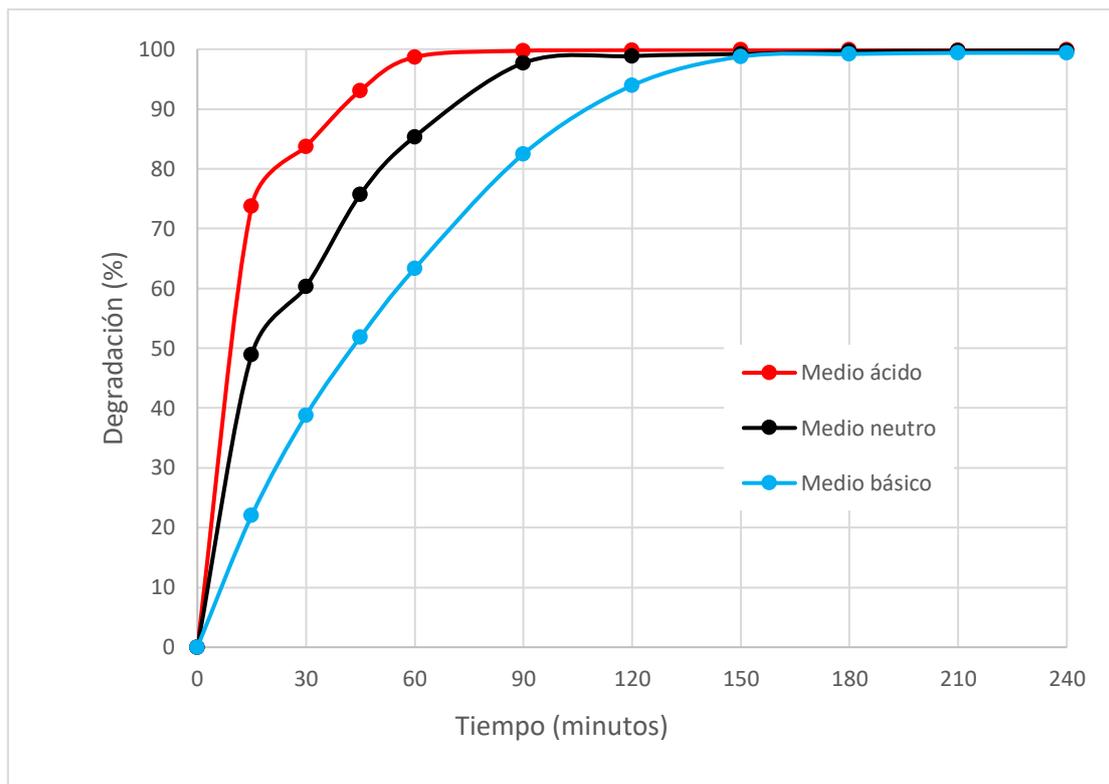


Figura 19. Efecto del pH en la degradación para el ánodo BDD a 0,4 A.

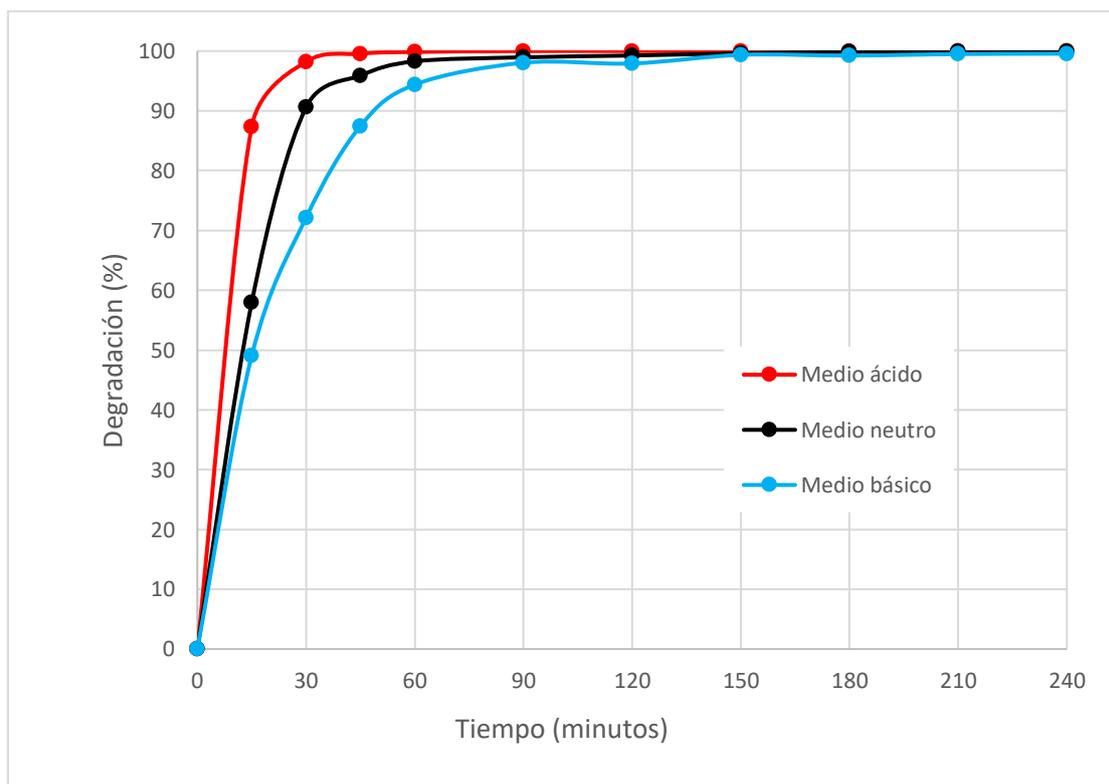


Figura 20. Efecto del pH en la degradación para el ánodo BDD a 0,6 A.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica
de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

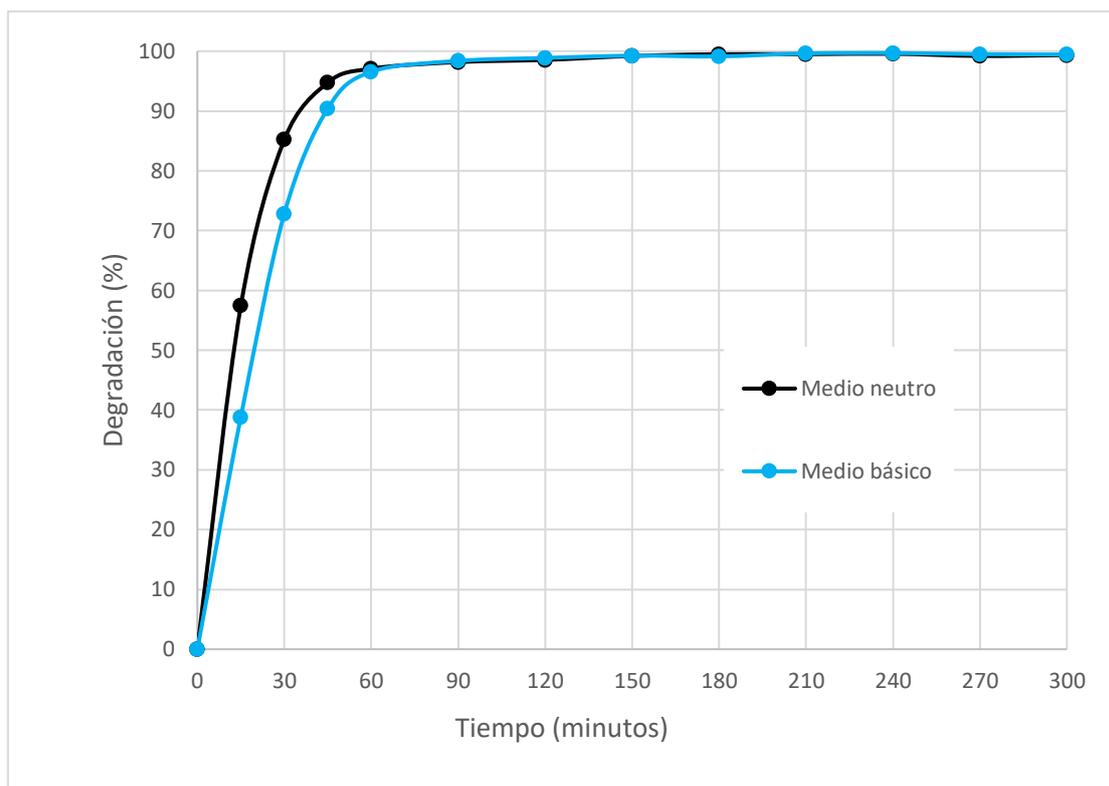


Figura 21. Efecto del pH en la degradación para el ánodo BDD a 0,8 A.

De forma análoga a la decoloración, dado que los porcentajes de degradación se calculan a partir de la concentración y esta, a partir de la absorbancia, la tendencia observada de las figuras anteriores es similar, puesto que con el aumento de la intensidad las diferencias entre los distintos pH son cada vez menores.

Sin embargo, se producen algunas diferencias, como a la intensidad de 0,2 A, a la cual en los tiempos iniciales la degradación en medio ácido es superior hasta los 45 minutos, momento en el que en medio neutro sobrepasa al medio ácido. Esto es debido a que en medio ácido se produce una disminución en la velocidad de la degradación entre los tiempos de 15 a 120 minutos. Aun así, el mayor porcentaje se obtiene al mismo tiempo que en medio neutro.

De las gráficas se corrobora, por una parte, que para el ánodo BDD los mejores resultados se obtienen en el caso de medio ácido, ya que para las intensidades aplicadas comprendidas entre 0,4 y 0,6 A la evolución de la degradación es más rápida y, por otra parte, que en medio básico, aunque a 0,8 A se aproxima a la tendencia obtenida a pH neutro, la evolución es más lenta.

Cabe destacar que, pese a que no se dispongan datos a pH ácido para la intensidad de 0,8 A, se supone que sigue la misma tendencia que en las gráficas anteriores, alcanzando el 100% de degradación en un tiempo menor.

6.1.3 Evolución de la mineralización con el tiempo.

Es importante conocer si la oxidación del contaminante es total o no, puesto que se puede transformar en otros productos más perjudiciales que el de partida, y de ahí la importancia de calcular el porcentaje de mineralización, que se obtiene a partir de la (Ec.8).

Como se ha hecho anteriormente, primero se mostrarán los valores de COT y porcentaje de mineralización calculados en medio básico.

Tabla 9. COT y porcentaje de mineralización con ánodo BDD en medio básico.

Tiempo (min)	I = 0,2 A		I = 0,4 A		I = 0,6 A		I = 0,8 A	
	COT (mg/L)	%MIN						
0	53,20	0,00	49,92	0,00	51,10	0,00	51,70	0,00
15	48,88	8,12	52,05	0,00	49,26	3,60	50,35	2,61
30	46,96	11,73	42,78	14,31	43,63	14,63	45,24	12,50
45	43,69	17,89	41,81	16,25	39,94	21,84	39,12	24,34
60	41,10	22,75	40,10	19,68	38,10	25,45	34,01	34,23
90	35,25	33,75	34,24	31,41	32,15	37,08	26,45	48,84
120	31,93	39,98	29,56	40,79	24,21	52,62	19,00	63,25
150	27,93	47,51	24,29	51,34	17,55	65,66	14,13	72,67
180	26,64	49,93	20,82	58,30	28,57	44,10	10,05	80,57
210	22,98	56,80	16,67	66,61	10,21	80,02	6,71	87,03
240	20,06	62,29	13,78	72,40	7,84	84,67	6,63	87,18
270	---	---	---	---	---	---	6,26	87,90
300	---	---	---	---	---	---	5,60	89,17

Los porcentajes de mineralización tanto en medio neutro como ácido se muestran en las Tabla 10 y 11.

Tabla 10. Porcentaje de mineralización con ánodo BDD en medio neutro.

Tiempo (min)	I = 0,2 A*	I = 0,4 A*	I = 0,6 A*	I = 0,8 A
	%MIN	%MIN	%MIN	%MIN
0	0,00	0,00	0,00	0,00
15	8,87	10,12	11,13	1,77
30	14,96	16,04	15,90	7,39
45	19,97	24,94	24,37	18,45
60	26,95	33,77	33,99	31,88
90	39,53	42,95	50,97	39,71
120	47,21	52,13	59,46	60,29
150	51,28	62,85	70,02	69,93
180	51,70	73,15	75,53	73,82

Tabla 10 (continuación). Porcentaje de mineralización con ánodo BDD en medio neutro.

	I = 0,2 A *	I = 0,4 A *	I = 0,6 A *	I = 0,8 A
Tiempo (min)	%MIN	%MIN	%MIN	%MIN
210	51,08	73,76	76,91	77,62
240	51,70	77,53	77,99	83,02
270	---	---	---	80,85
300	---	---	---	79,08

(*) Valores extraídos de [60].

Tabla 11. Porcentaje de mineralización con ánodo BDD en medio ácido [60].

	I = 0,2 A	I = 0,4 A	I = 0,6 A
Tiempo (min)	%MIN	%MIN	%MIN
0	0,00	0,00	0,00
15	10,14	9,71	17,37
30	14,39	12,58	23,64
45	19,34	21,19	32,53
60	25,94	24,28	39,80
90	33,73	33,33	46,87
120	41,98	40,40	67,27
150	49,29	45,92	83,84
180	54,01	65,34	82,83
210	58,73	74,17	82,02
240	63,21	80,57	86,06

Para el caso de la mineralización, en todos los casos se obtiene el mayor porcentaje en el tiempo final de ensayo. No obstante, hay diferencias en cuanto a los valores obtenidos, quedando constatado que los peores se obtienen para medio neutro, con porcentajes que varían entre el 51,70% a la intensidad de 0,2 A hasta 83,02% a 0,8 A.

Por otra parte, entre los otros medios, aunque los porcentajes son ligeramente superiores a pH ácido (Tabla 11), la diferencia con la disolución a pH básico (Tabla 9) es mínima, siendo la mayor de 8 puntos porcentuales a la intensidad de 0,4 A. También hay que señalar que, aunque no se tengan resultados para la intensidad de 0,8 A en medio ácido, se espera que siga la misma tendencia, siendo también ligeramente superior al obtenido en medio básico, cuyo valor es del 89,17%.

En resumen, aunque las mejores mineralizaciones para el ánodo BDD se obtienen a pH ácido, no existe una diferencia notoria o significativa con las obtenidas a pH básico. Además, los mayores porcentajes se obtienen a la mayor intensidad aplicada.

Las representaciones gráficas para cada una de las intensidades de la evolución de la evolución del porcentaje de mineralización que se produce con cada uno de los medios se pueden apreciar en las Figuras 22 a 25.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

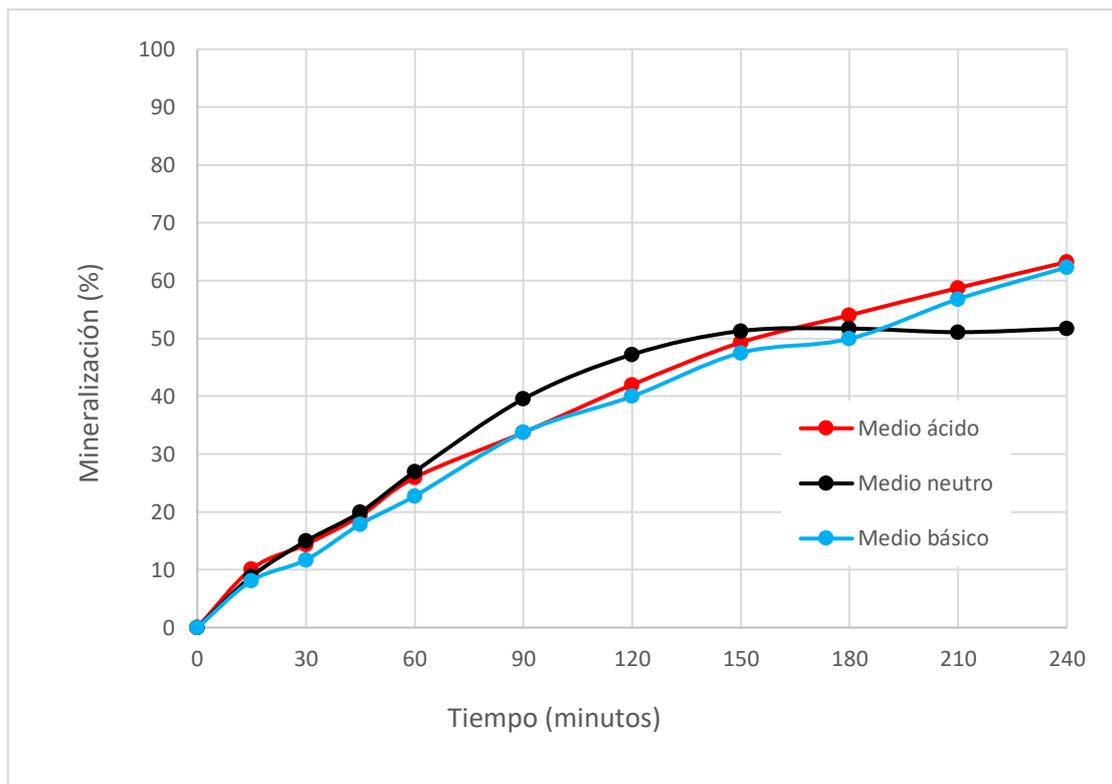


Figura 22. Efecto del pH en la mineralización para el ánodo BDD a 0,2 A.

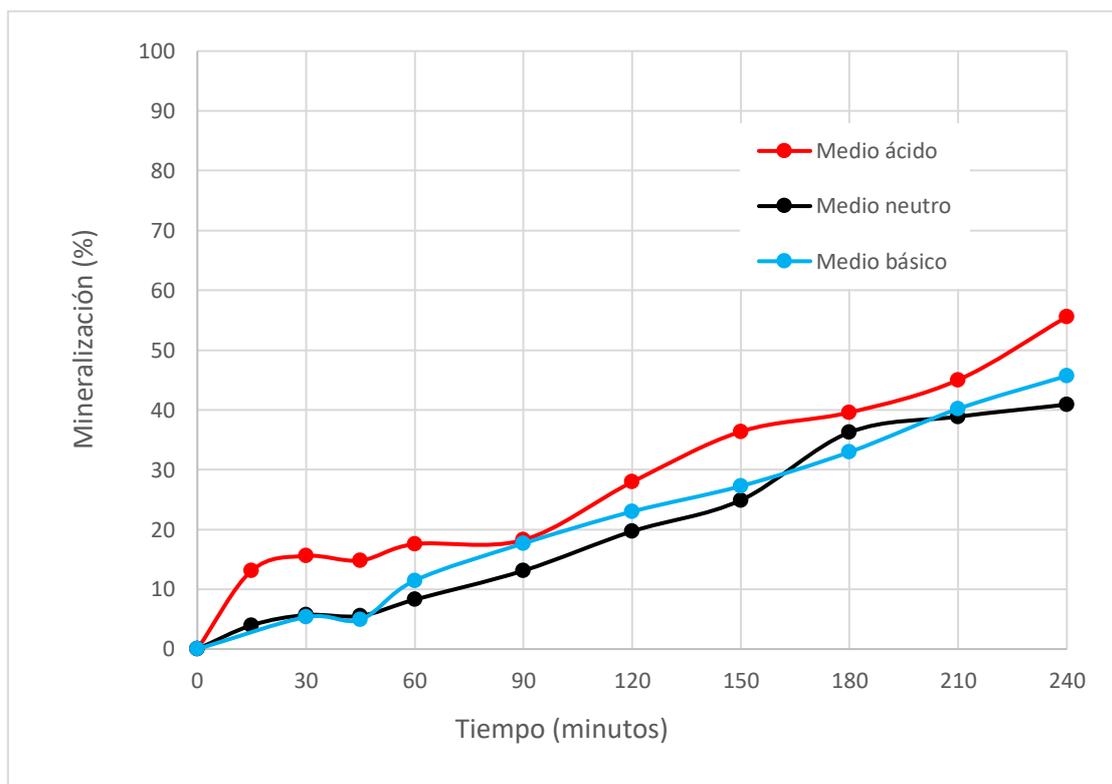


Figura 23. Efecto del pH en la mineralización para el ánodo BDD a 0,4 A.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

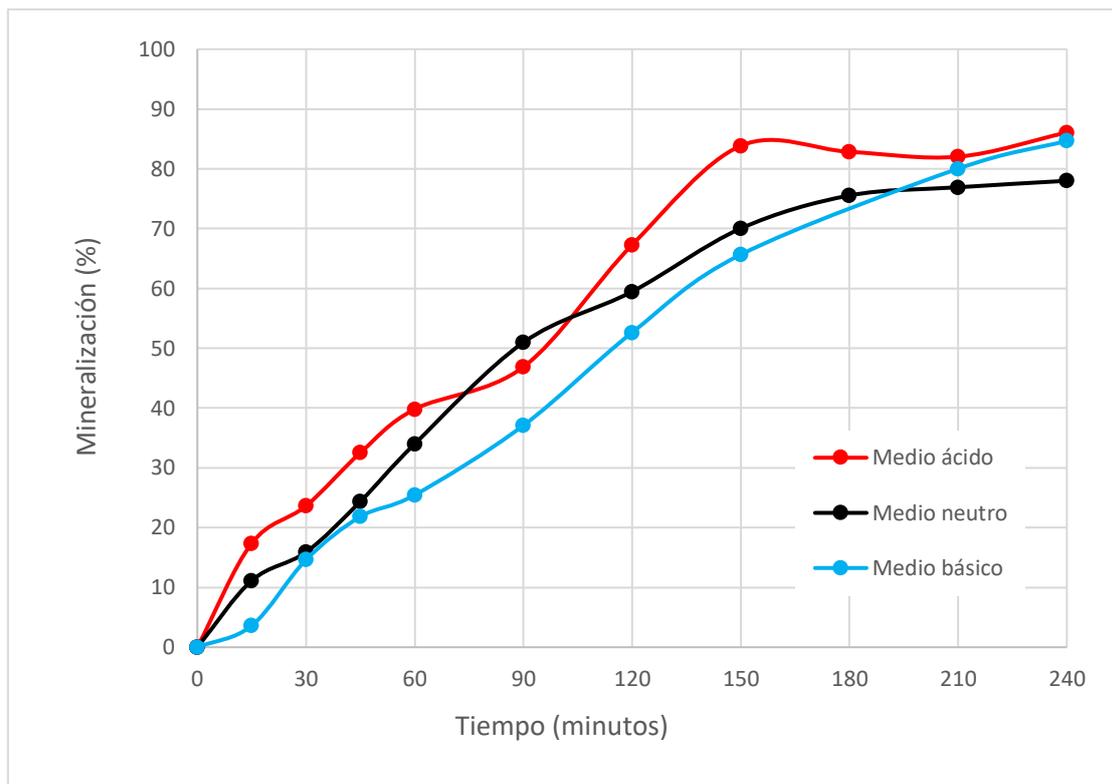


Figura 24. Efecto del pH en la mineralización para el ánodo BDD a 0,6 A.

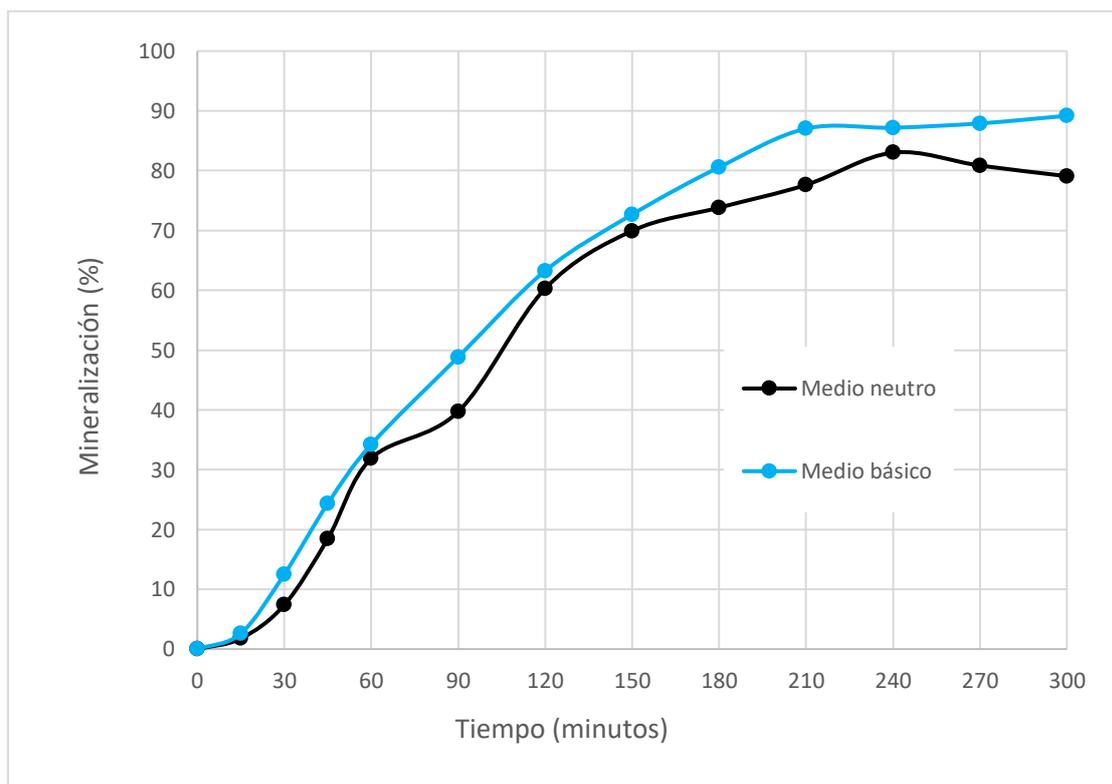


Figura 25. Efecto del pH en la mineralización para el ánodo BDD a 0,8 A.

De las representaciones anteriores se puede comprobar visualmente que, en medio neutro, los porcentajes obtenidos al final de los ensayos respecto a medio básico y ácido son siempre menores, a excepción de a la intensidad de 0,4 A. Además, en cuanto al medio básico y ácido no se puede determinar con certeza cuál es el que proporciona unos mejores resultados, puesto que en ambos medios se llegan a alcanzar valores similares.

Otro dato importante es que en ningún caso se alcanza el 100% de mineralización que se correspondería a una oxidación completa del naranja de metilo, aunque sí que se alcanzan valores cercanos al 90% para la mayor intensidad de trabajo. El hecho de que no se alcance el 100% de mineralización quiere decir, que como consecuencia de la oxidación del naranja de metilo se han formado compuestos orgánicos muy estables que son difíciles de oxidar.

6.1.4 Evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo.

El rendimiento eléctrico da una idea de la eficacia del proceso, es decir, el porcentaje de carga eléctrica que se emplea en producir la reacción de interés. Los rendimientos eléctricos se han obtenido para cada instante de tiempo a partir de la (Ec.9) y se presentan en la Figura 26 a pH básico.

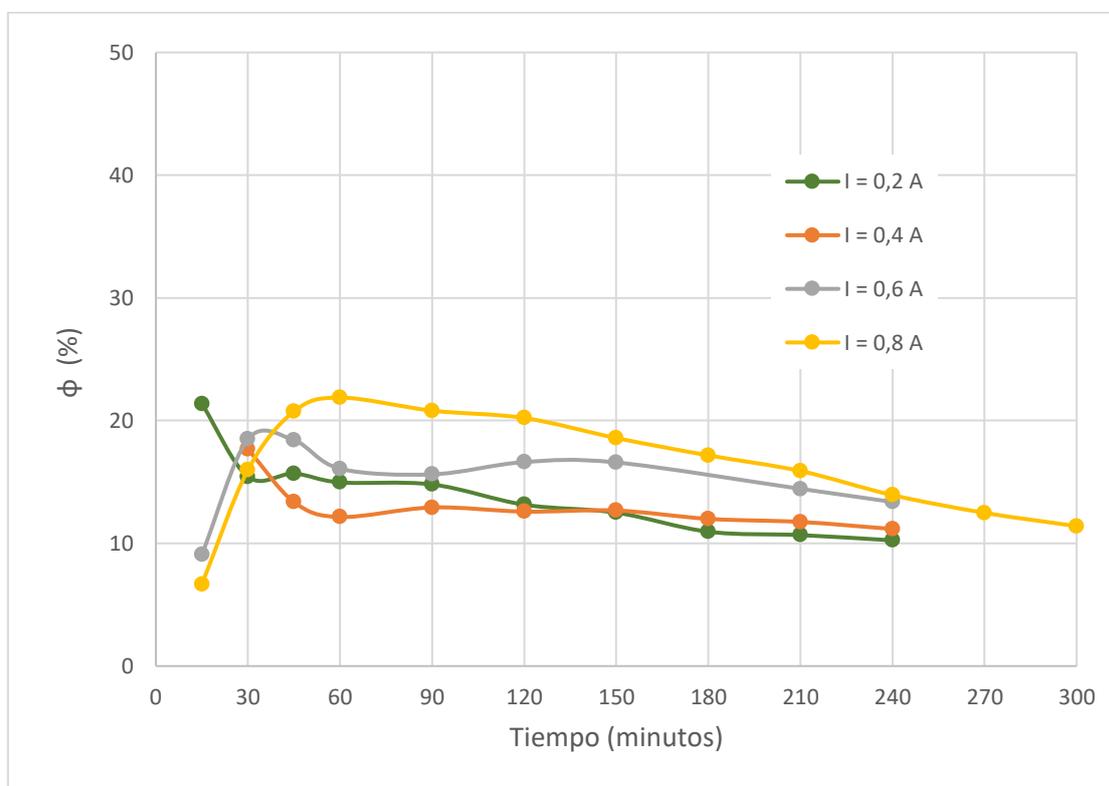


Figura 26. Evolución del rendimiento eléctrico para el ánodo BDD en medio básico.

A la vista de los resultados se puede determinar que el rendimiento eléctrico disminuye progresivamente con el tiempo para cada una de las intensidades. Esto se debe a que durante el

proceso de oxidación el naranja de metilo está siendo degradado, por lo que su concentración disminuye, y la energía eléctrica necesaria para la reacción de oxidación cada vez es mayor, empleándose esta en otras reacciones paralelas. De hecho, desde el principio del ensayo, ya se invierte energía en estas reacciones, dado que el rendimiento eléctrico es siempre inferior al 100%.

Además, aunque el rendimiento eléctrico es inversamente proporcional a la intensidad, el incremento del rendimiento eléctrico con la intensidad observado en la Figura anterior, se debe a que el grado de mineralización aumenta con la intensidad aplicada, aportando este parámetro una mayor contribución en la (Ec.9). El comportamiento observado en la Figura anterior, es similar al de los medios neutro y ácido.

En las Figuras 27 a 30 se muestran los rendimientos para cada una de las intensidades aplicadas.

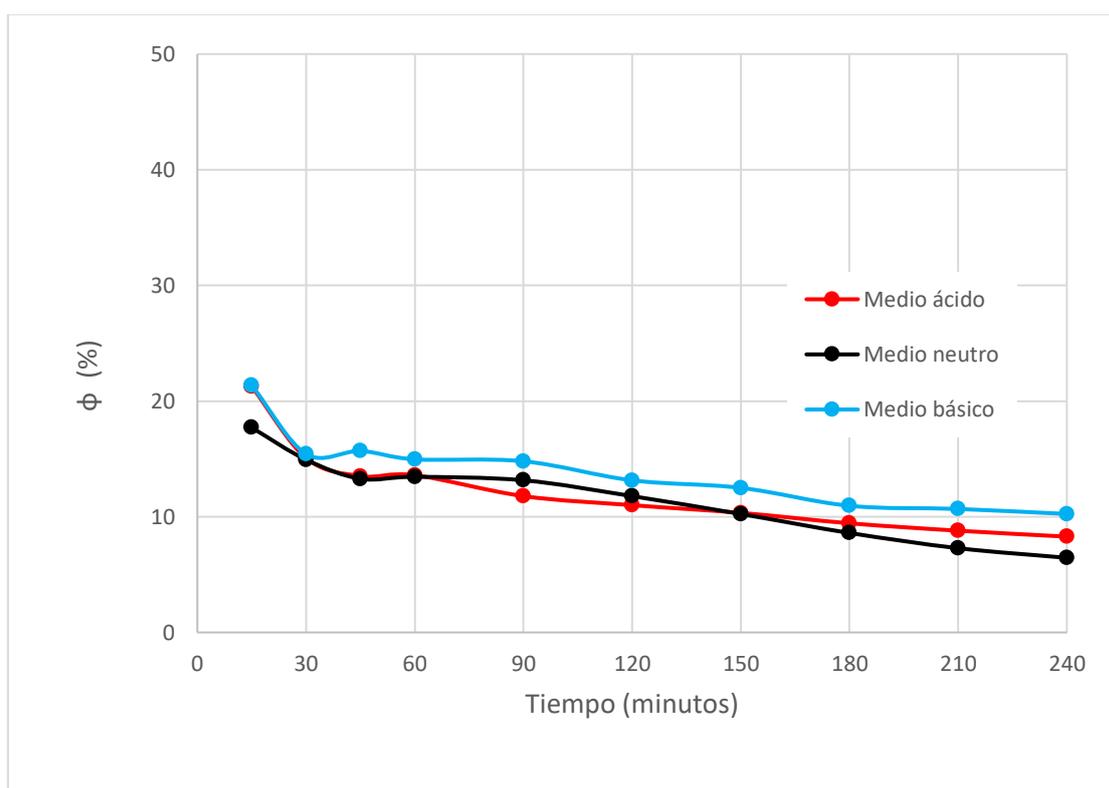


Figura 27. Efecto del pH en el rendimiento eléctrico para el ánodo BDD a 0,2 A.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

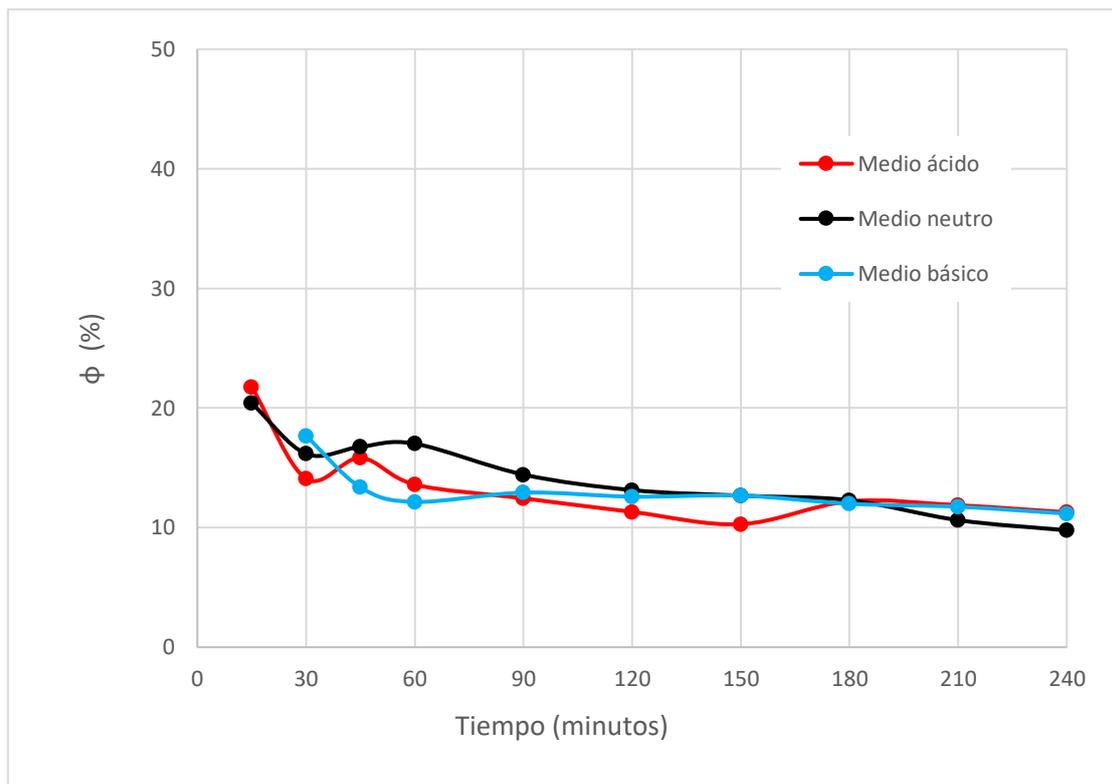


Figura 28. Efecto del pH en el rendimiento eléctrico para el ánodo BDD a 0,4 A.

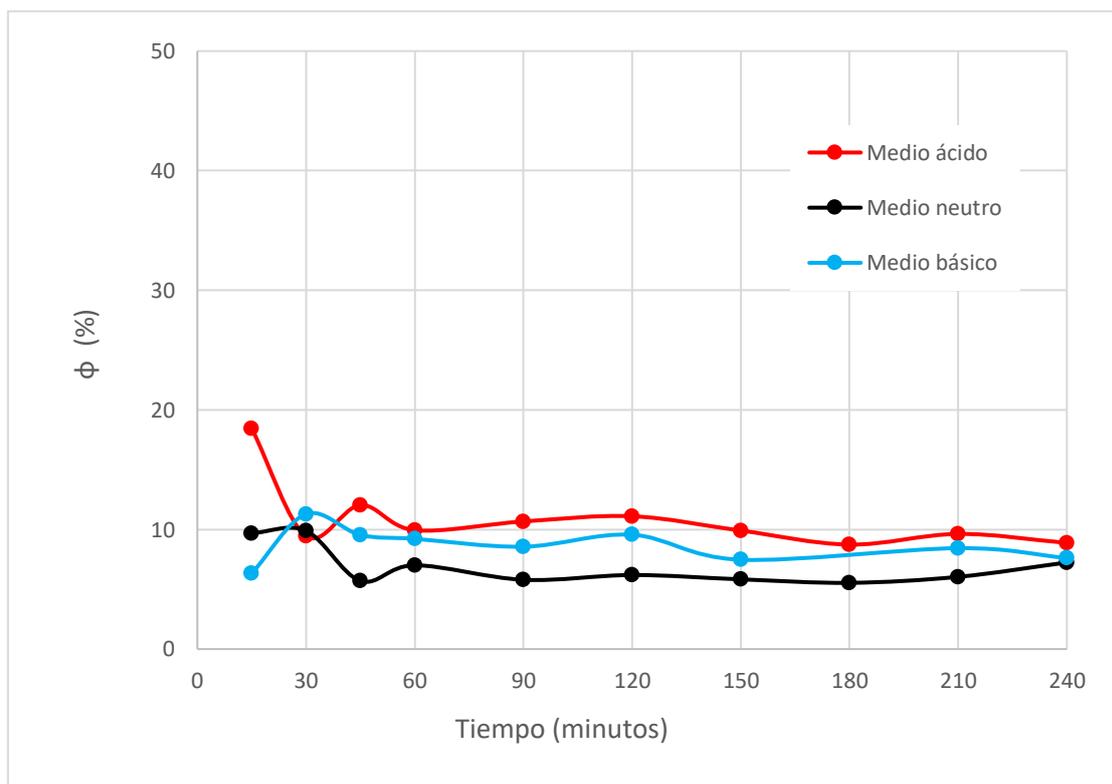


Figura 29. Efecto del pH en el rendimiento eléctrico para el ánodo BDD a 0,6 A.

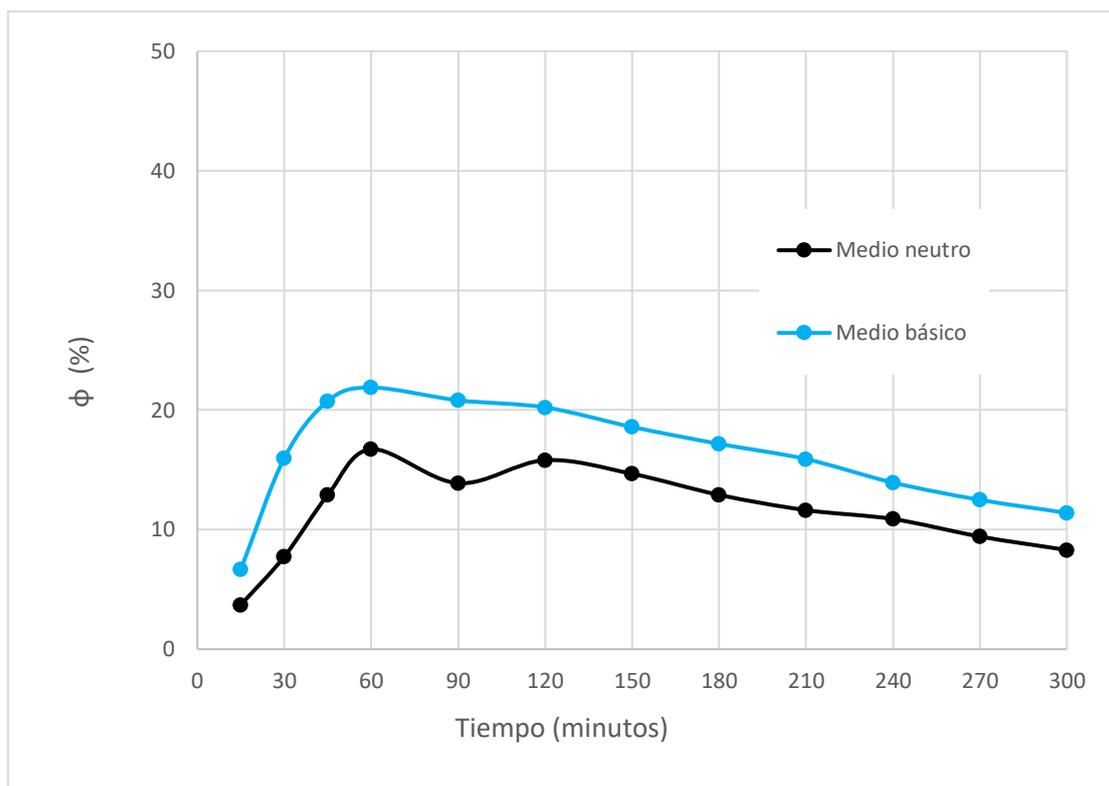


Figura 30. Efecto del pH en el rendimiento eléctrico para el ánodo BDD a 0,8 A.

De las representaciones gráficas se concluye que, puesto que el porcentaje de mineralización era similar en medio ácido y básico, los rendimientos obtenidos son similares en ambos medios, y ligeramente inferiores en medio neutro.

6.2 Resultados para el ánodo Cerámico 1.

Para el ánodo Cerámico 1 se expondrán, primeramente, las tablas para cada uno de los parámetros con los valores calculados únicamente a pH básico y, posteriormente, se representarán gráficamente para cada intensidad y distintos medios.

6.2.1 Evolución de la decoloración con el tiempo.

Mediante la aplicación de la (Ec.5) a los valores de absorbancia obtenidos de las muestras extraídas a distintos tiempos de ensayo, se calculan los porcentajes de decoloración, que nos permitirá conocer si la aplicación de este ánodo consigue eliminar el color de la disolución de naranja de metilo inicial. Los valores de absorbancia y porcentaje de decoloración en medio básico se muestran en la Tabla 12.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica
de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

Tabla 12. Absorbancia y porcentaje de decoloración con ánodo Cerámico 1 en medio básico.

Tiempo (min)	I = 0,2 A		I = 0,4 A		I = 0,6 A		I = 0,8 A	
	Abs	%DEC	Abs	%DEC	Abs	%DEC	Abs	%DEC
0	1,30	0,00	1,28	0,00	1,29	0,00	1,29	0,00
15	1,20	7,71	1,16	9,81	1,12	13,17	1,12	13,56
30	1,11	14,34	1,03	19,70	0,96	25,41	0,92	28,81
45	0,97	25,29	0,92	28,74	0,81	37,03	0,74	43,07
60	0,89	31,77	0,81	37,23	0,68	47,10	0,59	54,45
90	0,74	42,71	0,61	52,65	0,45	64,83	0,34	73,59
120	0,63	51,73	0,45	64,64	0,29	77,38	0,17	86,91
150	0,51	60,52	0,33	73,99	0,19	85,44	0,06	95,20
180	0,42	67,62	0,25	80,37	0,10	91,94	0,02	98,45
210	0,36	72,17	0,18	86,21	0,05	95,89	0,01	99,30
240	0,29	77,41	0,12	90,34	0,03	97,68	0,01	99,61
270	0,25	81,11	0,08	93,54	0,02	98,84	0,01	99,15
300	0,19	85,51	0,05	95,87	0,01	99,38	0,01	99,30

A través de la Tabla 12 se puede determinar que un incremento en la intensidad aplicada conlleva un aumento en la decoloración del naranja de metilo y una evolución más rápida en la misma. Sin embargo, conforme mayor es la intensidad, menores son las diferencias entre los valores obtenidos entre ellas. Para las intensidades de 0,4, 0,6 y 0,8 A se alcanzan valores elevados, próximos al 100%, mientras que a la intensidad de 0,2 A el porcentaje alcanzado no llega al 90% de decoloración.

A continuación, en las Figuras 31 a 34 se pueden apreciar las diferencias entre los distintos medios para una misma intensidad aplicada.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

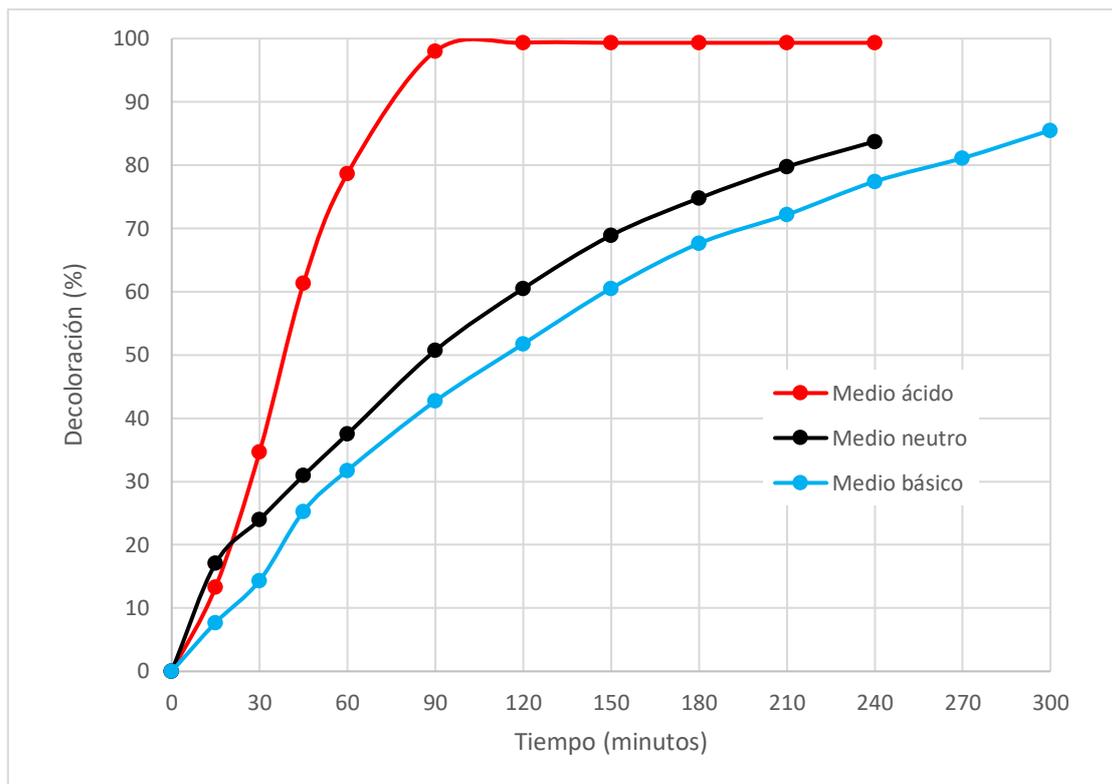


Figura 31. Efecto del pH en la decoloración para el ánodo Cerámico 1 a 0,2 A.

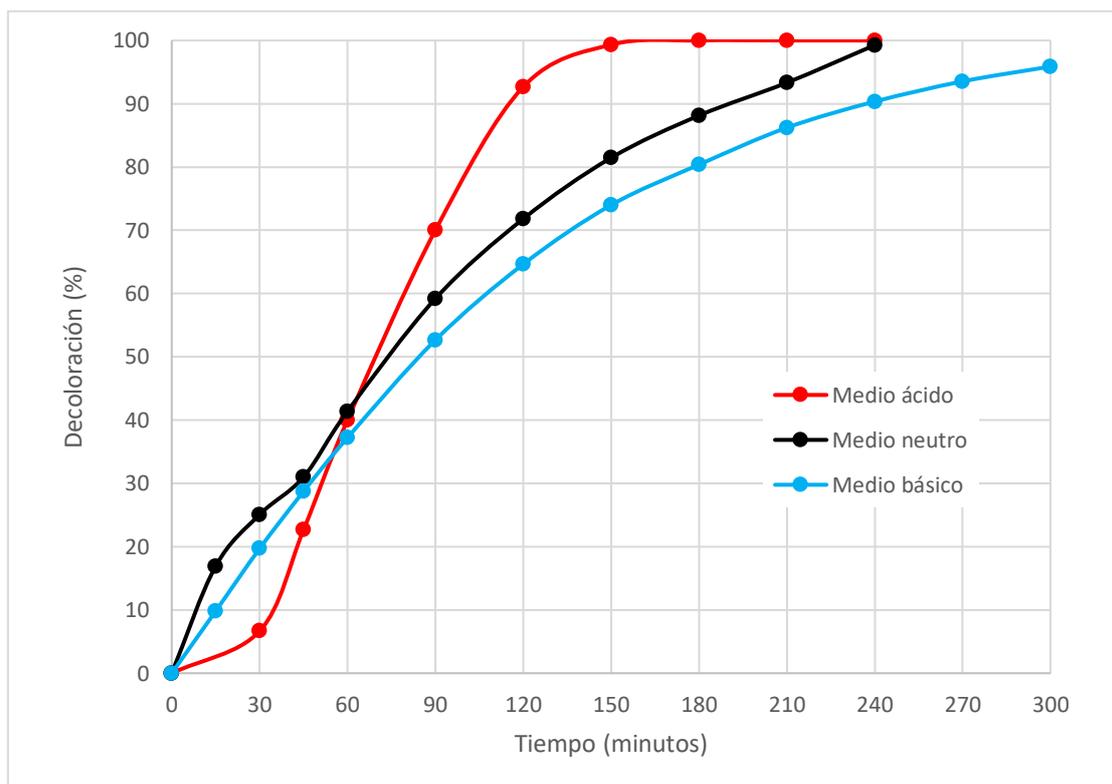


Figura 32. Efecto del pH en la decoloración para el ánodo Cerámico 1 a 0,4 A.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

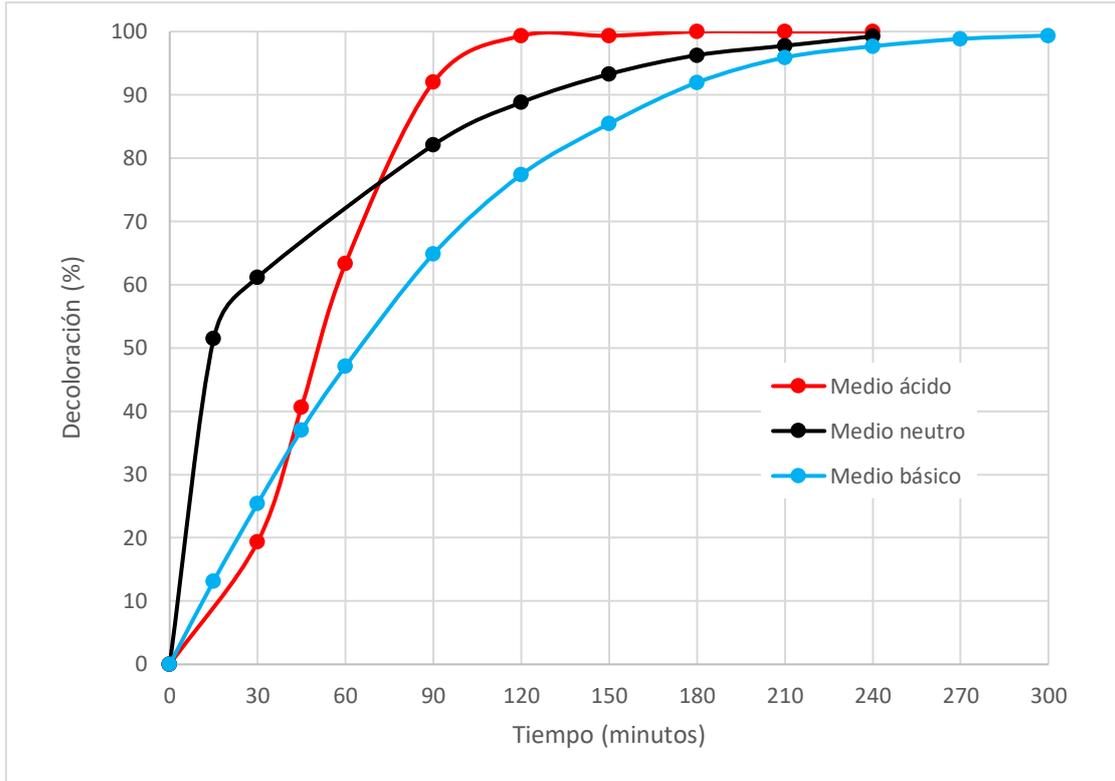


Figura 33. Efecto del pH en la decoloración para el ánodo Cerámico 1 a 0,6 A.

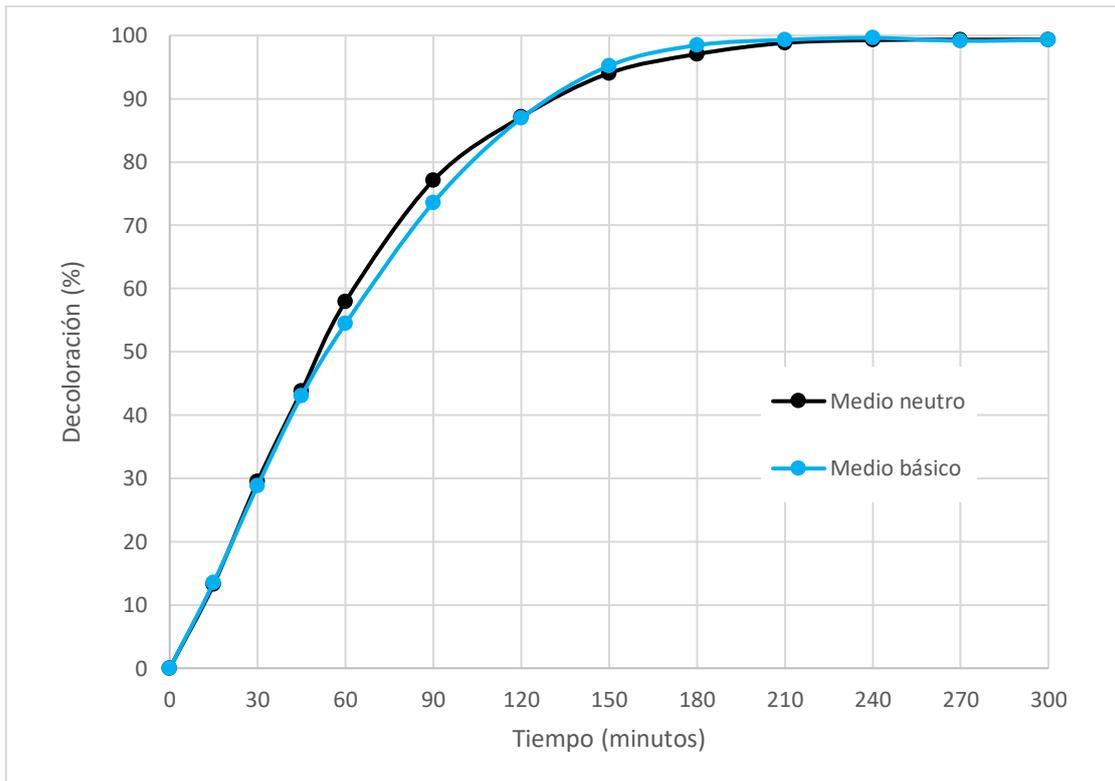


Figura 34. Efecto del pH en la decoloración para el ánodo Cerámico 1 a 0,8 A.

A la vista de las representaciones gráficas se puede concluir que en medio ácido la velocidad de decoloración es mayor, lográndose porcentajes del 100%, o muy cercanos a este, en un menor tiempo de ensayo. En cuanto al medio neutro y básico, en ambos casos la tendencia es similar para todas las intensidades, siendo los valores prácticamente iguales a la intensidad de 0,8 A.

En general, a partir de la intensidad de 0,4 A se alcanza para todos los pH decoloraciones superiores al 90%.

6.2.2 Evolución de la degradación con el tiempo.

Previamente al cálculo de los porcentajes de degradación, es importante comentar que a medio básico se producen modificaciones en la longitud de onda con el tiempo en los espectros de absorbancia a las intensidades de 0,2 y 0,8 A. Estas variaciones se muestran en las Figuras 35 y 36.

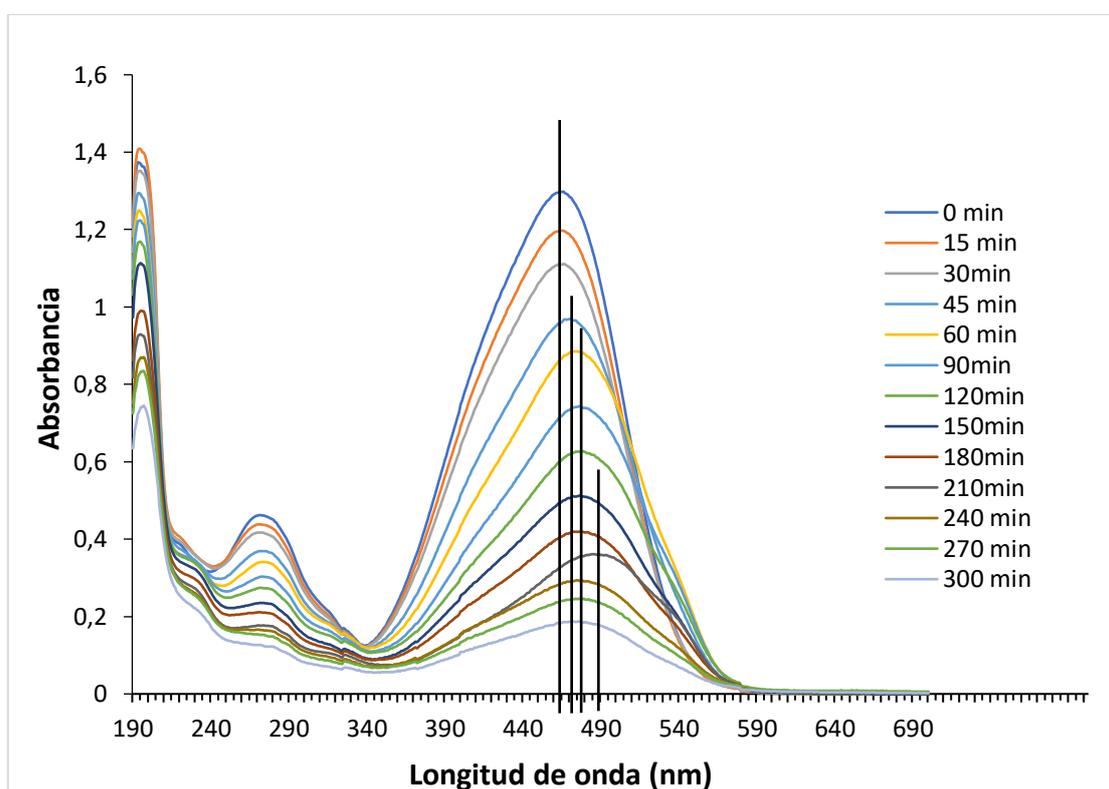


Figura 35. Espectros de absorbancia obtenidos para el ánodo Cerámico 1 a 0,2 A en medio básico.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

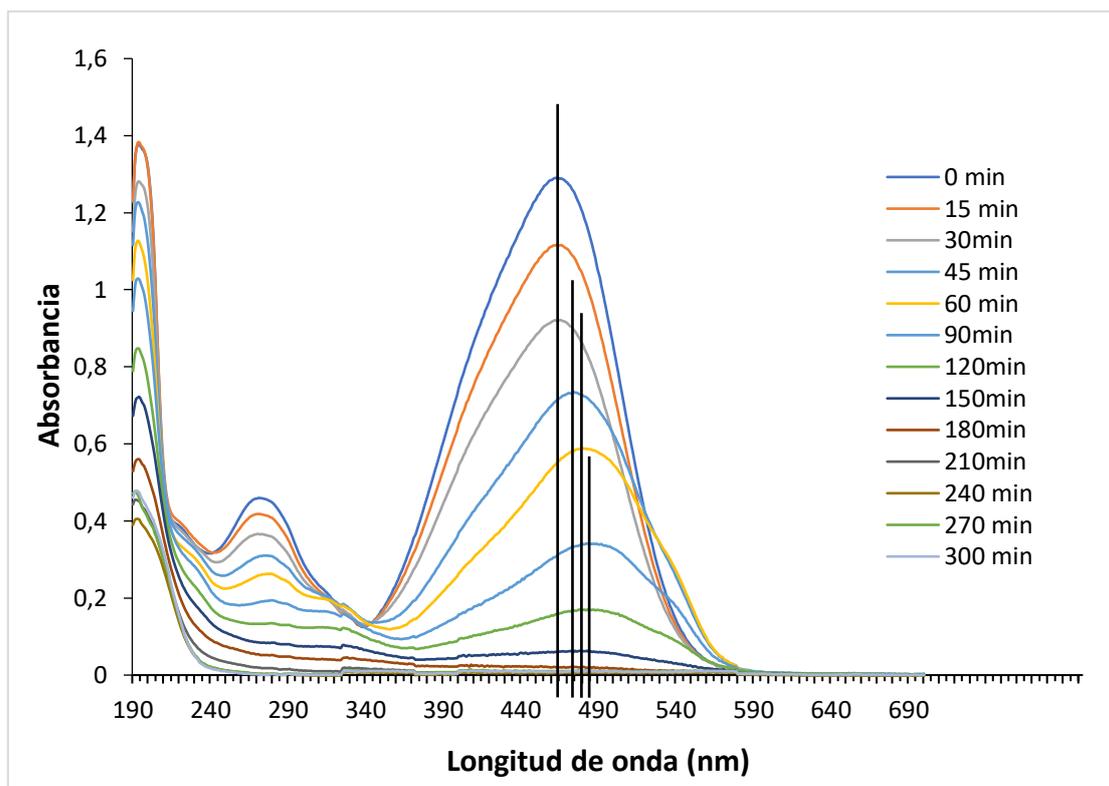


Figura 36. Espectros de absorbancia obtenidos para el ánodo Cerámico 1 a 0,8 A en medio básico.

Tal y como se aprecia en las figuras anteriores, a ambas intensidades se produce un desplazamiento de la longitud de onda máxima a partir de los 45 minutos. Este desplazamiento es progresivo con el tiempo hasta alcanzar una longitud de onda de 489 nm para la intensidad de 0,2 A y de 488 nm para la intensidad de 0,8 A.

Dado que las longitudes de onda a las que se desplaza son muy próximas a la de 464 nm, se seguirá aplicando la (Ec.6) para el cálculo de la concentración de naranja de metilo.

Conocido esto, los valores de concentración de naranja de metilo y porcentaje de degradación en medio básico calculados mediante la (Ec.6) y (Ec.7) se presentan en la Tabla 12.

Tabla 13. Concentración de naranja de metilo (NM) y porcentaje de degradación con ánodo Cerámico 1 en medio básico.

Tiempo (min)	I = 0,2 A		I = 0,4 A		I = 0,6 A		I = 0,8 A	
	[NM](mg/L)	%DEG	[NM](mg/L)	%DEG	[NM](mg/L)	%DEG	[NM](mg/L)	%DEG
0	92,91	0,00	91,98	0,00	92,48	0,00	92,48	0,00
15	85,74	7,71	82,95	9,81	80,30	13,17	79,94	13,56
30	79,58	14,34	73,85	19,70	68,98	25,41	65,83	28,81
45	69,41	25,29	65,54	28,74	58,24	37,03	33,09	64,22
60	63,40	31,77	57,74	37,23	48,93	47,10	26,43	71,42
90	53,22	42,71	43,55	52,65	32,52	64,83	15,24	83,52

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

Tabla 13 (continuación). Concentración de naranja de metilo (NM) y porcentaje de degradación con ánodo Cerámico 1 en medio básico.

Tiempo (min)	I = 0,2 A		I = 0,4 A		I = 0,6 A		I = 0,8 A	
	[NM](mg/L)	%DEG	[NM](mg/L)	%DEG	[NM](mg/L)	%DEG	[NM](mg/L)	%DEG
120	44,84	51,73	32,52	64,64	20,92	77,38	7,45	91,94
150	36,68	60,52	23,93	73,99	13,47	85,44	2,61	97,18
180	30,09	67,62	18,05	80,37	7,45	91,94	0,71	99,24
210	25,86	72,17	12,68	86,21	3,80	95,89	0,21	99,77
240	20,99	77,41	8,88	90,34	2,15	97,68	0,03	99,97
270	17,55	81,11	5,95	93,54	1,07	98,84	0,30	99,68
300	13,47	85,51	3,80	95,87	0,57	99,38	0,21	99,77

Tal y como se puede observar de la tabla anterior, en medio básico la degradación transcurre de forma más rápida a mayor intensidad aplicada. Además, a excepción de la intensidad de 0,2 A, donde el porcentaje alcanzado es del 85,51%, para el resto de las intensidades se logran porcentajes de degradación superiores al 95%, muy cercanos al 100%.

La evolución de la degradación con el tiempo para cada una de las intensidades aplicadas se muestra en las Figuras 37 a 40.

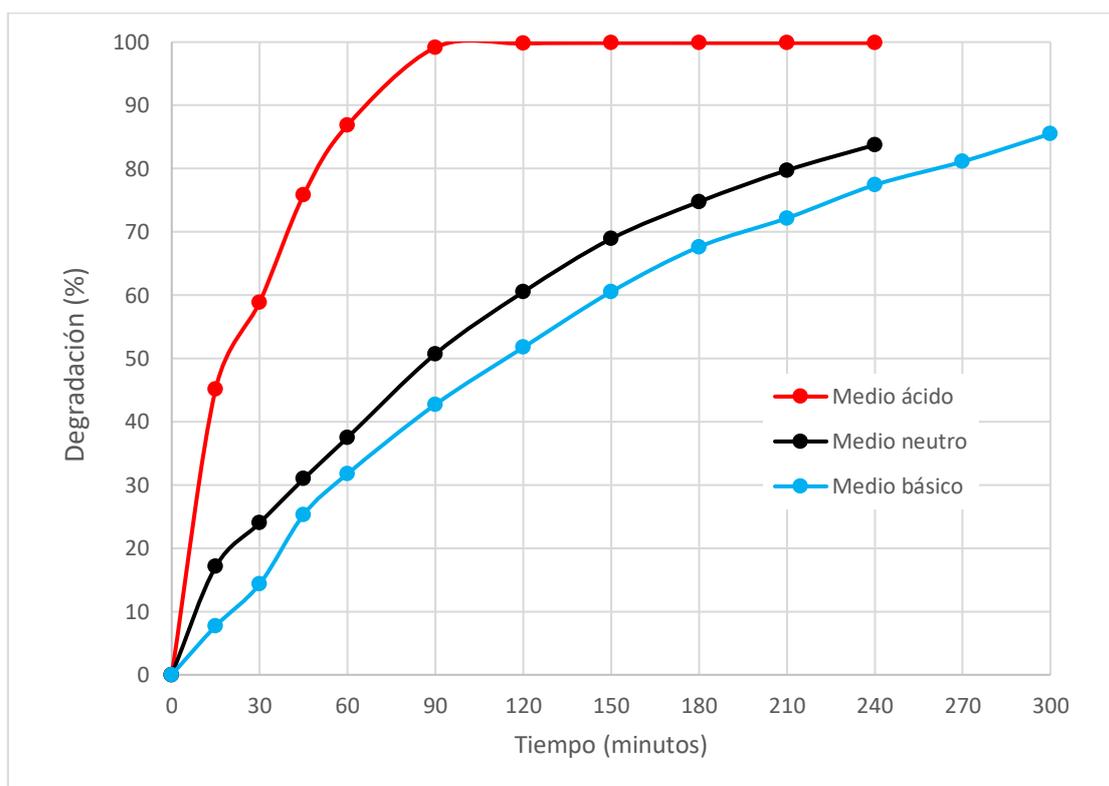


Figura 37. Efecto del pH en la degradación para el ánodo Cerámico 1 a 0,2 A.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

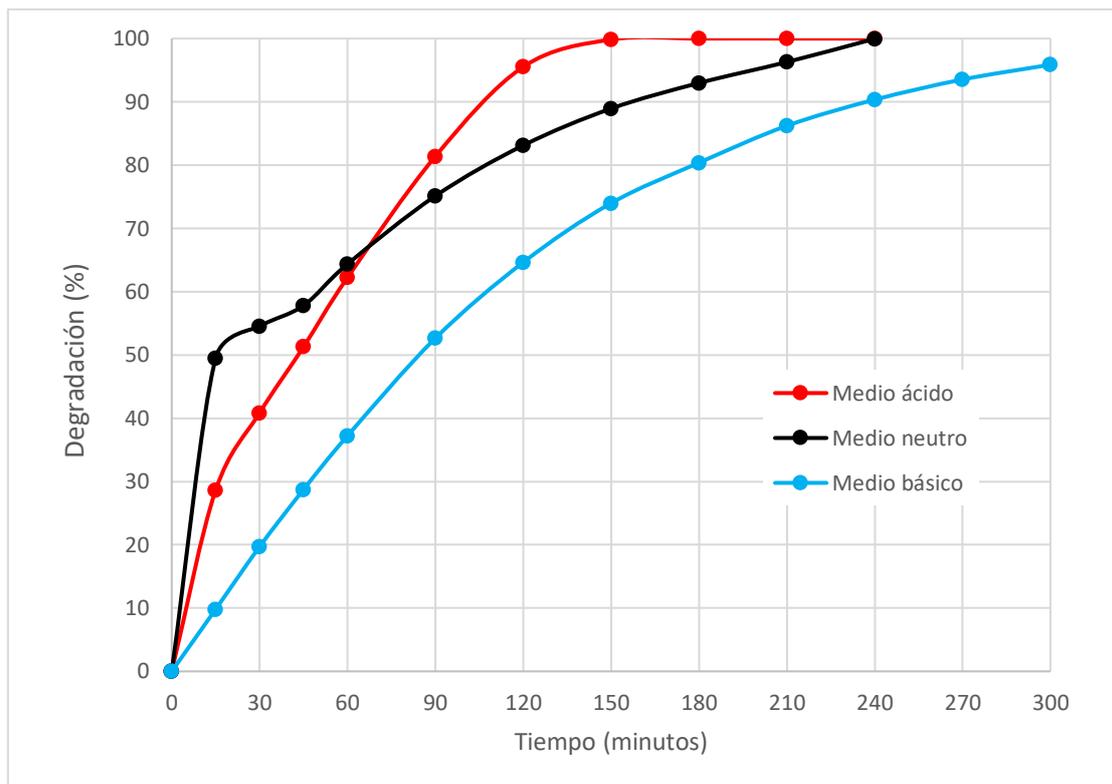


Figura 38. Efecto del pH en la degradación para el ánodo Cerámico 1 a 0,4 A.

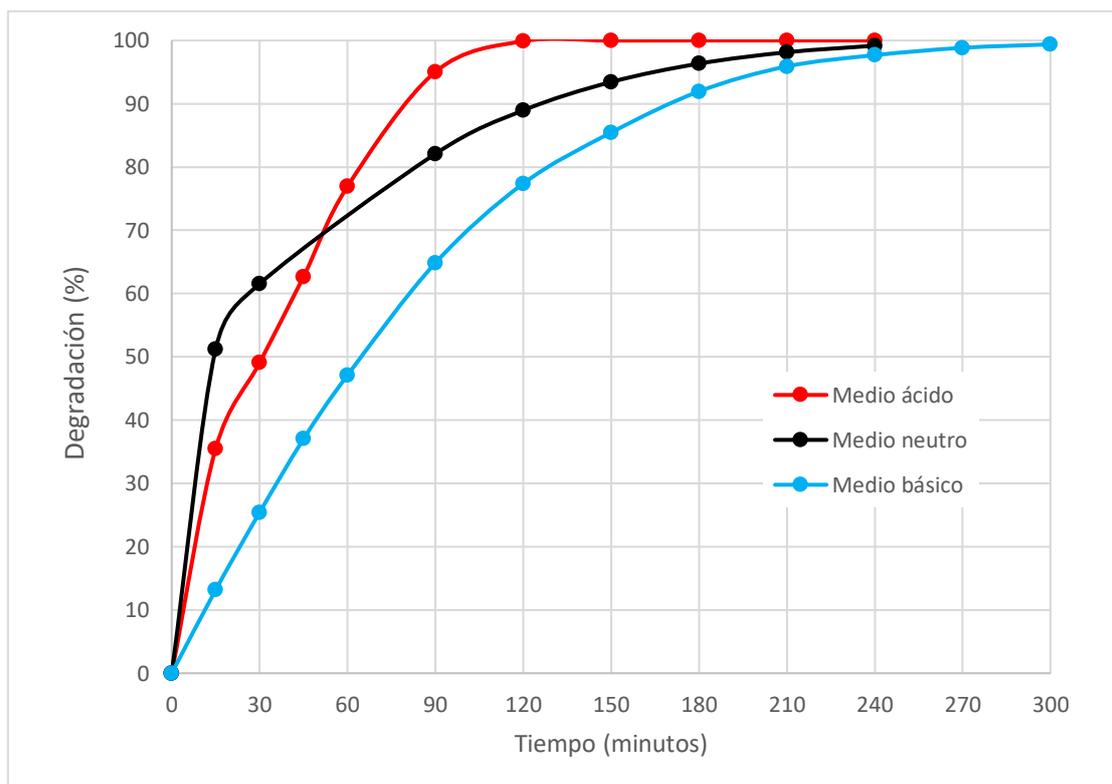


Figura 39. Efecto del pH en la degradación para el ánodo Cerámico 1 a 0,6 A.

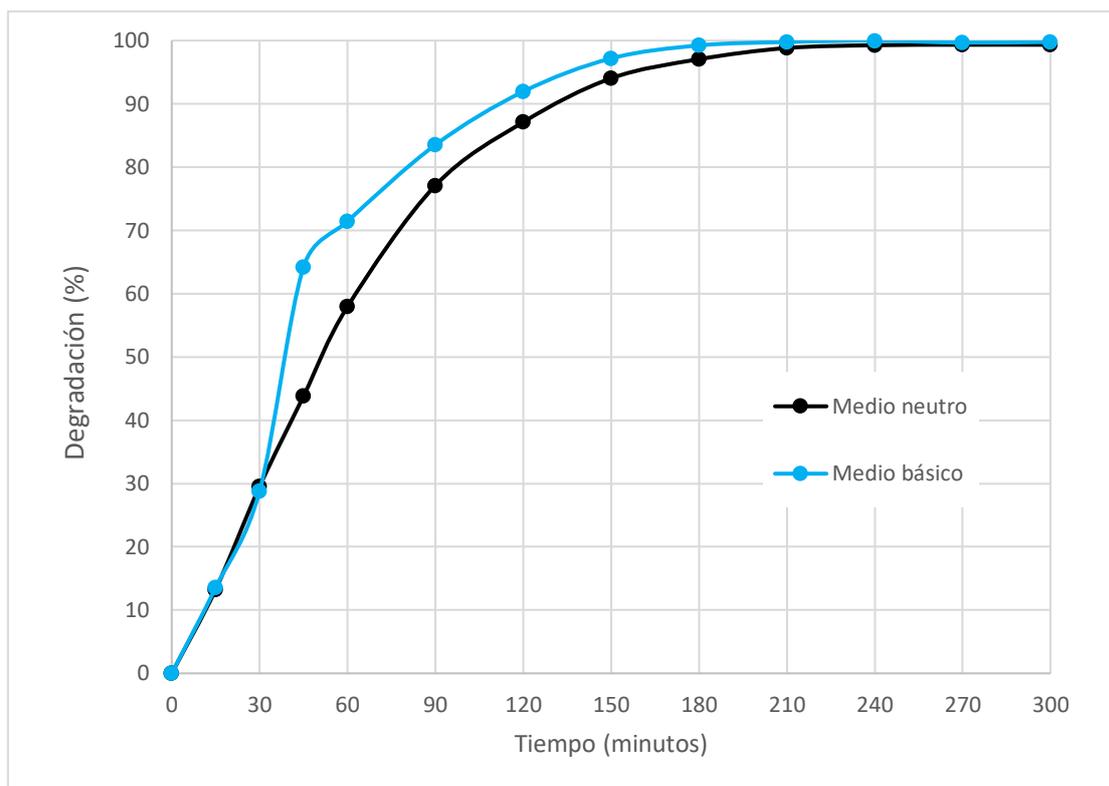


Figura 40. Efecto del pH en la degradación para el ánodo Cerámico 1 a 0,8 A.

De forma similar a lo que ocurre con la decoloración, a una mayor intensidad aplicada, mayor es la velocidad de evolución de la degradación con el tiempo, es decir, mayores porcentajes de degradación se alcanza en un menor tiempo. Aun así, esta diferencia en la velocidad es cada vez menor, produciéndose la mayor en el paso de intensidad de 0,2 a 0,4 A.

Por otra parte, en medio ácido se obtienen siempre los resultados óptimos en cuanto a degradación y las tendencias entre medio básico y medio neutro son muy similares, no observándose apenas diferencias en los resultados obtenidos a la intensidad de 0,8 A.

Así pues, las mejores condiciones para este ánodo se dan en medio ácido ya que, aunque en los otros medios también se llegan a alcanzar valores cercanos al 100%, a pH ácido se obtienen a menor intensidad aplicada (0,2 A) y a menores tiempos de ensayo.

6.2.3 Evolución de la mineralización con el tiempo.

Conocidos los valores del COT y aplicando la (Ec.8) se obtienen los resultados que se expresan, en medio básico, en la Tabla 14.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

Tabla 14. COT y porcentaje de mineralización con ánodo Cerámico 1 en medio básico.

Tiempo (min)	I = 0,2 A		I = 0,4 A		I = 0,6 A		I = 0,8 A	
	COT (mg/L)	%MIN						
0	41,38	0,00	41,10	0,00	42,27	0,00	51,30	0,00
15	40,97	0,99	40,41	1,68	40,99	3,03	44,84	12,60
30	39,44	4,68	38,90	5,35	37,71	10,80	---	---
45	38,19	7,70	39,07	4,93	36,48	13,70	36,82	28,23
60	37,34	9,75	36,39	11,46	34,82	17,64	34,31	33,12
90	36,79	11,08	33,84	17,67	31,89	24,57	31,85	37,92
120	36,58	11,59	31,65	23,00	26,81	36,59	25,86	49,59
150	34,02	17,79	29,90	27,25	27,17	35,73	23,02	55,13
180	31,54	23,77	27,56	32,95	21,66	48,76	18,57	63,81
210	35,12	15,12	24,59	40,18	18,39	56,49	15,89	69,04
240	30,74	25,70	22,32	45,69	17,63	58,30	12,63	75,39
270	28,73	30,56	20,82	49,35	17,78	57,94	14,53	71,68
300	27,08	34,55	19,01	53,74	13,815	67,32	12,05	76,51

En el caso de medio básico, para ninguna de las intensidades aplicadas se produce una oxidación completa del naranja de metilo, aunque sí se observar un aumento del porcentaje de mineralización con el incremento de la intensidad, llegando este a un 76,51% a la intensidad de 0,8 A.

Para comparar el efecto del pH en la evolución de la mineralización con el tiempo, se han representados los valores obtenidos en los distintos medios para cada una de las intensidades. Estas representaciones se pueden apreciar en las Figuras 41 a 44.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

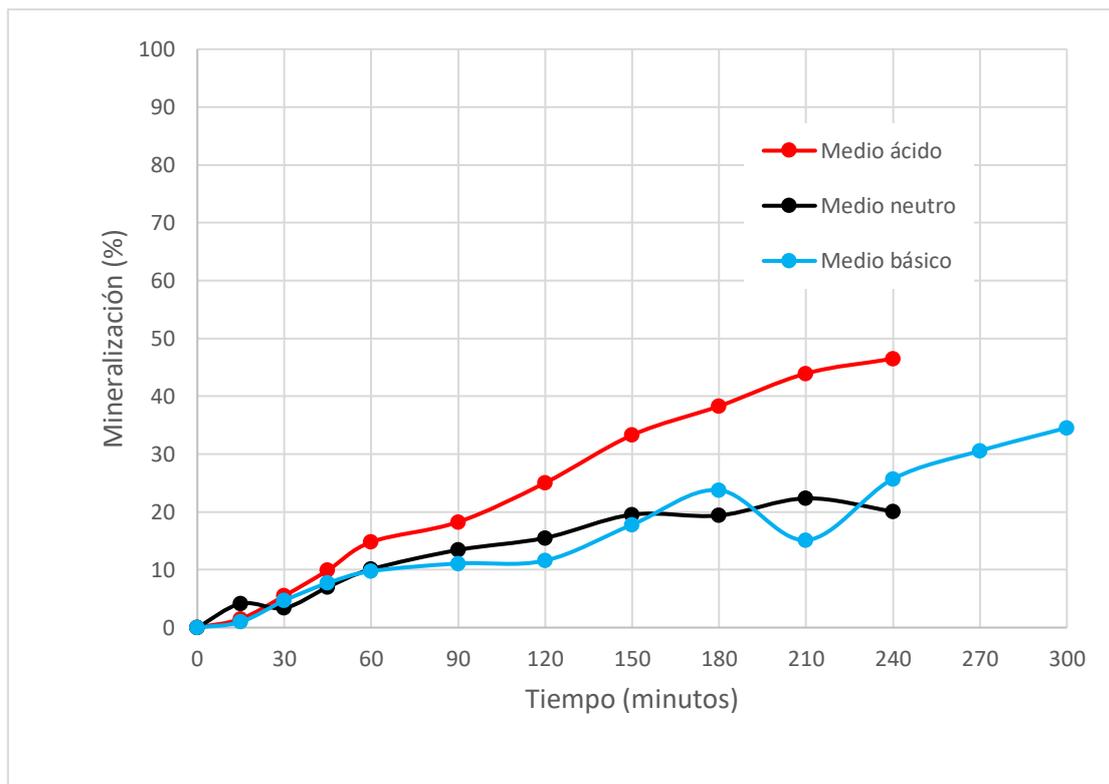


Figura 41. Efecto del pH en la mineralización para el ánodo Cerámico 1 a 0,2 A.

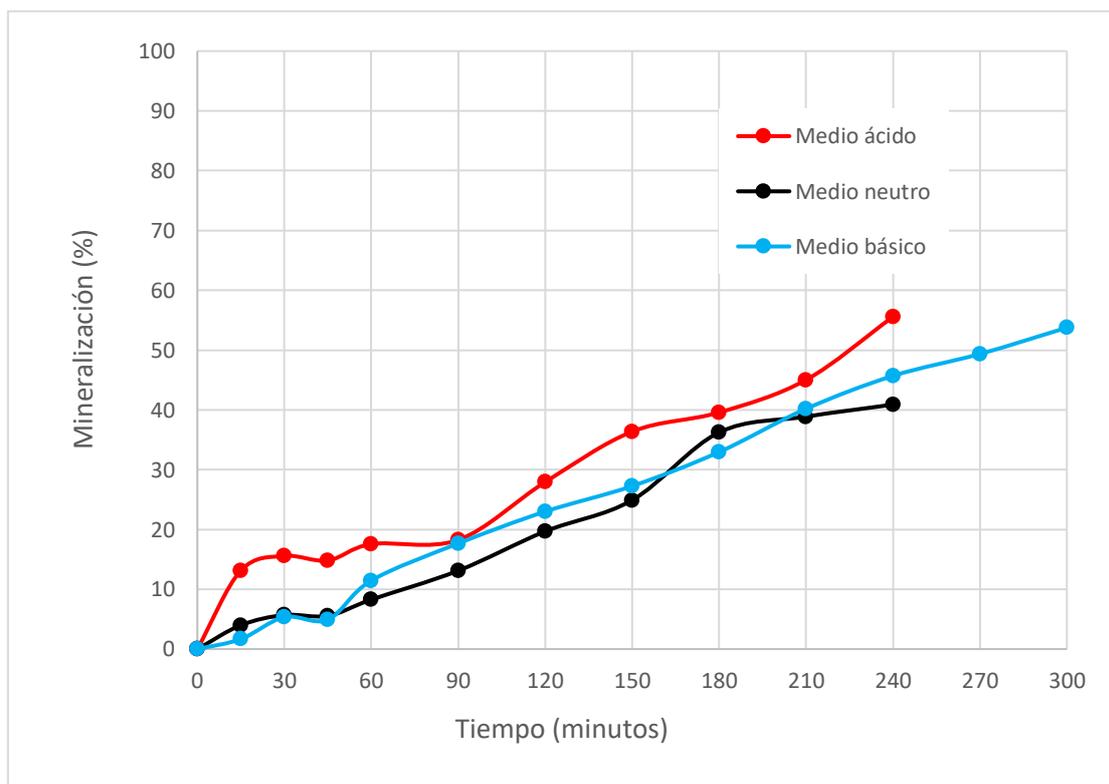


Figura 42. Efecto del pH en la mineralización para el ánodo Cerámico 1 a 0,4 A.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

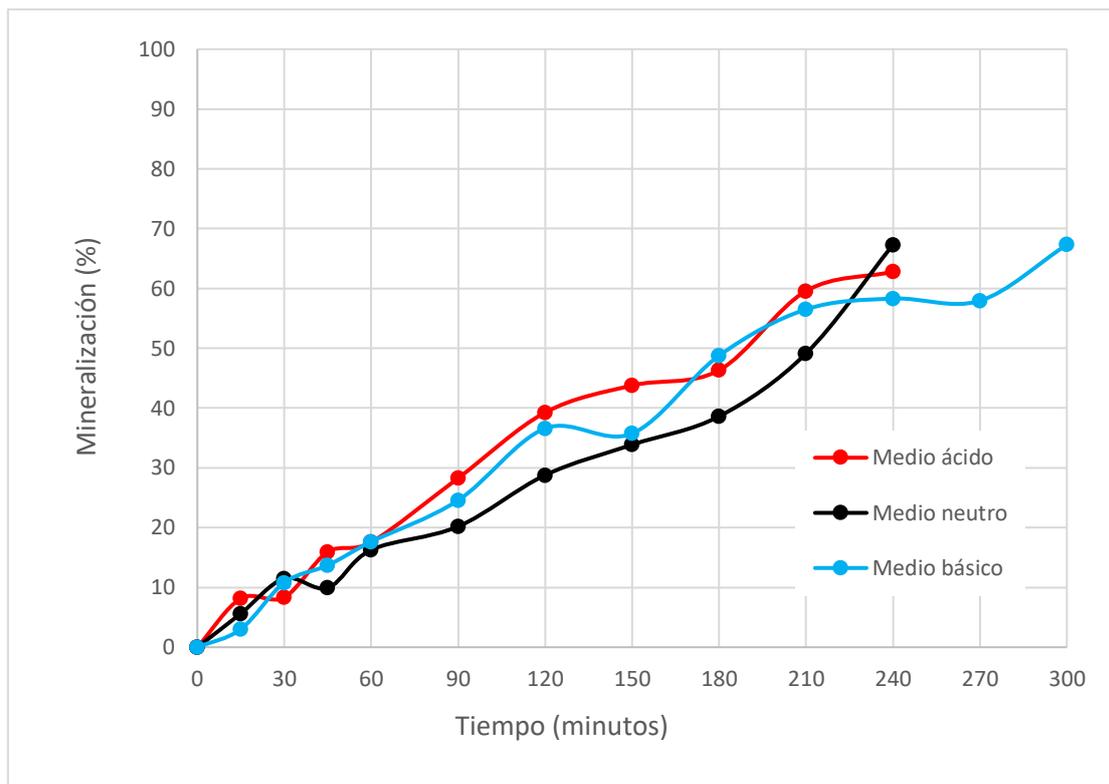


Figura 43. Efecto del pH en la mineralización para el ánodo Cerámico 1 a 0,6 A.

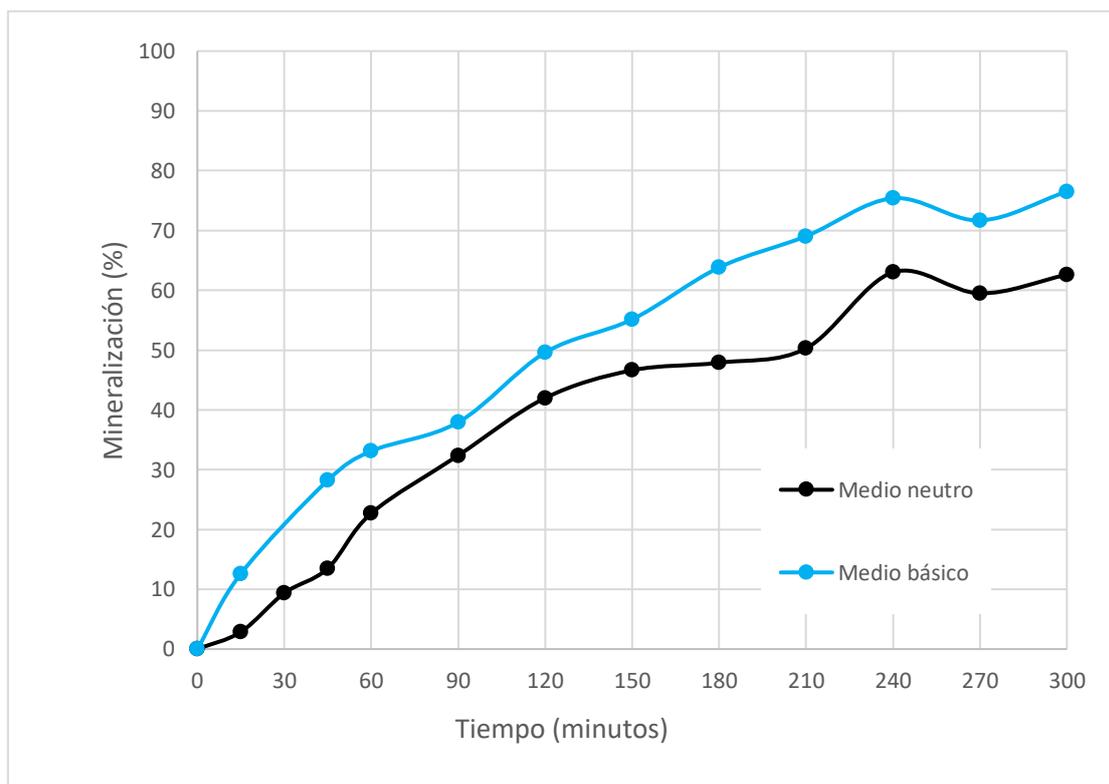


Figura 44. Efecto del pH en la mineralización para el ánodo Cerámico 1 a 0,8 A.

De las representaciones anteriores, se concluye que en ningún caso se produce la oxidación completa del naranja de metilo, ya que no se llegan a alcanzar porcentajes de mineralización del 100%, siendo el mejor resultado el obtenido en medio básico a la intensidad de 0,8 A.

Análogamente a lo que sucede con los parámetros anteriores, el porcentaje de mineralización también se ve afectado positivamente con el incremento de la intensidad.

Por otra parte, para la intensidad de 0,2 A se puede determinar claramente que en medio ácido alcanza las mayores mineralizaciones durante todo el ensayo, mientras que a las intensidades de 0,4 y 0,6 A no se puede concluir con certeza si en medio ácido o básico se logran los mayores porcentajes, puesto que en ambos medios se obtienen valores que no difieren significativamente entre ellos. Para la intensidad de 0,8 A, se aprecia una mayor diferencia entre el medio básico neutro, hecho que no sucede para las intensidades inferiores.

6.2.3 Evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo.

Para poder determinar la eficacia del proceso mediante este ánodo, se calculan los rendimientos eléctricos mediante la aplicación de la (Ec.9). En la Figura 45 se muestran los porcentajes calculados para cada instante de tiempo.

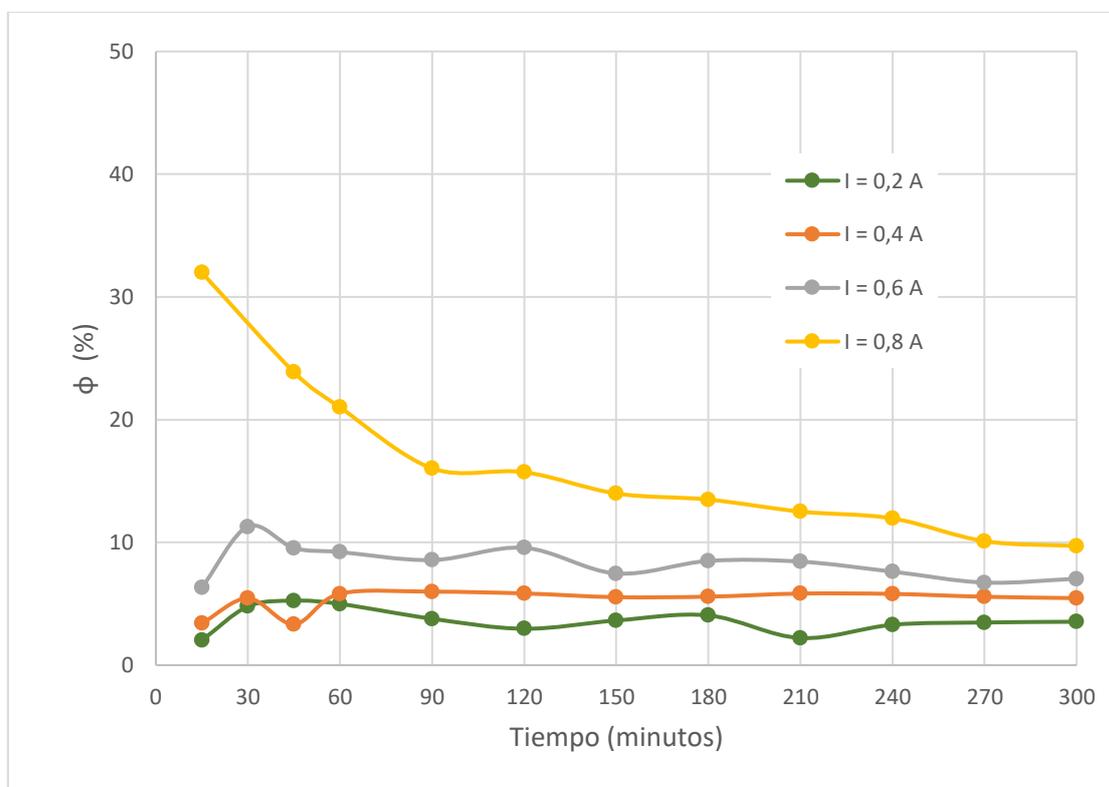


Figura 45. Evolución del rendimiento eléctrico para el ánodo Cerámico 1 en medio básico.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

De la figura anterior se puede observar que los rendimientos eléctricos permanecen prácticamente constantes durante los 300 minutos que dura el ensayo para todas las intensidades salvo a 0,8 A, que se produce una primera disminución rápida y, posteriormente, una disminución progresiva. También se determina que en ningún caso la energía se invierte principalmente en la reacción de interés, sino que existen reacciones paralelas, dado que no se alcanzan valores del 100% o cercanos a este.

En las Figuras 46 a 49 se muestran los rendimientos para cada una de las intensidades aplicadas.

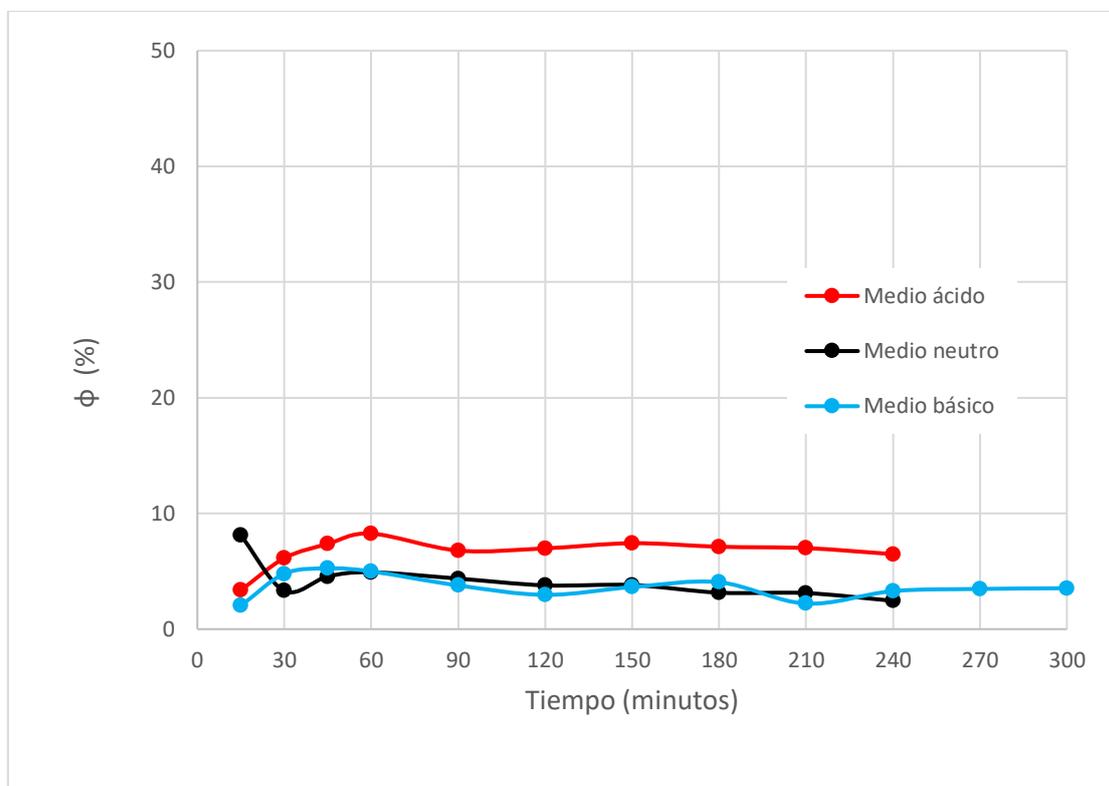


Figura 46. Efecto del pH en el rendimiento eléctrico para el ánodo Cerámico 1 a 0,2 A.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

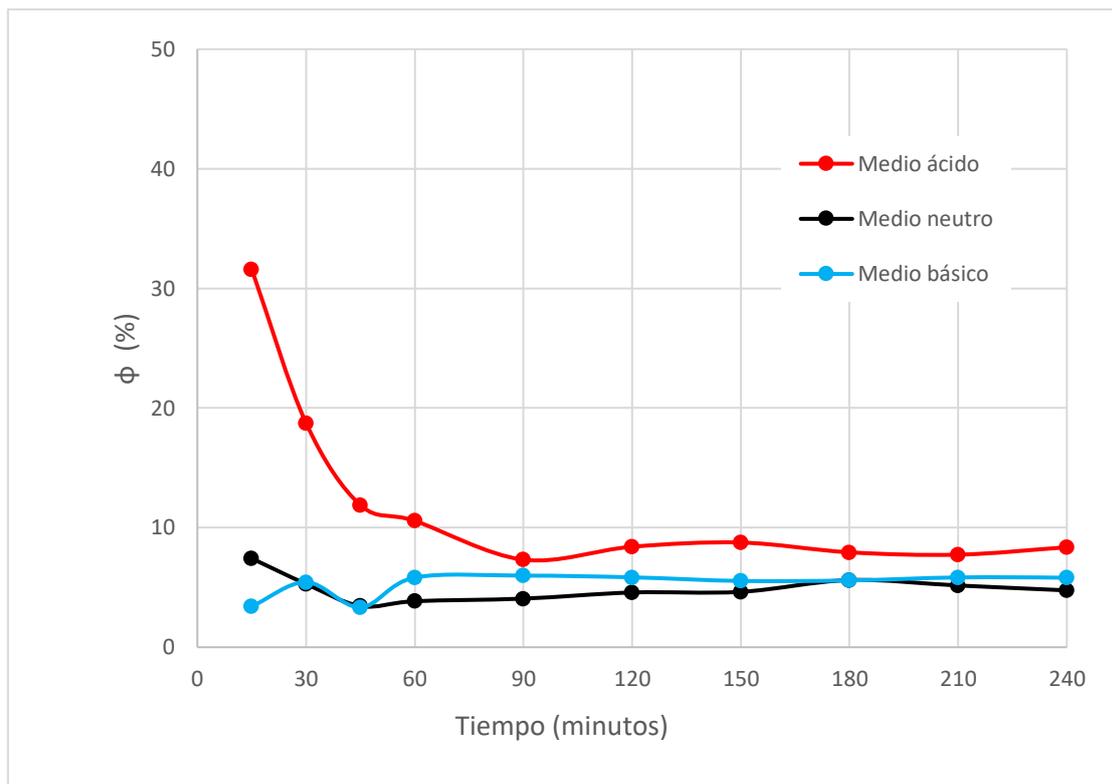


Figura 47. Efecto del pH en el rendimiento eléctrico para el ánodo Cerámico 1 a 0,4 A.

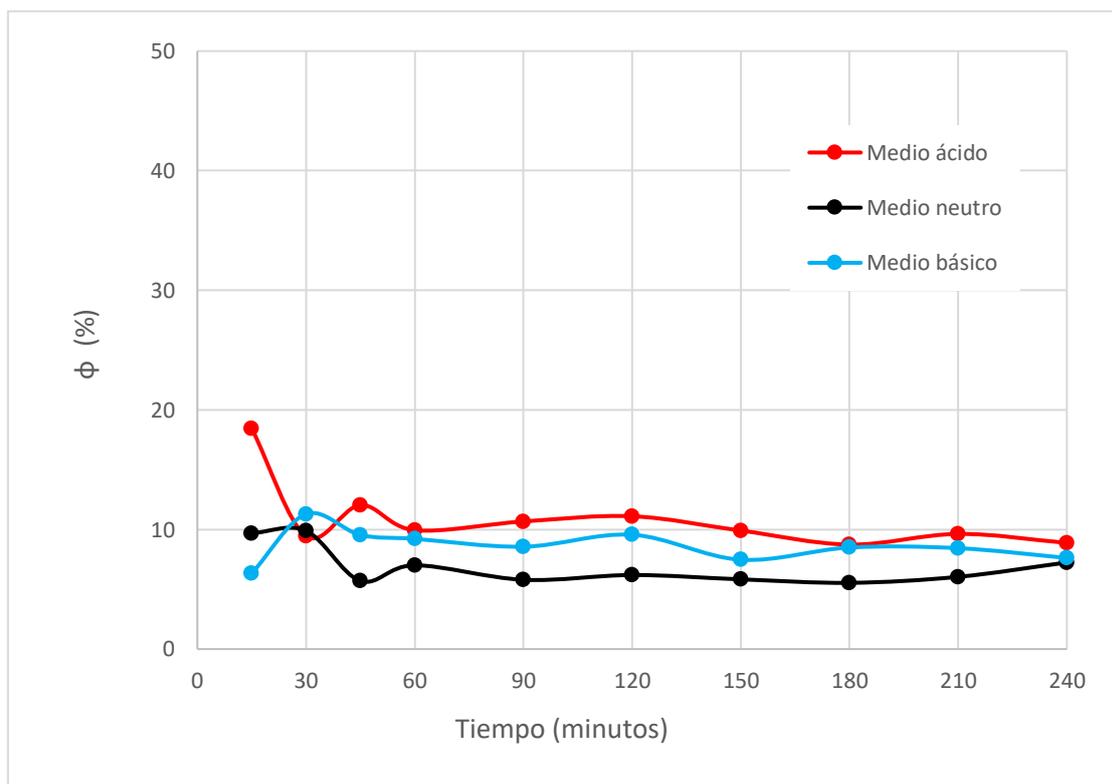


Figura 48. Efecto del pH en el rendimiento eléctrico para el ánodo Cerámico 1 a 0,6 A.

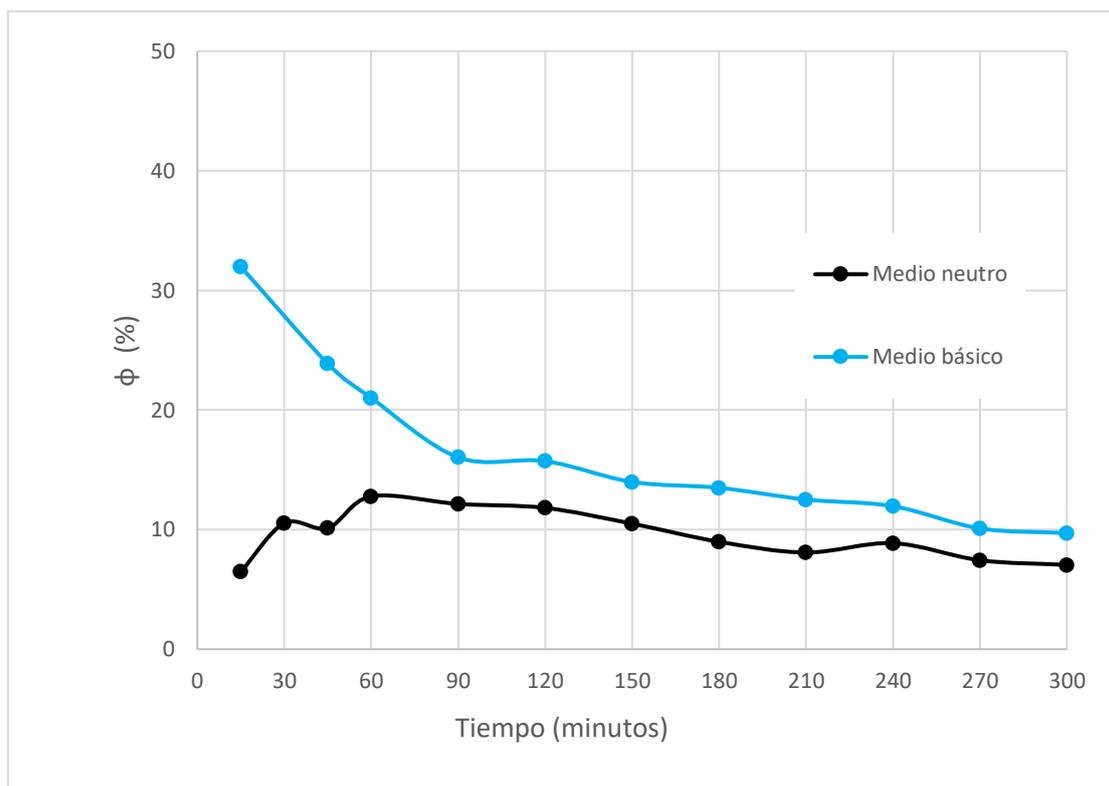


Figura 49. Efecto del pH en el rendimiento eléctrico para el ánodo Cerámico 1 a 0,8 A.

A la vista de los resultados, para todas las intensidades y medios los rendimientos eléctricos permanecen prácticamente estables durante todo el tiempo de ensayo. Además, en ningún la energía eléctrica invertida se emplea principalmente en la reacción de oxidación de naranja de metilo, ya que los valores obtenidos para todas las intensidades son bajos.

Finalmente, en medio ácido se obtienen los mejores rendimientos, con valores ligeramente superiores a los alcanzados en medio neutro y básico.

6.3 Resultados para el ánodo Cerámico 2.

Para este ánodo, debido a la presencia de níquel (Ni) en el mismo, solo se han realizado los ensayos a medio básico ya que en medio ácido el Ni se disuelve, pasando este al seno de la disolución, de forma que, además de otorgarle el color característico del níquel, se añade un metal pesado, siendo esto un hecho no deseado.

6.3.1 Evolución de la decoloración con el tiempo.

Del mismo modo que se ha realizado para los ánodos anteriores, a partir de los datos de absorbancia obtenidos y aplicando la (Ec.5) se han calculado los porcentajes de decoloración. Estos porcentajes se presentan en la Tabla 15.

Tabla 15. Absorbancia y porcentaje de decoloración con ánodo Cerámico 2 en medio básico.

Tiempo (min)	I = 0,2 A		I = 0,4 A		I = 0,6 A		I = 0,8 A	
	Abs	%DEC	Abs	%DEC	Abs	%DEC	Abs	%DEC
0	1,38	0,00	1,34	0,00	1,35	0,00	1,29	0,00
15	1,27	8,16	1,22	8,95	1,20	11,38	1,15	10,97
30	1,15	17,20	1,06	20,81	1,01	25,57	0,97	24,88
45	1,07	22,54	0,92	31,69	0,81	39,84	0,82	36,32
60	0,97	29,62	0,79	41,24	0,66	51,59	0,67	47,99
90	0,79	42,70	0,57	57,20	0,44	67,48	0,47	63,99
120	0,65	53,25	0,42	68,98	0,27	79,97	0,30	76,89
150	0,54	60,77	0,29	78,23	0,16	87,95	0,20	84,23
180	0,43	69,22	0,21	84,27	0,10	92,54	0,13	90,11
210	0,36	74,28	0,15	88,96	0,07	95,12	0,08	93,59
240	0,29	78,83	0,10	92,69	0,04	97,34	0,05	95,98
270	0,24	82,80	0,07	94,48	0,03	98,15	0,03	97,60
300	0,20	85,77	0,05	96,20	0,02	98,82	0,02	98,38

A la vista de los resultados, el porcentaje de decoloración aumenta con la intensidad aplicada y a los tiempos finales de ensayo, con valores cercanos del 99% para las intensidades de 0,6 y 0,8 A. El mejor resultado se obtiene a la intensidad de 0,6 A, con un porcentaje de decoloración del 98,82%.

6.3.2 Evolución de la degradación con el tiempo.

Aplicando la (Ec.6) y la (Ec.7) se obtiene la evolución de la concentración y de la degradación de naranja de metilo con el tiempo, que se pueden apreciar en la Tabla 16.

Tabla 16. Concentración de naranja de metilo (NM) y porcentaje de degradación con ánodo Cerámico 2 en medio básico.

Tiempo (min)	I = 0,2 A		I = 0,4 A		I = 0,6 A		I = 0,8 A	
	[NM](mg/L)	%DEG	[NM](mg/L)	%DEG	[NM](mg/L)	%DEG	[NM](mg/L)	%DEG
0	99,14	0,00	96,06	0,00	96,92	0,00	92,69	0,00
15	91,05	8,16	87,46	8,95	85,89	11,38	82,52	10,97
30	82,09	17,20	76,07	20,81	72,13	25,57	69,63	24,88

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

Tabla 16 (continuación). Concentración de naranja de metilo (NM) y porcentaje de degradación con ánodo Cerámico 2 en medio básico.

Tiempo (min)	I = 0,2 A		I = 0,4 A		I = 0,6 A		I = 0,8 A	
	[NM](mg/L)	%DEG	[NM](mg/L)	%DEG	[NM](mg/L)	%DEG	[NM](mg/L)	%DEG
45	76,79	22,54	65,62	31,69	58,31	39,84	59,03	36,32
60	69,77	29,62	56,45	41,24	46,92	51,59	48,21	47,99
90	56,81	42,70	41,12	57,20	31,52	67,48	33,38	63,99
120	46,35	53,25	29,80	68,98	19,41	79,97	21,42	76,89
150	38,90	60,77	20,92	78,23	11,68	87,95	14,61	84,23
180	30,52	69,22	15,11	84,27	7,23	92,54	9,17	90,11
210	25,50	74,28	10,60	88,96	4,73	95,12	5,95	93,59
240	20,99	78,83	7,02	92,69	2,58	97,34	3,72	95,98
270	17,05	82,80	5,30	94,48	1,79	98,15	2,22	97,60
300	14,11	85,77	3,65	96,20	1,15	98,82	1,50	98,38

De la tabla anterior se observa que los mayores porcentajes de degradación se obtienen, en todos los casos, al tiempo de finalización de los ensayos, siendo este de 300 minutos. Además, este valor aumenta conforme lo hace la intensidad aplicada, obteniéndose valores cercanos al 99% a las intensidades de 0,6 y 0,8 A.

Así pues, el mejor resultado para este ánodo se obtiene a la intensidad de 0,6A.

6.3.3 Evolución de la mineralización con el tiempo.

Mediante la (Ec.11) y con los valores de COT conocidos, se calculan los resultados que se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17. COT y porcentaje de mineralización con ánodo Cerámico 2 en medio básico.

Tiempo (min)	I = 0,2 A		I = 0,4 A		I = 0,6 A		I = 0,8 A	
	COT (mg/L)	%MIN						
0	48,88	0,00	40,78	0,00	45,40	0,00	41,24	0,00
15	49,78	0,00	43,50	0,00	43,88	3,35	44,44	0,00
30	49,65	0,00	43,63	0,00	42,82	5,67	42,27	0,00
45	51,80	0,00	42,14	0,00	41,23	9,18	41,96	0,00
60	48,79	0,19	41,64	0,00	39,67	12,61	42,99	0,00
90	47,16	3,52	40,26	1,28	40,99	9,71	39,16	5,03
120	45,85	6,21	38,19	6,35	37,11	18,26	37,74	8,48
150	46,36	5,17	35,82	12,18	36,13	20,41	36,64	11,14
180	44,71	8,53	34,85	14,55	35,34	22,16	32,94	20,13
210	44,84	8,28	32,93	19,25	31,90	29,73	27,29	33,82
240	44,40	9,17	29,40	27,92	28,02	38,29	24,16	41,42
270	41,05	16,02	29,32	28,10	28,67	36,85	---	---
300	40,54	17,07	27,71	32,06	29,94	34,05	13,51	67,24

En cuanto a los resultados obtenidos, nuevamente se consiguen las mejores mineralizaciones al final de los ensayos, pero cabe destacar el hecho de que son excesivamente bajas, obteniendo porcentajes de incluso un 17,07% a la intensidad de 0,2 A. El único valor más notable se obtiene a la intensidad aplicada de 0,8A, con un porcentaje superior del 50%, siendo este del 67,24%.

6.3.4 Evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo.

Los rendimientos eléctricos calculados mediante la (Ec.9) se pueden apreciar, del mismo modo que para los ánodos anteriores, mediante representación gráfica en la Figura 50.

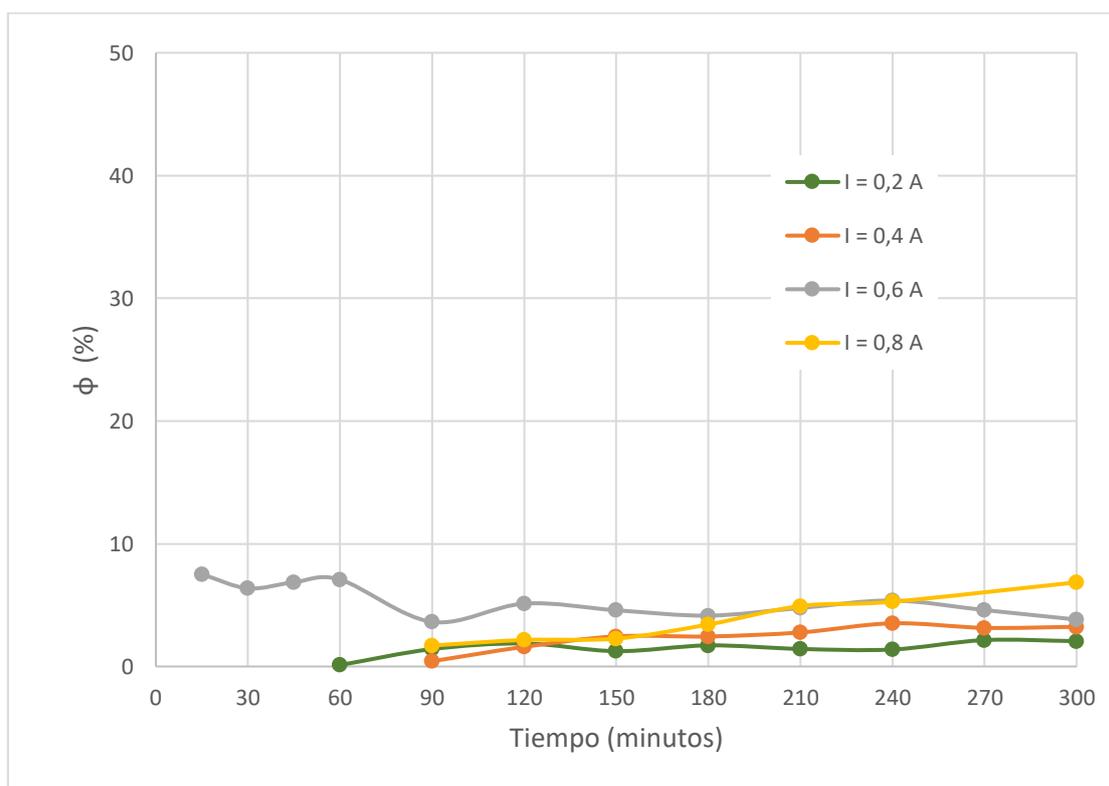


Figura 50. Evolución del rendimiento eléctrico para el ánodo Cerámico 2 en medio básico.

De la Figura 50 se aprecia que los rendimientos eléctricos permanecen prácticamente constantes, a excepción de la intensidad de 0,8 A, en el cual, se produce un ligero aumento conforme avanza el tiempo de ensayo. Además, los rendimientos obtenidos mediante el ánodo Cerámico 2 son muy bajos para todas las intensidades, por debajo del 10%.

6.4 Comparación entre ánodos.

Dada la gran cantidad de datos que se disponen en este trabajo, la comparación entre los distintos ánodos se realizará únicamente para las dos intensidades extremas a las que se han realizado los ensayos, siendo estas de 0,2 y 0,8 A. Esta comparación se realizará gráficamente para los parámetros de porcentaje de decoloración, de degradación, de mineralización y de rendimiento eléctrico.

En cada gráfica se incluirán los resultados para los tres medios analizados, salvo para el ánodo Cerámico 2, puesto que para este solo se han realizado los ensayos en medio básico.

Para el caso de medio ácido no se disponen de datos a la intensidad de 0,8 A, en su defecto se toma como intensidad extrema la de 0,6 A para la comparación.

6.4.1 Comparación del porcentaje de degradación.

A partir de los resultados obtenidos y presentados anteriormente para los tres ánodos analizados, en las Figuras 51 y 52 se pueden apreciar las diferencias entre los ánodos en el porcentaje de degradación.

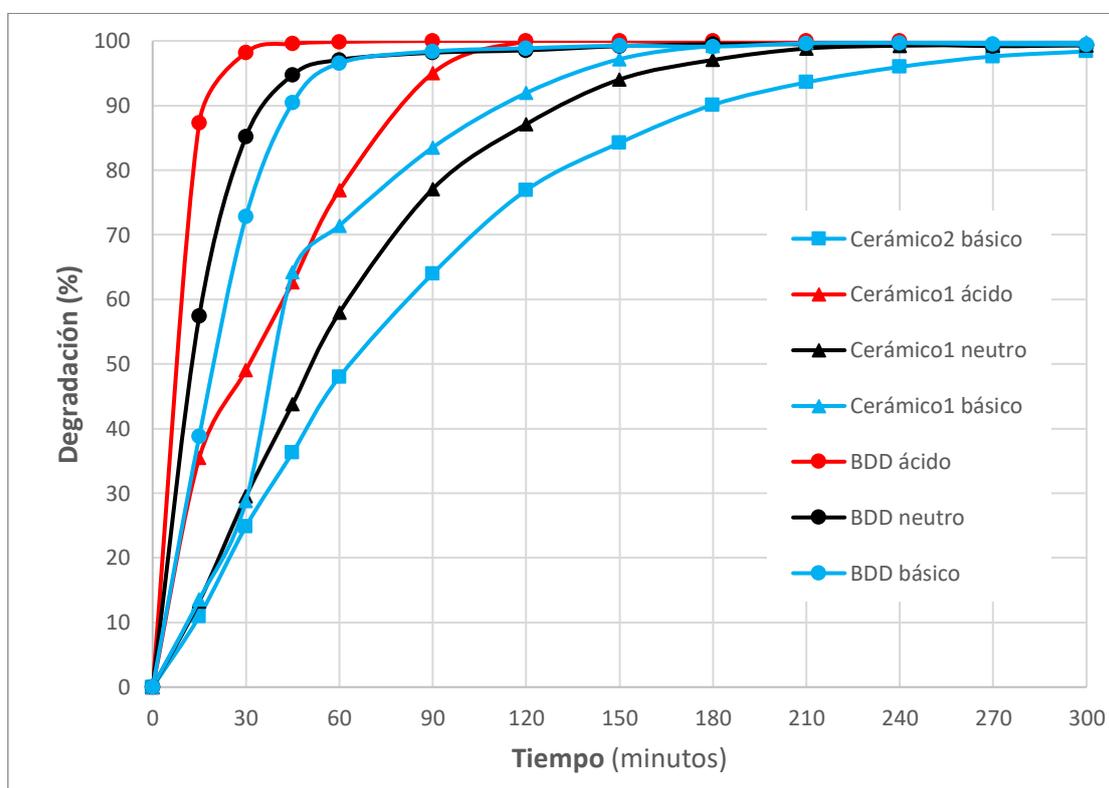


Figura 51. Comparación del porcentaje de degradación entre ánodos a 0,8 A (0,6 A para medio ácido).

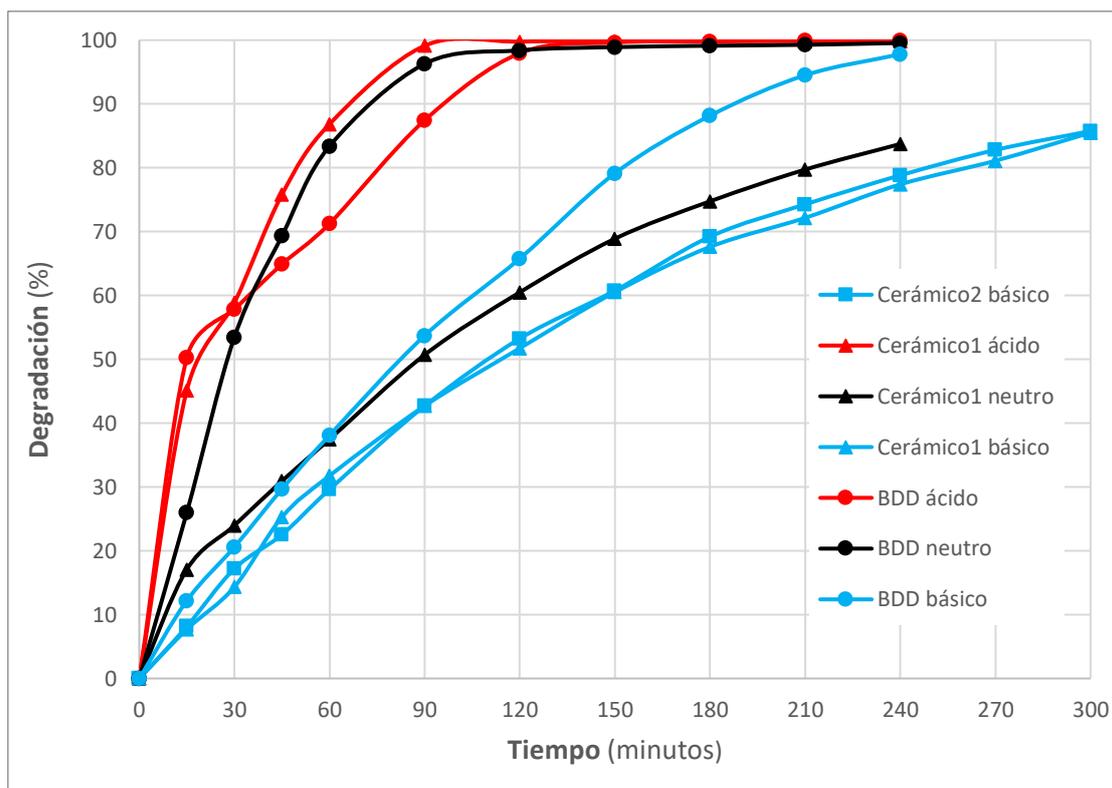


Figura 52. Comparación del porcentaje de degradación entre ánodos a 0,2 A.

Tal y como se puede observar, a la intensidad máxima aplicada (Figura 51) los mejores resultados se obtienen para el ánodo BDD, en concreto para el medio ácido, puesto que se alcanza el mayor porcentaje de degradación en el menor tiempo. En cuanto al ánodo Cerámico 1, también se alcanzan degradaciones elevadas, con valores muy similares a los obtenidos por el ánodo BDD, pero se requieren mayores tiempos de ensayo.

Por otra parte, a la menor intensidad aplicada, las cosas cambian, puesto que el mejor resultado, pese a que también se da en medio ácido, ocurre mediante el empleo del ánodo Cerámico 1, con unos valores muy similares a los obtenidos por el ánodo BDD en medio neutro. También se aprecia que tanto con el ánodo Cerámico 1 como con el ánodo Cerámico 2 en medio básico los porcentajes son prácticamente iguales.

En ambos casos, el ánodo Cerámico 2 queda distante de los resultados alcanzados por el resto, produciéndose una evolución de la degradación, a ambas intensidades, más lenta. Queda constatada, pues, la poca efectividad de este ánodo para la degradación del naranja de metilo. Junto al ánodo Cerámico 2, el ánodo Cerámico 1 tampoco es muy efectivo a baja intensidad en medio básico y neutro.

6.4.2 Comparación del porcentaje de decoloración.

De la misma forma que se ha realizado para la comparación del porcentaje de degradación, a partir de los valores de absorbancia que se disponen para cada uno de los ensayos realizados, se han representado la comparación en la decoloración Figuras 53 y 54.

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

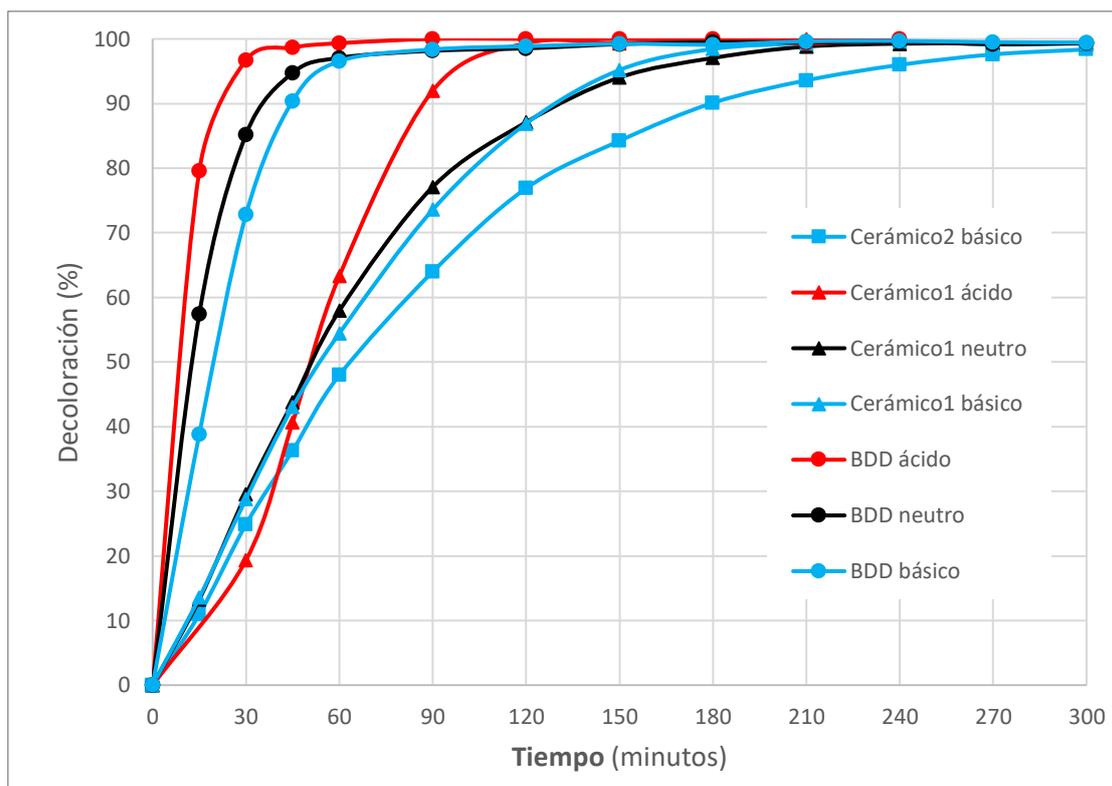


Figura 53. Comparación del porcentaje de decoloración entre ánodos a 0,8 A (0,6 A para medio ácido).

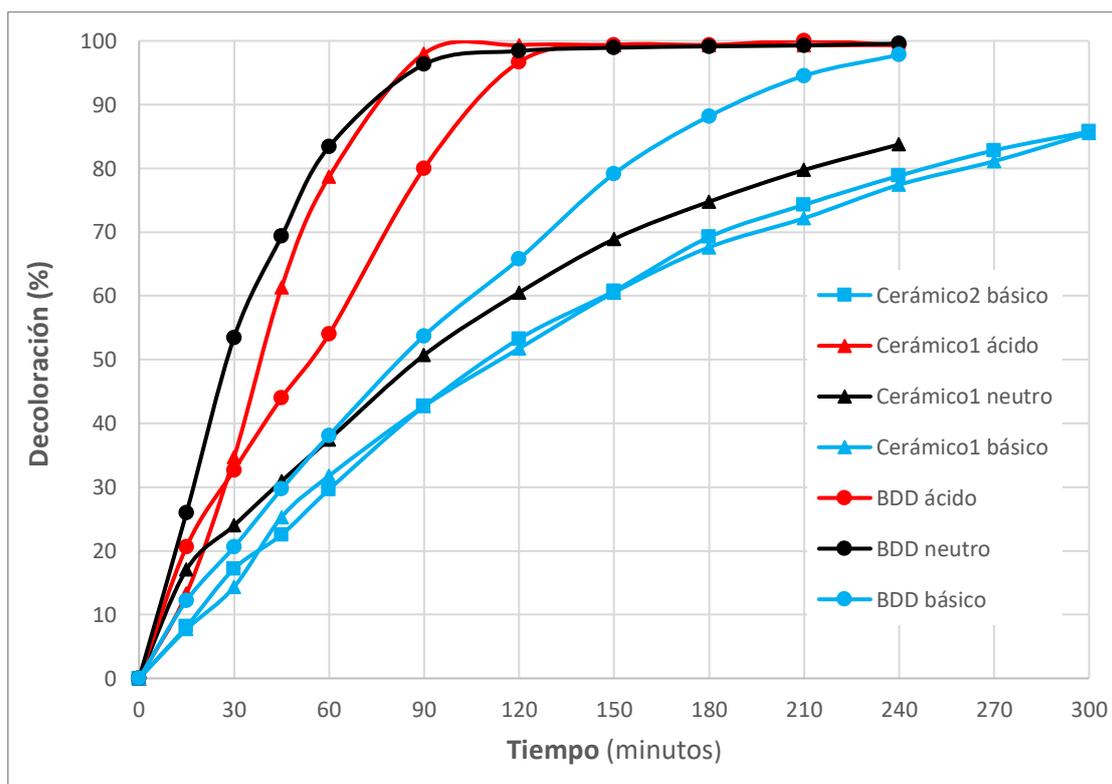


Figura 54. Comparación del porcentaje de decoloración entre ánodos a 0,2 A.

De forma análoga a lo que sucede con la evolución de la degradación, de las gráficas anteriores se puede observar como a la menor intensidad, no se alcanzan decoloraciones completas o cercanas al 100% para todos los casos, hecho que sí ocurre a la intensidad de 0,8 A. Además, a la mayor intensidad mayor es la velocidad en la que se produce la decoloración de la disolución de naranja de metilo.

Esta similitud con los resultados obtenidos en la degradación se debe a que las concentraciones de naranja de metilo se calculan a partir de la absorbancia, siendo este último dato el que se emplea para obtener los porcentajes de decoloración.

Así pues, se concluye que el ánodo que mejores resultados ofrece en cuanto a decoloración es el ánodo BDD, en especial a la intensidad de 0,8 A, ya que mediante el uso de este ánodo se alcanzan de forma más rápida los porcentajes del 100%.

6.4.3 Comparación del porcentaje de mineralización.

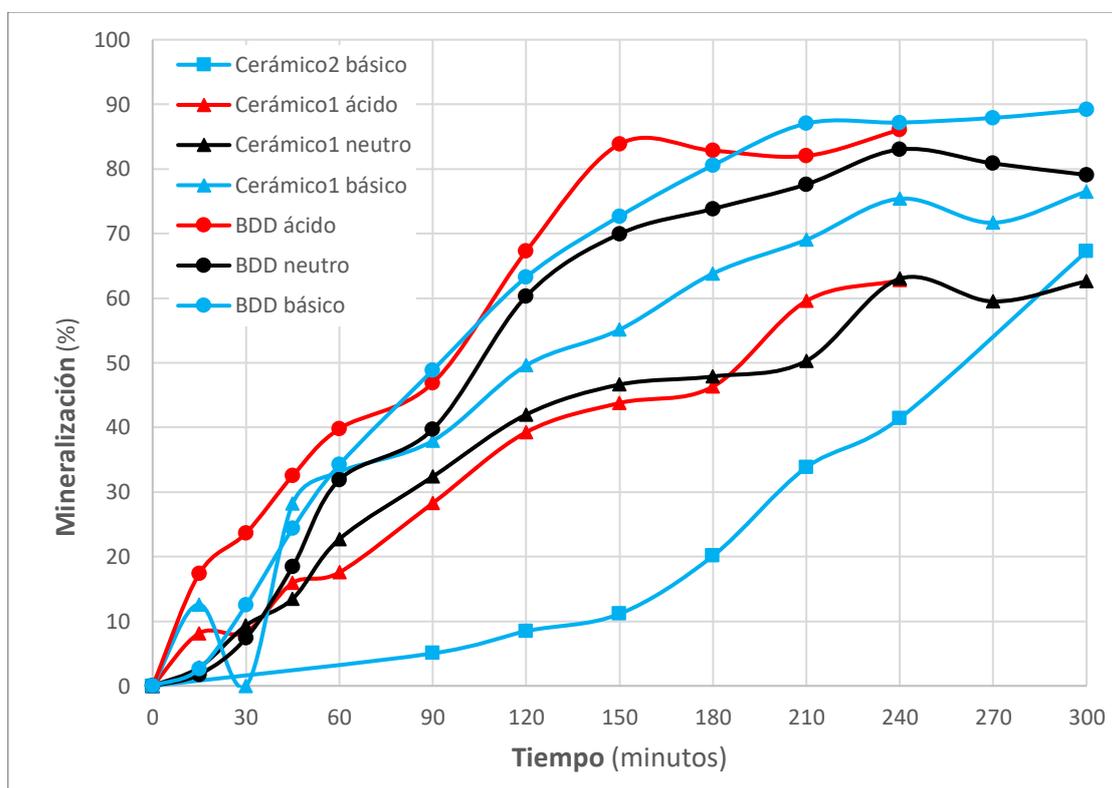


Figura 55. Comparación del porcentaje de mineralización entre ánodos a 0,8 A (0,6A para medio ácido).

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

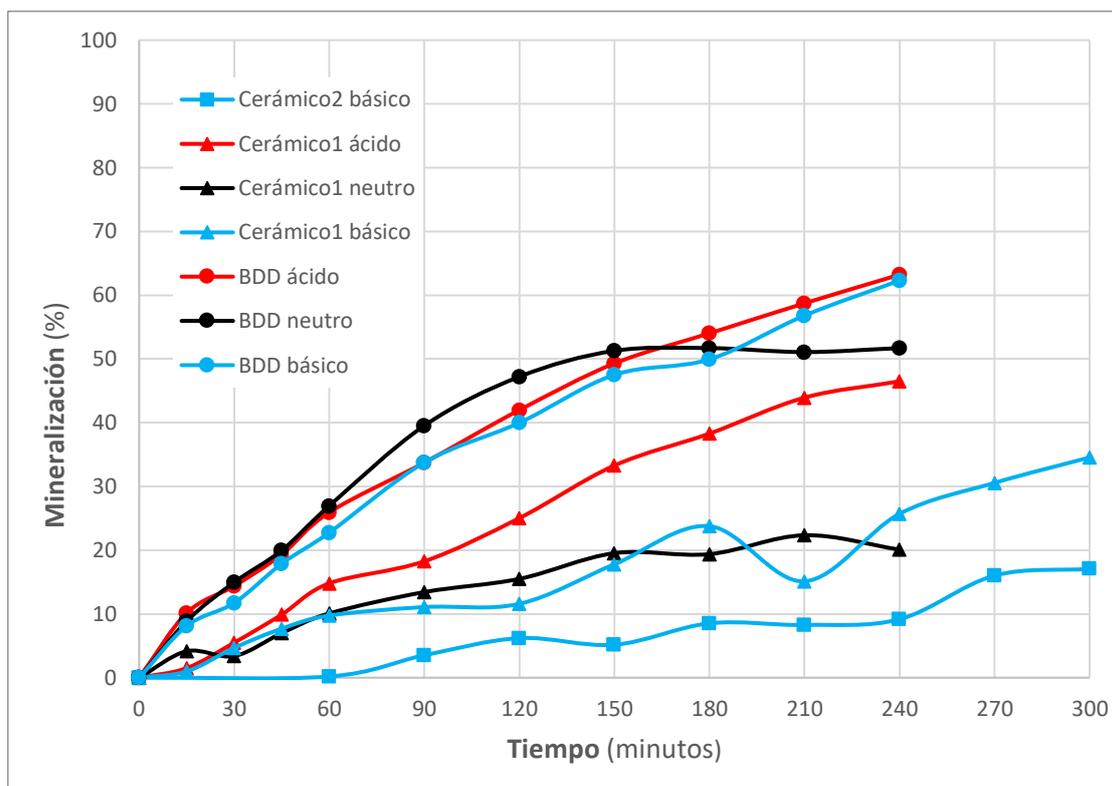


Figura 56. Comparación del porcentaje de mineralización entre ánodos a 0,2 A.

A la vista de los resultados, los valores porcentuales de la mineralización son más irregulares. Pese a ello, a la máxima intensidad aplicada se puede determinar, fijándonos en los tiempos finales, que los mejores resultados se obtienen para el ánodo BDD a medio básico y neutro, con un valor cercano al 90% de mineralización. Ambos medios son válidos ya que los valores entre ellos son muy similares, aunque en medio ácido solo estén disponibles los datos hasta la intensidad de 0,6 A, de la representación se puede intuir que a la intensidad de 0,8 A en medio ácido el valor final será mayor.

En cuanto a la menor intensidad aplicada (0,2A) los resultados son más visibles y, del mismo modo que ocurre a la mayor intensidad aplicada, los mejores resultados se obtienen para el ánodo BDD tanto en medio básico como en medio ácido, ya que durante toda la duración del ensayo los valores son prácticamente iguales. En este caso, el mayor porcentaje de mineralización es cercano al 65%, muy distante del 90% que se obtiene a la mayor intensidad.

De forma análoga a la degradación, los peores valores de mineralización resultan del uso del ánodo Cerámico 2 para la oxidación electroquímica del naranja de metilo.

6.4.4 Comparación de los rendimientos eléctricos.

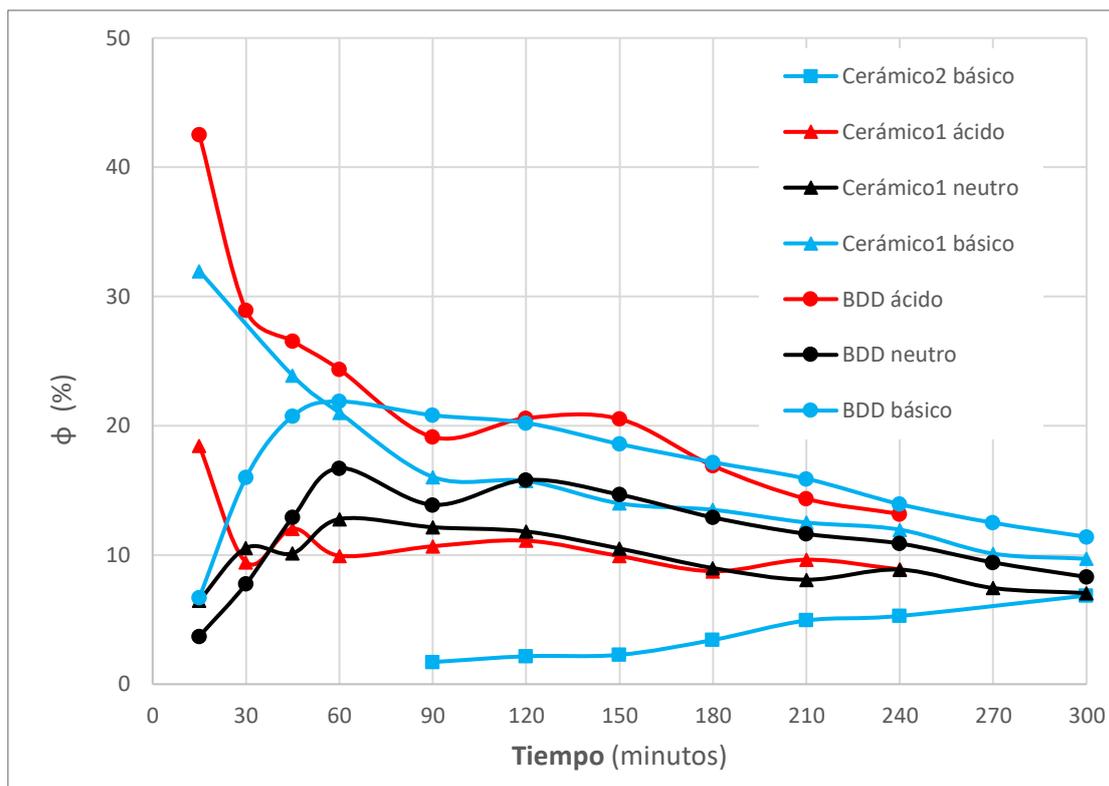


Figura 57. Comparación del rendimiento eléctrico entre ánodos a 0,8 A (0,6A para medio ácido).

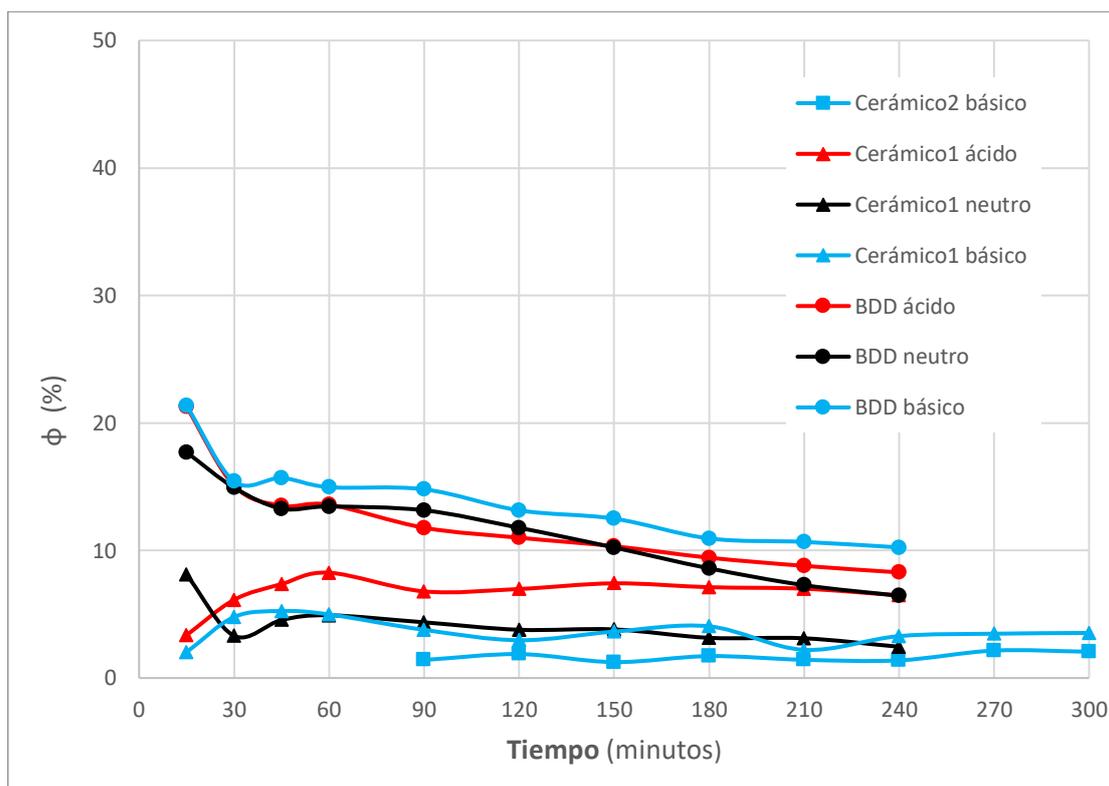


Figura 58. Comparación del rendimiento eléctrico entre ánodos a 0,2 A.

En cuanto al rendimiento eléctrico, de las representaciones gráficas anteriores se puede observar que al aumentar la intensidad, también se produce un incremento en los rendimientos para todos los ánodos y medios analizados en este TFG. Además, también se pueden apreciar dos tendencias en todos los casos: por una parte, para algunos ánodos, el rendimiento eléctrico se mantiene prácticamente constante, mientras que, para otros, este disminuye progresivamente con el tiempo.

El hecho que el rendimiento sea tan bajo en algunos casos o que, en otros, disminuya con el tiempo, implica que una gran parte de la energía eléctrica se está invirtiendo en reacciones paralelas, y no en la reacción de interés.

Los mejores rendimientos se obtienen, tanto a la intensidad mínima como a la máxima, para el ánodo BDD en medio básico, aunque la diferencia con el medio ácido es prácticamente despreciable.

7. CONCLUSIONES

El objetivo del trabajo es el estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica del naranja de metilo mediante el uso de diferentes ánodos, analizando la evolución con el tiempo de la absorbancia, la concentración de naranja de metilo y el carbono orgánico total. A partir de estos datos se han calculado parámetros como el porcentaje de decoloración, porcentaje de degradación, porcentaje de mineralización y los rendimientos eléctricos de los ensayos.

Teniendo en cuenta este objetivo y cómo lograrlo, tras la realización del presente documento correspondiente a la memoria se han llegado a una serie de conclusiones parciales:

- Todos los parámetros analizados se ven influenciados por la intensidad de ensayo, alcanzándose porcentajes más elevados con el incremento de esta en menores tiempos que los que se obtienen a intensidades más bajas.
- Para el ánodo BDD, los mejores resultados de degradación y decoloración se han obtenido en medio ácido, puesto que con una menor intensidad aplicada se alcanzan valores del 100% en un menor tiempo. Por otra parte, **en cuanto a la mineralización y rendimiento eléctrico no se puede determinar con certeza a que pH se alcanzan los valores óptimos**, puesto que la diferencia entre ambos medios para estos parámetros es mínima.
- Para el ánodo Cerámico 1, de forma análoga a lo que sucede con el ánodo BDD, las mejores condiciones se dan en medio ácido, dado que la velocidad de decoloración y de degradación del naranja de metilo es más rápida si se compara con el medio neutro y básico. Sin embargo, los porcentajes de mineralización, aunque a la intensidad más baja (0,2 A) los valores óptimos se logran en medio ácido, **para el resto de intensidades no se produce una diferencia significativa entre medio básico y ácido**. Finalmente, los rendimientos eléctricos, aunque menores al 10%, son ligeramente superiores en medio ácido.
- En cuanto al ánodo Cerámico 2, dado que se degrada en medio ácido únicamente se han realizado los ensayos en medio básico y solo se puede comparar la intensidad aplicada, resultando a la intensidad de 0,8 A los porcentajes más elevados para cada uno de los parámetros, llegando a alcanzar decoloraciones y degradaciones del 98,38%, y mineralizaciones del 67,24%.

Como conclusión global, la oxidación anódica es un método efectivo para la eliminación de colorantes textiles. Además, entre los distintos ánodos, se concluye que, aunque el ánodo BDD es el que ofrece unos mejores resultados para todos los medios, el ánodo Cerámico 1 puede considerarse como una buena alternativa debido a su bajo coste de fabricación y a los buenos resultados que se obtienen con él, especialmente en medio básico. Sin embargo, el ánodo Cerámico 2 se descarta dado que es el que presenta los peores valores en todos los parámetros estudiados.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] European Commission, "Report Attitudes of Europeans towards environment," *Spec. Eurobarom. 468*, p. 8, 2017.
- [2] "Población, total," *Grupo Banco Mundial*, 2019. [Online]. Available: <https://datos.bancomundial.org/indicador/SP.POP.TOTL?end=2018&start=2000&view=chart>. [Accessed: 17-Aug-2019].
- [3] O. de las N. U. para la A. y la A. FAO, *Afrontar la escasez de agua Un marco de acción para la agricultura y la seguridad alimentaria*. 2013.
- [4] E. González Herrero, "El agua en la industria: crece la demanda frente a un recurso más escaso," *iAgua*, 2015. [Online]. Available: <https://www.iagua.es/noticias/eva-gonzalez-herrero/15/07/27/agua-industria-crece-demanda-frente-recurso-mas-escaso>. [Accessed: 17-Aug-2019].
- [5] WWAP, "Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017. Aguas residuales: El recurso desaprovechado.," *Programa Mund. Evaluación los Recur. Hídricos las Nac. Unidas*, 2017.
- [6] WWAP, "Informe mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos 2019: no dejar a nadie atrás," *Programa Mund. Evaluación los Recur. Hídricos las Nac. Unidas*, 2019.
- [7] A. I. Del Río García, "ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN, OXIDACIÓN Y OXIDO-REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA APLICADO A LA DECOLORACIÓN / DEGRADACIÓN DE AGUAS DE TINTURA TEXTILES QUE CONTIENEN COLORANTES REACTIVOS CON GRUPOS AZO COMO CROMÓFORO," *Universitat Politècnica de València, Valencia (Spain)*, 2011.
- [8] V. López Grimau Martín Crespi Rosell, "GESTION DE LOS EFLUENTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL PROYECTO MEJORA DE LAS ECONOMÍAS REGIONALES Y DESARROLLO LOCAL CUADERNO TECNOLÓGICO N°18 Autores," 2015.
- [9] D. Rajkumar and J. G. Kim, "Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment," *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, pp. 203–212, 2006.
- [10] L. Castro-Peña and J. E. Durán-Herrera, "Degradación y decoloración de agua contaminada con colorantes textiles mediante procesos de oxidación avanzada," *Tecnol. en Marcha*, vol. 27, no. 2, p. 41.
- [11] V. Katheresan, J. Kandedo, and S. Y. Lau, "Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, no. 4. Elsevier Ltd, pp. 4676–4697, 01-Aug-2018.
- [12] A. Mudhoo and D. Beekaroo, "Adsorption of Reactive Red 158 Dye by Chemically Treated Cocos nucifera L. Shell Powder," 2011, pp. 1–65.
- [13] J. Yvanosky Vázquez Chacón, "Cromóforos: grupos, funciones y aplicaciones," *lifeder.com*. [Online]. Available: <https://www.lifeder.com/cromoforos/>. [Accessed: 17-Aug-2019].

- [14] A. Sanz Tejedor, "La industria de los colorantes y pigmentos.," *Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Valladolid*. [Online]. Available: <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-11.php>. [Accessed: 17-Aug-2019].
- [15] O. P. Abioye, V. T. Iroegu, and S. A. Aransiola, "Biodegradation of methyl red by staphylococcus aureus isolated from waste dump site," *J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 3, pp. 131–138, 2015.
- [16] M. Zhou, H. Särkkä, and M. Sillanpää, "A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 78, no. 3, pp. 290–297, 2011.
- [17] C. Fernando and S. Pauker, "Estudio de la degradación fotocatalítica de colorantes azoicos con el uso de dióxido de titanio y óxido de zinc inmovilizados en soportes poliméricos," *ResearchGate*, vol. 1, p. 149, 2016.
- [18] J. Fernández Sáez, "Aplicación de la cromatografía de gases/espectrometría de masas al análisis de muestras procedentes de la degradación electroquímica del colorante azoico Proción MX-2R," 2009.
- [19] C. Ramírez *et al.*, "Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, no. 2, pp. 571–579, 2013.
- [20] B. J. Brüsweiler and C. Merlot, "Azo dyes in clothing textiles can be cleaved into a series of mutagenic aromatic amines which are not regulated yet," *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 88, pp. 214–226, Aug. 2017.
- [21] Y. Bentahar, K. Draoui, C. Hurel, O. Ajouyed, S. Khairoun, and N. Marmier, "Physico-chemical characterization and valorization of swelling and non-swelling Moroccan clays in basic dye removal from aqueous solutions," *J. African Earth Sci.*, vol. 154, pp. 80–88, Jun. 2019.
- [22] C. Gamarra Güere and A. La Rosa-Toro Gómez, "DECOLORACIÓN DEL ANARAJADO DE METILO EMPLEANDO EL SISTEMA FENTON," *Rev. la Soc. Química del Perú*, vol. 80, no. 1, pp. 24–34, 2014.
- [23] "Methyl Orange Indicator," *HIMEDIA*. [Online]. Available: <http://www.himedialabs.com/intl/en/products/Clinical-Microbiology/Stains-Indicators-Reagents-Indicators/Methyl-Orange-Indicator-I006>. [Accessed: 18-Aug-2019].
- [24] E. Brillas and C. A. Martínez-Huitle, "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 166–167, pp. 603–643, 2015.
- [25] J. K. H. Wong, H. K. Tan, S. Y. Lau, P.-S. Yap, and M. K. Danquah, "Potential and challenges of enzyme incorporated nanotechnology in dye wastewater treatment: A review," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 4, p. 103261, 2019.
- [26] K. G. Pavithra, S. K. P., J. V., and S. R. P., "Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 75, pp. 1–19, Jul. 2019.
- [27] B. Sun *et al.*, "Waste-cellulose-derived porous carbon adsorbents for methyl orange removal," *Chem. Eng. J.*, vol. 371, pp. 55–63, Sep. 2019.

- [28] “Adsorción/Carbón Activo,” *Lenntech*. [Online]. Available: <https://www.lenntech.es/adsorcion-carbon-activado.htm>. [Accessed: 18-Aug-2019].
- [29] Mery C. Terán Soliz, “ESTUDIO DE LA APLICACIÓN DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA A AGUAS CONTAMINADAS,” 2016.
- [30] A. Blanco Llorca, “PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN AVANZADA APLICADOS A LA RECUPERACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS CON EL COLORANTE AZOICO DIRECT YELLOW - 4,” 2012.
- [31] A. Rubio, E. Chica, and G. Peñuela, “Application of Fenton process for treating petrochemical wastewater,” *Scielo*, vol. 16, no. 2, pp. 211–223, 2014.
- [32] M. A. Rauf and S. Salman Ashraf, “Survey of recent trends in biochemically assisted degradation of dyes,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 209, pp. 520–530, 05-Oct-2012.
- [33] K. Rajeshwar, J. G. Ibanez, and G. M. Swain, “Electrochemistry and the environment,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 24, no. 11, Nov. 1994.
- [34] I. Linares-Hernández *et al.*, “OXIDACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA PERSISTENTE EN AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES MEDIANTE TRATAMIENTOS ELECTROQUÍMICOS OXIDATION OF PERSISTENT ORGANIC MATTER IN INDUSTRIAL WASTEWATER BY ELECTROCHEMICAL TREATMENTS,” *ACI*, vol. 2, no. 1, pp. 21–36, 2011.
- [35] Y. Deng and J. D. Englehardt, “Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment,” *Waste Manag.*, vol. 27, no. 3, pp. 380–388, Jan. 2007.
- [36] A. Espinosa Gómez, M. J. Pérez Sanchez, J. R. García, and D. T. De, “DISEÑO Y DESARROLLO DE UN SISTEMA ELECTROQUÍMICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOL DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE OXIDACIÓN ANÓDICA,” 2017.
- [37] “Tratamiento electroquímico de aguas residuales,” *Madri+d*, 2010. [Online]. Available: <https://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2010/09/17/131491>. [Accessed: 21-Aug-2019].
- [38] A. Marsden Vega, “APLICACIÓN DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO PROVISTO DE ELECTRODOS DE DIAMANTE DOPADOS CON BORO A LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES,” 2016.
- [39] A. Kapałka, G. Fóti, and C. Comninellis, “Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 38, no. 1, pp. 7–16, Jan. 2008.
- [40] A. Paz, J. Carballo, M. J. Pérez, and J. M. Domínguez, “Biological treatment of model dyes and textile wastewaters,” *Chemosphere*, vol. 181, pp. 168–177, 2017.
- [41] A. Blánquez *et al.*, “Decolorization and detoxification of textile dyes using a versatile *Streptomyces* laccase-natural mediator system,” *Saudi J. Biol. Sci.*, vol. 26, no. 5, pp. 913–920, Jul. 2019.
- [42] M. Jonstrup, N. Kumar, M. Murto, and B. Mattiasson, “Sequential anaerobic-aerobic treatment of azo dyes: Decolourisation and amine degradability,” *Desalination*, vol. 280, no. 1–3, pp. 339–

- 346, Oct. 2011.
- [43] L. Tan, S. Ning, H. Xia, and J. Sun, "Aerobic decolorization and mineralization of azo dyes by a microbial community in the absence of an external carbon source," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 85, pp. 210–216, Nov. 2013.
- [44] K. Rambabu *et al.*, "Effective treatment of dye polluted wastewater using nanoporous CaCl₂ modified polyethersulfone membrane," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 124, pp. 266–278, Apr. 2019.
- [45] A. Szyguła, E. Guibal, M. A. Palacín, M. Ruiz, and A. M. Sastre, "Removal of an anionic dye (Acid Blue 92) by coagulation-flocculation using chitosan," *J. Environ. Manage.*, vol. 90, no. 10, pp. 2979–2986, Jul. 2009.
- [46] A. M. Herrera-González, M. Caldera-Villalobos, and A. A. Peláez-Cid, "Adsorption of textile dyes using an activated carbon and crosslinked polyvinyl phosphonic acid composite," *J. Environ. Manage.*, vol. 234, pp. 237–244, Mar. 2019.
- [47] J. Liang, X. A. Ning, J. Sun, J. Song, Y. Hong, and H. Cai, "An integrated permanganate and ozone process for the treatment of textile dyeing wastewater: Efficiency and mechanism," *J. Clean. Prod.*, vol. 204, pp. 12–19, Dec. 2018.
- [48] N. C. Fernandes *et al.*, "Removal of azo dye using Fenton and Fenton-like processes: Evaluation of process factors by Box–Behnken design and ecotoxicity tests," *Chem. Biol. Interact.*, vol. 291, pp. 47–54, Aug. 2018.
- [49] A. Ajmal *et al.*, "Photocatalytic degradation of textile dyes on Cu₂O-CuO/TiO₂ anatase powders," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 2, pp. 2138–2146, Jun. 2016.
- [50] M. Bagheri, N. R. Najafabadi, and E. Borna, "Removal of reactive blue 203 dye photocatalytic using ZnO nanoparticles stabilized on functionalized MWCNTs," *J. King Saud Univ. - Sci.*, 2019.
- [51] D. Georgiou, P. Melidis, A. Aivasidis, and K. Gimouhopoulos, "Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide," *Dye. Pigment.*, vol. 52, no. 2, pp. 69–78, Feb. 2002.
- [52] J. Núñez, M. Yeber, N. Cisternas, R. Thibaut, P. Medina, and C. Carrasco, "Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry," *J. Hazard. Mater.*, vol. 371, no. 5, pp. 705–711, Jun. 2019.
- [53] B. Khemila, B. Merzouk, A. Chouder, R. Zidelkhir, J. P. Leclerc, and F. Lapique, "Removal of a textile dye using photovoltaic electrocoagulation," *Sustain. Chem. Pharm.*, vol. 7, pp. 27–35, Mar. 2018.
- [54] R. Salazar *et al.*, "Treatment of industrial textile wastewater by the solar photoelectro-Fenton process: Influence of solar radiation and applied current," *Sol. Energy*, vol. 190, pp. 82–91, Sep. 2019.
- [55] M. Riera-Torres, C. Gutiérrez-Bouzán, and M. Crespi, "Combination of coagulation-flocculation and nanofiltration techniques for dye removal and water reuse in textile effluents,"

- Desalination*, vol. 252, no. 1–3, pp. 53–59, Mar. 2010.
- [56] N. de C. L. Beluci *et al.*, “Hybrid treatment of coagulation/flocculation process followed by ultrafiltration in TiO₂-modified membranes to improve the removal of reactive black 5 dye,” *Sci. Total Environ.*, vol. 664, pp. 222–229, May 2019.
- [57] S. Venkatesh, K. Venkatesh, and A. R. Quaff, “Dye decomposition by combined ozonation and anaerobic treatment: Cost effective technology,” *J. Appl. Res. Technol.*, vol. 15, no. 4, pp. 340–345, Aug. 2017.
- [58] M. Ferrandiz García, “INVESTIGACIÓN DEL PROCESO DE TINTURA SOBRE TEJIDOS DE ALGODÓN CON COLORANTES NATURALES EXTRAIDOS DE MICRO Y MACRO ALGAS: *Arthrospira platensis*, *Synechococcus sp.*, *Ulva sp.* Alumna: Simona Moldovan Directora: M^a Ángeles Bonet Aracil Codirectora,” 2016.
- [59] T. Ito, Y. Shimada, and T. Suto, “Potential use of bacteria collected from human hands for textile dye decolorization,” *Water Resour. Ind.*, vol. 20, pp. 46–53, Dec. 2018.
- [60] P. López Trabalón, “Estudio del efecto de la configuración del reactor en la oxidación electroquímica de naranja de metilo,” 2018.
- [61] “Spectrophotometry,” *Virtual Chemistry Experiments*. [Online]. Available: <https://www.chm.davidson.edu/vce/spectrophotometry/Spectrophotometry.html>. [Accessed: 27-Aug-2019].

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica
de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

DOCUMENTO 2

PRESUPUESTO

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica
de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. PRESUPUESTO PARCIAL	1
1.1. Material	1
1.2. Reactivos y productos	3
1.3. Equipos	4
1.4. Mano de obra	4
2. PRESUPUESTO TOTAL	5

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica
de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

1. PRESUPUESTO PARCIAL

El presupuesto para la realización del Trabajo de Fin de Grado se ha dividido por capítulos, según el material, equipos y reactivos empleados, y la mano de obra necesaria para la correcta praxis de los distintos ensayos realizados.

Antes de proceder a mostrar los presupuestos parciales, es necesario tener en cuenta las siguientes premisas:

- Para los equipos empleados se ha utilizado el precio de amortización con el fin de contemplar el valor que pierden con el uso. Se considera una pérdida de su valor durante 10 años y que un año, según el calendario laboral, son 250 días de trabajo. Así pues, la unidad de los equipos son los días de uso (d) y se obtiene un valor residual de nulo (0€).
- Los precios NO incluyen el Impuesto sobre el Valor Añadido (IVA) del 21%, este se sumará en el apartado de presupuesto total.
- No se consideran los gastos indirectos.

1.1 Material.

Tabla 1. Presupuesto parcial del material.

Cantidad	Unidad	Descripción	Precio Unitario (€)	Importe (€)
1	Ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato de 50 mL	0,62	0,62
2	Ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato de 100 mL	0,65	1,30
2	Ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato de 150 mL	0,71	1,42
1	Ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato de 250 mL	0,74	0,74
1	Ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato de 1000 mL	1,92	1,92
1	Ud	Vaso de precipitados de polipropileno de 1000 mL	2,31	2,31

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica
de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

Tabla 1 (continuación). Presupuesto parcial del material.

Cantidad	Unidad	Descripción	Precio Unitario (€)	Importe (€)
1	Ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato con tapón de plástico de 250 mL	6,71	6,71
2	Ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato con tapón de plástico de 1000 mL	12,59	25,18
1	Ud	Pipeta graduada de vidrio de 2 mL	1,12	1,12
1	Ud	Pipeta graduada de vidrio de 10 mL	1,35	1,35
2	Ud	Pera de goma con tres válvulas	4,30	8,60
2	Ud	Varilla de vidrio para agitación	0,50	1,00
2	Ud	Varilla (imán) magnética plana recubierta de PTFE	1,54	3,08
2	Ud	Varilla recoge imanes de PTFE	11,40	22,80
1	Ud	Bureta con llave recta de PTFE de 50 mL	14,50	14,50
1	Ud	Embudo de polipropileno	0,38	0,38
1	Ud	Pipeta Pasteur graduada hasta 3mL de polietileno, estéril	0,05	0,05
2	Ud	Espátula de cuchara plana de acero inoxidable	1,18	2,36
3	Ud	Cable de conexión banana-banana	7,81	23,43
1	Ud	Cable de conexión banana-cocodrilo	7,81	7,81
40	Ud	Botes de plástico de X ml	0,40	16,00
15	Ud	Viales de vidrio con boca de rosca	0,11	1,65
2	Ud	Multímetro digital	33,18	66,36
2	Ud	Cubeta de cuarzo	55,30	110,60

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica
de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

Tabla 1 (continuación). Presupuesto parcial del material.

Cantidad	Unidad	Descripción	Precio Unitario (€)	Importe (€)
1	Ud	Electrodo de acero inoxidable	15,80	15,80
1	Ud	Electrodo BDD	55,30	55,30
1	Ud	Electrodo cerámico de SnO ₂ dopado con Sb	19,75	19,75
1	Ud	Electrodo de cerámico de SnO ₂ dopado con Sb y con Ni en presencia de NH ₃ como catalizador	23,70	23,70
1	Ud	Electrodo de referencia (Ag/AgCl)	118,50	118,50
Total				554,34

1.2 Reactivos y productos.

Tabla 2. Presupuesto parcial de los reactivos y productos.

Cantidad	Unidad	Descripción	Precio Unitario (€)	Importe (€)
1	Ud	Naranja de metilo (25 g)	38,91	38,91
1	Ud	Hidróxido sódico (NaOH) 0,05 M (bote de 1L)	26,07	26,07
1	Ud	Sulfato sódico (Na ₂ SO ₄) (bote de 0,5 kg)	21,92	21,92
1	Ud	Agua destilada (bote de 25 L)	11,06	11,06
Total				97,96

Estudio del efecto del pH en la degradación electroquímica
de naranja de metilo utilizando diferentes ánodos.

1.3 Equipos.

Tabla 3. Presupuesto parcial de los equipos.

Cantidad	Unidad	Descripción	Precio Unitario (€)	Importe (€)
14	d	Fuente de alimentación	0,07	0,98
3	d	Balanza analítica	0,19	0,57
17	d	Agitador magnético	0,06	1,02
14	d	pH-metro	0,24	3,36
14	d	Espectrofotómetro UV/Vis	2,37	33,18
14	d	Analizador de carbono orgánico total	6,95	97,30
Total				136,41

1.4 Mano de obra.

Tabla 4. Presupuesto parcial de la mano de obra.

Cantidad	Unidad	Descripción	Precio Unitario (€)	Importe (€)
300	h	Graduado en Ingeniería Química	15,00	4500,00
Total				4500,00

2. PRESUPUESTO TOTAL

Una vez calculados los presupuestos parciales, en la Tabla 5 se muestra el presupuesto total del proyecto. Para su cálculo, se ha aplicado el Impuesto sobre el Valor Añadido del 21% y se han considerado unos gastos generales del 15% que incluyen gastos de luz, agua, mantenimiento, etc.

Tabla 5. Presupuesto total.

Descripción	Importe (€)
Presupuesto parcial del material	554,34
Presupuesto parcial de los reactivos y productos	97,96
Presupuesto parcial de los equipos	136,41
Presupuesto parcial de la mano de obra	4500,00
Presupuesto de ejecución material (PEM)	5288,71
15% Gastos Generales	793,31
Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC)	6082,02
IVA (21%)	1277,22
<i>Presupuesto Base de Licitación (sector público)</i>	<i>7359,24</i>

El presupuesto total de la realización del presente TFG asciende a la cantidad de **SIETE MIL TRESCIENTOS CINCUENTA Y NUEVE EUROS CON VEINTICUATRO CÉNTIMOS.**