

PATENTE DE INVENCION

TÍTULO: SISTEMA Y PROCESO DE ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un sistema y un proceso de eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas residuales. El objeto y finalidad de la presente invención, se relaciona con la depuración y tratamiento de aguas residuales mediante un aparato y un proceso, con reducido gasto energético y de bajo costo, debido a la utilización de material reciclado en el ánodo y en el cátodo, en forma de lámina y en forma de malla respectivamente.

Particularmente, la presente invención se relaciona con la eliminación de contaminantes emergentes presentes en el agua tales como fármacos, compuestos perfluorados, hormonas, drogas de abuso así como productos de cuidado y de higiene personal entre muchos otros.

ARTE PREVIO

A través de los años, ha sido una necesidad cada vez más relevante, el tratamiento de agua residual y en especial la eliminación de contaminantes emergentes. A la fecha, se han creado diversos mecanismos y procesos para el tratamiento de agua mediante cribas, floculación, agregados químicos, microorganismos, coagulación, etc. No obstante, la necesidad ha sido trasladada a sitios donde es complicado establecer mecanismos de tratamiento, tales como instalaciones civiles especializadas y similares, donde dicha construcción es costosa y el consecuente tratamiento de las aguas residuales por lo tanto incrementa los costos.

Como contaminante emergente se entiende todo contaminante previamente desconocido o no reconocido como tal, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma. La detección de estos contaminantes en el medio ha sido posible sólo recientemente gracias al desarrollo de nuevas y más sensibles tecnologías analíticas. Entre los contaminantes emergentes presentes en el agua cabe destacar fármacos, compuestos perfluorados, hormonas, drogas de abuso, y productos de cuidado y de higiene personal. En los últimos años se ha tomado también conciencia de una nueva clase de contaminantes emergentes tales como los nanomateriales. La industria asociada a la producción de nanomateriales tanto basados en carbono como basados en metales, ha experimentado un gran crecimiento en los últimos años y este tipo de compuestos se han detectado en agua residual de origen doméstico. Un nuevo problema, asociado al anteriormente descrito, lo constituyen los microplásticos. El impacto de los microplásticos era ya conocido en el medio marino, pero recientemente se ha publicado su potencial impacto en el sistema endocrino de peces de río.

La estabilidad de las moléculas contaminantes presentes en el agua, que son principalmente sustancias iónicas y coloides, se debe principalmente a que sus partículas tienen una dimensión muy pequeña y a la existencia de cargas negativas en su superficie.

Actualmente, la contaminación del agua generada por diversos orígenes, establece una necesidad creciente de técnicas de descontaminación, más económicas y accesibles para las diversas comunidades, que además deben ser eficientes y específicas.

En Colombia y en el mundo se implementan una serie de tratamientos primarios y secundarios para la descontaminación de aguas residuales. No obstante, en muchas ocasiones, estos tratamientos son insuficientes para tratar o eliminar diferentes tipos de contaminantes que se mantienen en el agua debido a que presentan resistencia a las metodologías descontaminantes utilizadas, dentro de los que se encuentran fármacos.

Por este motivo, países industrializados optan por implementar procesos complementarios que les permitan alcanzar los grados de pureza en el agua requeridos, recurriendo a diferentes tecnologías entre las que se encuentran los procesos avanzados de Oxidación (PAOs). Estos pueden ser implementados en aguas a pequeña o mediana escala y se basan en la generación del radical hidroxilo, quien es extraordinariamente reactivo y poco selectivo con una gran cantidad de especies orgánicas.

Pese a que son bien conocidos por su capacidad para oxidar y mineralizar casi cualquier contaminante orgánico, algunas características técnicas han impedido que estos procesos sean ampliamente aplicados a nivel industrial.

Dentro de estas características se encuentran:

- Su alto consumo energético en sistemas, como los basados en UVC o el ultrasonido.
- Requieren cantidades relativamente grandes de oxidantes y catalizadores (por ejemplo, ozono, peróxido de hidrógeno o cloro y los sistemas que requieren modificación en el pH) ya que deben ser adicionados constantemente y su manipulación puede ser peligrosa.
- Requieren materiales de manufactura costosos (titanio, paladio, platino, diamante dopado con boro, entre otros)

Esto implica un aumento en los costos de operatividad y dificultades de manipulación y uso del sistema, haciendo estos tratamientos poco eficientes.

Existen procesos electroquímicos que utilizan dos electrodos y como ánodo, utilizan normalmente Titanio, Platino, Metales dopados con óxidos, óxidos o Diamante dopado con boro, materiales de difícil acceso que elevan sustancialmente los costos de tratamiento.

Otros sistemas utilizan ácidos inorgánicos para trabajar en intervalos de pH entre 2.8 y 3.0 lo que implica su peligrosa manipulación y la necesidad de su posterior neutralización.

La publicación de patente de EE.UU. US6083377 de Lin *et al.*, de julio de 2000, describe el uso de electrólisis, para efectuar la descomposición directa de amonio en gas nitrógeno. Aunque pueda ser eficaz, bajo muchas condiciones, la tecnología de electrólisis dada a conocer funciona mejor cuando la concentración de amonio es alta. Cuando la concentración es baja, la cantidad de energía eléctrica necesaria para accionar corriente a través de cubas electrolíticas puede afectar a la economía del procedimiento. Si el uso de energía se mantiene económico, el contenido de amonio del agua descargada, si bien se reduce, aún podría ser demasiado alto.

El documento de patente de EE.UU. N° US3929600 de Toshihisa *et al.*, del año 1975, da a conocer un procedimiento para retirar el nitrógeno de amoníaco del agua residual. El agua pasa a través de una columna de intercambio iónico, donde se adsorbe el amonio. Después de la regeneración de la columna con agua que contiene cloruro sódico, el agua que contiene amonio se conduce a una cuba de

electrólisis en la que el amonio se oxida a nitrógeno, que se descarga por medio de una columna de carbón activo.

El documento de patente de EE.UU. N° US8431009 de Morkovsky *et al.*, del año 2013, describe un reactor de electrocoagulación para tratar aguas residuales y eliminar contaminantes de las mismas. El reactor es típicamente un alojamiento rectangular hermético de seis lados que tiene un tubo de entrada y un tubo de salida. Hay una multiplicidad de placas cargadas situadas paralelas entre sí dentro de la carcasa. Las placas adyacentes están típicamente cargadas de forma opuesta y el agua pasa entre las placas a medida que fluye a través del reactor. El campo eléctrico entre las placas ayudará a estimular la coagulación de materiales residuales que luego pueden ser eliminados de las aguas residuales aguas abajo del reactor de electrocoagulación. La línea de recirculación puede recircular a través de una o más cubas del reactor. Típicamente, el agua fluirá a través de cada reactor sólido individual de abajo hacia arriba, para ayudar en el escape de gases. Las placas individuales de cada cuba pueden estar hechas de hierro y aluminio. Además pueden incluir "recortes" en diversas formas para ayudar a generar un campo uniforme y más variado entre las placas.

Hasta ahora, estos desarrollos han sido eficaces en algunos tipos de desechos pero no en el tratamiento de aguas residuales con contaminantes emergentes, por lo que la intención de los inventores es buscar soluciones igualmente eficaces y con menor consumo energético así como un menor y sustancial bajo costo de fabricación, con aprovechamiento de material reciclado y que en particular sea posible su uso en el proceso de eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas residuales.

OBJETO DE LA INVENCION

Por consiguiente, un primer objeto de la presente invención es evitar las desventajas del arte previo. Más particularmente, un objeto de la presente invención es crear un proceso y un aparato de bajo costo para el tratamiento de agua residual adaptado con un sistema electroquímico que reduzca sustancialmente el requerimiento de consumo de energía sin sacrificar su eficacia.

Un objeto no menos importante es que el sistema utiliza Carbón-grafito obtenido de material reciclado en el ánodo y en el cátodo en forma de lámina y en forma de malla respectivamente, donde el uso de grafito permite que este sistema cuente con una alta eficiencia.

Otro objeto importante es el uso de un tercer electrodo compuesto de chatarra férrica que funciona como fuente de Fe^{+2} ; factor diferencial ya que en sistemas similares se utiliza materiales minerales ricos en hierro como Hematita o Pirita. El uso de éste electrodo permite que el sistema pueda funcionar eficientemente con valores de pH cercanos al neutro entre 5,0 y 7,5, lo que evita que los reactivos se consuman en la formación de acuacomplejos de Hierro.

Un objeto también importante de la invención es que el sistema no requiere modificaciones de *pH*, ya que funciona en intervalos de *pH* cercanos al neutro.

De acuerdo con estos objetos, así como cualquier otro que llegare a existir, una característica de la presente invención radica en la depuración y tratamiento de aguas residuales mediante un proceso y un aparato para el tratamiento de agua mediante un sistema electroquímico.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Las características novedosas que se consideran como fundamento de la invención son expuestas en particular a partir de las figuras adjuntas y las ventajas adicionales de la misma se entenderán mejor sobre la siguiente descripción detallada, exponiendo para el efecto las modalidades preferidas, donde:

FIGURA 1: ilustra una vista esquemática del aparato de eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas residuales según la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un sistema de eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas residuales.

El objeto y finalidad de la presente invención, se relaciona con la depuración y tratamiento de aguas residuales mediante un sistema y un proceso, con reducido gasto energético y de bajo costo de fabricación, debido a la utilización de material reciclado en el ánodo y en el cátodo, en forma de lámina y en forma de malla respectivamente. Particularmente, la presente invención se relaciona con la eliminación de contaminantes emergentes presentes en el agua tales como fármacos, compuestos perfluorados, hormonas, drogas de abuso así como productos de cuidado y de higiene personal entre muchos otros.

Para tal efecto, la invención comprende, con base en la figura 1, un aparato electroquímico 1 compuesto por una cuba cilíndrica 2 compuesto de vidrio de borosilicato para disposición en lote (batch) que incluye una pared lateral 3 soportada sobre una base circular 4, donde dicho recipiente está cerrado por encima mediante una tapa 5 que aísla el interior de la cuba cilíndrica 2 del entorno.

Adicionalmente, el aparato 1 comprende un primer ánodo de grafito 7 dispuesto adyacente a la pared 3, compuesto de láminas de grafito. Preferiblemente la superficie de contacto puede comprender más de 1 cm^2 y hasta 8 cm^2 y particularmente de 4 cm^2 . Para una configuración la superficie de 1 cm^2 y hasta 8 cm^2 de contacto, se define una proporción del volumen de la cuba de 200 mL a 350 mL. Particularmente para una superficie de contacto de 4 cm^2 , el volumen de la cuba es de 250 mL de agua contaminada 6.

Dispuesto de manera central en la cuba cilíndrica 2, el aparato comprende un primer cátodo de fieltro 8 de carbón-grafito. Una configuración según la invención, el primer cátodo de fieltro 8 comprende una malla con una superficie entre 1 cm^2 y 4 cm^2 de contacto para una proporción del volumen de la cuba de 200 mL a 350 mL y preferiblemente de 2 cm^2 de contacto para una relación del volumen de la cuba de 250 mL.

Para la presente invención, tanto el primer ánodo de grafito 7 como el primer cátodo de fieltro 8, son obtenidos de material reciclado.

Según la invención, el aparato comprende un segundo ánodo férrico 9. Particularmente, el ánodo 9 es obtenido de chatarra férrica en láminas como ánodo de sacrificio. Dicho segundo ánodo férrico 9 está ubicado al extremo opuesto respecto a un primer ánodo de grafito 7, dejando en medio el primer cátodo de fieltro 8 de carbón-grafito.

Según la invención, los electrodos están ubicados de forma intercalada en la parte superior del recipiente 2.

Adicionalmente, todos los electrodos están aislados mediante un recubrimiento de teflón 10 hacia el extremo saliente de la cuba 2 y cada electrodo comprende conexiones en cobre a una fuente de poder.

Estos electrodos permiten la electro-producción de los reactivos necesarios *in situ*, donde el H_2O_2 sobre la superficie del cátodo de fieltro 8 de carbón-grafito a partir de la oxidación del agua en presencia de oxígeno en exceso y el Fe^{+2} aportado por el segundo ánodo férrico 9. Sólo para fines ilustrativos y para

ejemplificar la configuración del aparato de la invención, se define particularmente una cuba de 250 mL de agua contaminada 6, pero puede comprender un volumen mayor en la medida que todos los elementos se proporcionen de manera adecuada a la configuración de tamaño. De hecho, la capacidad volumétrica puede ser sugerida entre 200 y 350 mL, dependiendo de la proporción del área de los electrodos, pues de acuerdo al volumen de agua tratada, se pueden utilizar más de un electrodo de cada uno, lo que permite escalar el sistema a volúmenes mayores. De igual forma, la cuba 2 comprende una configuración cilíndrica pero puede configurarse en cualquier forma poligonal.

Así entonces, la superficie de contacto del primer ánodo de grafito 7 comprende un área entre 1 cm^2 y 8 cm^2 en proporción con la cantidad de agua contaminada (6) alojada dentro de la cuba (2) con un volumen entre 200 mL y 350 mL y la superficie de contacto del primer cátodo de fieltro 8 comprende un área entre 1 cm^2 y 4 cm^2 en proporción con la cantidad de agua contaminada 6 alojada dentro de la cuba 2 con un volumen entre 200 mL y 350 mL.

Según la invención, se requiere de oxígeno en exceso para lo que comprende aireación por un dispositivo de agitación 11 mediante aspas o hélices ubicadas en el fondo de la cuba 2 centrada para que el flujo de corriente sea homogéneo. Preferiblemente, dispositivo de agitación 11 comprende entre 400 y 600 rpm.

Para la presente invención, se utiliza una fuente de poder 12 que debe comprender una densidad de corriente (DC) de 3,5 a 7.0 mA/cm² con corriente continua (CC). Según la presente invención, la corriente eléctrica debe tener una relación entre el primer ánodo de grafito 7 y el segundo ánodo férrico 9 de 60:40.

Así las cosas, el tiempo de tratamiento para la eliminación total de contaminantes emergentes puede estar entre 3 y 5 horas, dependiendo de la concentración inicial.

La invención está configurada para funcionamiento en oscuridad, sin embargo, puede ser fotocatalizado si se irradia ya sea con luz artificial utilizando lámparas de luz fluorescente azul o negra con una longitud de onda de emisión de 365 nm o con luz solar que tiene un espectro de emisión entre 250 y 480 nm, acompañado de materiales aluminizados reflectivos que ayuden a concentrar la luz en el sistema en el fondo de la cuba 2.

Ahora bien el proceso según la presente invención comprende:

- i. Un primer paso de almacenar el agua en una cuba cilíndrica 2 compuesto de vidrio de borosilicato para disposición en lote (batch) que incluye una pared lateral 3 soportada sobre una base circular 4, donde dicho recipiente está cerrado por encima mediante una tapa 5 que aísla el interior de la cuba cilíndrica 2 del entorno;
- ii. Un segundo paso de homogeneizar la solución con agitación entre 400 y 600 rpm por lo menos 10 min antes de iniciar el tratamiento;
- iii. Un tercer paso de posicionamiento de electrodos donde el segundo ánodo férrico 9 está ubicado al extremo opuesto respecto al primer ánodo de grafito 7, dejando en medio el primer cátodo de fieltro 8 de carbón-grafito y a una distancia entre 2 y 4 cm intercalados en la parte superior de la cuba 2 y conectarlos con láminas de cobre a una fuente de energía constante 12;
- iv. Un cuarto paso de determinar la concentración de sales en la muestra de agua a tratar y evaluar la producción de peróxido de hidrogeno en el sistema. Este cuarto paso, en modalidades alternativas, comprende adicionar un electrolito soporte que puede ser Na_2SO_4 en una relación de 1:1 o de 1:2 con relación con el peróxido de hidrogeno producido.
- v. Un quinto paso de conexión eléctrica, donde el sistema se conecta a una fuente de energía con una densidad de corriente de 3,46 a 6,96 mA/cm^2 con tratamiento entre 3 y 5 horas, de acuerdo al tipo de contaminante a tratar.
- vi. Seguido un sexto paso de monitorear continuamente la concentración de hierro, oxidantes en el sistema y el carbono orgánico total (COT) durante el tratamiento, para evaluar el porcentaje de mineralización de la materia orgánica presente. Igualmente, en este paso se ha de monitorear el valor de pH de la solución entre 5,0 y 7,5.

En el quinto paso, el peróxido de hidrogeno se genera en la superficie del cátodo de grafito y la generación de hierro ferroso a partir del segundo ánodo férrico 9 con una relación de 2:1 o de 5:2 con el peróxido de hidrogeno. En esta etapa se ha de producir radicales hidroxilo por la reacción entre el peróxido de hidrogeno y el hierro ferroso, los cuales degradan o mineralizan los contaminantes orgánicos.

Igualmente, el proceso se ve ampliamente favorecido entre un 30 a un 50 % de degradación de los contaminantes, si se utiliza radiación con una longitud de onda de emisión entre 250 y 480 nm utilizando luz solar. Esta favorece la

reducción del Fe^{+3} a Fe^{+2} y acelera la reacción entre el peróxido y el hierro ferroso. En otros sistemas se utiliza radiación UV-C

El electrolito soporte debe ser seguido antes y durante el proceso ya que dependiendo del tipo de agua puede ser o no necesario adicionarlo, este debe estar en una relación 1:1 a la del peróxido de hidrogeno.

Todas las reacciones se pueden llevar a cabo en la misma cuba 2 por lo que no requiere cubas paralelas o continuas lo que podría dificultar la transferencia de masa.

Así las cosas, la invención genera un proceso con un potente oxidante (radicales $\cdot\text{OH}$) a presión y temperatura ambientales y utiliza recursos renovables tales como oxígeno como materia prima y luz solar. El aparato consume reactivos que se producen in-situ y no existen limitaciones de transferencia de masa por ser un sistema homogéneo.

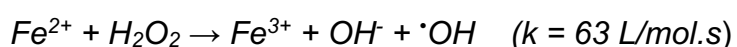
Es de anotar que el aparato de la invención no genera lodos y es muy útil para la eliminación de contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, dado que se utiliza para tratar contaminantes a muy baja concentración; no se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración; son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pre-tratamientos alternativos; eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales; y, puede ser mejorado cuando se implementa luz en el espectro visible como catalizador lo que mejora el rendimiento y la velocidad de reacción.

La invención utiliza carbón grafito obtenido de material reciclado en el ánodo y en el cátodo en forma de lámina y en forma de malla respectivamente, lo que hace a este sistema diferente ya que la mayoría de los sistemas similares utilizan como ánodo titanio, platino, metales dopados con óxidos, óxidos o diamante dopado con boro, materiales que son de difícil acceso.

El uso de grafito permite que este sistema cuente con una alta eficiencia. El sistema usa un tercer electrodo compuesto de chatarra férrica que funciona como fuente de Fe^{+2} también es un factor diferencial ya que en sistemas similares se utiliza materiales minerales ricos en hierro como hematita o pirita. El uso de éste electrodo permite que la invención pueda funcionar eficientemente con valores de pH cercanos al neutro entre 5,0 y 7,5, lo que evita que los reactivos se consuman en la formación de hidróxidos. Otros sistemas utilizan ácidos inorgánicos para trabajar en intervalos de pH entre 2.8 y 3.0 lo que implica su peligrosa manipulación y la necesidad de su posterior neutralización. Todo el proceso se

lleva a cabo en la misma cuba por lo que no requiere cubas paralelas o continuas. Otros sistemas de tratamiento requieren el uso de cubas divididas lo que podría dificultar la transferencia de masa y podría hacer el proceso menos eficiente. El proceso funciona y se ve favorecido utilizando radiación solar o luz artificial (luz fluorescente azul o negra), ya que esta favorece la reducción del Fe^{+3} a Fe^{+2} y acelera la reacción entre el peróxido y el hierro ferroso. En otros sistemas se utiliza radiación UVC lo cual los hace energéticamente menos eficiente.

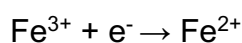
La reacción de Fenton es un proceso en el cual las soluciones de H_2O_2 con sales ferrosas son capaces de oxidar una amplia variedad de compuestos orgánicos. Haber Weiss sugirió que formaba $\cdot OH$ a través de las siguientes reacciones:



La constante de velocidad para la reacción entre el ión ferroso y el peróxido de hidrógeno es alta, por lo tanto, la oxidación de ión ferroso a ión férrico se lleva a cabo en unos pocos segundos cuando el peróxido de hidrógeno está en exceso. Es importante tener en cuenta que cuanto mayor es la concentración de iones ferrosos se tiene una mayor capacidad de mineralización del compuesto orgánico, sin embargo, no debe exceder este aumento porque no entrará en reacción, lo que contribuye al aumento de sólidos totales, por lo que es necesario calcular la cantidad de hierro utilizado como efluente.

Esto también se aplica al peróxido, ya que la cantidad de peróxido de hidrógeno no utilizado durante la reacción Fenton contribuye a la demanda química de oxígeno DQO, lo que perjudica a los organismos benéficos en el sistema y puede eliminar los iones hidroxilo, por lo que ajustar el peróxido es aún más importante que el ion ferroso.

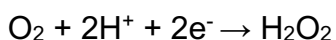
Estos dos compuestos químicos pueden ser electro producidos in situ en un sistema Electro Fenton que combina las ventajas de ambos procesos clásicos: el reactivo de Fenton y los procesos electroquímicos. En este proceso, la reducción catódica de Fe^{+3} puede ocurrir simultáneamente produciendo una formación continua de Fe^{+2} y de ese modo minimizar la producción de hidróxido de hierro.



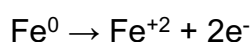
Estos sistemas básicamente funcionan de acuerdo a dos tipos de procesos:

-Un proceso catódico donde hay varias posibilidades, en las que uno o dos de los reactivos, como Fe^{+2} y H_2O_2 , se pueden producir in situ, de modo que el Fe^{+3} se puede reducir a Fe^{+2} en el cátodo y el H_2O_2 se puede obtener por

reducción de oxígeno molecular en el cátodo [6]. Simultáneamente a la reducción de Fe^{+3} , la reducción de O_2 puede tener lugar también en el cátodo en medidas comparables:



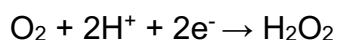
-Un proceso anódico donde el ánodo puede estar compuesto de materiales inertes como Pt o Ti, sin embargo, si se usa Fe^{+3} , se convierte en la fuente directa de Fe^{+2} [7], para lo que generalmente se utiliza hierro metálico o minerales ricos en hierro:



La invención evalúa las variables de vital importancia que aseguran el éxito en el proceso de degradación. Las variables incluyen la densidad de corriente, el pH, la concentración de reactivos y el tiempo de degradación como el tiempo de tratamiento, ya que depende de la velocidad de las reacciones del sistema:

- pH: Uno de los aspectos negativos del Reactivo Fenton está asociado con la posibilidad de que el Fe^{+2} se precipite como $\text{Fe}(\text{OH})_2$ gracias a la presencia de radicales hidroxilo generados en la reacción de Fenton. Por esta razón, el sistema se ve favorecido en condiciones ácidas, porque el hierro permanece soluble en el sistema.
- Densidad de la corriente: hay dos aspectos fundamentales al calcular la densidad de corriente que debe implementarse en un sistema Electro Fenton. Por un lado está el volumen de efluente a tratar y por el otro lado está la naturaleza del material del electrodo. Tenga en cuenta que un aumento en la densidad de corriente no necesariamente mejora la producción de peróxido y puede generar mayores costos operativos debido al mayor consumo de energía.
- La concentración de electrolitos y reactivos: aunque la comunidad científica no ha llegado a un acuerdo sobre el efecto de la naturaleza y la concentración del electrolito en la eficiencia de oxidación, se debe tener en cuenta que cuanto mayor es la concentración de electrolitos, mayor es la conductividad y, en consecuencia, menor es el voltaje de la densidad de corriente. Del mismo modo, es importante identificar cuáles son los electrolitos más utilizados para los procesos EF, como Na_2SO_4 , NaCl , KCl y NaClO_4 . Por esta razón, es más conveniente y rentable aplicar este tipo de proceso electroquímico cuando se tratan aguas residuales que tienen altas concentraciones de sal.
- Concentración de Oxígeno: El proceso de degradación de contaminantes orgánicos se produce gracias a la presencia de agentes oxidantes, como el H_2O_2 , que requiere la presencia de oxígeno en exceso. Esto se logra mediante

la agitación, aireación continua o inyección de oxígeno gaseoso que además mejora las condiciones de disolución y el sistema de homogeneización.



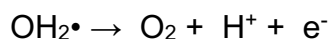
Otro factor importante para la implementación de estos sistemas son los electrodos, que pueden cumplir con una variedad de tareas, como degradar y eliminar contaminantes directamente y generar reactivos en el sistema. Su eficacia está relacionada con la densidad de la corriente, las posibles combinaciones de estos y la forma en que se encuentran en el sistema, además de las variables que optimizan.

Ánodos como el diamante dopado con boro (BDD), el platino (Pt) de alta pureza y el titanio (Ti) como el soporte de óxidos de algunos metales como el $\text{SnO}_2\text{-Sb}$, PbO_2 , se caracterizan por un alto potencial para la reacción de liberación de oxígeno. También son capaces de oxidar algunos compuestos orgánicos de cadena corta (es decir, oxidación anódica (OA)) y se conocen generalmente como electrodos no activos o inertes, ya que funcionan solo como un soporte para la transferencia de electrones. Otros ánodos de titanio soportados en IrO_2 y RuO_2 que tienen un poder de oxidación menor y más bien promueven la oxidación selectiva y tienen una gran interacción con moléculas altamente oxidantes como $\bullet\text{OH}$, que durante el proceso se consumen, por lo que se llaman ánodos activos.

Diversos materiales carbonosos son comúnmente utilizados como cátodos, por su buena conductividad y alta resistencia química. Debido a las condiciones hidrodinámicas particulares de los materiales carbonosos, especialmente si el material es poroso como el RVC, estos cátodos tienen una gran área superficial y grandes coeficientes de transferencia de masa del O_2 disuelto, lo que conduce a la generación de H_2O_2 en la superficie del cátodo, favoreciendo la reacción de Fenton en presencia de Fe^{+2} .

El diseño de la célula puede generar diferentes fenómenos asociados a la electrogeneración de los reactivos del sistema electro Fenton. Cuando se utiliza una célula indivisa, también se puede oxidar el peróxido en el ánodo y producir el radical hidroperoxil ($\text{HO}_2\bullet$) como intermediario. Esto explica por qué la eficiencia actual y la generación de H_2O_2 pueden ser mayores en la celda dividida, donde no ocurre la oxidación anódica simultánea de H_2O_2 al oxígeno. Ahora, en ambos tipos de células, pueden ocurrir reacciones parasitarias en las cuales el peróxido puede reducirse en la superficie del cátodo al disminuir su concentración en el sistema.





Según la presente invención, se habla de la *densidad de corriente* y no de *corriente* porque hace referencia no a la corriente proporcionada por la fuente sino a la disponibilidad de *cargas* disponibles para reaccionar en la superficie de los electrodos.

Esta diferenciación se da ya que la reacción ocurre cuando una *carga* disponible puede combinarse con la sustancia que reacciona (oxidación o reducción según sea el caso). Por lo tanto la velocidad de reacción depende de la probabilidad de que una carga « entre en contacto » con la sustancia con la reaccionará. Esta probabilidad depende directamente de la concentración de los reactantes y de la densidad de cargas en la superficie de los electrodos. Por lo tanto la calibración del equipo cuando se pretende gestionar la velocidad de reacción de modo que su eficiencia sea la mejor posible, se realiza controlando la densidad de corriente y no la corriente total de la fuente, si bien existe una relación directa entre estas. Esta relación está dada por la I/S donde I es la corriente y S el área superficial del electrodo. Para un electrodo de área superficial constante, la densidad de corriente se regulará al regular la corriente de la fuente. La velocidad de reacción como función de la densidad de corriente presenta un comportamiento saturado, es decir que llegado un momento aumentar la densidad de corriente no aumenta en la misma proporción la velocidad de reacción. Esto sucede porque si la concentración de reactantes en cercanías del electrodo disminuye, la probabilidad de que un reactante entre en contacto con una carga disminuye también y compensa el aumento de disponibilidad de cargas en la superficie del electrodo. Su punto óptimo de funcionamiento se obtiene cuando la función de costo es:

$$C = a * I + b * V \quad (1)$$

Es decir, tenga un mínimo, donde I es la corriente suministrada, V la velocidad de reacción y a y b coeficientes de ponderación.

$$V = A * P(\text{encuentro carga reactante}) \quad (2)$$

$$P() = K1 * i * [B_s]$$

Aquí P es la probabilidad de que una carga sea incorporada a un reactante o cedida por él, i es la densidad de corriente, $[B_s]$ es la concentración del reactante en proximidad del electrodo, y $K1$ un factor de escala relacionado con los factores estequiométricos.

La concentración de los reactantes en proximidades del electrodo se comporta como indica la siguiente ecuación dinámica

$$[B_s(t)] = [Bo_s(t - dt)] - V * t + K2([B] - [B_s]) \quad (3)$$

Donde $[B]$ es la concentración del reactante, t el tiempo, $[Bs]$ la concentración del reactante en proximidad del electrodo. Se puede apreciar que es $[Bs]$ es una función no lineal dominada por la *Ley de Fick* que representa la difusión del reactante en el electrolito. La reacción produce un agotamiento del reactante en proximidades del electrodo que es sustituido por migración de nuevos reactantes hacia la zona de agotamiento por diferencia de concentraciones y que se manifiesta en los potenciales de los electrodos según la *Ley de Nernst* y a la *Ley de Tafel*.

Dado su carácter no lineal, existe un valor óptimo de i que minimiza la función de la fórmula (1). Como se observa, por tanto esta optimización se realiza con respecto a una densidad de corriente y no con respecto a la corriente de la fuente.

Dado que la intensidad de campo eléctrico en la superficie de los electrodos no es homogénea, la densidad de corriente tampoco lo es. Es decir la densidad de corriente en la superficie de los electrodos varía espacialmente. Por lo tanto la variable de densidad de corriente hace referencia a la densidad de corriente media en la superficie de los electrodos.

Para poder obtener la densidad de corriente deseada en cada uno de los electrodos se pueden seguir diferentes métodos.

Ejemplo 1. Para el caso de un electrodo de 8 cm^2 , la corriente necesaria sería de 28 a 56 mA para obtener una densidad de corriente en dicho electrodo de 3,5 a 7 mA/cm. Los métodos para calibrar la densidad de corriente pueden comprender:

Método 1- Caso donde el primer ánodo de grafito 7 y el segundo ánodo férreo 9 son equipotenciales a partir de una fuente de poder sin regulación de corriente:

1. Se fija un voltaje entre el primer cátodo de malla de carbón-grafito 8 y los dos ánodos (ánodos al mismo potencial).
2. Se coloca el primer cátodo de malla de carbón-grafito 8 en el centro del recipiente y el primer ánodo de grafito 7 contra la pared de la celda.
3. Se coloca el segundo ánodo férreo 9 colineal al primer ánodo de grafito 7 y al primer cátodo de malla de carbón-grafito 8 a una distancia del primer cátodo de malla de carbón-grafito 8 tal que:

$$\frac{\left(\frac{I_1}{S_1}\right)}{\left(\frac{I_2}{S_2}\right)} = \frac{40}{60}$$

Donde I_1 es la corriente en el primer ánodo de grafito 7, S_1 el área superficial de un primer ánodo de grafito 7, I_2 la corriente en el segundo ánodo férrico (9), S_2 , el área superficial del segundo ánodo férrico 9.

4. El voltaje de la fuente se ajusta para obtener los valores de I_1 e I_2 deseados.

Método 2- Caso donde el primer ánodo de grafito 7 y el segundo ánodo férrico 9 se encuentran a diferente potencial a partir de una fuente de poder con medios de regulación de corriente independiente:

1. Se colocan los electrodos del primer ánodo de grafito 7, segundo ánodo férrico (9) y el primer cátodo de malla de carbón-grafito 8 de modo que sean todos colineales y con el primer cátodo de malla de carbón-grafito 8 entre los dos ánodos
2. Se polarizan los electrodos del primer ánodo de grafito 7 y primer cátodo de malla de carbón-grafito 8 de modo que I_1 tenga la intensidad deseada
3. Se polariza el electrodo el segundo ánodo férrico 9, con un voltaje de modo que I_2 tenga la intensidad deseada
4. De ser necesario se repiten los pasos 2 y 3 de forma iterativa hasta lograr que

$$I_2 = \frac{2}{3} I_1 \pm \epsilon,$$

donde épsilon es un parámetro de tolerancia a la precisión, de preferencia $\leq 0.02 \cdot I_1$.

Por último, se debe tener en cuenta que la corriente puede ser regulada por varios sistemas convencionales tales como el uso de un regulador conectado a la fuente de poder.

Sólo se han ilustrado a manera de ejemplo algunas modalidades preferidas de la invención. En este respecto, se apreciará que el proceso y aparato de tratamiento de agua, se puede escoger de una pluralidad de alternativas sin apartarse del espíritu de la invención según las siguientes reivindicaciones.