

# Elektrokimika: ur-poluzioaren aurkako irtenbide egokia

**M. Sistiaga, F.C. Elizazu eta A.R. Pierna**

Ingeniaritza Kimikoaren eta Ingurugiroaren Saila. Industri Ingeniaritza Teknikorako Unibertsitate-Eskola. Felipe IV Etorbidea, I-B. 1379 Postakutxa. 20080 Donostia.

## **Abstract**

*This work focuses on the destruction of phenol, one of the most typical a dangerous organic species, from waste treatment. Moreover, several organic species could be destroyed using these processes.*

*Both indirect and direct electrochemical oxidation of organic species has been examined. In the silver catalysed process (indirect oxidation),  $Ag^+$  electrochemically oxidised to  $Ag^{2+}$ , which attacks organic species. In direct electrochemical oxidation the organic species are destroyed at the surface of the working electrode. In both methods the organic species are converted to carbon dioxide, water and inorganic acids.*

## **Laburpena**

Lan honetan, hondakin-uretan aurki daitekeen gai organikorik arruntentako baten deuseztapena aztertzen da. Dena den, erabiltzen diren teknika elektrokimikoak, beste molekula organiko mota ugari deskonposatzeko ere balio dute.

Fenolaren zeharkako oxidazioa eta oxidazio zuzena izan dira aztertuak. Lehenengoa, zilar ioien bidez katalizatutako prozesua da:  $Ag^+$  ioia  $Ag^{2+}$ -era oxidatzen da eta espezie berri honek fenola erasotzen du; oxidazio zuzenean, aldiz, gai organikoa elektrodoaren gainazalean deskonposatzen da. Kasu bietan, fenolaren deskonposaketa produktu gisa, karbono dioxidoa ( $CO_2$ ), ura eta azido ezorganikoak lortzen dira.

Azken urteotan izandako industri garaipenak hondamen garrantzitsua sortu du ingurugiroan. Gure inguruari so eginez gero, gure ibaiak daramatzaten urak lehen bezain gardenak eta garbiak ez direla ikus daiteke. Ura poliki-poliki agortzen ari den ondasun amankomuna da.

Ikerketa berri batzuen arabera, munduko populazioaren ur-beharra 2000 km<sup>3</sup>/urtekoa (1992.ean) da eta gaur egun urtegiatako ur-kopurua 5000 km<sup>3</sup> ingurukoa da. Munduko populazioa XXI. mende hasierarako asko haziko dela kontuan izanik, erabilitako urak berriro ere erabili ahal izateko tratatu egin behar direla ikusten da.

Urek daramatzaten poluitzaileek izaera fisiko eta kimiko ezberdinak dituzte. Horregatik, ibaiaren bidean zehar suspentsiozko solidoetatik disolbaturik dauden substantzietaraino, eta metal astunetatik substantzia organikoetaraino aurki daitezke.

## UR POLUITUAK TRATATZEKO OHIZKO METODOAK

Oro har, ur-tratamenduan, nahiz hornidurazkoak nahiz poluitutakoak izan, erabili ohi diren teknikak honako hauek dira:

- a) **Fase-transferentziako teknikak (1,2):** uretan dauden poluitzaile organikoen bereizpen fisikoan oinarritzen dira. Teknika hauetan ikatz aktiboaren gainean egindako adsortzioa eta trukatzeko ionikozko erretxinak aipa daitezke. Bi teknika hauetan substantzia poluitzailea ur-fasetik euskarri fisiko batera igarotzen dira. Substantziek, kalte gutxiago sortzen duten beste substantzietarako inolako eraldaketa kimikorik jasan ez dutenez gero, poluzioaren arazoa ez da konponetzen.
- b) **Tratamendu biologikoak (3):** hauen bidez normalean hondakin-uretan oso kontzentrazio baxuetan izaten diren konposatu organiko asko tratatzen dira. Hauetakoak dira aktibatutako lohiak eta bakteriazko ohandzeak. Tratamendu honek desagertarazi nahi den materia organikoa erabat egoztean lortzen du. Hala ere, tratatu behar den poluitzailearen kontzentrazioa handia edo aldakorra denean, industri isurketetan adibidez, bakterioak ez dira aldaketa hauetara moldatzeko gai izaten. Kasurik gehienetan kontuan izan behar da bakterioak substantzia jakin baterako espezifikoak direla eta ez direla uretan agertzen diren eta izaera kimiko ezberdina duten substantzi multzorako egokiak. Beraz, teknika hau espezie kutsatzaileen kontzentrazioa baxua denean bakarrik erabili daiteke.
- c) **Tratamendu kimikoak (4):** biodegradagarriagoak diren edo toxikotasun-indize nulua duten konposatuak lortzeko, konposatu organikoen eraldaketa kimikoa bilatzen da. Erabilitako agente oxidatzaileak kloroa, ozonoa, permanganatoa edo hidrogeno peroxidoa izan daitezke. Agente hauek zenbait arazo dute, batez ere, lan-baldintzak ongi kontrolatzen ez badira; adibidez, kloroak, desagertarazi nahi diren substantziak baino kaltegarriagoak izan daitezkeen azpiproduktu organokloratuak sortzake.
- d) **Oxidazio termikoa edo errauspena:** ur-bolumen txikietarako egokia da, nahiz eta espezie poluitzailearen kontzentrazioa handia izan. Teknika honen arazoak, ongi burutzeko behar duen energi ekarpen handia eta egotzi beharreko substan-

tzien tratamendu-tenperaturen kontrol zehatza egin behar dira.

Ur-poluzioaren gaian, legeak ezartzen dituen kanon hertsia eta egiazko arazoak konturaturiko iritzi publikoa dira teknologia berrien garapena bultzatzen duten eragileak.

## **TEKNOLOGIA BERRIAK: ELEKTROKIMIKA**

Azkenaldian sortu diren teknologia berrietan, hondakin-uren tratamenduari aplikaturiko teknologia elektrokimikoari eskainiko diogu arreta berezia. Gaur egun, ur-tratamenduan erabilitako ohizko teknikek badute elektrokimikarekin harremana. Hauetan elektrokoagulazio bitartezko metal astunak egoztea edo elektrodialisi-prozesuak aipa daitezke. Artikulu honetan ordea, elektrooxidaziozko prozesuak jasateko gai diren konposatuak dituzten urak aipatuko ditugu.

Artikulu honetan fenolaren kasua aipatuko dugu; gure ingurunean poluitzaile fenolikoak sortzen dituzten zenbait enpresa baitaude; adibidez, erretxina fenolikoak sortzen dituztenak, paper-fabrikak, etab.

Erreaktore elektrokimikoek dituzten abantailak honako hauek dira:

1. Sistema kontrolatzeko erraztasuna; erantzun azkarreko sistemak baitira.
2. Tratatu behar diren konposatu ezberdinetara egokitzeko erraztasuna.
3. Ingurugiroari gutxi erasotzea; azpiproductu gutxi sortzen baitira.
4. Elektrizitatea da erreaktibo nagusia, eta normalean toxiko eta arriskutsua den erreaktibo kimikorik ez da gorde edo erabili behar.

Prozesu elektrokimikoetan erabiltzen diren ekipamenduak sinpleak dira, itxuraz nahiz erabileraz. Erreaktore elektrokimiko oro, tratatu beharreko substantzia sartzen den gelaz, korronea beren artetik igarotzeko bi elektrodoz eta korrone-iturri batez osaturik dago.

Erabili ohi diren elektrodoak metal noblez eginak dira; nahiz eta gaur egun material ezberdinak erabiltzen hasi. Material hauek izaera kimiko eta egoera ionikoaren arabera elektrooxidazio-prozesuari laguntzen diote, batzuetan erreakzio ezberdinen benetako katalizadore gisa parte hartuz. Platinozko elektrodoak erabili ziren.

Lan honetan bi gelako erreaktore elektrokimikoa erabili zen. Erreaktore honetan anolitoa (non anodoa dagoen eta substantziek oxidazio-prozesuak jasaten dituzten) eta katolitoa (katodoa sartzeko eta oxidazio-prozesuak gertatzen direneko lekua) mintz erdiiragazkor baten bitartez daude banandurik, oxidazio-produktuak katolitora migra ez ditezen eta katodoan erreduzi daitezten.

Elektrokimikaren bidez, konposatu organikoaren oxidazioa bi modu ezberdinez egin daiteke:

1. **Lan-elektrodoen gaineko oxidazioa:** poluitzaile organiko guztiak elektrodo-gainazal baten gainean zuzenean oxida daitezkeela esan daiteke; horrela kalte txikiagoa sortzen duten substantziak emanez edo guztiz egotziz, egokia den potentziala ezartzen baizaie. Oxidazio-prozesua elektrodo-gainazalean gertatzen da, inolako substantzia kimikoren beharrik gabe.
2. **Disoluzio-barneko oxidazioa:** disoluzio-barneko edo zeharkako elektrooxidazioan, erredox erreaktiboak sortzen da, honek

substantzia poluitzaileei erasotzen dielarik.

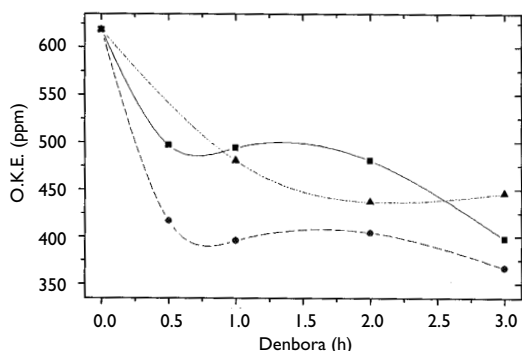
Fenolaren kasua hartuz, aldagai kimiko eta elektrikoek elektrooxidazio-prozesuan duten eragina aztertu zen.

## EMAITZA ESPERIMENTALAK

### Zuzeneko oxidazioa

Azterketa hau 2160 ppm (zati miloiko) zituen fenol-disoluzioaz egin zen, platinozko elektrodoen bitartez korrante-intentsitate ezberdinen pean ezarriz. Prozesuaren bila-kaera, oxigeno-eskaera kimikoaren (O.E.K.) analisiaren bitartez egin zen. Neurri honek oxida daitekeen materia organikoa oxidatzeko behar den oxigeno-kopuru baliokidea, edo erreazio-ingurunean dagoen materia organikoaren kantitatea ematen du.

1. grafikoa 5, 7'5 eta 10 mA-ko intentsitateetan lorturiko emaitzak aurkezten dira. Bertan, intentsitate guztietarako erreakzioko lehenengo orduan O.E.K.ren murrizketa oso nabarmena dela ikus daiteke. 7'5 mA-ko



**1. grafikoa.** O.E.K.ren aldaketa denboraren arabera 2160 ppm-ko fenol-disoluzioaren zuzeneko elektrooxidazioarentzat. Intentsitateak:  
 ▲ 5 mA ● 7'5 mA ■ 10 mA

[Fenola] (ppm)	O.E.K.-murrizketa (%)
570	35
1.140	28
1.570	30

**1. taula.** Fenol-kontzentrazio desberdinentzako O.E.K.ren murrizketa hiru orduko zuzeneko elektrooxidazioa egin ondoren 5 mA-ko intentsitatepean.

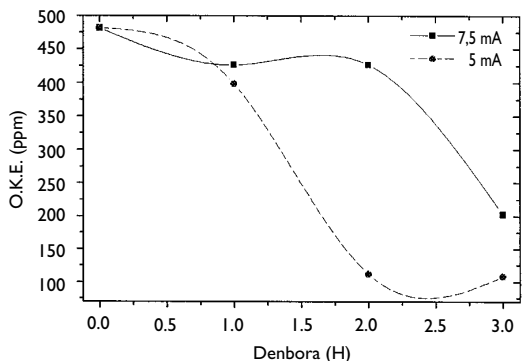
kasuan nabarmenagoa izaki. Hasierako murrizketa honen ondoren, jaitsiera ia nabaria ez den unea ikus daiteke, esperientziaren bukaeran murrizketa handiagoa delarik. 5 mA-ko intentsitatean hasierako materia organikoaren % 29, CO<sub>2</sub> eta ur bilakatu da, 7'5 mA-tan % 41 eta 10 mA-tan % 35.

Fenol-kontzentrazioa aldatu eta 5 mA-ko intentsitatean lan eginez, hiru orduren buruan 1. taulako emaitzak lortzen dira. Emaitza hauek materia organiko kontzentrazio baxuetan, O.E.K. murrizketa handiagoa dela erakusten dute, murrizketa hau kasu guztietan % 30 ingurukoa delarik.

Emaitza hauek ohizko tratamenduekin alderatuz gero, tratamendu biologikoarekin emaitza hauek lortzeko askoz denbora gehiago behar dela ikusten da.

### Zeharkako oxidazioa

Elektrokimikoki sortzen den espezie oxidatzailea Ag<sup>+</sup>/Ag<sup>+2</sup> bikotea da. Ag<sup>+2</sup> ioia, tratatu beharreko uretan agertzen diren konposatu organikoak oxidatzeko gai den oso espezie oxidatzailea da. Egoera egokietan, ioi hau egonkorra da disolbaturik; metodo honen abantaila, Ag<sup>+2</sup> ioiak materia organikoa oxidatu ondoren (hura erreduzituz) elektrokimikoki berriro sortzeko gai izatea da (espezie oxidatzailearen galerarik izan gabe). Fenol-kontzen-



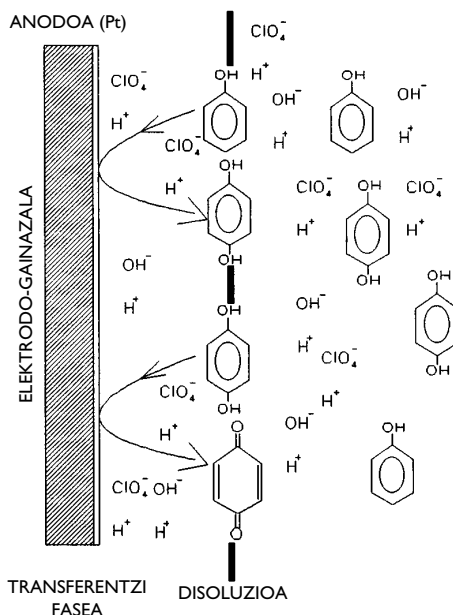
**2. grafikoa.** O.E.K.ren aldaketa denboraren arabera 2160 ppm-ko fenol-disuluzioaren zeharkako elektrooxidazioarentzat. Intentsitateak: ■ 7.5 mA • 5mA

trazioa 2160 ppm, zilar-kontzentrazioa 1M eta bi intentsitate ezberdinekin lan egin ondoren lortutako emaitzetan O.E.K.ren funtzio gisa adierazitako materia organikoaren kantitatearen murrizketa, korronte-intentsitatea handiagotuta erangikorragoa dela ikusten da (2. grafikoa).

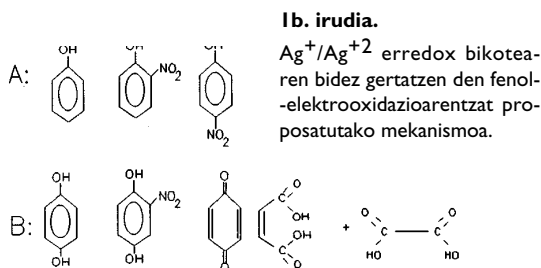
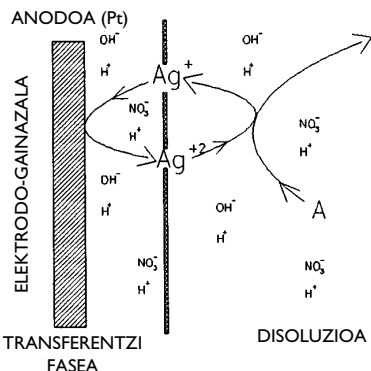
Metodo honetan lorturiko emaitzak, zuzenki egindako oxidazioaren emaitzekin alderatuz, intentsitate eta materia organikoaren kantitate berdina erabiliz eta tratamendu-denbora berdina igaro ondoren, prozesu hau eragileagoa dela, eta beraz, substantzia poluitzaileak gehiago egozten direla ikusten da.

1. irudian zuzeneko eta zeharkako elektrooxidazioek duten mekanismoen eske-mak proposatzen dira.

Zuzeneko elektrooxidazioan, fenolak elektrodo-gainazalera iritsitakoan elektro-transferentzia jasaten du, hidrokinaona, bentzokinona, azido maleiko, oxaliko eta azkenik CO<sub>2</sub> eta ur bilakatuz.



**1a. irudia.** Elektrodoaren gainazalean gertatzen den fenol-elektrooxidazioarentzat proposatutako mekanismoa.



Zeharkako elektrooxidazioan,  $\text{Ag}^+$  ioia elektrodo-gainazalean oxidatzen da  $\text{Ag}^{+2}$  espeziea emanez, eta espezie hau da molekula organikoekin erreakzionatzen duena, kalte gutxiago sortzen duten produktuak emanez.

Lan-metodoa konposatu organikoen kopuru handi batera zabal daiteke, teknologia elektrokimikoa orokortzea nabaria dela ikusten delarik.

Emitza hauen erabera, ur-tratamenduz hitz egiten denean ohizkoak osatzen (eta

batzuetan ordezkatzeko) saiatzen diren teknologia berriak kontuan hartu behar direla begi-bistakoa da.

### ESKER ONEZ

Lan honen egileek, Euskal Herriko Unibertsitateari eskerrak eman nahi dizkiote bere laguntza ekonomikoagatik (112.263-EA146/94 proiektua).

### BIBLIOGRAFIA

- (1) TH.M.KEINATH, *AIChE Symposium Series* n° 73 pp 1-8 (1976)
- (2) E.PLATTNER and CH.COMNINELLIS in "Process Technologies for water treatment" Ed. S. Stucki Plenum, New York, 205-217.orr. (1988)
- (3) D.F.PARIS, N.L. WOLFE and W.C.STEEN "Applied and Environmental Microbiology" New York, 153-158.orr. (1982)
- (4) N.AL-HAYEX and M.DORE, *Environmental Technology Letters* 6 37-50.orr. (1985).