

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

ESCUELA DE POSGRADO



**ESTUDIO DE DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA DE RESIDUOS
LÁCTEOS USANDO ELECTRODOS A BASE DE FIELTRO GRAFÍTICO**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE MAGÍSTER EN QUÍMICA
CON MENCIÓN EN MEDIO AMBIENTE**

AUTOR

Luis Renato Obregón Castillo

ASESOR

Maynard Jorge Kong Moreno

Julio, 2016

RESUMEN

La presente investigación se basa en la oxidación electroquímica para la degradación de efluentes con residuos lácteos, utilizando electrodos a base de fieltro grafitico directamente o con algunas modificaciones en su superficie, estos ofrecen muchas ventajas con respecto a otros electrodos, ya que son químicamente estables, son buenos conductores eléctricos y tiene una excelente fijación de algunas moléculas en su superficie. Por ello, en esta investigación se compara la eficiencia de diferentes sistemas de celdas en procesos electroquímicos para el tratamiento de muestras sintéticas que simulan el contenido de efluentes residuales de la industria láctea, teniendo como principios la oxidación anódica, y el proceso electro-Fenton. Para los diferentes sistemas de celda, se prepararon muestras sintéticas simulando residuos lácteos, donde se disolvió 8 gramos de leche en polvo en un litro de agua, utilizando las siguientes condiciones: pH 3, un voltaje de 8 V y una densidad de corriente de 140 A/m^2 entre los electrodos en contacto con 200 mL de la muestra sintética, y por un tiempo máximo de 4 horas. Se registraron los cambios respecto a los valores iniciales de parámetros representativos para el tratamiento electroquímico en cuestión como, por ejemplo, turbidez, demanda química de oxígeno (DQO), contenido total de proteínas, en intervalos de 1 hora. Bajo las condiciones electrolíticas indicadas anteriormente, se observó que en la celda Fe/fieltro aumenta la eficiencia en la disminución del DQO, turbidez y contenido total de proteínas hasta de niveles de 86,88 %, 85,31 % y 78,91 % (Tabla 22), respectivamente. Esto implica un aumento en la eficiencia de remoción adicional de la demanda química de oxígeno (DQO), turbidez (NTU) y porcentaje total de proteínas de 9,05 %, 3,68%, 11,39% (Tabla 24), respectivamente, comparado a la celda estándar Fieltro / H_2SO_4 (pH = 3) / Fieltro.

ÍNDICE

	Página
CARATULA	i
RESUMEN	ii
ÍNDICE	iii
ÍNDICE DE TABLAS	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
GLOSARIO	vii
CAPITULO I	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 HIPOTESIS	2
1.2 JUSTIFICACIÓN	2
1.3 OBJETIVOS	3
CAPITULO II	4
MARCO TEÓRICO	4
2.1. Productos lácteos.	4
2.2. Residuos lácteos.	6
2.3. Parámetros fisicoquímicos.	6
2.3.1. Demanda Química de Oxígeno (DQO).	6
2.3.2. Turbidez.	7
2.3.3. Nitrógeno total por método Kjeldahl.	7
2.4. Procesos electroquímicos.	7
2.4.1. Ventajas de los procesos electroquímicos.	8
2.4.2. Oxidación directa.	9
2.4.3. Proceso electro-Fenton.	9
2.4.4. Mecanismo de reacción para la degradación de residuos lácteos.	11
2.5. Electroodos.	12
2.5.1. Filtro de grafito.	12
2.6. Métodos electroquímicos vs. otros métodos de tratamiento.	14
CAPITULO III	16
METODOLOGÍA	16
3.1. Materiales y reactivos	16
3.2. Equipos.	17
3.3. Características de los residuos lácteos a tratar.	17
3.4. Celda electrolítica.	17
3.5. Sistema de celdas.	18
3.6. Electroodos utilizados.	18
3.7. Cuantificación del Fe depositado en el filtro.	19
3.8. Generación de H ₂ O ₂ para cada celda en función del tiempo.	20
3.9. Parámetros utilizados.	22
3.9.1. Ensayo DQO.	22
3.9.2. Ensayo turbidez.	23
3.9.3. Ensayo % de proteínas.	23

CAPITULO IV	24
RESULTADOS	24
4.1. Cuantificación del hierro (Fe) depositado en el fieltro.	24
4.2. Generación de H ₂ O ₂ para cada celda en función del tiempo.	25
4.2.1. Para sistema Filtro / H ₂ SO ₄ (pH = 3.0) / Filtro	25
4.2.2. Para sistema Fe / Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ (pH = 3.0) / Filtro	26
4.2.3. Para sistema Fe / H ₂ SO ₄ (pH = 3.0) / Fe- Filtro	27
4.2.4. Para sistema Fe - Filtro / H ₂ SO ₄ (pH = 3.0) / Fe - Filtro	27
4.3. Evolución de parámetros (DQO, turbidez y proteínas) para cada celda en función del tiempo en los diferentes sistemas de celdas.	28
4.3.1. Filtro / H ₂ SO ₄ (pH = 3.0) / Filtro.	28
4.3.2. Fe / Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ (pH = 3.0) / Filtro.	30
4.3.3. Fe / H ₂ SO ₄ (pH = 3.0) / Fe- Filtro.	32
4.3.4. Fe- Filtro / H ₂ SO ₄ (pH = 3.0) / Fe- Filtro.	33
4.4. Análisis Cinético de evolución de indicadores de calidad del efluente en el tiempo.	36
CAPITULO V	39
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	39
CAPITULO VI	39
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	39
6.1 CONCLUSIONES	44
6.2 RECOMENDACIONES	45
BIBLIOGRAFÍA	46
ANEXOS	50

ÍNDICE DE TABLAS

		Página
Tabla 1.	Tipos de electrodos más usados como ánodos y como cátodos.	12
Tabla 2.	Especificaciones del fieltro grafitico.	13
Tabla 3.	Electrocoagulación con ánodo de DDB.	14
Tabla 4.	Oxidación directa con ánodo de DDB.	14
Tabla 5.	Rendimientos obtenidos diferentes técnicas utilizadas para tratamiento de aguas residuales lácteas.	15
Tabla 6.	Sistemas de celdas y condiciones utilizadas.	18
Tabla 7.	Curva de calibración para la determinación de la concentración de Fe por el método de absorción atómica.	19
Tabla 8.	Cantidad teórica de Fe depositado electrolíticamente sobre el fieltro.	24
Tabla 9.	Cuantificación por absorción atómica del depósito de Fe removido del fieltro por digestión.	24
Tabla 10.	Cuantificación por absorción atómica del depósito de Fe removido del fieltro por oxidación anódica.	25
Tabla 11.	Evolución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en función del tiempo para el sistema Fieltro / H_2SO_4 (pH = 3,0) / Fieltro.	25
Tabla 12.	Evolución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en función del tiempo para sistema Fe / $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ (pH = 3,0) / Fieltro.	26
Tabla 13.	Evolución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en función del tiempo para un sistema Fe / H_2SO_4 (pH = 3,0) / Fe- Fieltro.	27
Tabla 14.	Evolución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en función del tiempo para un sistema Fe - Fieltro / H_2SO_4 (pH = 3,0) / Fe – Fieltro.	27
Tabla 15.	Parámetros (DQO, turbidez y proteínas) para sistema de celda Fieltro / H_2SO_4 (pH = 3,0) / Fieltro.	28
Tabla 16.	Resumen de degradación de residuos lácteos por Fieltro / H_2SO_4 (pH = 3,0) / Fieltro.	30
Tabla 17.	Parámetros (DQO, turbidez y proteínas) para sistema de celda Fe / $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ (pH = 3,0) / Fieltro .	30
Tabla 18.	Resumen de degradación de residuos lácteos por Fe / $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ (pH = 3,0) / Fieltro.	31
Tabla 19.	Parámetros (DQO, turbidez y proteínas) para sistema de celda Fe / H_2SO_4 (pH = 3,0) / Fe-Fieltro.	32
Tabla 20.	Resumen de degradación de residuos lácteos por Fe / H_2SO_4 (pH = 3,0) / Fe-Fieltro.	33
Tabla 21.	Parámetros (DQO, turbidez y proteínas) para sistema de celda Fe- Fieltro / H_2SO_4 (pH = 3,0) / Fe- Fieltro..	33
Tabla 22.	Resumen de degradación de residuos lácteos por Fe- Fieltro / H_2SO_4 (pH = 3,0) / Fe- Fieltro.	35
Tabla 23.	Cinética de evolución de indicadores de calidad del efluente a temperatura ambiente.	37
Tabla 24.	Resumen de ensayos de tratamientos electrolíticos en muestras lácteas.	43

ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
Figura 1.	Caseína	4
Figura 2.	Inmunoglobulina	5
Figura 3.	β -Lacto globulina	5
Figura 4.	Radicales hidroxilos producidos en el ánodo	9
Figura 5.	Filtro grafítico	13
Figura 6.	Curva de calibración de Fe	20
Figura 7.	Producción del H_2O_2 en la celda.	21
Figura 8.	Titulación con $KMnO_4$ para determinar la cantidad de H_2O_2 .	21
Figura 9.	H_2O_2 obtenido en función del tiempo en sistema Filtro / H_2SO_4 (pH = 3.0) / Filtro	26
Figura 10.	H_2O_2 generado en función del tiempo en sistema Fe / $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ (pH = 3.0) / Filtro	26
Figura 11.	H_2O_2 generado en función del tiempo en sistema Fe / H_2SO_4 (pH = 3.0) / Fe-Filtro	27
Figura 12.	H_2O_2 generado en función del tiempo en un sistema Fe - Filtro / H_2SO_4 (pH = 3.0) / Fe - Filtro	28
Figura 13.	Variación de la DQO de residuos lácteos en función del tiempo para celda Filtro / H_2SO_4 (pH = 3.0) / Filtro	29
Figura 14.	Variación de la turbidez de residuos lácteos en función del tiempo para celda Filtro / H_2SO_4 (pH = 3.0) / Filtro	29
Figura 15.	Variación del % de proteínas para residuos lácteos en función del tiempo para celda Filtro / H_2SO_4 (pH = 3.0) / Filtro	29
Figura 16.	Variación de la DQO en función del tiempo para celda Fe / $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ (pH = 3.0) / Filtro	30
Figura 17.	Variación de la turbidez en función del tiempo para Fe / $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ (pH = 3.0) / Filtro	31
Figura 18.	Variación del % de proteínas en función del tiempo para celda Fe / $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ (pH = 3.0) / Filtro	31
Figura 19.	Variación de la DQO en función del tiempo para celda Fe / H_2SO_4 (pH = 3.0) / Fe-Filtro	32
Figura 20.	Variación de la turbidez en función del tiempo para celda Fe / H_2SO_4 (pH = 3.0) / Fe-Filtro	32
Figura 21.	Variación del % de proteínas en función del tiempo para celda Fe / H_2SO_4 (pH = 3.0) / Fe- Filtro	33
Figura 22.	Variación de la DQO de residuos lácteos en función del tiempo para celda Fe-Filtro / H_2SO_4 (pH = 3.0) / Fe- Filtro.	34
Figura 23.	Variación de la turbidez de residuos lácteos en función del tiempo para celda Fe- Filtro / H_2SO_4 (pH = 3.0) / Fe- Filtro.	34
Figura 24.	Variación del % de proteínas de residuos lácteos en función del tiempo para celda Fe- Filtro / H_2SO_4 (pH = 3.0) / Fe- Filtro	34

GLOSARIO

DBO	Demanda bioquímica de oxígeno.
DQO	Demanda química de oxígeno.
pH	Potencial de hidrogeniones.
APHA	Asociación Americana de Salud Pública.
NTP	Norma técnica peruana.
IR	Infrarrojo.
NTU	Unidades nefelométricas de turbidez



CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

La industria láctea genera grandes cantidades de residuos. Estas aguas residuales contienen leche y productos lácteos con agua de lavado ya que en esta industria se utiliza agua en todos los pasos: limpieza, esterilización, calefacción, refrigeración y lavado de suelo. Los productos lácteos generan valores elevados de demanda química de oxígeno (DQO)¹, demanda biológica de oxígeno (DBO) y porcentaje proteico² en aguas residuales. Estas aguas residuales pueden causar un gran impacto ambiental debido al alto nivel de carga orgánica que tiene gran volumen de agua residual³ aproximadamente 500 m³, afecta el pH si estas son descargadas sin tratar. En los últimos años se han incrementado la búsqueda de nuevas metodologías para el tratamiento de aguas residuales tales como la electrocoagulación, oxidación anódica, electrofenton, etc. Estas tecnologías plantean soluciones innovadoras a los problemas medioambientales, incluyendo el uso de la electroquímica, específicamente la oxidación electroquímica⁴ que conduce a la degradación de compuestos químicos. Se planteó esta metodología ya que los compuestos orgánicos, derivados de la industria láctea, tales como los residuos proteicos, son sustancias electroquímicamente activas, el uso de la oxidación electroquímica es una buena alternativa de descontaminación, la cual no solo permite la eliminación de sustancias contaminantes, sino que puede usarse como regenerador de compuestos químicos ya utilizados, los cuales son usados como materia prima del mismo proceso. En esta investigación se centró en la degradación de dichos residuos usando oxidación electroquímica y se comparó la eficiencia de diferentes combinaciones de electrodos a base de fieltro grafitico con algunas modificaciones. Se han desarrollado estudios previos sobre la oxidación electroquímica en la industria láctea. Méndez y otros investigadores en el 2009 emplearon la oxidación anódica para degradar residuos lácteos con muy buena eficiencia⁵, la eficiencia de degradación de residuos lácteos fue mejorada en estudios posteriores.^{6,7} Aparte de los métodos electroquímicos, se encontró en la bibliografía otros métodos donde usan la coagulación-digestión y biodegradación aeróbica para el tratamiento de estos residuos lácteos ^{2,3} obteniendo porcentajes de remoción de DQO mayores al 90%.

1.1 Hipótesis

En esta investigación se utilizan electrodos a base de fieltro grafitico, y las modificaciones de su superficie, las cuales ofrecen múltiples ventajas en cuanto a su efectividad y versatilidad electroquímica, siendo utilizados para la descontaminación de efluentes contaminados con residuos lácteos.

1.2 Justificación

El fieltro de grafito es un material conductor de electricidad, de baja conductividad térmica y presión de vapor, resistente a tratamientos térmicos, químicos y electroquímicos, su superficie puede ser modificada por electrodeposición de metales o sus óxidos de metales. Estas propiedades le confieren al fieltro de grafito la posibilidad de ejercer una variedad de funciones electroquímicas, tales como la oxidación anódica, la generación catódica de oxidantes que actúan en la fase acuosa (proceso electro-Fenton), así como pueden favorecer las técnicas de electrocoagulación y electroflotación de contaminantes.

La industria láctea descarga anualmente grandes cantidades de contaminantes⁸ que entran en contacto con las fuentes naturales de agua contaminándola.

Los métodos electroquímicos, especialmente los que operan con electrodos versátiles como fieltro de grafito y sus modificaciones, se constituirían procesos rápidos y efectivos en el tratamiento de estos efluentes de residuos lácteos, los cuales se realizarán antes de desecharla.

1.3 objetivos

1.3.1. GENERAL

Evaluar la eficiencia de los fieltros grafiticos y sus modificaciones usados como electrodos para la degradación electroquímica de contaminantes originados de residuos proteicos presentes en los efluentes de la industria láctea.

1.3.2 ESPECÍFICOS

1. Evaluar la eficiencia en el tratamiento electroquímico de residuos lácteos en medio acuoso, para diferentes combinaciones de electrodos, en función de cambios en la demanda química de oxígeno (DQO), turbidez y porcentaje de proteínas.
2. Comparar la eficiencia de tratamiento electroquímico de residuos lácteos en medio acuoso, en función de los parámetros anteriores, entre las siguientes combinaciones de electrodos:
 - Cátodo de fieltro grafitico con ánodo de hierro.
 - Cátodo de fieltro grafitico modificado, mediante recubrimiento con hierro, con ánodo de hierro.
 - Filtro grafitico como cátodo y como ánodo.
 - Uso del fieltro grafitico modificado, mediante recubrimiento con hierro, tanto como cátodo y como ánodo.

CAPITULO II MARCO TEÓRICO

2.1 Productos lácteos

La leche es una mezcla muy compleja y heterogénea, compuesta por agua, materia grasa, proteínas, lactosa, minerales y sal, donde los minerales y la lactosa se encuentran disueltos y las proteínas se encuentran en forma de suspensión.

Dentro de sus propiedades físicas y químicas, se puede considerar como propiedad física a la densidad, que está en el rango de 1,030 y 1,033 g/mL, como propiedades químicas podemos mencionar a los porcentajes de proteínas, grasas, lactosas, minerales, vitaminas, etc.

El suero lácteo⁸ es el líquido que se separa de la leche cuando ésta se coagula, el cual está formado por todos los componentes de la leche que no se integran en la coagulación de la caseína que solo representa a un 10% del volumen de la leche. Este suero representa aproximadamente el 90% del volumen de la leche y contiene la mayor parte de los compuestos hidrosolubles de éste volumen, el 95% es lactosa (azúcar de la leche), el 25% es proteínas y el 8% es materia grasa de la leche. Cerca del 70% del total de proteínas que se encuentra en el suero corresponde a proteínas con un valor nutritivo superior al de la caseína (Figura 1), como son beta-inmunoglobulinas (Figura 2), β -lactoglobulina (Figura 3), alfa-lactoglobulina, proteasa-peptonas y enzimas nativas.

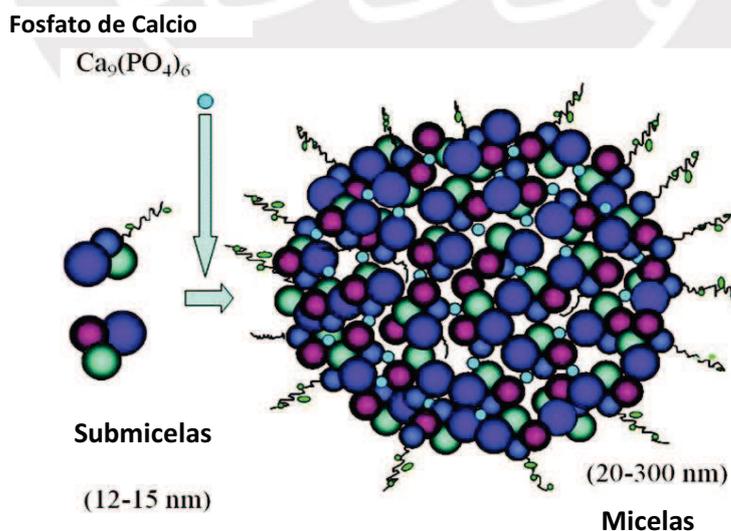


Figura 1. Estructura de la Caseína, indicando las micelas y las submicelas⁹

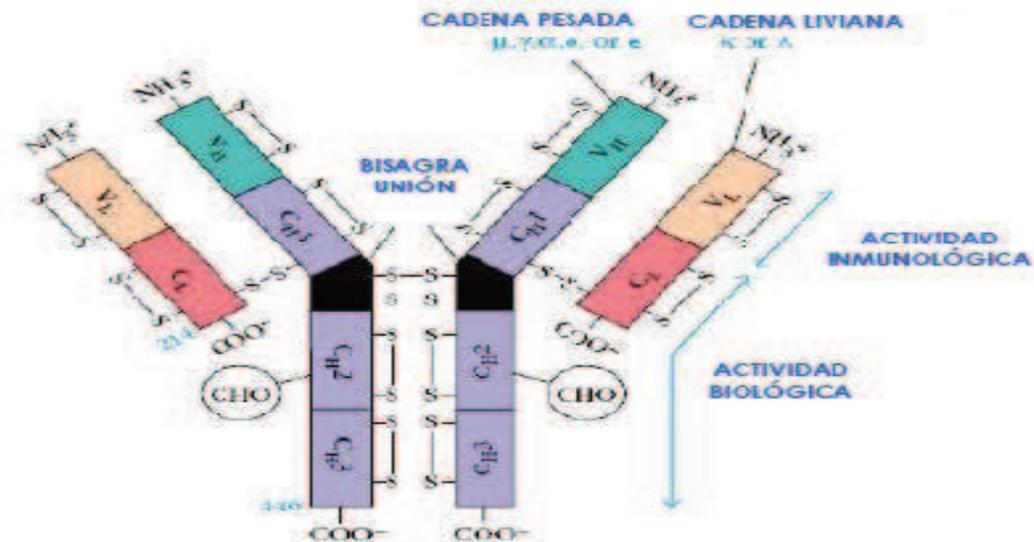


Figura 2. Estructura de la Inmunoglobulina, indicando las cadenas liviana y pesada, así como las zonas de actividad biológica e inmunológica¹⁰.

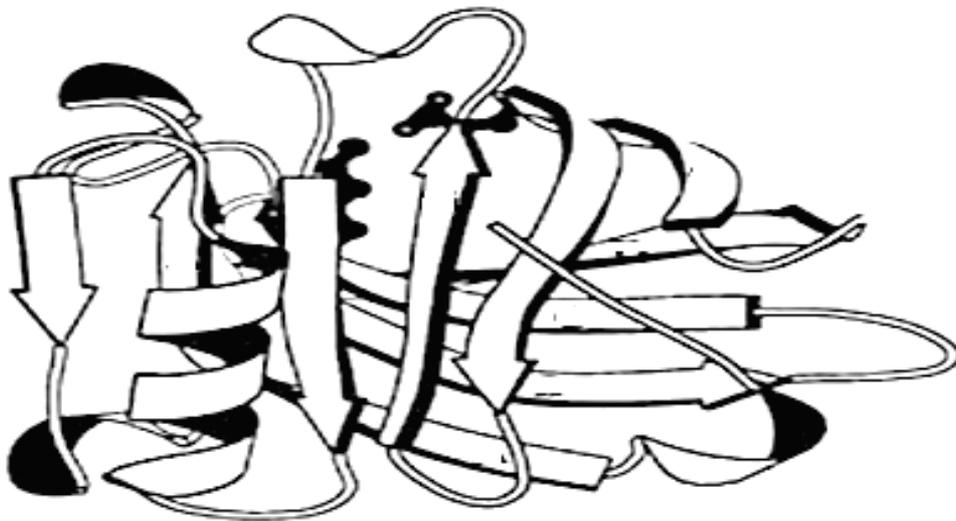


Figura 3. Estructura cuaternaria de la β -Lactoglobulina¹¹.

La alta capacidad contaminante del suero de leche como residuo, con una DBO que varía entre 30,000 a 50,000 mg/L¹², lo cual alterara significativamente los procesos biológicos que se llevan a cabo en las plantas de tratamiento, aumentando sus costos.

2.2 Residuos lácteos

En la industria láctea se producen una gran cantidad de efluentes líquidos contaminantes los cuales provienen principalmente del lavado de la maquinaria utilizada en los distintos procesos de producción. Al efectuar el lavado, estas aguas arrastran restos de producto que puede contener un elevado nivel de aminoácidos y proteínas de alto peso molecular, también podemos encontrarnos con lodos o compuestos salinos de desecho. La combinación de estos presenta altos índices de conductividad y elevado valor de demanda bioquímica de oxígeno (DBO).

La gran carga de materia orgánica puede oscilar entre 4 y 10 litros de agua contaminada, por cada 1.00 kg de leche tratada¹³. Los efluentes líquidos contaminantes tienen una composición muy variable que depende del proceso y del producto fabricado. Los efluentes que más contaminación provocan son las que provienen de la elaboración de quesos los cuales tienen alto contenido de lactosa y de proteínas del suero lácteo³. Es aconsejable que estos sueros no sean desechados de forma directa al desagüe o a la depuradora, pues provocarían un enorme incremento de la demanda química de oxígeno (DQO).

Los parámetros considerados en el tratamiento de residuos lácteos son: demanda bioquímica de oxígeno en cinco días (DBO₅), que varía desde 0.8 a 2.5 kg m⁻³ de leche procesada en los efluentes sin tratar, y la demanda química de oxígeno (DQO) que es aproximadamente 1.5 veces el valor de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO)¹⁴.

2.3 Parámetros fisicoquímicos analizados en este estudio

2.3.1. Demanda Química de Oxígeno (DQO)¹⁵. (Métodos Estándar para Análisis de aguas - Asociación Americana de Salud Pública (APHA 5220 A-B).

Se usa como un indicador muy útil para apreciar el funcionamiento en estaciones depuradoras, el cual cuantifica el contenido de materia de origen mineral que pueda reducir al oxígeno presente en el agua, sin considerar la actividad biológica. El método se basa en la oxidación de la materia utilizando como oxidante al dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇), ácido sulfúrico para darle el medio ácido y como catalizador se utiliza iones de plata. La mezcla es sometida a reflujo durante 2 h a 150 °C.

Finalmente se evalúa la cantidad del dicromato de potasio sin reaccionar titulando con una disolución de hierro (II). Este parámetro es calculado por la diferencia entre el dicromato añadido inicialmente y el dicromato encontrado al final de la oxidación.

2.3.2 Turbidez¹⁶. (Métodos Estándar para Análisis de aguas – Asociación Americana de Salud Pública (APHA 2130 A)).

Es considerada como una propiedad óptica de los líquidos el cual describe la medida del grado de claridad u opacidad del líquido, a causa de la presencia de partículas en suspensión. A mayor cantidad de sólidos en suspensión presentes en el líquido más opaca será y aumentará la turbidez. Este parámetro siempre se basó en la observación, pero en la actualidad este proceso es cuantificable de diferentes formas. La turbidez está relacionada con la pérdida de transparencia debida al efecto de partículas en suspensión. La turbidez se mide en unidades nefelométricas de turbidez, o nephelometric turbidity unit (NTU).

2.3.3 Contenido de Nitrógeno total. El método Kjeldahl¹⁷ (Norma Técnica Peruana (NTP 202.119.1998)).

Utilizada para la determinación del contenido de nitrógeno en muestras orgánicas muy utilizado en la actualidad en la industria alimentaria y para el control medioambiental. Este método se divide en tres etapas: **Digestión**, conversión del nitrógeno en ión amonio mediante digestión con ácido sulfúrico utilizando un catalizador de sulfato de mercurio. **Destilación**, separación por arrastre con vapor del amoníaco y posterior disolución en un medio ácido y finalmente la **valoración**, que es la medición de la cantidad de ácido sulfúrico neutralizado por el amoníaco disuelto. Finalmente se calcula el % de proteínas presente en la muestra inicial (Anexo 4).

2.4 Procesos Electroquímicos

La electroquímica es una rama de la química encargada del estudio de los cambios químicos que explica la relación entre las corrientes eléctricas y las reacciones químicas, y de la conversión de la energía química en eléctrica y viceversa. La electroquímica es el estudio de las reacciones químicas que producen efectos eléctricos y las reacciones químicas que se producen por la acción de las corrientes o voltajes.¹⁸

Hay muchos tratamientos para combatir la contaminación ambiental, pero en la actualidad los métodos electroquímicos para degradación de efluentes contaminantes despiertan interés en los científicos. En estos procesos electroquímicos se utiliza una celda electrolítica con un par de electrodos, a través de los cuales, se hace circular una corriente eléctrica¹⁸; la degradación se puede dar de manera directa por reducción u oxidación de los contaminantes, o de manera indirecta por reacciones químicas de los efluentes contaminantes con las especies producidas durante la electrólisis, las cuales se generan en la superficie del electrodo.

Los procesos avanzados de oxidación, como es el caso de electro-Fenton, se basan en la generación de agentes oxidantes, producidas en la superficie del electrodo, que degradan a las especies contaminantes en el seno del medio acuoso.

En esta investigación, las técnicas electroquímicas utilizadas para la degradación de aguas residuales son la oxidación anódica y el proceso electro-Fenton¹⁸.

2.4.1. Ventajas de los procesos electroquímicos^{19,20}

Se han desarrollado muchos procesos de degradación electroquímicos que son muy eficaces en la degradación de residuos, considerando como principales ventajas:

- Se puede regular la cantidad de gas que se genera, limitando su producción a niveles que no impliquen un riesgo de contaminación ambiental.
- Se puede trabajar bajo condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica, lo cual disminuye considerablemente la pérdida de residuos contaminantes por volatilización.
- Son de bajo costo, ya que no se requiere tecnologías sofisticadas.
- Es capaz de realizar la degradación de residuos de alta toxicidad.

2.4.2. Oxidación directa

La oxidación anódica directa²¹, es el método más común para el tratamiento de contaminantes orgánicos, donde se genera electrolíticamente radicales **OH•** adsorbidos sobre la superficie del ánodo (figura 4).

Este radical es un oxidante no selectivo, con una velocidad de reacción y eficiencia muy alta para degradar la materia orgánica presente, y puede ser generado sobre una diversidad de ánodos como Pt, PbO₂, TiO₂ y SnO₂²⁰.

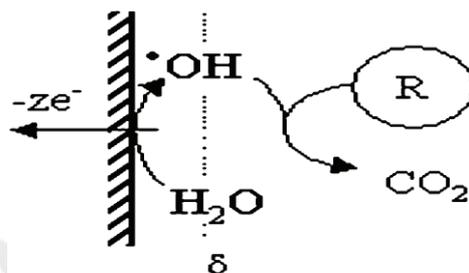


Figura 4. Radicales hidroxilos producidos en el ánodo²⁰

Donde R: Cadena lateral de carbonos.

Mecanismo de reacción

Ánodo



Siendo la reacción (2) la más conveniente para los fines de degradación, ya que se produce el radical hidroxilo ($\cdot OH$).

Cátodo



El oxígeno formado en el ánodo, al difundirse hacia el cátodo, forma H_2O_2 , lo cual es observado en la reacción 3.

2.4.3. Proceso electro-Fenton

El proceso electro-Fenton consiste en la electrogeneración del reactivo de Fenton. Para ello se hace pasar corriente eléctrica entre dos electrodos interconectados a una fuente de poder. Se puede emplear diversos materiales como ánodos, con diferente eficiencia y grado de avance en la degradación de compuestos orgánicos.

También es importante considerar el menor número de intermediarios posibles en el proceso de degradación. Entre los ánodos utilizados se encuentran óxidos metálicos (PbO_2 y SnO_2)²⁰, metales y sus aleaciones (Fe, Pt, acero inoxidable), y materiales novedosos como diamante dopado con boro, siendo este actualmente el más efectivo. Para el cátodo se usa grafito, carbón vítreo, fieltros de carbón o grafito, teniendo en cuenta su potencial uso en la producción de H_2O_2 y la regeneración del Fe^{2+} para la generación de radicales hidroxilos²¹. Otro factor a tomar en cuenta es que estos electrodos tengan una estructura porosa y de gran área superficial.

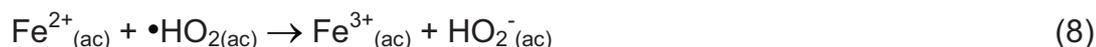
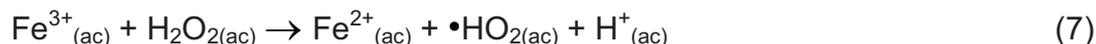
Estos electrodos son introducidos a una solución electrolítica acuosa ácida, donde el agua se oxida a oxígeno molecular, el cual puede ser difundido hasta el cátodo para su reducción a H_2O_2 . Asimismo, el peróxido se puede difundir hacia el ánodo para su oxidación. En el caso de ánodos de hierro, también puede ocurrir la disolución del electrodo con liberación en solución de iones Fe^{2+} , Fe^{3+} .



En el cátodo se producen dos etapas de reducción, representadas en el siguiente mecanismo.



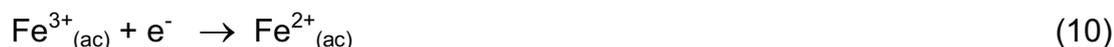
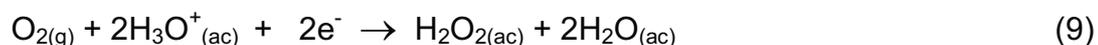
El exceso de H_2O_2 puede causar reacciones paralelas no deseadas como, por ejemplo, la generación de radicales hidroperóxidos ($\bullet\text{HO}_2$) mostrados en reacción (7) que son menos oxidantes que los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) y generan Fe^{3+} en vez de regenerar los iones de Fe^{2+} .



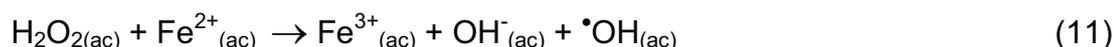
Por lo expuesto anteriormente El-Ghenymya et al.²¹, recomienda añadir sales de Fe^{2+} , como sulfato heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) o sal de Mohr ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), para iniciar la reacción a pH adecuados entre 2 a 2.5, y con ello

generar los hidroxilos, $\bullet\text{OH}$, mostrados en la reacción 2. El Fe^{2+} es regenerado por la reducción de Fe^{3+} en el cátodo, el cual es mostrado en la reacción 10.

En el ánodo se realiza la oxidación del agua mostrada en la reacción (1) y en el cátodo pueden favorecerse las siguientes semireacciones de óxido reducción:



En la reacción (9) se muestra la transferencia de carga en seno de la solución

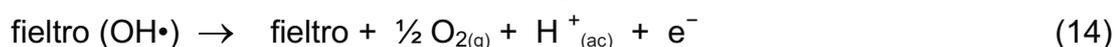
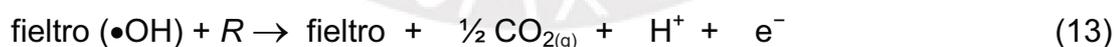
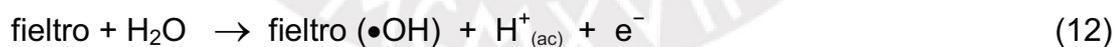


2.4.4. Mecanismo de reacción para la degradación de Residuos Lácteos

Los mecanismos de reacción son distintos para oxidación anódica directa debido a la porosidad del material de fieltro de carbón que permite que el agua al tomar contacto con el ánodo se oxide y genere directamente en el ánodo el radical hidroxilo $\bullet\text{OH}$, liberando H^+ , sin pasar por un proceso indirecto como sucede en el proceso electro-Fenton, para producirlo^{20,22}.

Al producirse el radical hidroxilo $\bullet\text{OH}$, se produce un mecanismo de eliminación de residuos lácteos, el cual es similar en ambos casos, solo que se obtiene rápidamente en la oxidación anódica.

La reacción (13) representa a una semi-reacción en la cual el radical hidroxilo $\bullet\text{OH}$, reacciona con la materia orgánica produciendo su descomposición.



En la reacción (14) se observa la oxidación del radical hidroxilo a oxígeno sin participación alguna de la superficie del ánodo. Las cadenas laterales de carbono (R) son primordialmente destruidos por el radical hidroxilo ($\text{OH}\bullet$) electrogenerado, que es la segunda especie de mayor poder oxidante conocida ($E^\circ_{\text{Oxid.}} = 2.80 \text{ V}$)⁴.

La literatura propone que la oxidación electroquímica, de la mayoría de los compuestos orgánicos permite primero la formación de ácidos carboxílicos y posteriormente la oxidación de estos ácidos orgánicos a dióxido de carbono²⁰.

2.5 Electroodos

La naturaleza del material del electrodo tiene mucha influencia, en la selección y en la eficiencia de los procesos de oxidación electroquímica para contaminantes orgánicos²⁰, por este motivo se debe tener en cuenta qué tipo de electrodo utilizar. En la tabla 1, se muestra los distintos tipos de electrodos usados como ánodo y como cátodos.

Tabla 1. Tipos de electrodos más usados como ánodos y como cátodos²⁰

ELECTRODO	REACCIÓN	ELECTROLITO	MATERIAL DEL ELECTRODO
CÁTODO	Evolución de hidrógeno	Neutro o Básico	Acero al carbón inoxidable, Níquel
		Ácido o Básico	Aleaciones de Ni-Mo, Ni-Acero
	Reducción de O ₂	Ácido o Básico	Platino disperso en fibras porosas de carbón
	Otras reacciones	Varios	Pb, carbón en partículas, óxidos de silicio
ÁNODO	Evolución de O ₂	Ácido, Básico, neutro	Pt-Ti, PbO ₂ , Ni, Co, Acero, Acero inoxidable
	Evolución de cloro	Neutro, Ácido	Ti-RuO ₂ , carbonos

2.5.1. Filtro de grafito

El filtro de grafito está compuesto por fibras de carbón entrelazadas al azar, y fabricadas a partir de fieltros orgánicos carbonizados o a partir de fibras cortas de carbón, las cuales son obtenidas de la pirólisis, mediante varias reacciones de condensación e isomerización de fibras de precursores orgánicos. Estas fibras tienen aproximadamente un 92 % de carbono no grafitico.

En dichos fieltros, el porcentaje obtenido de carbono depende de la temperatura a la cual se realiza la pirólisis. Cuando se realiza a 1200 K, el contenido de carbono es mayor a 90% en peso; mientras que a 1600 K, el contenido de carbono es mayor a 99% en peso²².

Este material se utiliza en aplicaciones industriales debido a su baja conductividad térmica, es estable en ambiente inerte hasta 3000 °C, no es sensible a la radiación electromagnética, nuclear y espacial, presenta buena conductividad eléctrica y tiene una alta estabilidad química a los ácidos, álcalis y disolventes. Desde un punto de vista electroquímico, este material ha sido utilizado como un soporte debido a la fijación de moléculas en su superficie.⁷

En este trabajo se ha utilizado como electrodos, el fieltro de grafito «CARBOPON-B-22», con un espesor de 3 mm y con un ancho de 65 cm como máximo (mostrado en la figura 5), la fibra precursora es rayón viscoso y, tiene un contenido de carbono de aproximadamente 99.9%.



Figura 5. Filtro grafitico²²

En la tabla 2 se muestran las especificaciones del fieltro grafitico utilizado en esta investigación.

Tabla 2. Especificaciones del fieltro grafitico²²

	Carbopon-B-22 THIN	Carbopon-B-22 THICK
Espesor medio, mm	3	8
Peso medio por unidad de superficie (densidad media de la superficie), g/m ²	290	800
Ancho del fieltro, cm	40:50:60	40:50:60
Resistencia a la rotura, N, min, longitud	20	60
Resistencia específica de superficie, Ohm	0,5 max	0,5 max
Resistencia específica (volumétrica), Ohm.cm	0,15 max	0,15 max
Contenido de cenizas %	0,1-0,5	0,1-0,5
Densidad aparente, kg/m ³	110±10	110±10
Conductividad térmica en rango 20-2000 °C, W/(m.K)	0,07-0,5	0,07-0,5
Capacidad calorífica; J/(kg.K)	800	800

2.6 Métodos electroquímicos vs. otros métodos de tratamiento

De acuerdo a los estudios de Haridas et al.²³, se muestran los resultados generales de los tratamientos de oxidación anódica utilizando un ánodo muy eficiente de diamante dopado con boro (DDB), donde el residuo lácteo tiene un valor inicial de DQO de 0,9 g/L, y luego de 30 minutos de tratamiento disminuye en 52% a pH natural de 7,2 e intensidad de corriente de 4 A. Al continuar con el tratamiento de electro oxidación con ánodo de DDB durante 1,5 horas, la degradación de los contaminantes aumenta hasta > 99%.

En las tablas 3 y 4 se muestran dos procesos electroquímicos consecutivos, inicialmente se realiza una electrocoagulación para poder remover una cantidad del residuo lácteo con una eficiencia de remoción de 83,8% para turbidez y de 52,22% para DQO, luego se realizó el proceso de oxidación directa sobre el mismo residuo lácteo obteniendo eficiencias de remoción en turbidez y DQO mayores al 99%.

Tabla 3. Electrocoagulación con ánodo de DDB⁶

Muestra	Turbidez (NTU)	DQO (mg O ₂ / L)
Lácteo crudo	926	8895
Electrocoagulación después de ½ hora	150	425
Eficiencia de remoción	83,8 %	52,22 %

Tabla 4. Oxidación directa con ánodo de DDB⁶

Muestra	Turbidez (NTU)	DQO (mg O ₂ / L)
Lácteo crudo	150	425
Oxidación directa al finalizar la reacción	0	>1
Eficiencia de remoción	100 %	> 99 %

Otras técnicas que han permitido la remoción de residuos lácteos son los procesos de tratamiento aeróbico^{2,6} combinados con procesos anaeróbicos. Los resultados en cuanto al porcentaje de remoción de DQO obtenidos con las diferentes técnicas utilizadas para tratar los residuos lácteos se describen en la tabla 5.

Tabla 5. Rendimientos obtenidos por diferentes técnicas utilizadas para tratamiento de aguas residuales lácteas. ^{2,6}

Método	DQO inicial (mg O₂/ L)	DQO final (mg O₂/ L)	% de remoción respecto al DQO
Filtro Anaeróbico (AF)	9359	763	91,8 %
Purificación Aeróbica	4000	128	96,8 %
Biorreactor Filtro boyante (BFBR)	3200	320	90 %

Finalmente, en la oxidación con agua supercrítica o método OXAS¹⁹ se usa agua en condiciones de presión y temperatura superiores que las del punto crítico, entre 450 y 700 °C y presiones cercanas a los 25 MPa. Bajo estas condiciones, disminuye el número de uniones tipo puente hidrógeno, aumenta la solubilidad de los compuestos orgánicos y gases, y disminuye la solubilidad de los electrólitos. Por ello, el OXAS¹⁹ posee características que lo llevan a ser un excepcional sistema de tratamiento, con una eficiencia de oxidación mayor del 99,99% con tiempos de contacto muy breves (5-60 segundos). Las técnicas mostradas presentan una alta eficiencia en la remoción de contaminantes, sin embargo, son muy costosas, por ejemplo, el uso de diamantes dopados de boro, en otros casos se requieren de reactores y algunos equipos que no son muy accesibles. En este estudio se propuso una metodología económica al utilizar fieltro de grafito y su modificación mediante recubrimientos con hierro. Estos electrodos pueden actuar en la oxidación directa o induciendo el proceso electro-Fenton.

CAPITULO III METODOLOGIA

3.1. Materiales y Reactivos

- Agua destilada.
- Ácido clorhídrico (HCl).
- Ácido nítrico (HNO₃).
- Ácido sulfúrico (H₂SO₄).
- Dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇).
- Ferroína.
- Leche en polvo instantánea.
- Oxalato de sodio (Na₂C₂O₄).
- Peróxido de hidrogeno 30 % (H₂O₂).
- Permanganato de potasio (KMnO₄).
- Sal de Mohr (Fe(NH₄)₂ (SO₄)₂·6H₂O).
- Sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄·7H₂O).
- Sulfato mercúrico.
- 1 -2 gr de Hierro (Fe).
- Alambres de cobre.
- Balones de destilación.
- Buretas.
- Cables cocodrilo.
- Celda de vidrio.
- Electrodo de acero al bajo carbono A-36 (ALSISAC) de 2mm de espesor.
- Electrodo de acero inoxidable C 304L (ALSISAC) de 2mm de espesor.
- Embudos de vidrio.
- Filtro de grafito.
- Fiolas de 10 mL, 25 mL, 100 mL, 200 mL, 1000 mL.
- Matraces de Erlenmeyer.
- Papeles de filtro.
- Papel de aluminio.
- Vasos de precipitado 10 mL, 25 mL, 50 mL, 250mL.
- 2 Refrigerantes.

3.2. Equipos

- pH-metro.
- Multímetro.
- Agitador magnético
- Planchas de calentamiento.
- Turbidímetro TB 300-IR.
- Fuente de poder
- Equipo de Absorción atómica, Perkin Elmer 3100.
 - Lámpara de cátodo hueco de Fe
 - Corriente 5 mA
 - Longitud de onda 248.3 nm y Slit 0.2 nm
 - Aire – acetileno
 - Cabezal o quemador de 10 cm

3.3. Características de los residuos lácteos a tratar

Se utilizó como residuo lácteo una muestra sintética de leche en disolución acuosa. Se utilizó leche en polvo instantánea marca Anchor. Se pesó y se mezcló 8 g de esta leche en un litro de agua a temperatura ambiente.

Los experimentos se realizaron con un volumen de 200 mL de residuo lácteo, cuyo pH fue ajustado al valor de 3 con ácido sulfúrico (10 gotas de H_2SO_4 de 0.1 mol/L) durante un tiempo de 4 horas de tratamiento electrolítico. Se extrajeron muestras cada intervalo de tiempo de 1 hora para efectuar análisis de DQO (método dicromato), turbidez (unidades nefelométricas), y porcentaje de proteínas (Kjeldahl).

3.4. Celda electrolítica

Se utilizó una celda electroquímica en batch, preparada a partir de un vaso de precipitado de 250 mL, el cual fue cortado en dimensiones 6 cm (diámetro) x 10 cm (altura). Luego se le colocó una tapa de acrílico con dos agujeros, ajustada adecuadamente para que ingresen los electrodos. Estos fueron soldados a

alambres de cobre, los cuales fueron conectados a una fuente de alimentación eléctrica.

3.5. Sistemas de celdas

En la Tabla 6 se muestran los sistemas de celdas electroquímicas estudiadas, así como las combinaciones de electrodos empleados: de hierro (Fe), fieltro gráfico (fieltro) y fieltro recubierto con hierro (Fe-fieltro). La separación entre estos electrodos fue de 1,8 cm.

Tabla 6. Sistemas de celdas y condiciones utilizadas.

Celdas	Sistema de Celda ánodo/cátodo	pH	Volumen (mL)	Sal de Mohr (mM)	Voltaje aplicado (V)	Densidad de corriente (A/m ²)	Temperatura (°C)
1	Fieltro / Fieltro	3	200	-	8 – 10	140	17-20
2	Fe / Fieltro	3		0,088			
3	Fe/ Fe-Fieltro	3		-			
4	Fe-Fieltro / Fe-Fieltro	3		-			

3.6. Electroodos utilizados

Como electrodos de hierro se emplearon muestras de acero A-36 al bajo carbono (Almacenes Siderúrgicos S.A.C) con dimensiones: 3 cm (largo) x 0,9 cm (ancho) x 0,2 cm (espesor), las cuales fueron cortadas de una misma placa de acero.

En el caso de los electrodos de fieltros gráficos estudiados, se emplearon fieltros «CARBOPON-B-22» fabricados por la compañía JSC "Svetlogorsk Khimvolokno", con un contenido aproximado de 99.9% de carbono¹⁹, y con dimensiones: 2 cm (largo) x 2 cm (ancho) x 0.3 cm (espesor). Para obtener los electrodos de fieltro recubierto con hierro (Fe-fieltro en celdas 3 y 4, según la Tabla 6), los fieltros gráficos preparados anteriormente fueron sometidos a deposición catódica de hierro, con el equipo de electrodeposición descrito anteriormente, y aplicando corriente eléctrica de 80 mA durante 120 minutos a través de una solución de 0,639 mol/L de sal de Mohr. En este estudio de tratamiento electroquímico se compara cuantitativamente el efecto de los pares de electrodos sobre la disminución de la demanda química de oxígeno¹⁵ (DQO), turbidez¹⁶ (NTU) y porcentaje total de proteínas¹⁷, manteniendo sin variación las dimensiones de la celda electroquímica, la corriente aplicada y el tiempo.

3.7. Cuantificación del hierro (Fe) depositado en el fieltro²⁴

El depósito de hierro (Fe) sobre el fieltro fue sometido a digestión con 20 mL de ácido nítrico concentrado a una temperatura de 90°C, manteniendo una ebullición lenta hasta reducir su volumen a 5mL y luego aforarlo a un volumen de 100 mL.

Para determinar el contenido de hierro (Fe), electrodepositado y luego removido del fieltro por la digestión anterior, se utilizó el método de absorción atómica a la llama utilizando un equipo marca Perkin Elmer modelo 3100²⁴, usando una lámpara de cátodo hueco de hierro (Fe) a una absorbancia de 248,3 nm, con ancho de celda o slit de 0,2 nm, y una corriente 5 mA, con aire - acetileno como combustible y un cabezal o quemador de 10 cm. Para dicho análisis se hizo una dilución adicional de 500x. Por lo tanto, al resultado obtenido se le multiplicó por un factor de 10000, el cual incluyó el factor al aforarlo en la fiola de 100 mL y la dilución adicional de 500x.

Para dicho análisis se utilizó una solución patrón de hierro (Fe) 1000 ppm, el cual fue preparado mediante dilución de 1 g de hierro (Fe) en una fiola de 1000 mL en ácido nítrico al 5% v/v. De este patrón se preparó la curva de calibración correspondiente para los análisis, la cual consiste en cuatro puntos de calibración, siendo el primer punto de calibración el blanco (ácido nítrico al 5% v/v) y los otros tres puntos de calibración se prepararon mediante dilución del patrón de hierro para cada concentración requerida: 1 ppm, 2,5 ppm y 5 ppm, todos en ácido nítrico al 5% v/v, según se muestran en la tabla 7.

Las absorbancias de los puntos de calibración fueron medidos tres veces durante el análisis, a fin de verificar la linealidad de la curva de calibración, los valores de las absorbancia obtenidas se muestran en el Anexo 5.

Tabla 7: Curva de calibración para la determinación de la concentración de Fe por el método de absorción atómica.

Concentración de Fe (ppm)	Absorbancia 248,3 nm
0	0 ± 0,001
1	0.036 ± 0,002
2,5	0.087 ± 0,002
5	0.172 ± 0,002

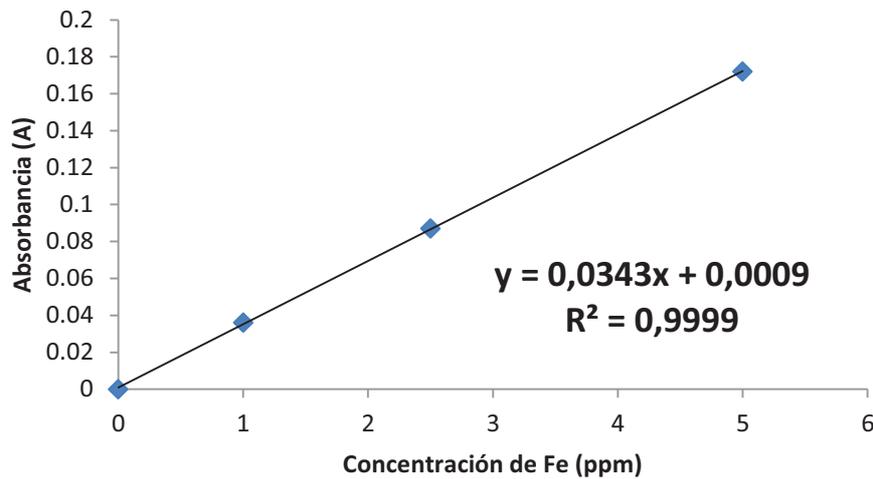


Figura 6. Curva de calibración de Fe

Para determinar la concentración de hierro en ppm se utiliza la ecuación de la curva de calibración:

$$y = 0,0343 x + 0,009 \quad (15)$$

Donde:

y: Absorbancia (A)

x: Concentración de Fe (ppm)

Ver ejemplo de cálculo en Anexo 1.

3.8. Generación de H₂O₂ para cada celda en función del tiempo²⁵.

Para determinar la cantidad de H₂O₂ que se generó (Figura 7) se tomó una alícuota de 10 mL de la muestra de residuo lácteo y se diluyó en una fiola de 100 mL (dilución 10x). Luego se transfirió a un matraz de 250 mL, donde se le agregó tres gotas de H₂SO₄ y, finalmente, se realizó tituló con una solución 0,1 N de permanganato de potasio (KMNO₄) tal como se muestra en la figura 8. Los cálculos fueron realizados de acuerdo a las siguientes fórmulas:

$$\begin{aligned}
 mEq_{KMnO_4} &= N_{KMnO_4} \times V_{gasto_{KMnO_4}} \\
 mEq_{KMnO_4} &= mEq_{H_2O_2} \\
 mM_{H_2O_2} &= \frac{mEq_{H_2O_2} \times mEq_g_{H_2O_2} \times 1000}{\bar{M}_{H_2O_2} \times V_m}
 \end{aligned} \quad (16)$$

Donde:

$mEq_{H_2O_2}$: Mili equivalente de peróxido de hidrógeno.

N_{KMnO_4} : Normalidad de permanganato de potasio.

$V_{gasto_{KMnO_4}}$: Volumen de gasto del permanganato de potasio en la titulación (mL).

$mEq_{g_{H_2O_2}}$: Mili equivalente gramos de peróxido de hidrógeno (0.017 g/mEq).

$\bar{M}_{H_2O_2}$: Masa molar del peróxido de hidrógeno (34 g/mol).

V_m : Volumen de muestra (L)

$mM_{H_2O_2}$: Mili molaridad del peróxido de hidrógeno

Ver ejemplo de cálculo en **Anexo 2**.



Figura 7. Producción del H_2O_2 en la celda.



Figura 8. Titulación con $KMnO_4$ para determinar la cantidad de H_2O_2

3.9. Parámetros de medición utilizados

3.9.1. Ensayo de DQO

Este ensayo se realizó utilizando el método de dicromato de potasio¹⁵. Se tomó una muestra de 20 mL de residuo lácteo y se transfirió a un balón de destilación de 500 mL. Luego se agregó 1 g de sulfato mercúrico con algunas perlas de vidrio, y se añadió muy lentamente 5 mL de ácido sulfúrico, para poder disolver el sulfato mercúrico, luego se añadió 25 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,25 M. Se calentó el balón con la mezcla y se mantuvo a reflujo durante 2 h a partir del momento que inicia la ebullición. Al final, se dejó que se enfriara la solución, y se añadió agua hasta completar un volumen aproximado de 300 mL. Luego se agregó 3 gotas de disolución indicadora de ferroína, y finalmente se valoró con una disolución de sulfato ferroso amoniacal 0,25N. Se tomó como punto final el primer cambio de color de azul verdoso a café rojizo.

Se llevó simultáneamente una solución testigo o en blanco, preparado con agua y todos los reactivos utilizados en el procedimiento. Para el cálculo de DQO, se hizo uso de la siguiente fórmula:

$$DQO = \frac{8000 C (V_1 - V_2)}{V_0} \quad (17)$$

La unidad para expresar el DQO es mgO_2/L

Donde:

C : es la concentración expresada en moles por litro de la solución de sulfato ferroso amoniacal.

V_1 : Volumen en mL de la solución de sulfato ferroso amoniacal usado en para el blanco.

V_2 : Volumen en mL de la solución de sulfato ferroso amoniacal usado en la determinación.

V_0 : Volumen en mL de la muestra utilizada

Ver ejemplo de cálculo en **Anexo 3**.

3.9.2. Ensayo de turbidez¹⁶

La turbidez de las muestras de residuos lácteos se midió directamente en un Turbidímetro TB300-IR. Previamente se verificó el equipo con soluciones de formacina (estándar de referencia) garantizando así su funcionamiento.

La turbidez se midió nefelométricamente, con una fuente luminosa de luz infrarroja. Se realizó el análisis directo de turbidez entre 0,01 – 1100 NTU con una precisión de ± 2% hasta 500 NTU y ± 3% a partir de 500 NTU.

3.9.3. Ensayo % de proteínas

Se envió a analizar la muestra por el Método Kjeldahl¹⁷ en el laboratorio Intertek Testing Services Peru S.A., certificado y acreditado por Indecopi para realizar estos ensayos. En dicho laboratorio se hicieron los cálculos del porcentaje de proteínas mediante la siguiente relación:

$$\%Proteína = \frac{14xNxVx100xfactor}{mx1000} \quad (18)$$

Dónde:

V: Volumen en mL de gasto del ácido utilizado.

N: Normalidad del ácido utilizado 0,1 N

m: Masa de la muestra, en gramos

Factor: 6,25 : para carne, pescado, huevo, leguminosas y proteínas.
5,7 : para cereales y derivados de soya.
6,38 : leche.
5,55 : gelatina.
5,95 : arroz.

Ver ejemplo de cálculo en **Anexo 4**.

CAPITULO IV RESULTADOS

4.1. Cuantificación del hierro (Fe) depositado en el fieltro

Se cuantificó el porcentaje de exceso de hierro determinado en cada uno de los fieltros respecto a la masa teórica de hierro depositado que se espera obtener según las leyes de Faraday, es decir, 0,3340 gramos de Fe (Tabla 8). En todos los casos se emplearon fieltros gráficos con las mismas dimensiones.

Tabla 8. Cantidad teórica de Fe depositado electrolíticamente sobre el fieltro.

I(A)	Tiempo(h)	F (C)	e ⁻ transferidos	Carga eléctrica (C)	Masa molar Fe (g/mol)	Masa de Fe depositado (g)
0,08	4	96500	2	1152	56	0,3340

Tabla 9. Cuantificación por absorción atómica del depósito de Fe removido del fieltro por digestión.

	Factor de dilución	Absorbancia 248.3 nm	Fe (ppm)	Fe (g/L)	Volumen (L)	Depósito de Fe (g)	Porcentaje de error de Fe en depósito (%)
Fieltro 1	10000	0,014	3819,24	3,819	0,1	0,3819	14,34
Fieltro 2	10000	0,015	4110,79	4,111	0,1	0,4111	23,08
Fieltro 3	10000	0,013	3527,70	3,528	0,1	0,3528	5,63

A continuación se evalúa el porcentaje de error en la electrodeposición de hierro (Fe) sobre el fieltro gráfico, comparando la masa teórica de hierro depositado electrolíticamente y calculada mediante la ley de Faraday (Tabla 8) respecto a la masa de hierro medida por absorción atómica luego de someter al electrodo a digestión con ácido nítrico. En la Tabla 9 se presentan las cantidades correspondientes a la determinación de Fe depositado sobre tres distintos electrodos de fieltro.

Tabla 10. Cuantificación por absorción atómica del depósito de Fe removido del fieltro por oxidación anódica

	Factor de dilución	Valor de Absorbancia 248.3 nm	Fe (ppm)	Fe (g/L)	Volumen (L)	Depósito de Fe (g)	Contenido de Fe removido por oxidación anódica (%)
Fieltro 1	10000	0,010	2653,06	2,653	0,1	0,2653	69,5

En la Tabla 10 se reporta la masa de Fe (0,2653 g) que quedó en el fieltro luego de la oxidación anódica, y el porcentaje de la masa de hierro (69,5 %) que fue removido en esta operación, respecto a la cantidad teórica calculada por leyes de Faraday (0,3340 g de Fe).

4.2. Generación de H₂O₂ para cada celda en función del tiempo.

Se considera para todos los sistemas de celdas la formación de peróxido de hidrógeno en función del tiempo, considerando intervalos de 1 hora durante 4 horas.

4.2.1. Para sistema Fieltro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fieltro

Tabla 11. Evolución de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en función del tiempo para el sistema Fieltro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fieltro

Tiempo (h)	Volumen (mL) de gasto de KMnO ₄ 0,1N	mEq H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂] (mM) en la alícuota valorada	H ₂ O ₂ (mmol) en celda de 200 mL
0	0	0	0	0
1	0,4	0,04	2,0	0,4
2	0,7	0,07	3,5	0,7
3	0,6	0,06	3,0	0,6
4	0,9	0,09	4,5	0,9

En la Tabla 11 se muestra la cantidad de peróxido de hidrógeno producido en el cátodo, siendo esta la celda que genera menor concentración de H₂O₂ entre los sistemas estudiados. Además, se observa que no se mantiene constante la producción de peróxido de hidrógeno en función del tiempo.

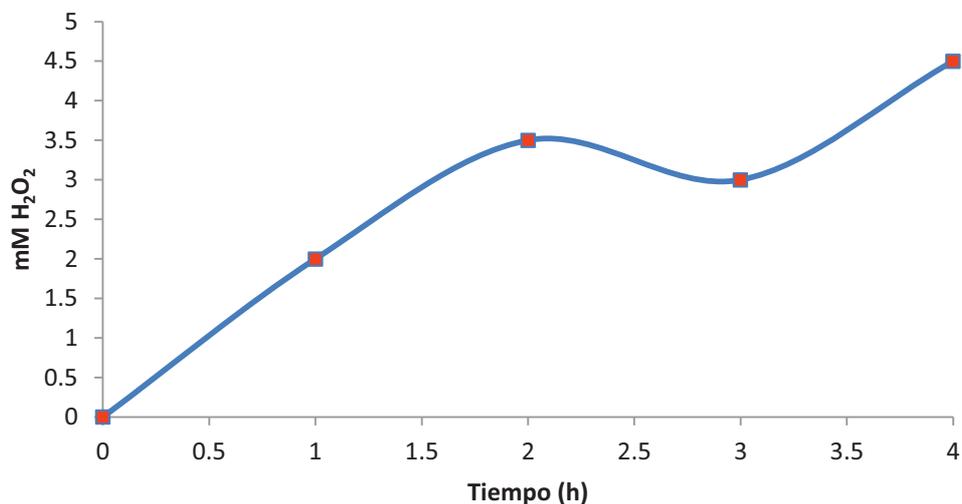


Figura 9. H₂O₂ obtenido en función del tiempo en sistema

Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Filtro

4.2.2. Para sistema Fe / Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (pH = 3) / Filtro

Tabla 12. Evolución de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en función del tiempo para sistema Fe / Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (pH = 3) / Filtro

Tiempo (h)	Volumen (mL) de gasto de KMnO ₄ 0.1N	mEq H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂] (mM) en la alícuota valorada	H ₂ O ₂ (mmol) en celda de 200 mL
0	0	0	0	0
1	0,5	0,05	2,5	0,5
2	1,1	0,11	5,5	1,1
3	1,7	0,17	8,5	1,7
4	1,75	0,175	8,75	1,75

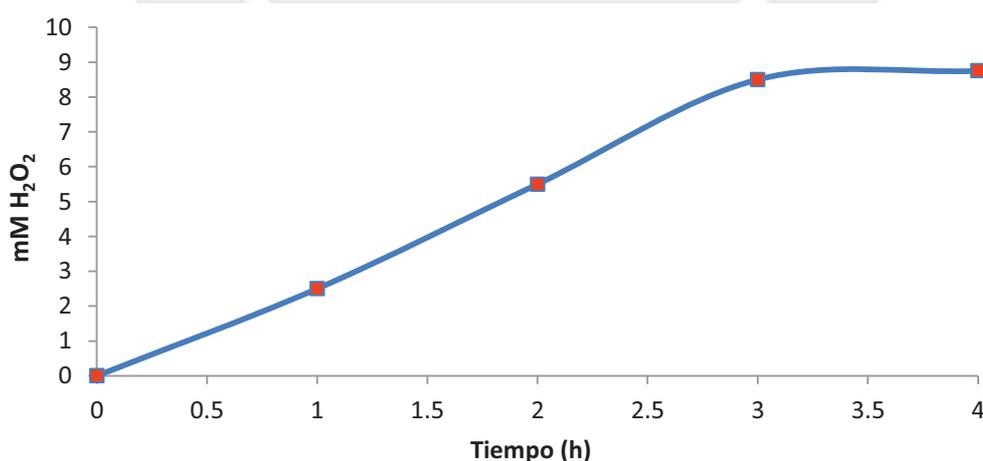


Figura 10. H₂O₂ generado en función del tiempo en sistema

Fe / Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (pH = 3) / Filtro

En el sistema de celda, Fe / Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (pH = 3) / Filtro, mostrada en la Figura 10, la producción de peróxido de hidrógeno aumenta continuamente, pero permanece constante luego de tres horas de aplicación electrolítica.

4.2.3. Para sistema Fe / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe- Filtro

Tabla 13. Evolución de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en función del tiempo para un sistema Fe / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe- Filtro

Tiempo (h)	Volumen (mL) de gasto de KMnO ₄ 0.1N	mEq	[H ₂ O ₂] (mM) en la alícuota valorada	H ₂ O ₂ (mmol) en celda de 200 mL
0	0	0	0	0
1	0,49	0,049	2,45	0,49
2	0,72	0,072	3,6	0,72
3	0,91	0,091	4,55	0,91
4	1,3	0,13	6,5	1,3

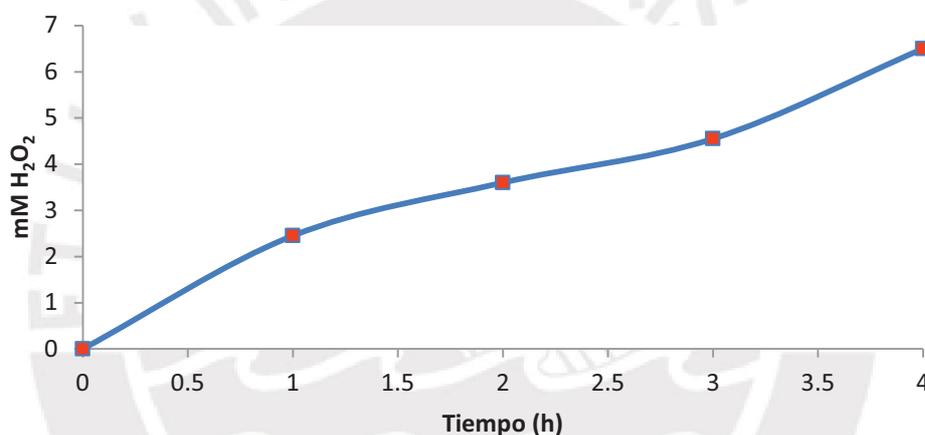


Figura 11. H₂O₂ generado en función del tiempo en sistema Fe / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe- Filtro

4.2.4. Para sistema Fe - Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe - Filtro

Tabla 14. Evolución de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en función del tiempo para un sistema Fe - Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe - Filtro

Tiempo (h)	Volumen (mL) de gasto de KMnO ₄ 0,1N	mEq	[H ₂ O ₂] (mM) en la alícuota valorada	H ₂ O ₂ (mmol) en celda de 200 mL
0	0	0	0	0
1	1,5	0,15	7,5	1,5
2	3,1	0,31	15,5	3,1
3	3,75	0,375	18,75	3,75
4	3,75	0,375	18,75	3,75

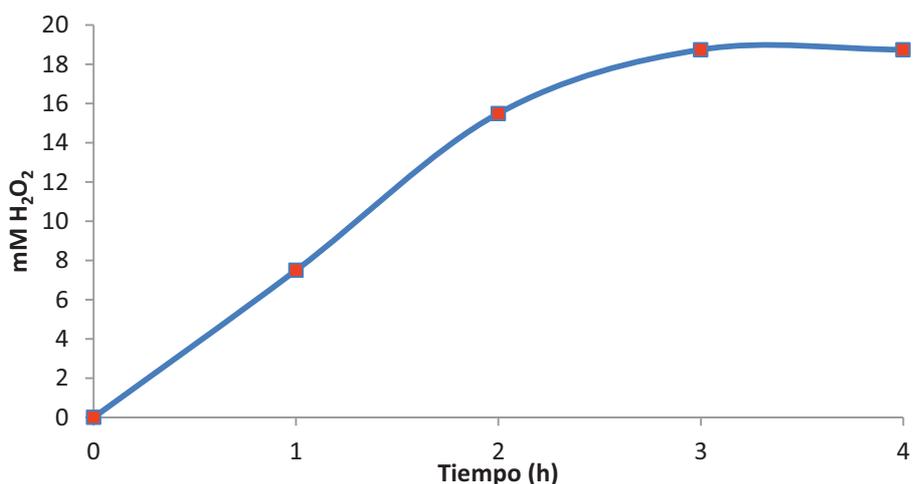


Figura 12. H₂O₂ generado en función del tiempo en un sistema Fe - Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe – Filtro

En esta celda, Fe - Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe – Filtro, cuyo comportamiento se muestra en la Figura 12, la cantidad de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) obtenido en función del tiempo es mayor que en los demás sistemas estudiados, siendo este proceso el más favorable para la degradación de residuos lácteos.

4.3. Evolución de parámetros (DQO, turbidez y proteínas) para cada celda en función del tiempo en los diferentes sistemas de celdas.

Sistemas de celdas: **Ánodo / Condiciones del electrolito /Cátodo**

4.3.1 Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Filtro.

Tabla 15. Parámetros (DQO, turbidez y proteínas) para sistema de celda Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Filtro.

Tiempo (min)	DQO (mg O ₂ / L)	Turbidez (NTU)	Proteínas (%)
0	310	510	1,75
60	176	390	1,23
120	108	290	0,92
180	81	180	0,74
240	63	90,4	0,51

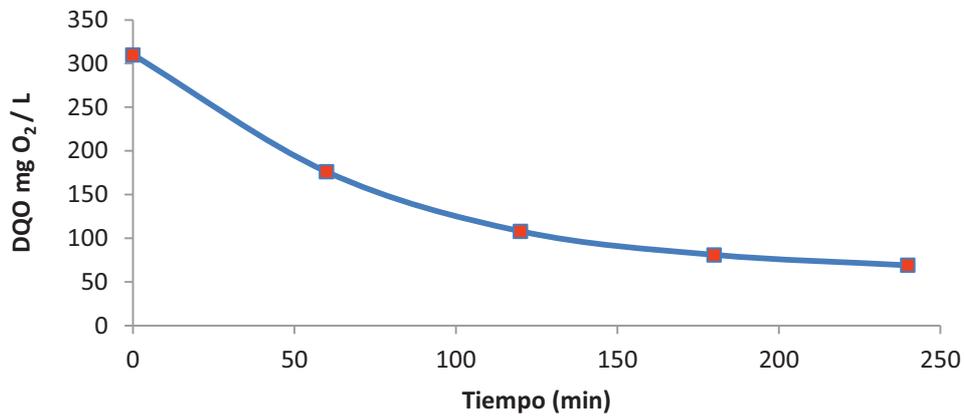


Figura 13. Variación de DQO de residuos lácteos en función del tiempo para celda Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Filtro

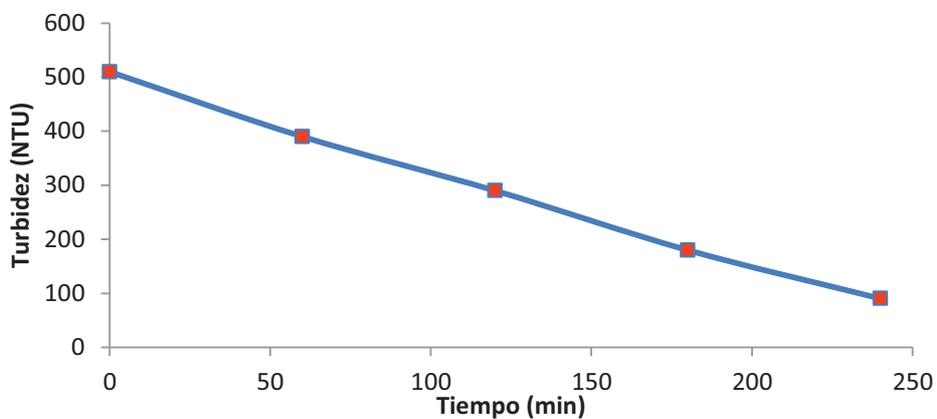


Figura 14. Variación de turbidez de residuos lácteos en función del tiempo para celda Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Filtro

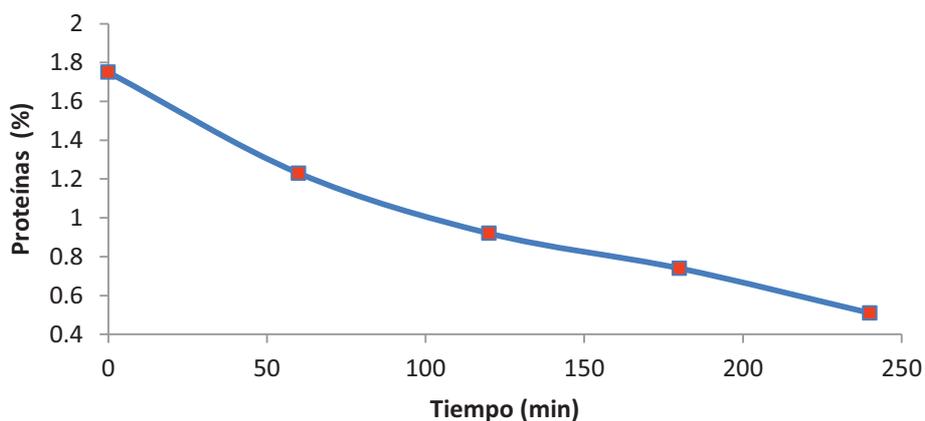


Figura 15. Variación del % de proteínas para residuos lácteos en función del tiempo para celda Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Filtro

Tabla 16. Resumen de la degradación de residuos lácteos usando Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Filtro

Degradación de residuos lácteos por Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Filtro			
Muestra	DQO (mg O₂/ L)	Turbidez (NTU)	Proteínas (%)
Lácteo al inicio 8 g/ L	310	510	1,75
Muestra tratada después de 1 h	176	390	1,23
Muestra tratada después de 4 h	63	90,4	0,51
Eficiencia (%) después 1 h	43,22 %	23,53 %	29,71 %
Eficiencia después 4 h	79,68 %	82,27 %	70,85 %

4.3.2. Fe / Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (pH = 3) / Filtro

Tabla 17. Parámetros (DQO, turbidez y proteínas) para sistema de celda Fe / Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (pH = 3) / Filtro

Tiempo (min)	DQO (mg O₂/ L)	Turbidez (NTU)	Proteínas (%)
0	300	500	1,76
60	170	400	1,21
120	120	280	0,88
180	100	170	0,70
240	78	113	0,58

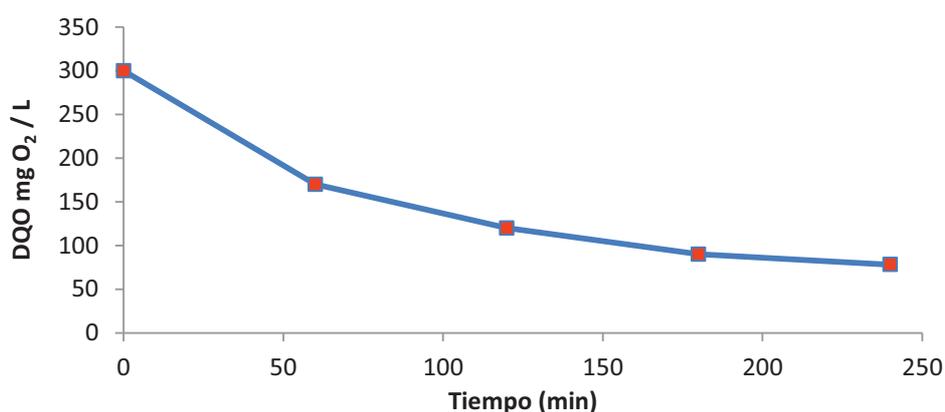


Figura 16. Variación de DQO en función del tiempo para celda Fe / Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (pH = 3) / Filtro.

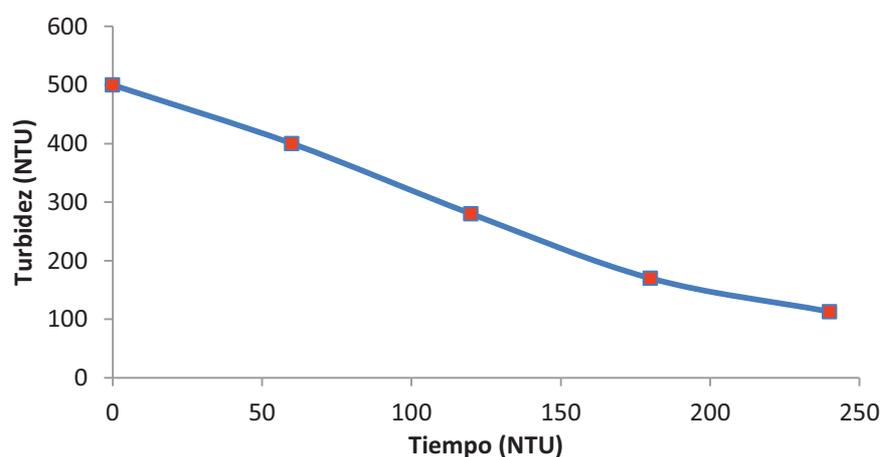


Figura 17. Variación de turbidez en función del tiempo para Fe / Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (pH = 3) / Filtro

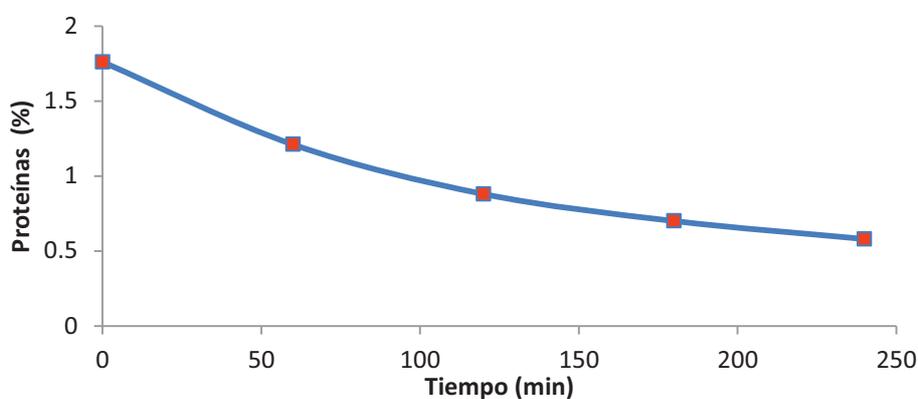


Figura 18. Variación del % de proteínas en función del tiempo para celda Fe / Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (pH = 3) / Filtro

Tabla 18. Resumen de la degradación de residuos lácteos por Fe / Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (pH = 3) / Filtro

Degradación de residuos lácteos por Fe / Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (pH = 3) / Filtro			
Muestra	DQO (mg O₂/ L)	Turbidez (NTU)	Proteínas (%)
Lácteo al inicio 8 g / L	300	500	1,76
Muestra tratada después de 1 h	170	400	1,21
Muestra tratada después de 4 h	78	113	0,58
Eficiencia después 1 h	43,33 %	20 %	31,25 %
Eficiencia después 4 h	74 %	77,4%	67,04 %

4.3.3. Fe / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe- Filtro

En este caso se hizo una modificación al cátodo de fieltro grafitico al recubrirlo con Fe y se realizó el proceso electroquímico.

Tabla 19. Parámetros (DQO, turbidez y proteínas) para el sistema de celda

Fe / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe-Filtro

Tiempo (min)	DQO (mg O ₂ / L)	Turbidez (NTU)	Proteínas (%)
0	295	480	1,70
60	172	350	1,42
120	102	245	1,06
180	78	154	0,92
240	53	95	0,41

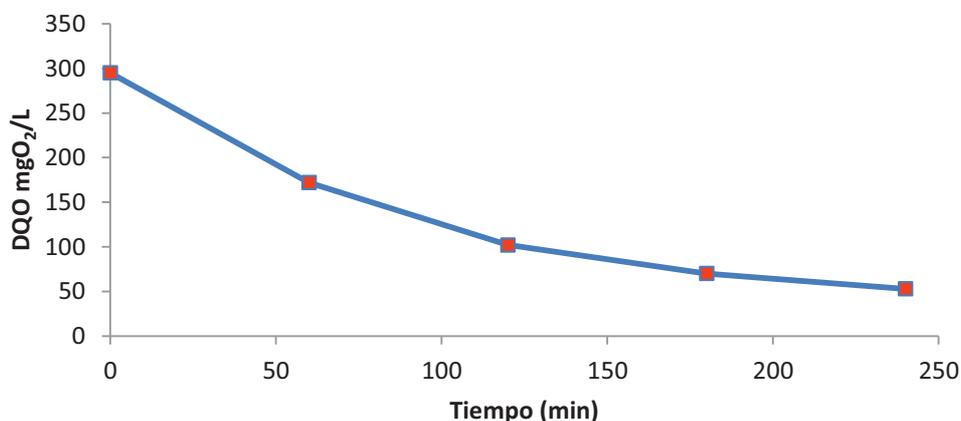


Figura 19. Variación de DQO en función del tiempo para celda Fe / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe-Filtro

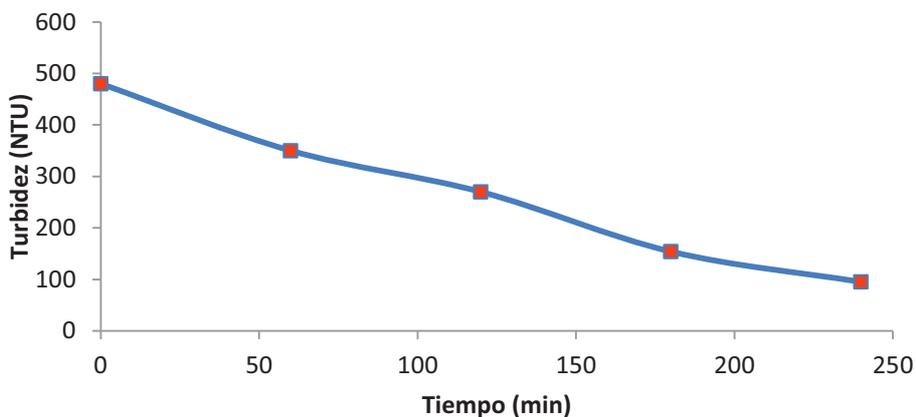


Figura 20. Variación de turbidez en función del tiempo para celda

Fe / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe-Filtro

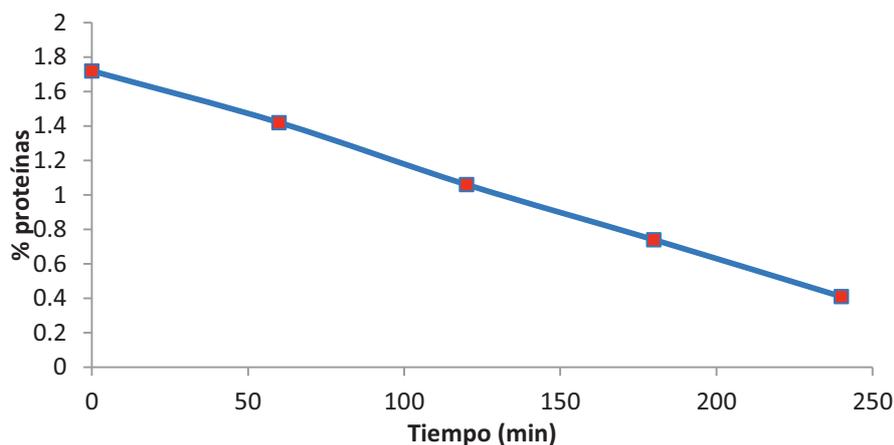


Figura 21. Variación del % de proteínas en función del tiempo para celda Fe / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe- Filtro

Tabla 20. Resumen de degradación de residuos lácteos por Fe / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe- Filtro

Degradación de residuos lácteos por Fe / H ₂ SO ₄ (pH = 3,0) / Fe- Filtro			
Muestra	DQO (mg O ₂ / L)	Turbidez (NTU)	Proteínas (%)
Lácteo al inicio 8 g / L	295	480	1,72
Muestra tratada después de 1 h	172	350	1,42
Muestra tratada después de 4 h	53	95	0,41
Eficiencia después 1 h	41,70 %	27,08 %	17,44 %
Eficiencia después 4 h	82,03 %	80,21 %	76,16 %

4.3.4. Fe- Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe- Filtro.

Tabla 21. Parámetros (DQO, turbidez y proteínas) para sistema de celda Fe- Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe- Filtro.

Tiempo (min)	DQO (mg O ₂ / L)	Turbidez (NTU)	Proteínas (%)
0	305	490	1,66
60	170	390	1,31
120	110	305	1,02
180	66	180	0,68
240	40	72	0,35

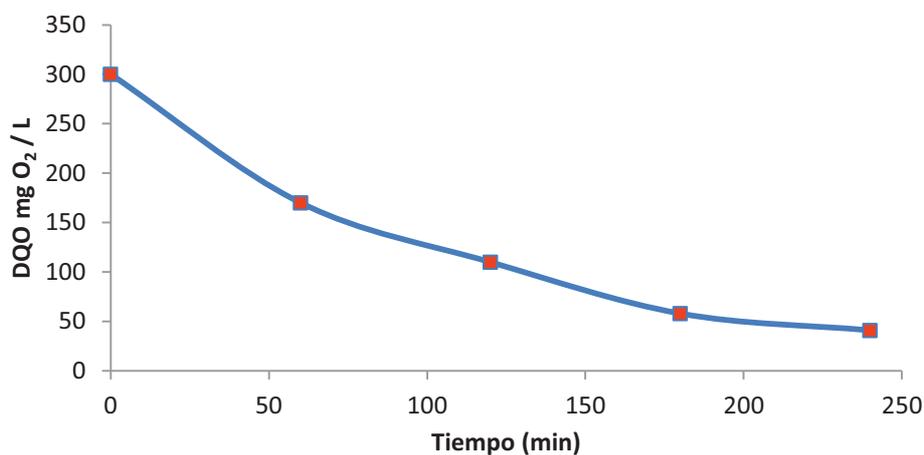


Figura 22. Variación de la DQO de residuos lácteos en función del tiempo para celda Fe- Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe- Filtro.

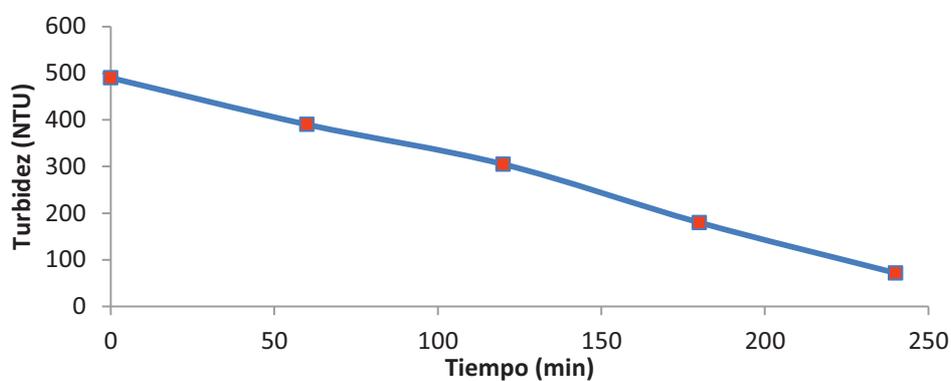


Figura 23. Variación de la turbidez de residuos lácteos en función del tiempo para celda Fe- Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe- Filtro.

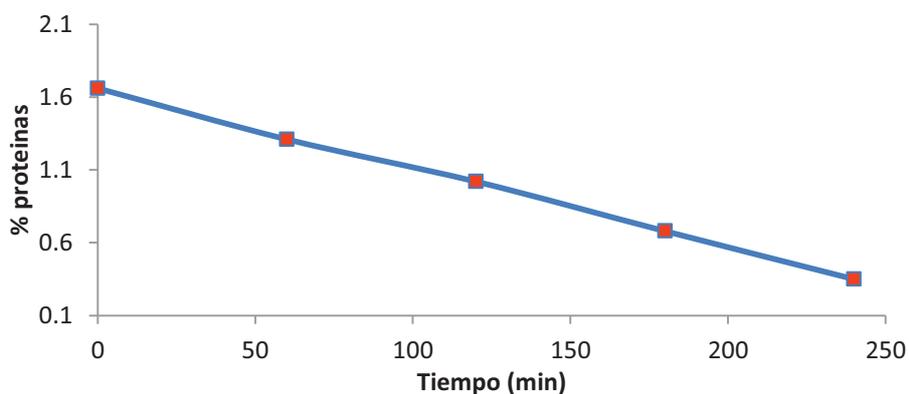


Figura 24. Variación del % de proteínas de residuos lácteos en función del tiempo para celda Fe- Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe- Filtro.

Tabla 22. Resumen de degradación de residuos lácteos por Fe- Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe- Filtro.

Degradación de residuos lácteos por Fe- Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe- Filtro			
Muestra	DQO (mg O₂/ L)	Turbidez (NTU)	Proteínas (%)
Lácteo al inicio 8 g / L	305	490	1,66
Muestra tratada después de 1 h	170	380	1,31
Muestra tratada después de 4 h	40	72	0,35
Eficiencia después 1 h	44,26 %	22,44 %	21,08 %
Eficiencia después 4 h	86,88 %	85,31 %	78,91 %



4.4. ANÁLISIS CINÉTICO DE EVOLUCIÓN DE INDICADORES DE CALIDAD DEL EFLUENTE EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.

Con los datos obtenidos previamente (Tablas 15 a 22) para cada uno de los parámetros (DQO, turbidez y proteínas) se determinó la cinética de evolución en la degradación de residuos lácteos, según las celdas electroquímicas estudiadas. En la Tabla 23 se reporta los valores calculados tanto en el porcentaje (%) de eficiencia, de los respectivos parámetros, los órdenes de reacción (n) y constantes de velocidad (k) utilizando las ecuaciones para órdenes 0, 1 y 2²⁶, la ecuación de Wilkinson²⁷ y los coeficientes de ajuste lineal (r^2):

Orden cero²⁶: Parámetro en función del tiempo.

$$[A]=[A]_o = k t \quad (19)$$

Orden uno²⁶: Logaritmo natural (\ln) del parámetro en función del tiempo.

$$\ln[A]= \ln[A]_o - k t \quad (20)$$

Orden dos²⁶: Inversa del parámetro en función del tiempo.

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_o} + k t \quad (21)$$

Ecuación de Wilkinson²⁷: Método de aproximación para órdenes intermedios.

$$\frac{t}{\beta} = \left(\frac{n}{2}\right) t + \frac{1}{k[A]_o^{n-1}} \quad (22)$$

$$\beta = \frac{[A]_o - [A]}{[A]_o - [A]_\infty} \quad (23)$$

Donde:

$[A]_o$: Parámetro inicial.

$[A]$: Parámetro en un tiempo determinado tiempo.

$[A]_\infty$: Parámetro al infinito

k : Constante de velocidad.

t : tiempo de reacción.

n : Orden de reacción.

β : Fracción que ha reaccionado.

Tabla 23. Cinética de evolución de indicadores de calidad del efluente a temperatura ambiente

Sistema de celda: Ánodo / Condiciones del electrólito /Cátodo		
Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Filtro		
<p>DQO</p> $\frac{t}{\beta} = \left(\frac{n}{2}\right)t + \frac{1}{k[A]_0^{n-1}}$	<p>Turbidez</p> $[A] = [A]_0 - kt$	<p>Proteínas totales</p> $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
<p>Eficiencia = 79,68 % n = 1,5 Orden k = 0,9648 x 10⁻³ ppm^{-0,5} min⁻¹ r² = 0,9944</p>	<p>Eficiencia = 82,27 % n = 0 Orden k = 1.7407 NTU min⁻¹ r² = 0,9979</p>	<p>Eficiencia = 70,85 % n = 2 Orden k = 4 x 10⁻³ %⁻¹ min⁻¹ r² = 0,9985</p>
Sistema de celda: Ánodo / Condiciones del electrólito /Cátodo		
Fe / Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (pH = 3) / Filtro		
<p>DQO</p> $\frac{t}{\beta} = \left(\frac{n}{2}\right)t + \frac{1}{k[A]_0^{n-1}}$	<p>Turbidez</p> $[A] = [A]_0 - kt$	<p>Proteínas totales</p> $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
<p>Eficiencia = 74% n = 1,5 Orden k = 1,0226 x 10⁻³ ppm^{-0,5} min⁻¹ r² = 0,999</p>	<p>Eficiencia = 77,4 % n = 0 Orden k = 1,64, NTU min⁻¹ r² = 0,994</p>	<p>Eficiencia = 67,04 % n = 2 Orden k = 4,9 x 10⁻³ %⁻¹ min⁻¹ r² = 0,9992</p>

Sistema de celda: Ánodo / Condiciones del electrólito /Cátodo		
Fe / H ₂ SO ₄ (pH = 3) / Fe- Filtro		
DQO	Turbidez	Proteínas totales
$\frac{t}{\beta} = \left(\frac{n}{2}\right)t + \frac{1}{k[A]_0^{n-1}}$	$\frac{t}{\beta} = \left(\frac{n}{2}\right)t + \frac{1}{k[A]_0^{n-1}}$	$[A] = [A]_0 - k t$
Eficiencia = 82,03 % n = 1,4 orden k = 1,403 x 10⁻³ ppm^{-0,4} min⁻¹ r² = 0,9938	Eficiencia = 80,21 % n = 0,7 Orden k = 4,08 x 10⁻² NTU min⁻¹ r² = 0,9989	Eficiencia = 76,16 % n = 0 orden k = 5,4 x 10⁻³ %⁻¹ min⁻¹ r² = 0,9994

Sistema de celda: Ánodo / Condiciones del electrólito /Cátodo		
Fe- Filtro / H ₂ SO ₄ (pH = 3) / Fe- Filtro		
DQO	Turbidez	Proteínas totales
$\ln[A] = \ln[A]_0 - k t$	$[A] = [A]_0 = k t$	$[A] = [A]_0 = k t$
Eficiencia = 86,88 % n = 1 Orden k = 8,3 x 10⁻³ min⁻¹ r² = 0,9984	Eficiencia = 85,31 % n = 0 Orden k = 1,7433 NTU min⁻¹ r² = 0,9963	Eficiencia = 78,91 % n = 0 Orden k = 5,5 x 10⁻³ % min⁻¹ r² = 0,9993

En las gráficas mostradas, se registra la relación lineal en función del tiempo según el orden correspondiente; para orden 0, se usa la relación lineal entre [A] vs t, para orden 1 se usa la relación lineal entre ln[A] vs t, para orden 2 se usa la relación lineal entre $\frac{1}{[A]}$ vs t y para ordenes intermedios se la relación lineal $\frac{t}{\beta}$ vs t, según su ecuación correspondiente.

CAPITULO V

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- En el sistema estándar Fieltro / H_2SO_4 (pH = 3) / Fieltro (Figura 9), se observa que no se mantiene constante en el tiempo la concentración de peróxido de hidrógeno generado en la celda. Su concentración aumenta progresivamente durante las primeras dos horas de electrólisis, para luego decaer y volver a aumentar a 3,5 mM al cabo de 4 horas. Estos cambios en la tendencia de producción del peróxido se deben a mecanismos complejos que involucran la generación del peróxido de hidrogeno en el cátodo, su difusión desde este electrodo al seno de la solución.
- En el sistema Fe / $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ (pH = 3) / Fieltro (Figura 10), en cambio, la producción de peróxido de hidrógeno es continua y creciente. Después de tres horas, la concentración de H_2O_2 se mantiene constante en el tiempo con lo que se logró alcanzar una concentración máxima de 8,75 mM para H_2O_2 al cabo de 4 horas (Tabla 12, Figura 10) cantidad que es comparable a lo observado en otros estudios ^{5,25,26} Esto se debe a que los electrodos de Fe son muy adecuados para producir el oxígeno gaseoso ²⁰, el cual al difundirse hacia al cátodo (Fieltro) gracias a su porosidad produce fácilmente el peróxido de hidrógeno que es el adecuado para la formación de radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$, después de las 4 horas se observó que la concentración de peróxido de hidrogeno generada en la celda se mantiene constante.
- Para el sistema Fe / H_2SO_4 (pH = 3) / Fe- Fieltro (Figura 11), la producción de peróxido de hidrogeno no se mantiene constante aumenta en función del tiempo llegando a 6,5 mM para 4 horas de aplicación (Tabla 13, figura 11), siendo este menor que para el sistema Fe / H_2SO_4 (pH = 3) / Fe- Fieltro, después de las 4 horas se observó que la concentración de peróxido de hidrogeno generada en la celda arrojaba valores muy diferentes, esto es debido a que este proceso es limitado por la difusión del peróxido de hidrógeno desde el cátodo hacia el seno de la solución, por lo que se

considera como el sistema de celda no adecuado para la producción del peróxido de hidrogeno.

- Para el sistema Fe- Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe- Filtro (Figura 12) se observa que se produce la mayor cantidad de H₂O₂ de 18,75 mM, para 4 horas (Tabla 14) entre todos los sistemas. Esto se debe a la presencia del hierro (Fe) depositado sobre el ánodo de filtro gráfico mejorando así sus propiedades en la producción del O₂, el cual al difundirse hacia el cátodo produce el peróxido de hidrógeno.
- Se escogió como referencia el tiempo de 4 horas de aplicación electrolítica para estos estudios de tratamiento electroquímico, se observó que la producción de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) se mantenía constante, solo para los sistemas Fe / Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (pH = 3) / Filtro (Figura 10) y Fe- Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe- Filtro (Figura 12), con esto se asegura la máxima producción de peróxido de hidrógeno (H₂O₂), escogiéndose el sistema que produjo mayor cantidad de peróxido de hidrogeno.
- Al comparar la magnitud de hierro depositado sobre el filtro con el calculado por las leyes de Faraday (Tabla 8), se observa que el Fe en exceso varía entre 5 al 23 % (Tabla 9), siendo el valor teórico de 0,334 g de Fe (Tabla 8), en cuanto a la magnitud de hierro depositado. Para una celda de Fe cúbica centrada en el cuerpo (bcc) con densidad igual 7,86 g/cm³, considerando 2 atm de Fe por celda cúbica unitaria (bcc), el espesor de una monocapa sería 2,86 x 10⁻¹⁰ m, considerando que el electrodo tiene por dimensiones 2 cm x 2 cm x 0.3 cm, y que el recubrimiento de Fe es por igual en todas las caras del electrodo, los 0,334 g de Fe depositado corresponde a 4,05 x 10⁻⁴ m. Considerando este espesor depositado y el espesor de una celda cúbica unitaria (bcc), se logran depositar 1,79 x 10⁶ monocapas de celdas cúbicas unitarias de Fe bcc . Ver el cálculo en Anexo 6.
- Los resultados de la Tabla 10, nos indican que se han formado suficientes capas, para resistir un ciclo de oxidación anódica de 4 horas, sin afectar su eficiencia, el cual fue utilizado en los sistemas que utilizaron filtro recubierto

con hierro, los cuales son el sistema de celda Fe / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe-Fieltro y el sistema de celda Fe-Fieltro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe-Fieltro.

- En todos los sistemas de celdas se trabajó a pH ácidos. Este se debe a varias consideraciones que lo hacen adecuado, según la bibliografía^{5,6,22} se debe trabajar en rangos de pH 3-4, debido a que a estas condiciones de pH el peróxido de hidrógeno es muy estable, si se trabajara con valores de pH mayores a 4 se descompone rápidamente el peróxido de hidrógeno, produciéndose la desactivación del catalizador, además se debe tener en cuenta que la degradación de la materia orgánica por oxidación es más eficaz a pH menores que 4. Por otra parte, diversos estudios realizados han demostrado⁶ que a pH entre 3 y 6, la reacción entre el Fe²⁺ y el H₂O₂ en agua produce eficazmente radicales hidroxilo.
- El sistema de celda Fieltro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fieltro (Tabla 16), hay mayor eficiencia en la degradación de residuos lácteos que en el sistema de celda Fe / Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (pH = 3) / Fieltro (Tabla 18), después de 4 horas de electrolisis, ya que el agua en contacto con el ánodo se oxida y genera directamente el radical hidroxilo •OH, liberando H⁺, sin pasar por un proceso indirecto para producirlo, ya que el diámetro promedio del fieltro grafitico es del orden de 20 μm según Smith²⁷. Se tuvo en cuenta que para mantener óptimas las condiciones de trabajo, se trabajó a pH= 3 lo cual favoreció la oxidación.
- El sistema de celda Fe / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe-fieltro (Tabla 20) , hay mayor eficiencia en degradación de residuos lácteos que en el sistema de celda Fe / Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (pH = 3) / Fieltro (Tabla 18), después de 4 horas de electrolisis, esto se debe a la que al modificar el fieltro grafitico con un recubrimiento de Fe, mejora sus propiedades al generar mayor cantidad de peróxido de hidrógeno en la solución el cual al reaccionar con el Fe²⁺ produce los mayor cantidad de radicales hidroxilos •OH.
- El sistema de celda Fe-Fieltro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe-Fieltro (Tabla 22), fue el más efectivo de todos los sistemas de celda, después de 4 horas de

electrolisis, ya que en el ánodo se produce varios procesos: i) se genera O₂ mostrado en la reacción (1). ii) la formación del radical hidroxilo •OH, mediante la oxidación del agua, mostrada en la reacción (2) iii) se produce una oxidación del Fe recubierto, lo cual genera una cantidad de radicales de manera directa y de manera indirecta, por lo que se puede considerar a esta oxidación electroquímica adecuada para la remoción de los residuos lácteos, también presenta una mayor velocidad de reacción (Tabla 23), lo cual nos indica que es una técnica muy efectiva y veloz, lo cual es apreciado con el valor de su constante de velocidad que es mayor comparado con los demás sistemas.

- Se trabajó directamente a un voltaje de 8V y 140 A/m², sin necesidad de un suministro de oxígeno adicional al aire en la celda, puesto que el O₂ se generó *in situ* en suficiente cantidad en el ánodo^{19,20}, desde donde se difundió hacia el cátodo.
- En la Tabla 24 se resume la evaluación de los parámetros de calidad (DQO, turbidez y contenido de proteínas) antes del tratamiento electroquímico (t=0) y luego de cuatro horas de tratamiento (t=4h), con lo cual se evalúa tanto el porcentaje absoluto de remoción (penúltima columna), para cada sistema de celda (Tabla 16, 18, 20 y 22); así como el porcentaje relativo de remoción (última columna), en base al sistema de celda Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Filtro (Tabla 16), en que varían estos tres parámetros de calidad calculados con las ecuaciones 24,25 y 26.

PORCENTAJE RELATIVO DESPUÉS DE 4 HORAS DE ELECTROLISIS EN BASE A LA CELDA FIELTRO / H₂SO₄ (pH = 3) / FIELTRO

$$\% \text{ variación (DQO en celda estudiada)} = \frac{(\% \text{ DQO en celda estudiada} - \% \text{ DQO en celda fieltro/fieltro}) \times 100}{(\% \text{ DQO en celda fieltro/fieltro})} \quad (24)$$

$$\% \text{ variación (turbidez en celda estudiada)} = \frac{(\% \text{ turbidez en celda estudiada} - \% \text{ turbidez en celda fieltro/fieltro}) \times 100}{(\% \text{ turbidez en celda fieltro/fieltro})} \quad (25)$$

$$\% \text{ variación (contenido de proteínas en celda estudiada)} = \frac{(\% \text{ contenido de proteínas en celda estudiada} - \% \text{ contenido de proteínas en celda fieltro/fieltro}) \times 100}{(\% \text{ contenido de proteínas en celda fieltro/fieltro})} \quad (26)$$

Tabla 24. Resumen de ensayos de tratamientos electrolíticos en muestras lácteas.

1. Celda Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Filtro				
	t = 0	t = 4 h	% absoluto (4h)	% relativo (4h)
DQO (mg O₂/ L)	310	63	79,68	0
Turbidez (NTU)	510	90,4	82,27	0
% proteínas	1,75	0,51	70,85	0
2. Celda Fe / Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (pH = 3) / Filtro				
	t = 0	t = 4 h	% absoluto (4h)	% relativo (4h)
DQO (mg O₂/ L)	300	78	74	-7,13
Turbidez (NTU)	500	113	77,4	-5,92
% proteínas	1,76	0,58	67,04	-5,43
3. Celda Fe / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe-Filtro				
	t = 0	t = 4 h	% absoluto (4h)	% relativo (4h)
DQO (mg O₂/ L)	295	53	82,03	+2,95
Turbidez (NTU)	480	95	80,21	-2,50
% proteínas	1,72	0,41	76,16	+7,49
4. Celda Fe- Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe- Filtro				
	t = 0	t = 4 h	% absoluto (4h)	% relativo (4h)
DQO (mg O₂/ L)	305	40	86,88	+9,05
Turbidez (NTU)	490	72	85,31	+3,68
% proteínas	1,66	0,35	78,91	+11,39

En esta tabla se toma como base la celda Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Filtro, para compararla y encontrar el porcentaje relativo, el cual al presentar valores positivos se considera más eficiente con respecto a la celda base y si se obtienen valores negativos se considera menos eficientes que la celda base.

CAPITULO VI

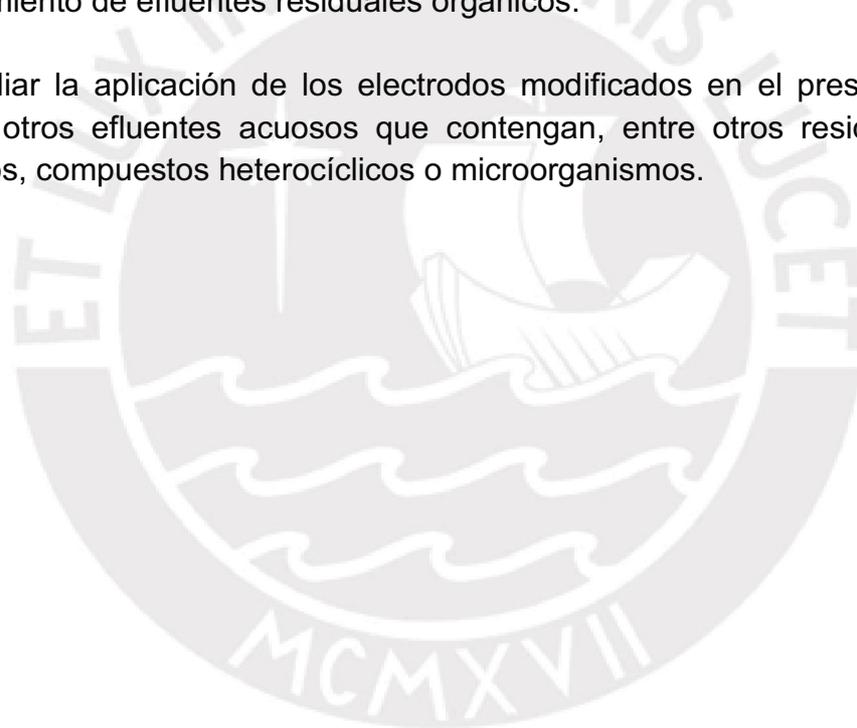
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. Conclusiones

- Los fieltros gráfiticos y sus modificaciones, son muy eficientes en la degradación de residuos lácteos, lo cual responde a nuestro objetivo principal.
- Mediante el sistema de celdas Filtro / H₂SO₄ (pH= 3) / Filtro, el cual es considerada como celda estándar o celda base, se consigue remover significativamente partículas coloidales (82,27% de la turbidez), 79,6% de DQO y 70,85% cantidad de proteínas.
- Se consigue un aumento máximo en la eficiencia de remoción de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), turbidez (NTU) y porcentaje total de proteínas de 9,05% relativo, 3,68% relativo, 11,39% relativo, respectivamente al realizar el recubrimiento en ambos electrodos, utilizando el sistema Fe- Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe- Filtro, comparado a la celda estándar Filtro/Filtro.
- En el caso de la velocidad de degradación de turbidez para el sistema Fe- Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe- Filtro y el sistema Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Filtro, ambos de orden cero, tienen un valor de constante de velocidad (k) muy cercano aproximadamente 1,74 NTU min⁻¹.
- Se observa un aumento de la velocidad de degradación de proteínas, el cual es determinado por el aumento de k de 0,004 min⁻¹ a 0,0055 min⁻¹ al comparar el sistema Filtro / H₂SO₄ (pH= 3)/ Filtro con el sistema Fe- Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe- Filtro de orden cero.
- En el sistema Fe- Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe- Filtro, la velocidad de reacción de degradación para los parámetros DQO, Turbidez y % de proteínas es mayor, en comparación que el sistema filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / filtro, con lo que concluye que los electrodos recubiertos tienen un efecto positivo en la velocidad de degradación de residuos lácteos.
- En los sistemas Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Filtro vs. Fe / Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (pH = 3)/ Filtro, ambos sistemas de celdas tienen la misma velocidad de reacción, siendo el más efectivo cuando se usa, Filtro / H₂SO₄ (pH = 3) / Filtro, para DQO, turbidez, proteínas.
- En los sistemas Fe / Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (pH=3) / Filtro vs. Fe / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe – Filtro, al comparar estos sistemas de celdas que tienen diferente velocidad de reacción, el más eficiente es cuando usamos Fe / H₂SO₄ (pH = 3) / Fe – Filtro, para DQO, turbidez, proteínas.

6.2 Recomendaciones

1. Se recomienda caracterizar la microestructura de los electrodos modificados, mediante microscopía de barrido (SEM) a fin de correlacionar su funcionamiento con los datos experimentales obtenidos en el presente estudio, de modo que se pueda asignar las funciones de electro-Fenton, electrocoagulación, electro-flotación, oxidación anódica, a cada fase presente en los electrodos.
2. Realizar simulaciones por dinámica molecular de los procesos anteriormente mencionados para cada una de las fases identificadas en los electrodos caracterizados, y utilizando los datos cinéticos determinados en este estudio.
3. Estudiar otras modificaciones sobre fieltros de grafito además de depositar hierro en su superficie, se puede depositar óxidos de hierro, para mejorar sus propiedades, los cuales serán usados posteriormente como electrodos en el tratamiento de efluentes residuales orgánicos.
4. Estudiar la aplicación de los electrodos modificados en el presente estudio para otros efluentes acuosos que contengan, entre otros residuos, ácidos grasos, compuestos heterocíclicos o microorganismos.



BIBLIOGRAFÍA

1. Prakash, J.; Chandra, V.; Deo, I. (2010) Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residue disposal. *Separation and Purification Technology*, 76, 198–205.
2. Carta-Escobar, F.; Pereda-Marin, J.; Álvarez-Mateos, P.; Romero-Guzmán, F.; Durán-Barrantes, M.; Barriga-Mateos, F. (2005) Aerobic purification of dairy wastewater in batch reactors: Kinetic study of the influence of a pre-storage stage without aeration in the degradation of organic matter and ammonium consumption by nitrification. *Process Biochemistry*, 40, 549-556.
3. Rivas, J.; Prazeres, A.; Carvalho, F. (2010). Treatment of cheese whey wastewater: combined coagulation-flocculation and aerobic biodegradation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 7871–7877.
4. Sire, I.; Arias, C.; Cabot, P.; Centellas, F.; Rodríguez, R.; Garrido, J., Brillas, E. (2004). Paracetamol mineralization by advanced electrochemical oxidation processes for wastewater treatment. *Environmental Chemistry*, 1, 26-28.
5. Méndez, M.; Briceño, J.; González, A; (2009). Oxidación electroquímica de compuestos orgánicos de un efluente proveniente de una planta procesadora de productos lácteos. *Revista de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela*, 24, 2. Recuperado el 12 de julio de 2014, de: http://www.scielo.org.ve/scielo.php?pid=S079840652009000200008&script=sci_arttext.
6. Linares, I.; Martínez, V.; Barrera, C.; Pavón, S.; Bernal, L. y Lugo V. (2010). Oxidación de materia orgánica persistente en aguas residuales industriales mediante tratamientos electroquímicos. *Avances en ciencias e ingeniería*, 2, 21-36. Recuperado el 11 de julio de 2014, de: http://www.erevistas.csic.es/ficha_articulo.php?url=oai_revista581:81&oai_iden=oai_revista581.

7. Hernández, L.; Hernández, P.; Velasco, V. (2003). Carbon felt electrode design: application to phenol electrochemical determination by direct oxidation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 377, 262–266.
8. Ludeña, F. Precipitación de las proteínas de suero de queso con quitosa, evaluación y comparación de sus propiedades funcionales con las del suero concentrado por ultrafiltración. Tesis Maestría, Universidad Agraria La Molina, Lima 2001.
9. Ortega-Requena, S.; Rebouillat, S. (2015) Bigger data open innovation: potential applications of value-added products from milk and sustainable valorization of by-products from the dairy industry. *Green Chem.*, 2015, 17, 5100-5113. <http://dx.doi.org/10.1002/chin.201607276>
10. Goldsky, R, *Immunology*(2000) New York, Estados Unidos, Freeman Books.
11. Ballester, M. (2005), La β lactoglobulina y su aplicación en transgénesis, Tesis de doctorado en Medicina Veterinaria. Universidad Autónoma de Barcelona. Recuperado el 10 de julio 2014 de: <http://www.tesisenred.net/bitstream/handle/10803/5657/mbd1de1.pdf?sequence=1>
12. Valencia, E; Ramírez, M.L. La industria de la leche y la contaminación del agua (2009). *Elementos* 73, 16, 27. Recuperado el 10 de julio 2014 de: <http://www.elementos.buap.mx/num73/pdf/27.pdf>
13. Gil K., Virginia M., Pacheco C., (2004). Manejo de desperdicios en industrias de derivados lácteos con criterios competitivos. Recuperado el 10 de julio 2014 de: <http://www.bvsde.paho.org/bvsAIDIS/PuertoRico29/najul.pdf>
14. Gonzales, M. (2012). Aspectos medio ambientales asociados a los procesos de la industria láctea. *Mundo Pecuario*, VIII, Nº 1, 16-32
15. American Public Health Association. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th Edition. Washington, APHA, 1992. pp 5-6.

16. American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th Edition. Washington, APHA, 1992. pp 2-8 – 2-11.
17. INDECOPI (1998). Leche Y Productos Lácteos. Leche cruda. Determinación de nitrógeno (total) en leche. Método de Kjeldahl. Lima.
18. Gómez, L.; Urkiaga, A.; Gutiérrez, M. y De las Fuentes L. (2010). Foto oxidación de vertidos químicos. Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada. Centro Tecnológico, 211-216. Recuperado el 10 de junio del 2013, de: <http://www.inese.es/html/files/pdf/amb/iq/371/19articulo.Pdf>
19. Doménech, X.; Jardim, F.; Litter, M. (2002). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *CYTED*, 06, Cap. 01. Recuperado el 01 de setiembre del 2014 de: <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/06cap01.pdf>.
20. Paniza, M. (2010). Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants. En Comninellis C., Chen G. *Electrochemistry for the Environment*, 25-27.
21. El-Ghenymya, A.; Oturanb, N.; Oturanb, M.; Garridoa, J.; Cabot, L.; Rodríguez, R.; Brillas, E. (2013). Comparative electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton degradation of the antibiotic sulfanilamide using a stirred BDD/air-diffusion tank. *Chemical Engineering Journal*, 234, 115-123.
22. Svetlogorsk Khimvolokno (2014). Ficha Técnica de graphite felt «carbopon-b-22», Gomel, República de Bielorrusia.
23. Haridas, S.; Suresh, K.R.; Chitra, V.B. (2005). The Buoyant Filter bioreactor: a high-rate anaerobic reactor for complex wastewater-process dynamics with dairy effluent. *Water Research*, 39, 993-1004.
24. Perkin Elmer (1996). *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*. Recuperado el 15 de agosto del 2014, de: <http://eecelabs.seas.wustl.edu/files/Flame%20AA%20Operating%20ManMan.pdf>

25. Alexéiev V. (1988). Análisis Cuantitativo. Editorial MIR. Moscú, Rusia.
26. Gonzales J. (1999). Cinética Química Aplicada. Editorial Síntesis. Madrid, España.
27. Wilkinson R. (1961). A simple method for determining rate constants and orders of reactions. Chem. Ind., 2, 1395–1397.
28. Smith, R.; Davies, T.; Baynes, N.; Nichols, R. (2015). The electrochemical characterisation of graphite felts. Journal of Electroanalytical Chemistry. 747, 29–38.



ANEXOS

Anexo 1. Determinación de la concentración de hierro (Fe) por el método de absorción atómica.

Para realizar un análisis por absorción atómica de una muestra que contiene Fe, esta fue preparada mediante una digestión usando 20 mL de ácido nítrico concentrado, el cual fue agregado directamente a la muestra manteniéndolo en ebullición lenta a una temperatura de 90 °C y evaporado hasta un volumen de 5 mL, luego se aforo en una fiola de 100mL. Al hacer el análisis por absorción atómica se encontró que la muestra tuvo un elevado valor de absorbancia, por lo que se realizó una dilución 500 X obteniéndose como resultado una absorbancia de 0.040 nm. ¿Cuál es la concentración de Fe que se obtuvo?

Utilizando la ecuación de la curva de calibración, mostrada en la ecuación 15.

$$y = 0,0343x + 0,0009$$

Donde:

Y: absorbancia

X: Concentración de Fe (ppm)

Reemplazo el valor de absorbancia

$$X = \text{Concentración de Fe (ppm)} = \frac{0,040 - 0,0009}{0,0343} = 1,14 \text{ ppm}$$

Pero como al prepararlo, los 5mL de la muestra concentrada fue aforada en una fiola de 100 mL (se obtuvo una dilución 20 x) y luego se hizo una dilución adicional de 500 x

$$1,14 \text{ ppm} (20)(500) = 1140 \text{ ppm} = 1140 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times \frac{1\text{g}}{1000 \text{ mg}} = 1,14 \text{ g/L}$$

La concentración de hierro obtenida en la muestra es de 1,14 g/L.

Anexo 2: Ejemplo de cálculo para la determinación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en un residuo lácteo

Para la determinación de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) en un residuo lácteo se tomó un alícuota de 10 mL. A dicha alícuota se le realizó una dilución 10x, y luego se sometió a titulación con una solución 0.1 N de permanganato de potasio ($KMnO_4$) obteniéndose un volumen de gasto de 2.5 mL. Calcular la concentración mM de peróxido de hidrogeno (H_2O_2).

Se debe considerar la ecuación 16.

$$\begin{aligned}mEq KMnO_4 &= N KMnO_4 \times V_{gasto} KMnO_4 \\mEq KMnO_4 &= mEq H_2O_2 \\mMH_2O_2 &= \frac{mEq H_2O_2 \times mEq. g H_2O_2 \times 1000}{MH_2O_2 \times V_m}\end{aligned}$$

Donde:

$mEq H_2O_2$: Mili equivalente de peróxido de hidrógeno.

$N KMnO_4$: Normalidad de permanganato de potasio.

$V_{gasto} KMnO_4$: Volumen de gasto del permanganato de potasio en la titulación (mL).

$mEq. g H_2O_2$: Mili equivalente gramos de peróxido de hidrógeno (0.017 g/mEq).

MH_2O_2 : Masa molar del peróxido de hidrógeno (34 g/mol).

V_m : Volumen de muestra (L).

$$\begin{aligned}mEq KMnO_4 &= 0,1 N \times 25 mL \\mEq KMnO_4 &= mEq H_2O_2 = 0,25 mEq \\mMH_2O_2 &= \frac{0,25 mEq \times 0,017 \frac{g}{mEq} \times 1000}{34 \frac{g}{mol} \times 0,01 L}\end{aligned}$$

$$mM H_2O_2 = 12.5mM$$

La concentración de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) obtenido en el residuo lácteo es 12.5mM.

Anexo 3. Ejemplo de cálculo para determinar DQO en una muestra de residuo lácteo, después de la electrolisis.

Ejemplo

Para 20 mL de una muestra de residuo lácteo, se utilizó una solución 0.25 N de sulfato ferroso amoniacal para la titulación, obteniéndose un volumen de gasto para la determinación V_2 : 20 mL y un volumen de gasto de blanco de V_1 : 23 mL. ¿Cuál es el valor de DQO en la muestra de residuo lácteo?

Para el cálculo del DQO, se debe considerar la ecuación 17:

$$DQO = \frac{8000 C (V_1 - V_2)}{V_0}$$

La unidad para expresarse el DQO es mgO_2/L

Donde:

C : es la concentración expresada en moles por litro de la solución de sulfato ferroso amoniacal.

V_1 : Volumen en mL de la solución de sulfato ferroso amoniacal usado en para el blanco.

V_2 : Volumen en mL de la solución de sulfato ferroso amoniacal usado en la determinación.

V_0 : Volumen en mL de la muestra utilizada

$$DQO = \frac{8000 \times 0.25 (23 - 20)}{20}$$

$$DQO = 300 \text{ mgO}_2/\text{L}$$

El valor de DQO en la muestra de residuo lácteo es de $300 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

ANEXO 4. Ejemplo de cálculo para determinar el porcentaje de proteínas en una muestra de residuo lácteo.

Si se tiene una masa de 20 gramos de residuo lácteo y se gastó un volumen de 40 mL de HCl en la titulación. ¿Cuál es el porcentaje de proteínas en ese residuo?

Para el cálculo del % de proteínas se debe utilizar la ecuación 18:

$$\%Proteína = \frac{14xNxVx100xfactor}{mx1000}$$

Dónde:

V: Volumen en mL de gasto del ácido utilizado.

N: Normalidad del ácido utilizado 0,1 N

m: Masa de la muestra, en gramos

Factor:

- 6,25 : para carne, pescado, huevo, leguminosas y proteínas.
- 5,7 : para cereales y derivados de soya.
- 6,38 : leche.
- 5,55 : gelatina.
- 5,95 : arroz.

$$\%Proteína = \frac{14x0.1 N x40 mL x100x6,38}{20 g x1000}$$

$$\%Proteína = 1,79 \%$$

El porcentaje de proteínas en la muestra de residuo lácteo es de 1,79 %

Anexo 5:

Tabla 25: Valores de las absorbancias par cada punto de calibración y desviación estándar durante el análisis.

Concentración de Fe (ppm)	Absorbancia a 248.3 nm	Desviación estándar
0	0,001	± 0,001
	0,000	
	0,003	
1	0,038	± 0,002
	0,037	
	0,036	
2.5	0,086	± 0,002
	0,087	
	0,085	
5	0,174	± 0,002
	0,172	
	0,170	

Se realizan las lecturas de varias absorbancias en los distintos puntos para poder obtener la desviación estándar, las cuales son calculadas utilizando la siguiente formula:

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(X_i - X)^2}{n}} \quad (27)$$

Donde:

X: promedio o media de los datos.

Xi: dato i.

n: número de datos.

s: Desviación estándar.

Por ejemplo para uno de los puntos se tiene los datos 0,038; 0,037; 0,036

Se calcula la media: $X = \frac{0,038+0,037+0,036}{3} = 0,037$

$$s = \sqrt{\frac{(0,038 - 0,037)^2 + (0,038 - 0,037)^2 + (0,038 - 0,037)^2}{3}} = 0,002$$

La desviación estándar en dicho punto e es igual a ± 0,002

Anexo 6. Cálculo de las monocapas de celdas cúbicas unitarias de Fe (bcc) en la electrodeposición sobre fieltro grafitico

Tabla 26. Cálculo del recubrimiento aproximado a partir de la masa obtenida utilizando la densidad del Fe

Masa Fe Depositado (g)	Fe		V ₀ inicial fieltro		V _f final fieltro		Valor de x	Recubrimiento aprox. X/2 (cm)
	d (g/cm ³)	Δ V (cm ³)	(cm ³)	(cm ³)	V nuevo del fieltro con recubrimiento (cm ³)	Ecuación para determinar valor de x		
0	7,86	0,0000	1,2	1,2000	$x^3 + 4,3x^2 + 5,2x + 1,2$	$x^3 + 4,3x^2 + 5,2x + 1,2 = 0$	0	0
0,084	7,86	0,0106	1,2	1,2106	$x^3 + 4,3x^2 + 5,2x + 1,2$	$x^3 + 4,3x^2 + 5,2x - 0,0106 = 0$	0,0020	0,0010
0,125	7,86	0,0159	1,2	1,2159	$x^3 + 4,3x^2 + 5,2x + 1,2$	$x^3 + 4,3x^2 + 5,2x - 0,0159 = 0$	0,0030	0,0015
0,167	7,86	0,0213	1,2	1,2213	$x^3 + 4,3x^2 + 5,2x + 1,2$	$x^3 + 4,3x^2 + 5,2x - 0,0213 = 0$	0,0040	0,0020
0,209	7,86	0,0266	1,2	1,2266	$x^3 + 4,3x^2 + 5,2x + 1,2$	$x^3 + 4,3x^2 + 5,2x - 0,0266 = 0$	0,0050	0,0025
0,251	7,86	0,0319	1,2	1,2319	$x^3 + 4,3x^2 + 5,2x + 1,2$	$x^3 + 4,3x^2 + 5,2x - 0,0319 = 0$	0,0060	0,0030
0,292	7,86	0,0372	1,2	1,2372	$x^3 + 4,3x^2 + 5,2x + 1,2$	$x^3 + 4,3x^2 + 5,2x - 0,0372 = 0$	0,0070	0,0035
0,334	7,86	0,0425	1,2	1,2425	$x^3 + 4,3x^2 + 5,2x + 1,2$	$x^3 + 4,3x^2 + 5,2x - 0,0425 = 0$	0,0082	0,0041

Donde:

- ΔV** : Volumen depositado de hierro sólido.
- V₀** : Volumen inicial del fieltro.
- V_f** : Volumen final del fieltro.
- d** : Densidad teórica de un material , en este caso del hierro según bcc
- x/2** : Valor del espesor del recubrimiento de hierro.

Para este cálculo se está asumiendo que el fieltro de grafito es un paralelepípedo de dimensiones 2 cm x 2 cm x 0.3 cm, en el cual cada cara presentará un recubrimiento de Fe del mismo espesor (x/2)

El cambio de volumen que sufre el cátodo (ΔV) es el volumen depositado de hierro sólido que lo podemos calcular con la densidad del Fe que vale 7,86 g/cm³. Planteamos la ecuación $(2+x)(2+x)(0.3+x) = V$ final, obteniendo el valor del espesor del recubrimiento de hierro despues de 4 horas el cuales igual a 0,00405 cm o $4,5 \times 10^{-4}$ m.

Por ejemplo :

En una electrodeposición de Fe sobre fieltro grafitico (con dimensiones 2 cm x 2 cm x 0,3 cm), se obtienen que la cantidad de hierro de Fe depositada es de 0,292 g. ¿Cuál será el valor del espesor del recubrimiento de Fe (x/2)?

Para resolver este problema se ha utilizado la densidad del Fe bcc, cuyo valor es igual a $7,86 \text{ g/cm}^3$, para poder calcular el volumen depositado de hierro sólido

$$\Delta V = 0,292 \text{ g de Fe} \times \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ de Fe}}{7,86 \text{ g de Fe}} = 0,0372 \text{ cm}^3$$

Teniendo en cuenta que el volumen depositado de hierro se determina por la diferencia entre el volumen final del fieltro menos el volumen inicial del fieltro.

El volumen inicial del fieltro es dado por las dimensiones del fieltro $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 0,3 \text{ cm}$, lo cual representa a $1,2 \text{ cm}^3$

$$\begin{aligned} \Delta V &= V_f - V_i \\ 0,0372 \text{ cm}^3 &= V_f - 1,2 \text{ cm}^3 \\ V_f &= 0,0372 \text{ cm}^3 + 1,2 \text{ cm}^3 \\ V_f &= 1,2372 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Además, podemos calcular el volumen final del fieltro recubierto, planteando la siguiente ecuación: $V_f = (2+x)(2+x)(0,3+x)$.

Como tenemos dos cálculos para el valor del V_f , estos se igualan y se determina el valor de x :

$$\begin{aligned} 1,2372 \text{ cm}^3 &= (2+x)(2+x)(0,3+x) \\ x^3 + 4,3x^2 + 5,2x - 0,0372 &= 0 \\ x &= 0,0070 \end{aligned}$$

Pero como el recubrimiento es para ambos lados por igual, se estima el valor del recubrimiento aproximado como $x/2$. De esta forma el valor del espesor del recubrimiento de Fe $(x/2) = (0,0070/2)$

$$\frac{x}{2} = 0,0070 \text{ cm}$$

Para el cálculo de la un lado de la celda cúbica unitaria de Fe, se utiliza la siguiente relación:

$$d = \frac{\text{masa de átomos en una celda unitaria}}{\text{volumen de celda unitaria}} \quad (28)$$

$$d = \frac{n A}{V_c \times N_A} \quad (29)$$

$$V_c = a^3$$

Donde:

- d :** Densidad teórica de un material
- n :** Número of átomos/celda
- A :** Peso atómico
- V_c:** Volumen de celda unitaria
- N_A:** Número de Avogadro = 6.023 x 10²³ átomos/mol
- a :** Espesor de celda cúbica unitaria

De la ecuación dada se despeja el espesor de celda (a):

$$a = \left(\frac{n A}{d \times N_A} \right)^{1/3} \quad (30)$$

Con todos los datos ya conocidos, se reemplaza y se obtiene el valor del espesor de la celda (a)

Densidad del Fe bcc = 7,86 g/cm³.

2 átomos de Fe en cada celda

$$a = \left(\frac{n A}{V_c \times N_A} \right)^{1/3}$$

$$a = \left(\frac{2 \text{ átomos} \times 56 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{7,88 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times \frac{1 \text{ cm}^3}{1 \times 10^{-6} \text{ m}^3} \times 6.023 \times 10^{23} \frac{\text{átomos}}{\text{mol}}} \right)^{1/3}$$

$a = 2,86 \times 10^{-10} \text{ m}$ Espesor de la celda cúbica unitaria de Fe bcc

Finalmente se calcula las monocapas de celdas unitarias de Fe bcc, mediante la siguiente relación:

$$\text{Monocapas de celdas cúbicas unitarias de Fe bcc} = \frac{X}{a} = \frac{4,5 \times 10^{-4} \text{ m}}{2,86 \times 10^{-10} \text{ m}} \quad (31)$$

Monocapas de celdas cúbicas unitarias de Fe bcc = 1,79 x 10⁶ monocapas de celdas cúbicas unitarias de Fe bcc