

Reciclado electroquímico de compuestos nitroaromáticos disueltos en medios ácidos (*)



SUMARIO

Los compuestos aromáticos nitrados son uno de los contaminantes industriales más comunes. Se utilizan como tintes y colorantes, en la industria farmacéutica, de cosméticos y explosivos, y se encuentran en sus vertidos. Sus características tóxicas, carcinogénicas y biorrefractarias hacen que estén clasificados, para su eliminación o reciclado, entre los trece primeros contaminantes prioritarios, según la EPA (Environmental Protection Agency) en Estados Unidos. Por otra parte, los recientes desarrollos en ingeniería electroquímica y en materiales electrónicos han despertado el interés por el uso de estas tecnologías limpias en el medio ambiente, constituyendo una buena alternativa, especialmente donde los procesos biotecnológicos son difícilmente válidos.

Palabras clave: Reciclado, compuestos nitroaromáticos, tratamiento electrolítico, análisis de DQO, ingeniería electroquímica.

CONCEPCIÓN
FERNÁNDEZ SÁNCHEZ
NURIA ESTHER JIMÉNEZ JADO
*Departamento de Química Orgánica.
Universidad de Alcalá de Henares.
Madrid. España.*

INTRODUCCIÓN

Los compuestos nitroaromáticos son extensamente utilizados a nivel industrial no sólo en la producción de explosivos, sino también como reactivos intermedios en la fabricación de colorantes, cosméticos, plásticos, productos farmacéuticos y pesticidas. Además, se producen en la combus-

(*) Este artículo es el resumen del trabajo presentado a la Fundación MAPFRE como resultado final de la investigación desarrollada durante el año 2001 a raíz de una beca concedida por la Fundación en la Convocatoria 2000-2001.

tión de residuos orgánicos y son capaces de generarse en la atmósfera a través de reacciones fotoquímicas. Por ello, los compuestos aromáticos nitrados se encuentran entre los compuestos industriales más frecuentes en el medio ambiente.

Tanto en la bibliografía más reciente como en estudios anteriores se ha demostrado la alta toxicidad de estos nitrocompuestos, su capacidad para producir transformaciones mutagénicas en los organismos y el carácter biorrefractario de ellos. Así, por ejemplo, se ha comprobado que la o-nitroanilina induce degeneración cromosómica¹, su p-derivado inhibe la actividad de la ATPasa² y el o-nitrotolueno causa efectos carcinógenos³. No sólo los nitroaromáticos presentan efectos nocivos para la salud, sino también sus aminoderivados, que están considerados como altamente tóxicos^{4,5}.

Por todo lo indicado, la Environmental Protection Agency (EPA) de Estados Unidos^{6,7} clasifica, para la eliminación o reciclado, a los compuestos orgánicos nitrados entre los trece primeros contaminantes prioritarios, siendo asimismo objetivo primordial de las instituciones de protección del medio ambiente de los Estados miembros de la Unión Europea. Esto, añadido a la preocupación social por dicho medio, ha llevado a entidades privadas de gran prestigio a colaborar en la eliminación de dichos residuos, y a las Administraciones Públicas a desarrollar legislaciones en esta materia cada vez más restrictivas.

Los avances tecnológicos producidos en el campo de la ingeniería electroquímica y el desarrollo de nuevos materiales electródicos han despertado el interés por el uso de estas tecnologías en el tratamiento de efluentes líquidos, eliminación de contaminantes atmosféricos y destrucción, así como reciclado de residuos y productos químicos tóxicos.

La electrólisis aplicada al tratamiento de compuestos orgánicos puede ser una alternativa económicamente viable a la incineración, adsorción sobre lechos de carbón activo, biodegradación o almacenamiento controlado de residuos tóxicos y peligrosos. Existen numerosos ejemplos en la bibliografía^{8,9} que ilustran la potencialidad de la electroquímica como tecnología limpia, de gran utilidad en el medio ambiente.

Una de las principales ventajas de las electrotecnologías frente a otras más convencionales es la utilización de electrones como reactivos. El electrón resulta ser el reactivo de oxidación-reducción más puro, barato y versátil. Además, en electroquímica es posible llevar a cabo procesos difí-

ciles o imposibles por vía química convencional. Por otra parte, la gran mayoría de reactivos químicos permanecen en el medio de reacción tras su utilización, lo que supone mayores costes de extracción y purificación de los productos, y la generación de efluentes con una elevada carga contaminante. El electrón, al ser un reactivo sin masa, evita todos estos problemas. Las ventajas económicas quedan claramente demostradas en la literatura¹⁰.

MATERIALES Y MÉTODOS

Con objeto de hacer un primer estudio de las posibilidades reales de reciclado electroquímico de los compuestos nitroaromáticos -paranitrotolueno (PNT), ortonitrotolueno (ONT), paranitroanilina (PNA), ortonitroanilina (ONA), paranitrofenol (PNF) y el ácido paranitrobenzoico (PNB) se ha diseñado una célula sin dividir, tipo tanque, de 150 cm³ de capacidad. Esta célula lleva incorporada una camisa de agua, (Figuras 1 y 2) para permitir el control de la temperatura durante la electrólisis. Además, la distancia interelectródica se ha mantenido constante gracias a una tapa de poliestireno diseñada con este motivo, y los mecanismos de transporte de materia se han facilitado mediante un agitador mecánico (Schott Ibérica, Ika Labor Technik, Eurostar), con velocidades de hasta 2000 r.p.m.

Los compuestos nitroaromáticos son extensamente utilizados a nivel industrial no sólo en la producción de explosivos, sino también como reactivos intermedios en la fabricación de colorantes, cosméticos, plásticos, productos farmacéuticos y pesticidas. Además, se producen en la combustión de residuos orgánicos y son capaces de generarse en la atmósfera a través de reacciones fotoquímicas. Por ello, los compuestos aromáticos nitrados se encuentran entre los compuestos industriales más frecuentes en el medio ambiente.

FIGURA 1. Perfil de la célula de trabajo en el que se incluye la célula, la camisa de agua y la tapa. Parte b): Vista superior de la tapa, donde se incluyen dos aperturas rectangulares para ánodo y cátodo, y otras dos circulares: una para introducir un termómetro y otra para permitir la entrada del agitador mecánico.

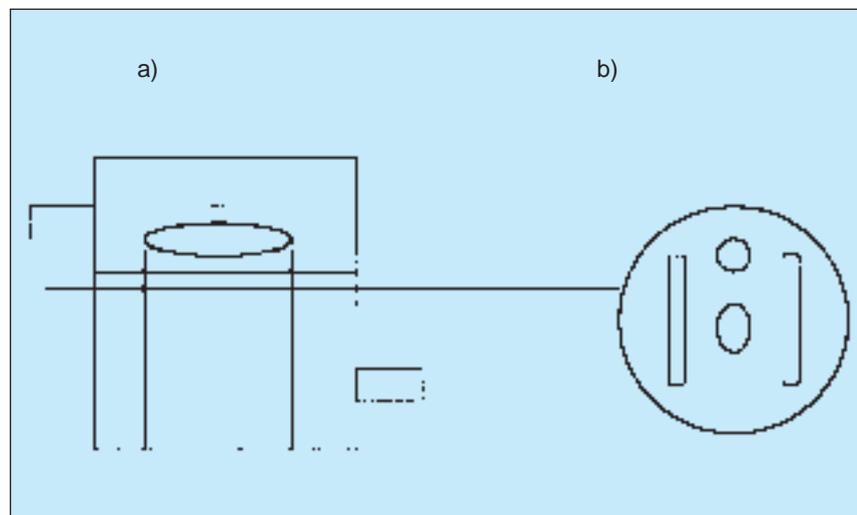
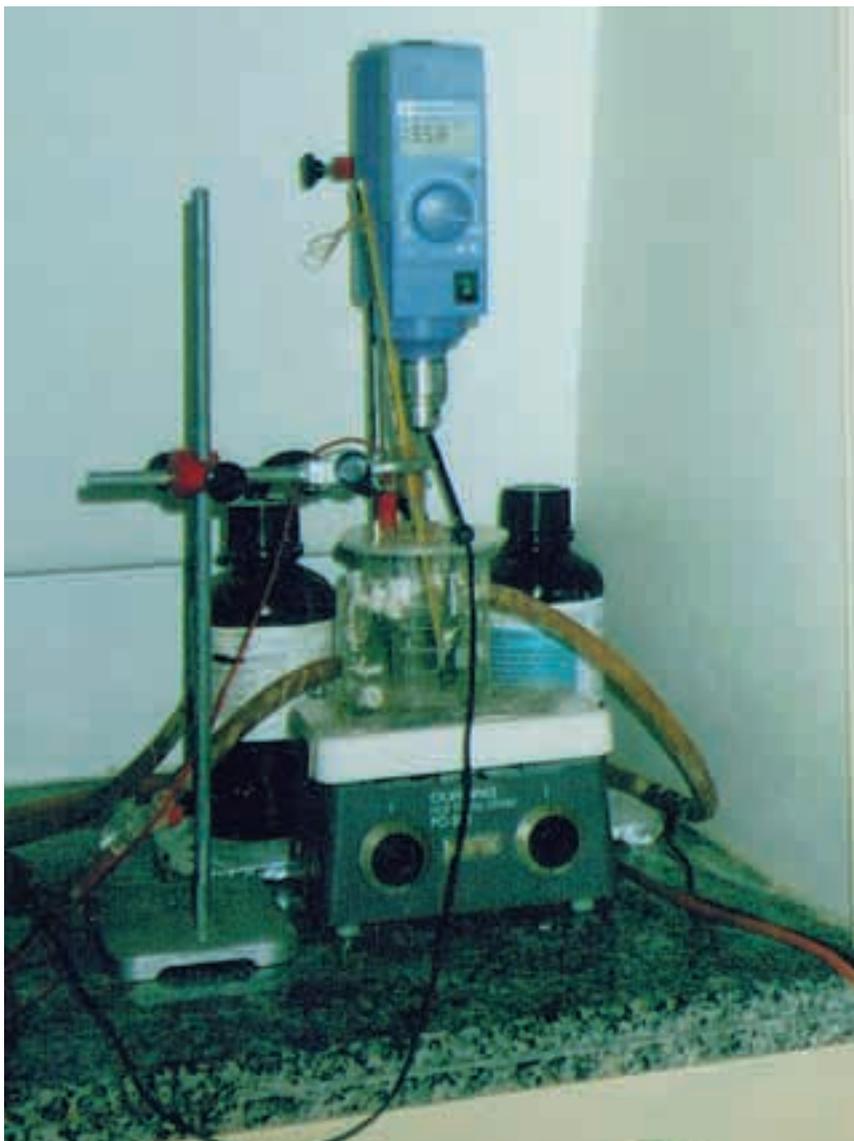


FIGURA 2. Montaje típico del reactor en funcionamiento durante un proceso de reciclado electrolítico.



Tanto el ánodo como el cátodo están constituidos por una lámina de fieltro de carbón vitrio reticulado (RVC-4002, Le Carbone Lorraine) de 0,5 cm de espesor, empaquetados por una ventana de polietileno de 3 x 4 cm de contorno interno a un colector de corriente. El disolvente del proceso electrolítico, que a la vez ha actuado como electrolito, ha sido una disolución acuosa de H_2SO_4 . Se trabajó a dos concentraciones: 50 y 96 por ciento en peso.

El plan experimental escogido para estudiar la influencia de las principales variables de reacción es un diseño factorial completo 2^3 con ocho barrios experimentales¹¹, donde las variables escogidas y sus niveles fueron la temperatura (25 y 40° C), la concentración de electrolito (50 y 96 por cien-

to en peso) y la densidad de corriente (500 y 1.000 $A\ m^{-2}$).

El reciclado electroquímico de los compuestos de partida en disolución ácido se ha monitorizado por análisis de la DQO (Figura 3, demanda química de oxígeno, según norma española UNE 77-004-89 correspondiente a la norma estándar internacional ISO 6060:1986¹²), cromatografía de placa fina, análisis de CG-MS y por espectroscopía de UV-VIS.

El tiempo de cada electrólisis se ha calculado para circular la cantidad teórica de electricidad necesaria para oxidar completamente el sustrato, a partir de las leyes de Faraday, y una concentración de sustrato a tratar de 0,015M en un volumen de 150 cm^3 . El tiempo de reacción se ha prolongado para aquellos casos en que se obser-

vó un mejor comportamiento de la disminución de la DQO (demanda química de oxígeno) al aumentar la carga eléctrica.

La fuente de potencial fue Promax FAC-522B. Los compuestos aromáticos nitrados han sido suministrados por Fluka, S. A., con un grado de pureza > 98 por ciento, por lo que no necesitaron tratamiento anterior de purificación a las electrólisis. El ácido sulfúrico ha sido suministrado por Panreac, S. A. de una concentración del 96 por ciento en peso y densidad 1,86 kg/l, y el agua utilizada en toda la investigación es agua desionizada de alta pureza (Millipore, Milli-Ro-4).

El seguimiento cualitativo de la electrodegradación se realizó analizando la variación con la carga eléctrica de los espectros UV-VIS (espectrofotómetro Hewlett Packard 8452A). Para ello se han tomado partes alícuotas de 50 μl , diluyéndose con el electrolito, H_2SO_4 al 96 por ciento o al 50 por ciento según el caso, hasta un volumen de 4 μl en un matraz aforado de esta capacidad.

Por todo lo indicado, la Environmental Protection Agency (EPA) de Estados Unidos^{6,7} clasifica, para la eliminación o reciclado, a los compuestos orgánicos nitrados entre los trece primeros contaminantes prioritarios, siendo asimismo objetivo primordial de las instituciones de protección del medio ambiente de los Estados miembros de la Unión Europea. Esto, añadido a la preocupación social por dicho medio, ha llevado a entidades privadas de gran prestigio a colaborar en la eliminación de dichos residuos, y a las Administraciones Públicas a desarrollar legislaciones en esta materia cada vez más restrictivas.

Antes de iniciar el análisis de las muestras obtenidas, el bruto de reacción se ha neutralizado con amoniaco al 30 por ciento hasta un pH ligeramente básico. Una vez la disolución está ya fría, se ha extraído con éter dietílico; los productos se han separado en dos fases: una acuosa y otra etérea. La fase acuosa se filtró en una placa de vidrio fritado, obteniéndose un sólido de color marrón o negro de características conductoras y baja solubilidad, equivalentes a las descritas en anteriores trabajos¹³, y cuya estructura se determinará en estudios posteriores. La fase etérea, previamente secada con sulfato magnésico anhidro, se rotó para eliminar el disolvente, y el sólido resultante se redisolvió en acetona o metanol para realizar los análisis cromatográficos correspondientes.

Las disoluciones redisueltas estudiadas se concentran al rotavapor, y así reducidas son analizadas por cro-

matografía de gases, acoplado a un espectrómetro de masas (CG-MS) en un equipo Hewlett Packard, compuesto de un cromatógrafo de gases 5890, un espectrómetro de masas 5988A y una columna de polietilenglicol de 50 m de longitud.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

El estudio experimental de la degradación de los sustratos de partida se realizó en base al diseño de experimentos detallados en la Tabla 1. La influencia de las variables tenidas en cuenta, temperatura, densidad de corriente y concentración de electrolito, así como las interacciones entre ellas, se han estudiado estadística y comparativamente.

Del estudio estadístico, según los resultados del diseño de experimentos 2^3 factorial (método de Yates), se

Los avances tecnológicos producidos en el campo de la ingeniería electroquímica y el desarrollo de nuevos materiales electrónicos han despertado el interés por el uso de estas tecnologías en el tratamiento de efluentes líquidos, eliminación de contaminantes atmosféricos y destrucción, así como reciclado de residuos y productos químicos tóxicos.

Figura 3. Análisis de la DQO. Las disolución amarilla corresponde al análisis del blanco de reacción. Las disoluciones de tono verde corresponden a las digestiones de dos procesos de electrólisis.



concluye que no hay una influencia relevante de las variables estudiadas dentro de los niveles escogidos en ninguno de los sustratos investigados.

A fin de determinar la influencia de cada una de las variables estudiadas, se comparó gráficamente la variación de la DQO frente a la carga suministrada al sistema (porcentaje respecto a la carga total considerando una oxidación completa a CO_2). En aquellas condiciones experimentales que presentaron una mejor respuesta se procedió a doblar el porcentaje de carga. (Figuras 4 y 5).

De los resultados del estudio comparativo se dedujo que cada una de las variables estudiadas no influían en la variación de la DQO durante los procesos electrolíticos por separado. Pero las interacciones de tercer orden -porcentaje H_2SO_4 del 96 por ciento, temperatura de 25°C y densidad de corriente de 1000 A m^{-2} si que parecían influir, presentando los mejores comportamientos electrolíticos los experimentos 8 en todos los sustratos investigados.

TABLA 1. Modelo base del diseño de experimentos. Substratos PNT.

Exp.	T (° C)	Disolvente	Densidad de corriente. (A/m ²)	Tr (h).	objetivos
PNT-1	40	H ₂ SO ₄ 50%	500	2,87	Base del diseño de experimentos.
PNT-2	24	H ₂ SO ₄ 50%	500	2,87	Influencia de la temperatura.
PNT-3	40	H ₂ SO ₄ 96%	500	2,87	Influencia del disolvente.
PNT-4	24	H ₂ SO ₄ 96%	500	2,87	Influencia T – disolvente.
PNT-5	40	H ₂ SO ₄ 50%	1.000	1,43	Influencia de la j.
PNT-6	24	H ₂ SO ₄ 50%	1.000	1,43	Interacción T – j.
PNT-7	40	H ₂ SO ₄ 96%	1.000	1,43	Interacción disolvente – j.
PNT-8	24	H ₂ SO ₄ 96%	1.000	1,43	Interacciones de tercer orden.

TABLA 2. Resultados estadísticos en el diseño de experiencias para el ONT.

EXP		FACTORES							SS		SS/gdl			
EXP	EXP	D	T	S	R	E1	E2	E3	Emedios	(E3*E3)/2^n	gdl	Cmedio	Fexp	Ftab
ONT-2	1	500	25	50	28	56	136	260	32,487	8443,501	1	8443,5		
ONT-6	D	1.000	25	50	28	79	124	2.9	0,725	1,0512	1	1,0512	0,03	3,84
ONT-1	T	500	40	50	32	68	14.5	12	3,075	18,9112	1	18,9113	0,48	3,84
ONT-5	Dt	1.000	40	50	47	57	-12	11	2,825	15,9612	1	15,9613	0,41	3,84
ONT-4	S	500	25	96	36	0	23.5	-11	-2,775	15,4012	1	15,4013	0,39	3,84
ONT-8	Sd	1.000	25	96	32	14	-11	-26	-6,525	85,1512	1	85,1513	2,17	3,84
ONT-3	Ts	500	40	96	32	-4.2	14.5	-35	-8,67	150,5112	1	150,511	3,84	3,84
ONT-7	Dts	1.000	40	96	25		-3.2		-4,425	39,16125	1	39,1613		

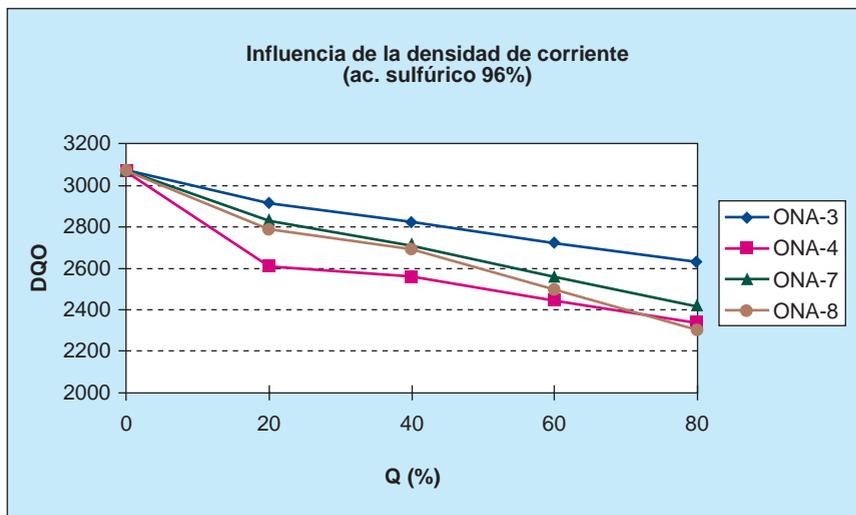
SSresidual = SSdts = 39,2.

gdl de SSresidual = 1.

SSr/gdlr = 39,2

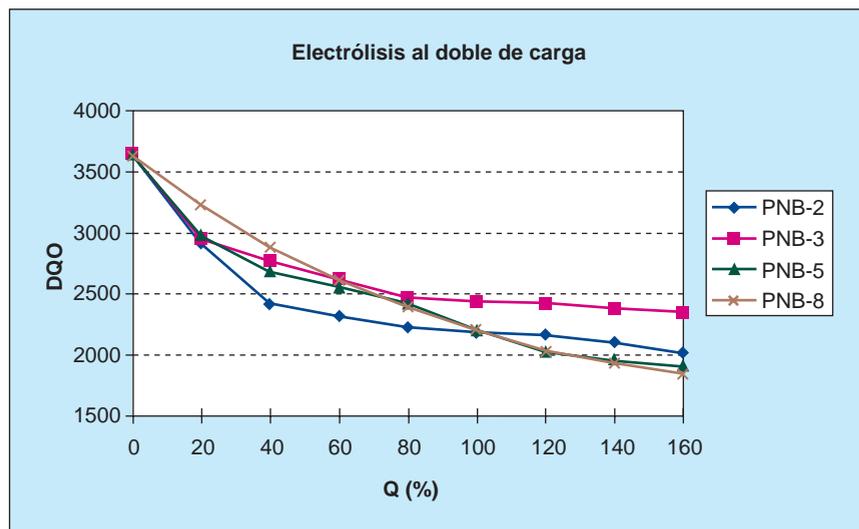
F (0,05) tabulada se ha tomado entre los gdl v1 = 1 y v2 = infinito.

FIGURA 4. DQO(mgO₂/l) vs Q(%). Estudio comparativo de la influencia de la densidad de corriente. ONA-4 (500 A/m², 25° C); ONA-8 (1000 A/m², 25° C); ONA-3 (500 A/m², 40° C) y ONA-7 (1000 A/m², 40° C).



Estudios recientes han demostrado la alta toxicidad de estos nitrocompuestos y su capacidad para producir transformaciones mutagénicas en los organismos.

FIGURA 5. Representación gráfica de las curvas DQO (mgO₂/l) vs Q(%) cuando el tr(h) es el doble. Sustrato PNB, PNB-2 (T 25° C, H₂SO₄ AL 50% en peso, 500 A/m²). PNB-3 (T 40°C, H₂SO₄ al 96% en peso, 500 A/m²). PNB-5 (T 40° C, H₂SO₄ al 50% en peso, 1000 A/m²). PNB-8 (T 25° C, H₂SO₄ al 96% en peso, 1000 A/m²).



La posición del grupo sustituyente frente al grupo nitro en el anillo aromático resultó determinante en la variación de la DQO. Parece ser que la posición **para** reportó mejores resultados en la variación de la DQO que la posición **orto** para un mismo grupo sustituyente, y así el reciclado de las disoluciones de los sustratos PNT y PNA mediante electrólisis resultó más efectiva que en el caso de los sustratos ONT y ONA.

En la comparación del carácter nucleófilo de los grupos sustituyentes frente al grupo nitro, otro hecho relevante fue una mayor disminución de la DQO con el aumento de la carga cuanto mayor fuese aquél. Así, los mejores resultados se consiguieron con el PNF como sustrato de partida durante los procesos electrolíticos, y los peores, en la electrólisis de la ONA.

A fin de comprobar la eficacia de la técnica en la degradación de nitroaromáticos, se eligió el sustrato PNF y la experiencia PNF-8, y se aumentó el tiempo de electrólisis hasta alcanzar el 700 por ciento de carga. Los resultados conseguidos corroboraron el potencial real de la técnica. El rendimiento de la disminución de la DQO fue de alrededor del 68 por ciento. La DQO disminuyó desde 2.474 mg O₂/L hasta 845 mg O₂/L, con un comportamiento logarítmico de la curva DQO vs Q (Fig. 6), y observándose una disminución en color del medio de reacción hasta prácticamente desaparecer.

CONCLUSIONES

El tratamiento electroquímico de contaminantes aromáticos nitrados se prevé como una posibilidad real de reciclado de efluentes ácidos y degradación de residuos sólidos tóxicos y pe-

ligrosos (RTP) compuestos por este tipo de moléculas.

La tecnología propuesta se presenta como un técnica universal para degradar compuestos nitrados aromáticos en contra de la biodegradación, en la que las especies microbianas encargadas de degradar son específicas para cada contaminante concreto y mucho más versátil y cómoda de escalar y diseñar a nivel industrial que tecnologías basadas en sistemas fotocatalíticos.

Los costes económicos asociados al proceso de reciclado electroquímico de los efluentes contaminados con compuestos nitroaromáticos se calcularon en base al consumo específico de energía media (CEE medio) en el proceso de electrólisis por kilogramo de sustrato de partida degradado. Como precio medio del kWh se consideraron 0,08 €, del ácido sulfúrico 3,18 €/l (96 por ciento de concentración en porcentaje en peso y 1,84 kg/l de densidad), y del hidróxido amónico, 1,96 €/l (30 por ciento de concentración en peso y 0,9 kg/l de densidad). Los resultados de los cálculos de consumo de energía eléctrica por voltaje medio en cada serie de procesos electrolíticos por kg de sustrato se indican en la Tabla 3.

Por otra parte, el reciclado electroquímico presenta mejores resultados cuando la concentración de disolvente

FIGURA 6. DQO(mgO₂/l) vs Q(%) en la experiencia PNF-8. Porcentaje de carga máximo de 700%. Disolución de concentración inicial 0,01M de PNF. T 25° C, H₂SO₄ al 96% en peso, densidad de corriente de 1000 A/m².

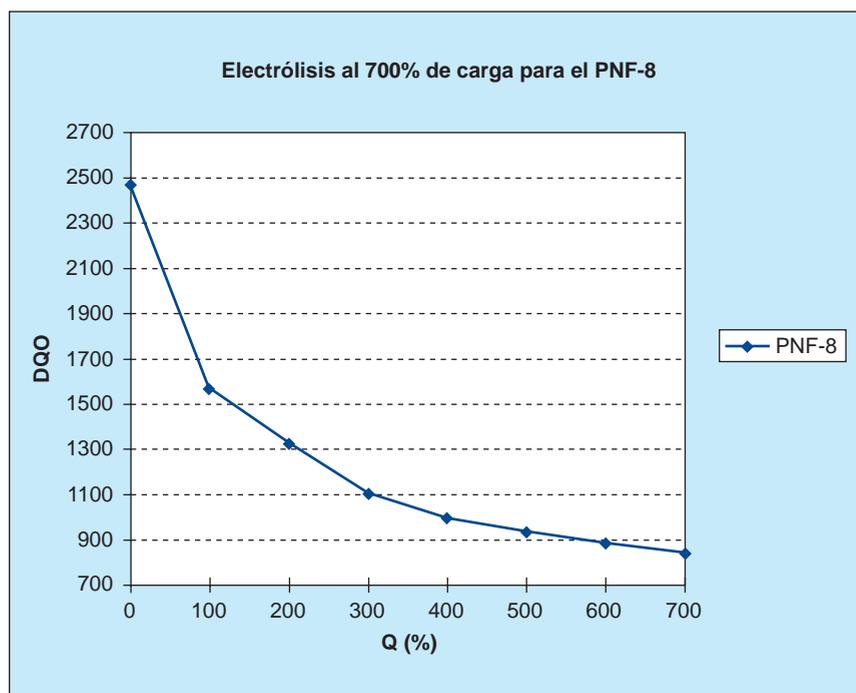
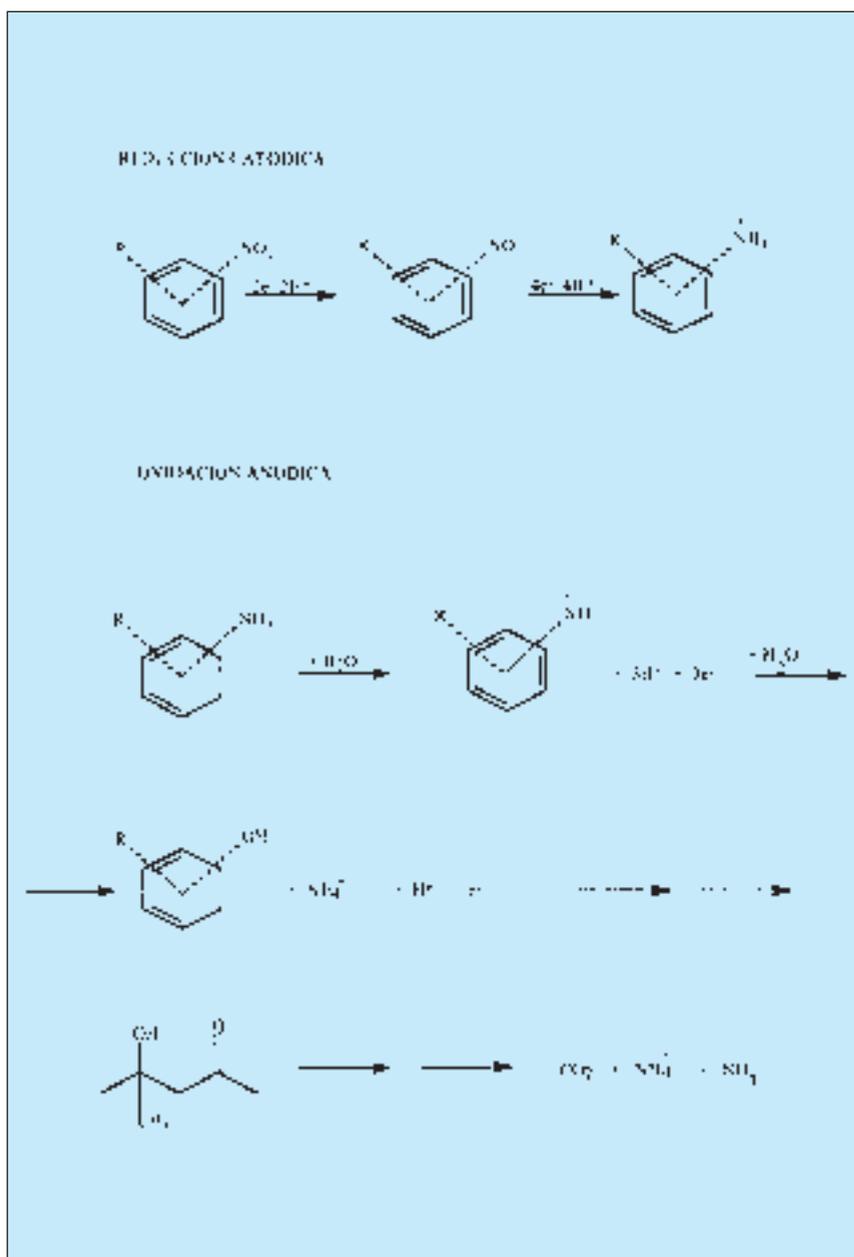


TABLA 3. Cálculo de los costes en energía eléctrica asociados a los procesos de reciclado por electrólisis de efluentes contaminados con nitrocompuestos.

Substrato	voltaje medio (v)	C. E. E. Medio (kwh kg)	Costes (€)
PNT	4,60	25,58	2,03
ONT	5,02	27,78	2,20
PNA	4,76	26,63	2,11
ONA	4,52	24,86	1,97
PNF	4,82	20,66	1,64
PNB	5,51	21,17	1,68

FIGURA 7. Mecanismo propuesto en el reciclado electroquímico de nitrocompuestos en disoluciones ácidas durante el proceso electrolítico.



La tecnología propuesta se presenta como un técnica universal para degradar compuestos nitrados aromáticos en contra de la biodegradación, en la que las especies microbianas encargadas de degradar son específicas para cada contaminante concreto y mucho más versátil y cómoda de escalar y diseñar a nivel industrial que tecnologías basadas en sistemas fotocatalíticos.

(ácido sulfúrico) utilizada es del 96 ciento en peso. Sin embargo, en esta concentración las resistencias internas de la célula electrolítica aumentan, y consecuentemente los CEE también son mayores.

Además, a raíz de los compuestos identificados en los análisis espectroscópicos y cromatográficos, parece ser que el mecanismo de degradación mayoritario se basa en una reacción redox, donde primeramente se produciría la reducción del grupo nitro en el cátodo¹⁴, seguida de una oxidación de las anilina en el ánodo vía la formación de quinonas e hidroquinonas^{15,16,17} previa a la ruptura del anillo aromático, para dar lugar a hidroxipentanonas que posteriormente seguirían oxidándose hacia CO_2 , tal y como se representa en el esquema adjunto. El mecanismo resulta ser similar en todos los sustratos investigados, corroborando la universalidad de esta tecnología en el tratamiento de contaminantes aromáticos nitrados.

BIBLIOGRAFÍA

- D. H. BLAKEY, K. L. MAUS, R. BELL, J. BAILEY, G. R. DOUGLAS y E. R. NESTMANN. *Mut. Res.* **320**, 273 (1994).
- J. XU, T. JING y P. LANG. *Microchem. J.*, **52**, 188 (1995).
- J. K. DUNNICK, M. R. ELWELL y J. R. BUCKER. *Fundam. Appl. Toxicol.*, **22** (3), 411 (1994).
- H. SONG y T. S. CHEM. *Toxic. Subst. Mech.*, Volume Date **14** (4), 307 (1995).
- T. CHANG y M. HU. *J. Nutr. Biochem.*, **7** (7), 408 (1996).
- U. S. E. P. A. (1986): *Health y Enviromental Effects Profile for Nitrotoluenes (o, m, p)*, Report E. P. A. / 600 / X-86 / 143. Envirom. Criteria y Assessment Office, Cincinnati, Ohio.