

REMOCIÓN DE MELANOIDINAS SINTÉTICAS MEDIANTE ELECTROCOAGULACIÓN

LADY CAROLINA CHARFUELAN ERAZO



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

SANTIAGO DE CALI

2012

REMOCIÓN DE MELANOIDINAS SINTÉTICAS MEDIANTE ELECTROCOAGULACIÓN

LADY CAROLINA CHARFUELAN ERAZO

*Proyecto de grado presentado como requisito parcial
para optar al título de Ingeniera Química*

Directores:

Director del proyecto:

Ing. Nilson Marriaga, M.Sc.

Co- Director del proyecto:

Ing. Fiderman Machuca, M.Sc., Ph.D

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE INGENIERÍA

ESCUELA DE INGENIERÍA QUIMICA

SANTIAGO DE CALI

2012

AGRADECIMIENTOS

A Dios por haberme dado la fuerza en todo momento.

A mi mamá por su enorme esfuerzo y constante apoyo.

A mi familia y amigos por su motivación.

A los directores del proyecto: Profesores Nilson Marriaga y Fiderman Machuca, por la oportunidad y la confianza para trabajar en el proyecto, y por su gran dedicación y constante apoyo durante el desarrollo de este trabajo.

A Dayana Donneys por sus recomendaciones y colaboración.

A Gloria Lasso por su colaboración y paciencia.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. MARCO TEÓRICO.....	3
2.1 Antecedentes.....	3
2.2 Marco Conceptual.....	4
2.2.1 Generalidades de las melanoidinas.....	4
2.2.2 Reacción de Maillard.....	5
2.2.3 Fases de la reaccion de Maillard.....	6
2.2.4 Electrocoagulación.....	7
2.2.5 Proceso Electrofloxx.....	8
2.2.6 Oxidación.....	8
2.2.7 Teoría DLVO.....	10
2.2.8 Potencial zeta.....	12
2.2.9 Variables que afectan la electrocoagulación.....	12
2.2.10 Mecanismos de Reacción.....	13
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	17
3.1 Reactivos.....	17
3.2 Preparación de melanoidinas.....	18
3.3 Preparacion de curva de absorbancia para melanoidinas.....	19
3.4 Determinación de la concentracion de melanoidinas en vinazas.....	20
3.5 Caracterización de la solución a tratar.....	20
3.6 Sistema experimental.....	21
3.7 Procedimiento experimental.....	23
3.7.1 Pruebas preliminares.....	23
3.7.2 Réplicas finales.....	26
3.8 Métodos de análisis fisicoquímicos.....	27

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	29
4.1 Pruebas preliminares.....	29
4.2 Réplicas finales.....	40
5. CONCLUSIONES	43
6. REFERENCIAS	44
ANEXOS	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de la reacción de Maillard según Hodge.....	6
Figura 2. Curva de energía de interacción entre coloides.....	11
Figura 3. Diagrama de Pourbaix para el hierro.....	16
Figura 4. Espectro de absorbancia para una solución de melanoidinas de 90 ppm.....	19
Figura 5. Montaje del sistema experimental.....	22
Figura 6. Esquema del procedimiento experimental.....	26
Figura 7. Efecto de la densidad de corriente en la reducción de Color y Turbidez a $\text{pH}_0=1.5$	30
Figura 8. Efecto de la densidad de corriente en la reducción de Color y Turbidez a $\text{pH}_0=3$	32
Figura 9. Efecto de la densidad de corriente en la reducción de Color y Turbidez, a $\text{pH}_0=5$	35
Figura 10. Efecto del pH inicial sobre la reducción de color para $J=1 \text{ mA/cm}^2$	37
Figura 11. Efecto del pH inicial sobre la reducción de turbidez para $J=1 \text{ mA/cm}^2$	38

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Lista de los principales reactivos empleados durante las pruebas.....	17
Tabla 2. Caracterización de la solución a tratar.....	21
Tabla 3. Especificaciones técnicas del equipo empleado en la Electrodisolución.....	23

RESUMEN

Las melanoidinas son compuestos colorantes que se producen mediante la reacción de Maillard, una reacción química que se da entre un azúcar reductor y un aminoácido, a temperaturas superiores a los 50°C. Estos compuestos están presentes durante procesos de elaboración de alimentos, y también formando parte de aguas residuales provenientes de industrias como destilerías y de fermentación, generando de esta manera problemas de contaminación en ambientes acuáticos y terrestres.

En este estudio se produjeron melanoidinas sintéticas a partir de glucosa y glicina y se utilizaron para preparar un agua residual sintética. Se analizó la reducción de melanoidinas, mediante un tratamiento de electrodisolución de hierro seguido de oxidación con peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Se evaluó la influencia de los parámetros: carga, densidad de corriente y pH inicial en la reducción de color y turbidez, durante las pruebas preliminares y la DQO como variable complementaria en las pruebas finales. El agua residual simulada presentó un contenido de melanoidinas con una concentración de aproximadamente 6 g/L.

Cuando el tratamiento se realizó durante 69 minutos a una densidad de corriente de 1 mA/cm², 3000 culombios/litros de carga y un pH inicial 5, se alcanzaron reducciones de 97.6% de color, 96% de turbidez y 95% de DQO; con una dosificación de hierro de 1000 mg/litro aproximadamente y un consumo de energía de 1.33 kw-h/m³.

Los resultados indican que el proceso constituye una alternativa viable para la reducción de color, turbidez y DQO para una solución de melanoidinas sintéticas y posiblemente para efluentes que contengan estos compuestos.

1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento demográfico ha provocado la sobre explotación y contaminación del recurso acuífero, que en gran parte se ve afectado por desechos que provienen del sector industrial. Por esta razón el hombre se ha dado a la tarea de buscar nuevas tecnologías que le permitan tratar las aguas residuales provenientes de éste y otros sectores, pero que resulten tan o más efectivas que las técnicas ya utilizadas, con costos de operación moderados y que en lo posible sean más amables con el ambiente.

Ante esta situación, la Electrocoagulación (EC) es un proceso que ha ido ganando importancia en los últimos años debido a que resulta un proceso efectivo en la remoción de contaminantes de diversas aguas residuales tales como las de la industria de galvanoplastia, papel, tintas, textiles entre otras, porque presenta ventajas frente a los métodos convencionales como la coagulación química y la floculación; no obstante, la electrocoagulación presenta un consumo de electricidad que puede ser alto o bajo dependiendo de la carga contaminante del agua residual que se trate.

En este caso, los reactivos químicos son reemplazados por la acción de electricidad en el agua a través de placas metálicas. Así se producen reacciones químicas que desestabilizan las formas en que los contaminantes se encuentran, de esta manera se disminuye la generación de desechos en el tratamiento y una segunda contaminación por parte de éstos, y además los costos de operación para el proceso resultan bajos.

En este trabajo se planteó el proceso *ElectroFlox* como una alternativa tecnológica para el tratamiento de aguas contaminadas con melanoidinas obtenidas sintéticamente a partir de la reacción entre glucosa y glicina. Estos

compuestos colorantes pueden generar problemas de contaminación tanto en sistemas acuáticos como terrestres. En los primeros pueden ocasionar la reducción en la actividad fotosintética y la concentración del oxígeno disuelto en el medio ambiente acuífero, mientras en los segundos provocan una notable reducción en la alcalinidad de los suelos. Así que el propósito de este estudio fue establecer la capacidad de reducción de color, turbidez y materia orgánica mediante *ElectroFlox* en el tratamiento de una solución de melanoidinas sintéticas.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes

Hasta el momento no se conocen referencias sobre tratamiento de aguas residuales que contengan melanoidinas, mediante técnicas electroquímicas, sin embargo la remoción de estos compuestos orgánicos se ha llevado a cabo mediante otros métodos.

Migo y colaboradores (1997) estudiaron la floculación de melanoidinas inducida por iones inorgánicos. Se emplearon melanoidinas provenientes de una destilería de alcohol y otras sintéticas que se prepararon a partir de glucosa y glicina, ambas con composiciones similares de (CHON), y como floculantes FeCl_3 , AlCl_3 y hidroxisulfato poliférrico. Con los coagulantes de hierro, FeCl_3 y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ se obtuvo un porcentaje de reducción de turbidez de 97% y 96% respectivamente para un rango de pH entre 3.5 y 4, mientras con el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ se obtuvo un porcentaje de reducción de la turbidez del 86% para un rango de pH entre 4 y 6. La floculación inducida por los iones FeCl_3 y AlCl_3 y hidroxisulfato poliférrico, se obtuvo a una concentración del catión trivalente de 0.04 M; y el exceso de floculante causó intensificación del color en el efluente de la destilería.

Simaratanamongkol y Thiravetyan (2009) reportaron la utilización de melanoidinas sintéticas preparadas mezclando glucosa, glicina, bicarbonato de sodio y agua, con una concentración de 100 mg/L, para evaluar la eficacia de un carbón activado en la adsorción del color. La capacidad de adsorción en relación de equilibrio con la temperatura se desarrolló mediante los modelos de Langmuir y Freundlich, realizando experimentos a 5, 25, y 60 °C. Se encontró que la capacidad de adsorción se incrementaba al incrementar la temperatura del

sistema y que un total de 8.3 kg de carbón activado lograron reducir la concentración de melanoidinas de 100 mg/L a 10 mg/L en un m³ de efluente.

Liang y colaboradores (2009) trataron aguas residuales de una industria azucarera conteniendo melanoidinas en una concentración aproximada de 1000 mg/L que fueron pre tratadas biológicamente, y posteriormente floculadas empleando cloruro férrico (FeCl₃) como coagulante para remover color y Demanda Química de Oxígeno (DQO) del efluente. Durante la operación se tuvieron en cuenta parámetros como el pH y la dosis del coagulante. Bajo las mejores condiciones lograron eficiencias de hasta un 86% y 96% en reducción de DQO y reducción del color respectivamente. La turbidez en el sobrenadante residual fue inferior a 5 NTU y la concentración de Fe³⁺ fue insignificante debido a la desestabilización y posterior sedimentación efectiva.

Dwyer y colaboradores (2009) estudiaron la reducción simultánea de Nitrógeno Orgánico Disuelto (DON por sus siglas en inglés), y color de una planta de tratamiento de aguas residuales de una industria de fermentación, mediante la coagulación de melanoidinas utilizando alúmina. La reducción de melanoidinas del efluente de Wetalla STP, dió como resultado una significativa reducción del color y de DON, y una dosis de 30 mg/L de alúmina fue suficiente para alcanzar la máxima remoción de color (75%), DON (42%), y carbono orgánico disuelto (DOC) (30%) presentes en este efluente.

2.2 Marco conceptual

2.2.1 Generalidades de las melanoidinas

Las melanoidinas se conocen como productos de la reacción de Maillard, que se forman a partir de la condensación entre un compuesto carbonilado y una amina. A dicha condensación le siguen una serie de reacciones de isomerización, ciclización y polimerización que conducen a la formación de polímeros coloreados

y de compuestos volátiles aromáticos. Los compuestos carbonilados mayoritarios de la caña son los azúcares reductores (glucosa y fructosa) y los compuestos aminados que se encuentran en mayor proporción son la glutamina, la asparagina y el ácido aspártico. La estructura de las melanoidinas todavía no ha sido establecida completamente, pero se supone que no tienen una estructura definida y que en gran medida depende de la naturaleza y concentración molar de los reactantes de los que se forman y las condiciones de reacción como pH, temperatura, y tiempo de calentamiento (Fayle y Gerrard, 2005).

Las melanoidinas existen en productos alimenticios, bebidas y las aguas residuales liberadas por industrias de destilación y fermentación. Debido a su complejidad estructural, color oscuro y olor desagradable, estas resultan dañinas para el suelo y los ecosistemas acuáticos ya que su liberación puede causar un aumento en la carga de materia orgánica recalcitrante a cuerpos de agua naturales, generando a su vez problemas como la reducción de la penetración de la luz solar, disminución de la actividad fotosintética y la concentración de oxígeno disuelto mientras que en tierra provoca la reducción de la alcalinidad del suelo y la inhibición de la germinación de las semillas (Chandra et al. 2008).

2.2.2 Reacción de Maillard

La reacción de Maillard fue descubierta por Louise Camille Maillard en el año 1912; estudiando la pérdida de L-lisina en los alimentos conservados cuando éstos son ricos en proteínas y en glúcidos. No fue sino hasta 1953 cuando Hodge descubrió el mecanismo de las complejas interacciones que se producen en esta reacción (Figura 1).

La reacción se produce durante el procesamiento, cocción y almacenamiento de alimentos y resulta de la condensación de moléculas aminadas (aminoácidos y proteínas) con componentes carbonilos (azúcares reductores), seguido de una serie de reacciones químicas que dan lugar a productos conocidos como productos de reacción de Maillard (MRP's por sus siglas en inglés). La formación

de estos MRP's abarca un grupo de reacciones químicas consecutivas y paralelas que se llevan a cabo durante la reacción de Maillard (Fayle y Gerrard, 2005).

2.2.3 Fases de la reacción de Maillard

La reacción de Maillard se lleva a cabo de manera muy compleja mediante un gran número de mecanismos que incluyen la posible producción de radicales libres; en la Figura 1 se muestra el diagrama característico de este proceso, propuesto por Hodge, que resume las posibles rutas que siguen los reactantes.

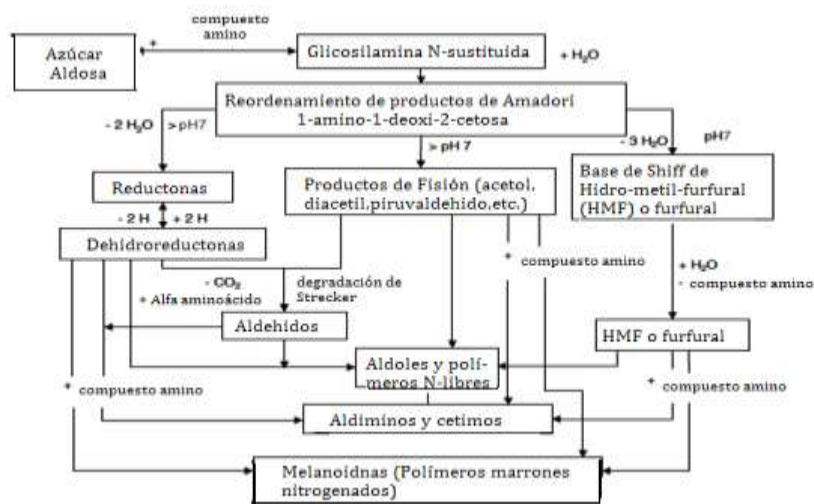


Figura 1. Esquema de la reacción de Maillard según Hodge (Coca et al. 2003)

Con base en esto, se ha dividido en cuatro principales etapas:

- *Condensación del azúcar reductor con el grupo amino:* En esta fase se produce la unión entre los azúcares y los aminoácidos. No existe producción de color. Posteriormente se le dará el nombre de: reestructuración de Amadori (Azúcares + proteínas).

- *Transposición de los productos de condensación:* Existe la formación inicial de colores amarillos muy ligeros, así como la producción de olores algo desagradables. En esta fase se produce la deshidratación de azúcares formándose las reductonas o dehidrorreductonas.
- *Reacción de los productos de transposición:* En esta tercera fase se produce la formación de los conocidos oscuros que se denominan melanoidinas. El mecanismo no es completamente conocido, pero es seguro que implica la polimerización de muchos de los compuestos formados en la fase anterior.
- *Degradación de Strecker:* En esta fase se forman los denominados aldehídos de Strecker que son compuestos con bajo peso molecular que se detectan fácilmente por el olfato.

2.2.4 Electrocoagulación

La electrocoagulación es una tecnología usada para el tratamiento de aguas residuales, puede remover satisfactoriamente contaminantes como fenoles, sustancias húmicas, tintas y metales pesados.

La electrocoagulación es un proceso electroquímico en el cual coagulantes químicos se producen in situ por disolución de ánodos de sacrificio (hierro o aluminio) y formación de iones hidroxilo en el cátodo. Los iones de metal liberados pueden formar varias especies hidroximetales monoméricos y poliméricos en el agua, que desestabilizan contaminantes suspendidos, emulsificados o disueltos y forman partículas insolubles que adsorben y atrapan los contaminantes.

En la superficie del cátodo se da la reducción del agua que genera la formación de burbujas de hidrógeno y promueve el proceso de floculación. También se forman burbujas de gas que ayudan a desestabilizar las partículas y aglomerarlas para producir partículas más grandes y facilitar la separación de los contaminantes floculados transportando las partículas hacia la superficie de la solución donde se pueden remover más fácilmente por flotación. (Mansouri et al. 2011)

2.2.5 Proceso Electroflor

El proceso Electroflor realiza una dosificación de hierro mediante una vía electrolítica en el efluente que se somete al tratamiento. En esta etapa se pretende alcanzar concentraciones específicas de Fe^{+2} en la muestra variando las condiciones de densidad de corriente, pH inicial, tiempo de residencia y factores de disolución de la misma.

Posteriormente se produce una floculación con un agente que precipita tanto el hierro disuelto como el material orgánico. Un análisis de color y turbidez de la muestra tratada mide indirectamente la eficiencia de esta etapa.

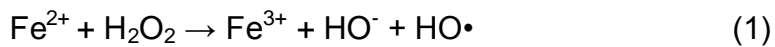
Por último, mediante reacciones tipo Fenton, se oxida el Fe^{+2} remanente para producir Fe^{+3} que es un mejor agente coagulante debido a su menor solubilidad. En esta última etapa, la relación peróxido/ Fe^{+3} es la variable controlada con el fin de disminuir la carga orgánica total de la muestra tratada.

La importancia del proceso radica en el bajo costo tanto del ánodo de sacrificio como de los agentes químicos que se adicionan para promover la floculación y la oxidación. Además, ninguno de los agentes requeridos es tóxico y no se forman compuestos clorados como en otras técnicas de oxidación.

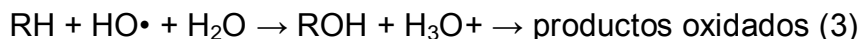
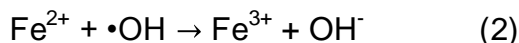
2.2.6 Oxidación

Aunque el reactivo Fenton fue descubierto hace más de 100 años, su aplicación como un proceso oxidante para destruir compuestos tóxicos orgánicos no se llevo a cabo sino hasta después de 1960 (Zhang et al. 2005).

Los conocidos ensayos de Fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos. Más tarde, Haber y Weiss sugirieron que se formaba $\text{HO}\cdot$ (Walling 1977) a partir de la siguiente reacción:



Dichos radicales podían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe (II) y el ataque a la materia orgánica:



Estos productos se precipitan y son retirados fácilmente mediante filtración, obteniendo un mayor rendimiento en la remoción de materia orgánica y color.

Aunque aún no ha sido posible desarrollar un modelo cinético detallado, se sabe que la oxidación involucra un gran número de intermediarios y reacciones elementales. Investigaciones recientes han permitido comprobar que el agente responsable de la oxidación es el radical hidroxilo $\text{OH}\cdot$. Este radical libre es en extremo reactivo y se forma por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en un medio ácido. El poder de oxidación de este radical es únicamente superado por el flúor (Walling. 1977).

Existen una gran variedad de compuestos orgánicos que pueden ser atacados con el reactivo Fenton (Bigda. 1995, Nesheiwat et al. 2000). Algunos compuestos son más difíciles de remover que otros, requiriendo de temperaturas más elevadas para su oxidación. Por ejemplo el benceno o el fenol se oxidan con relativa facilidad, mientras que los derivados clorados son menos reactivos y demandan mayor tiempo para su tratamiento o temperaturas más elevadas. En muchos casos, un substrato orgánico aparentemente refractario al tratamiento puede oxidarse alterando las condiciones de temperatura, pH o concentración de catalizador.

2.2.7 Teoría DLVO

La teoría DLVO (llamada así por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) es la clásica explicación de los coloides en suspensión. Esta se basa en el equilibrio entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática y atracción tipo Van der Waals y explica por qué algunos coloides se aglomeran mientras que otros no lo hacen.

La repulsión electrostática llega a ser importante cuando los coloides se aproximan y la doble capa comienza a interferir. Se requiere energía para sobrepasar esta repulsión y forzar la unión entre las partículas. Esta energía aumenta fuertemente cuando las partículas se acercan. Se usa una curva de repulsión electrostática para indicar la cantidad de energía que hay que vencer para que las partículas puedan ser forzadas a juntarse. Esta energía llega a un valor máximo cuando las partículas están casi juntas y disminuye a cero fuera de la doble capa.

La atracción de van der Waals entre los coloides es ciertamente el resultado de las fuerzas entre las moléculas individuales de cada coloide. El efecto es aditivo; o sea, una molécula del primer coloide experimenta la atracción de van der Waals de cada molécula del segundo coloide. Esto se repite para cada molécula del primer coloide y la fuerza total corresponde a la suma de todas ellas. Se usa una curva de energía de atracción para indicar la variación en las fuerzas de Van der Waals con la distribución entre las partículas.

La teoría DLVO explica la tendencia de los coloides a aglomerarse o permanecer separados al combinar la atracción de Van der Waals y la curva de repulsión electrostática: la curva combinada es llamada la *energía neta de interacción*. A cada distancia el pequeño valor se resta del mayor valor para dar la energía neta. El valor neto se representa entonces arriba si es repulsivo o abajo si es atractivo, y así se forma la curva. Si existe una zona repulsiva, entonces el punto de máxima

energía de repulsión se llama la *barrera de energía*. La altura de esta barrera indica cuan estable es el sistema.

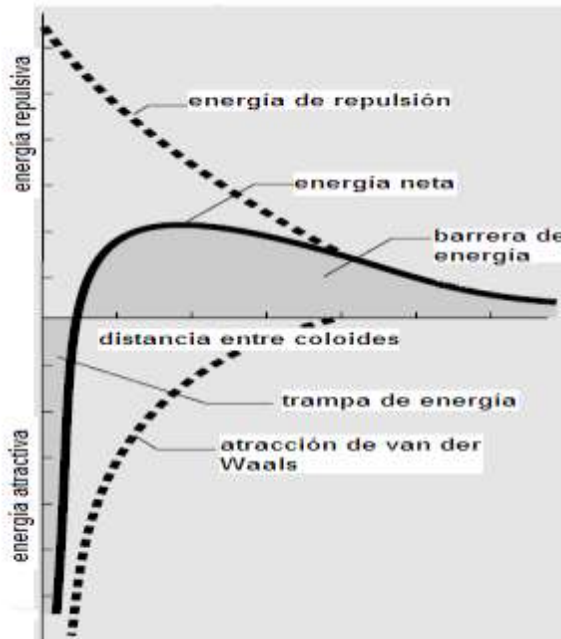


Figura 2. Curva de energía de interacción entre coloides

Para aglomerar dos partículas que van a chocar estas deben tener suficiente energía cinética debido a su velocidad y masa, como para pasar sobre dicha barrera. Si la barrera desaparece, entonces la interacción neta es totalmente atractiva y consecuentemente las partículas se aglomeran. Esta región interna se refiere como la *trampa de energía*, pues los coloides pueden considerarse como sistemas unidos por fuerzas de Van der Waals.

Dependiendo del propósito es posible alterar el entorno del coloide para aumentar o disminuir la barrera energética. Varios métodos pueden usarse para este propósito, tales como cambios en la atmósfera iónica, el pH o agregando compuestos activos para afectar directamente la carga del coloide. En cada caso

la medida del potencial zeta indicará el efecto de la alteración, principalmente en su estabilidad (COAGULATION & FLOCCULATION, Zeta-Meter).

2.2.8 Potencial zeta

El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Este es mayor en la superficie del coloide y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa.

El potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern (plano cizalla) se conoce como el potencial zeta, el cual indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides.

2.2.9 Variables que afectan la electrocoagulación

- *pH en la electrocoagulación:* tiene un efecto considerable en la eficiencia de la electrocoagulación, generalmente el pH del medio cambia durante el proceso, este cambio depende principalmente del material del electrodo y el pH inicial (Kobyta et al. 2003). El rendimiento del proceso depende de la naturaleza del contaminante y la mejor remoción de acuerdo con algunas investigaciones se presentara valores de pH cercanos a 7. Sin embargo, a pH neutral el consumo de energía es alto, debido a que hay variación de la conductividad. Cuando la conductividad es alta, el efecto del pH no es significativo. El pH después de la electrocoagulación podría incrementarse para aguas residuales ácidas pero decrecer para aguas alcalinas.
- *Densidad de corriente:* determina la dosis de coagulante, la producción de burbujas y el tamaño de los flóculos, lo cual puede influenciar la eficiencia de la electrocoagulación (Adhoum et al. 2004). De acuerdo con la ley de Faraday cuando la densidad de corriente aumenta, la cantidad de iones producidos sobre los electrodos aumenta también. Por lo tanto una densidad de corriente mas alta generará una mayor cantidad de flóculos

que capturaran las moléculas de contaminantes y mejoraran la eficiencia en la remoción de color (Daneshvar et al. 2007).

- *Temperatura:* Los efectos de la temperatura sobre la electrocoagulación no han sido muy investigados, pero en algunos estudios se ha encontrado que la eficiencia en la corriente incrementa inicialmente hasta llegar a 60 °C punto donde se hace máxima, para luego decrecer.
- *Arreglo de los electrodos:* En un arreglo monopolar cada par de electrodos de sacrificio están conectados entre ellos, sin tener conexión con los electrodos externos. Es importante la configuración de los electrodos en la celda porque ésta afecta la eficiencia eléctrica del sistema (Jiang et al. 2002), existen dos posibles arreglos con respecto a estos: monopolar y bipolar (Emamjomeh et al. 2006).
- *Material de electrodo:* Dependiendo del material de electrodo se obtienen las reacciones de oxidación y reducción respectivas.
- *Voltaje:* El potencial aplicado determina las especies predominantes en la reacción que se lleva a cabo en el ánodo.

2.2.10 Mecanismos de reacción

De acuerdo con (Mollah et al. 2004) en la electrocoagulación el mecanismo de desestabilización de los contaminantes, partículas en suspensión y rompimiento de emulsiones se describe en los siguientes pasos:

- Compresión de la doble capa difusa alrededor de las especies cargadas por iones generados por oxidación del ánodo de sacrificio.
- Neutralización de carga de las especies iónicas presentes en el agua residual, debida a los contra iones generados por la disolución electroquímica del ánodo de sacrificio. Estos contra iones reducen la repulsión electrostática entre partículas generando coagulación.
- Formación de flóculos, los cuales como resultado de la coagulación crean una capa de lodo en la que atrapan las partículas coloidales remanentes en

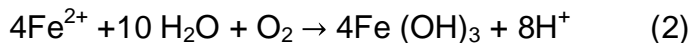
la fase acuosa. Los óxidos sólidos, hidróxidos y oxihidróxidos proveen superficies activas para la adsorción de las especies contaminantes.

- Generación de iones del metal correspondiente (Fe o Al), los cuales casi inmediatamente se hidrolizan a hidróxidos de hierro o aluminio, que resultan excelentes coagulantes. La coagulación ocurre cuando estos iones de metal se combinan con partículas negativas y son llevados hacia el ánodo por movimiento electroforético. Los contaminantes en el agua residual son tratados por reacciones químicas, precipitación y adhesión física y química de los materiales coloidales que han sido generados por la erosión de los electrodos. Estos son removidos por flotación o sedimentación y filtración.
- El agua también se electroliza en una reacción paralela y forma pequeñas burbujas de oxígeno para el ánodo e hidrógeno para el cátodo, estas burbujas atraen las partículas floculadas y hacen que floten en la superficie.

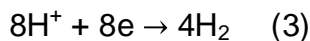
En el caso en que se emplean electrodos de hierro dos mecanismos de reacción pueden tomar lugar (Bayramoglu et al. 2004):

Mecanismo I:

Ánodo:



Cátodo:

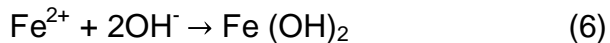


Completa:



Mecanismo II:

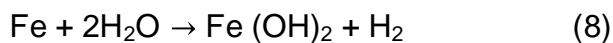
Ánodo:



Cátodo:



Completa:



Los iones férricos electro generados pueden formar iones monoméricos, complejos hidroxio férricos con iones hidróxidos y especies poliméricas, que dependiendo del rango del pH pueden ser: FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{2+}$, las cuales finalmente se transforman en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Kobya et al. 2003; Mollah et al. 2004).

Las condiciones en la celda no son completamente constantes, concentraciones de las especies y pH están cambiando con el tiempo. Esto puede ser ilustrado mediante el diagrama de Pourbaix para el hierro (Figura 2).

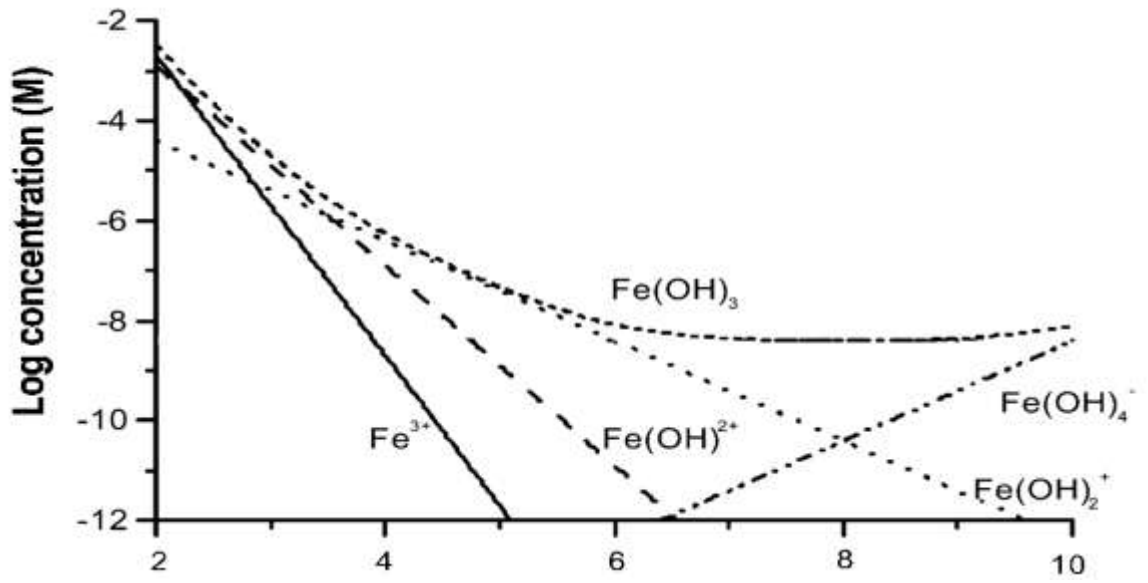


Figura 3. Diagrama de Pourbaix para el hierro

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se describe a continuación, el procedimiento de preparación de las melanoidinas sintéticas, la preparación de la curva de calibración de absorbancia para melanoidinas, el procedimiento para determinar la concentración de melanoidinas en vinazas y la caracterización de la solución de melanoidinas a tratar. Se describen también los elementos que conforman el sistema experimental para realizar la electrocoagulación, la forma como se llevaron a cabo los ensayos y finalmente, los métodos de análisis fisicoquímicos empleados.

3.1 Reactivos

La tabla 1 resume las principales características de las sustancias químicas involucradas en cada una de las etapas del proceso.

Compuesto	Fórmula	Concentración	Usos
Glucosa	$C_6H_{12}O_6$	0.5 M	Preparación melanoidinas
Glicina	$C_2H_5NO_2$	0.5 M	Preparación melanoidinas
Ácido clorhídrico	HCl	10%	Lavado de electrodos
Ácido nítrico	HNO_3	60%	Ajuste de pH
Hidróxido de sodio	NaOH	10%	Ajuste de pH
Cal	$Ca(OH)_2$	5%	Floculación
Cloruro de calcio	$CaCl_2$		Floculación
Ácido Tánico	$C_{76}H_{52}O_{46}$	2000 ppm	Floculación-Remoción Fe^{3+}
Poliacrilamida (PAM)		1000 ppm	Floculación
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	50%	Oxidación de materia org.
Patrones de pH			Determinación de pH
Patrones de Conductividad			Determinación conductividad
Patrones de Turbidez			Determinación de Turbidez

Tabla 1. Lista de los principales reactivos empleados durante las pruebas

3.2 Preparación de melanoidinas

Las melanoidinas se prepararon mediante el protocolo “Cost Action 919 Preparation of Standar Melanoidins”, para el modelo glucosa-glicina, tal y como menciona (Borrelli et al. 2002; Wagner et al. 2002). Este protocolo se adelantó de la siguiente manera:

- Se preparó una solución equimolar de glucosa-glicina (0.5 M) en 200 ml de agua destilada.
- Se congeló la solución durante 24 horas (tiempo mínimo).
- Se liofilizó la solución congelada.
- La mezcla de glucosa y glicina liofilizada se introdujo en un horno precalentado a 125°C. Se calentó la mezcla durante dos horas.
- Después de retirar del horno, se dejó enfriar a temperatura ambiente en un desecador y posteriormente se maceró en un mortero hasta obtener un polvo fino que correspondió a las melanoidinas.
- Se tomó la cantidad de melanoidinas deseada para preparar soluciones. Fue necesario utilizar un agitador magnético para disolver la mayor cantidad de melanoidinas posible.
- Se filtró la solución preparada. El filtrado contenía las melanoidinas solubles y el residuo en el papel filtro corresponde a la fracción de melanoidinas insolubles. La cantidad de melanoidinas solubles y por tanto la concentración de la solución que se preparó dependió en gran medida del tiempo de agitación.

3.3 Preparación de curva de absorbancia para las melanoidinas

Se preparó una solución de melanoidinas de 180 ppm y a partir de esta se obtuvieron otras soluciones patrón con concentraciones de 144, 90, 36 y 18 ppm. Con las soluciones de 90 y 180 ppm se realizó un espectro de absorbancia en el espectrofotómetro UV 1800 que maneja longitudes de onda desde de los 190 nm hasta los 1100 nm. Mediante el espectro se encontró que las melanoidinas presentan un pico de absorbancia a 293 nm, valor al que se realizaron las posteriores mediciones de color y que además coincide con la información de algunos autores (Kim et al. 2007; Kim et al. 2004) que indican que las melanoidinas presentan mayor absorbancia entre los 280 y 320 nm. La figura 4 muestra el espectro de absorbancia a 90 ppm.

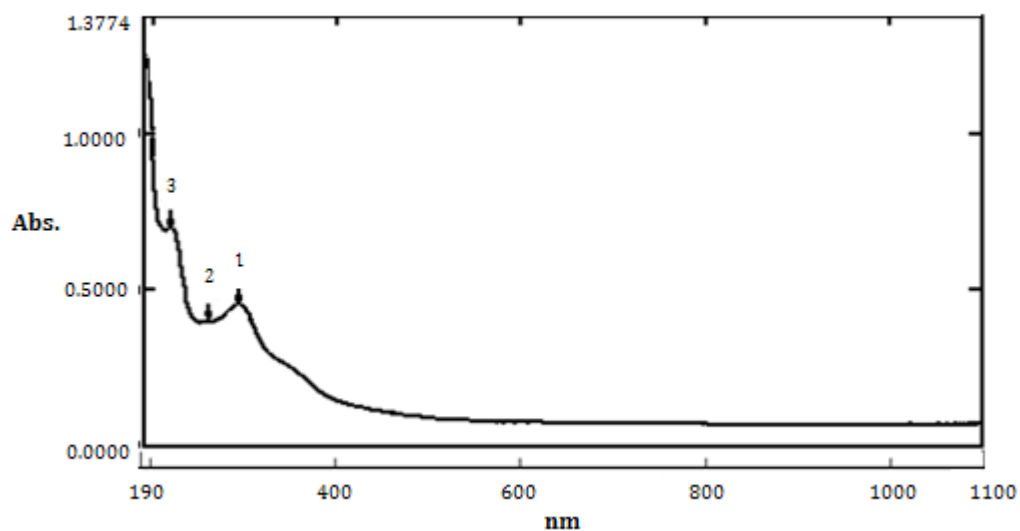


Figura 4. Espectro de absorbancia para una solución de melanoidinas de 90 ppm

Teniendo en cuenta que la mayor absorbancia para la melanoidinas se presentó a 293 nm, se realizó una curva de calibración para medir color a ésta longitud de onda con las soluciones patrón de concentraciones entre los 18 y 180 ppm.

3.4 Determinación de la concentración de melanoidinas en vinazas

Para determinar una concentración aproximada de melanoidinas en vinazas se emplearon soluciones diluídas de una vinaza del ingenio Mayagüez. A las soluciones de vinaza diluídas se les midió la absorbancia y la concentración de melanoidinas en la curva de calibración de 293 nm, y mediante los datos que se obtuvieron se estableció que la concentración de melanoidinas en esta vinaza era de aproximadamente 33 g/L; aunque durante el desarrollo de las pruebas se manejaron concentraciones desde los 29 hasta los 36 g/l que posteriormente se diluyeron empleando un factor de dilución de 1:5.

3.5 Caracterización de la solución a tratar

El agua a tratar durante las pruebas correspondió a una solución de melanoidinas sintéticas que se preparó con una concentración aproximada de 6000 mg/litro. El pH inicial de las melanoidinas fue 3 y su conductividad eléctrica varió entre los 0.7 y 2 mS aproximadamente. Debido a esto se empleó el electrolito soporte cloruro de potasio (KCl) para incrementar su conductividad eléctrica y reducir el voltaje durante la electrodisolución, para evitar un mayor consumo de energía (Merzouk et al. 2009). La cantidad de KCl que se empleó fue de 8000 mg/litro y se determinó teniendo en cuenta que la cantidad de iones K^+ y Cl^- en una vinaza, es de aproximadamente 8000 y 4000 ppm respectivamente (Migo et al. 1997).

La tabla 2 presenta la información correspondiente a la caracterización de la solución de melanoidinas.

Parámetro	Medición
Concentración aprox.de melanoidinas (g/L)	6
pH original melanoidinas	3
Conductividad melanoidinas + KCl (mS)	32.5
Turbidez(NTU) (dilución 1 a 4)	1.02
Color(Abs) (dilución 1 a 200)	0.235
DQO (ppm)	11500

Tabla 2. Caracterización de la solución a tratar

3.6 Sistema experimental

Como sistema experimental se utilizó una celda electroquímica constituida por un beaker de vidrio con un volumen de 1 litro, un arreglo de electrodos de configuración monopolar (14 electrodos de acero al carbón) que completaron un área anódica de 648 cm², dos soportes de acrílico para los electrodos, con una separación entre cada electrodo de 5 mm, una fuente de poder, un inversor de polaridad que se empleó para cambiar el sentido de la corriente cada 10 minutos y una plancha de agitación que se mantuvo a 500 rpm. El montaje se muestra en la figura 4.



Figura 5. Montaje del sistema experimental

Las especificaciones técnicas de los equipos que conformaron el sistema experimental se presentan en la tabla 3.

Celda Electroquímica	
Volumen (cm³)	1000
Material	Vidrio
Fuente de poder	
Marca	BK Precision
Modelo	1621 A
Voltaje (V)	
Escala	0-18
Precisión	± 0.2%
Corriente (A)	
Escala	0-5
Precisión	± 0.2%
Electrodos	
Material	Acero al carbón
Dimensiones (cm x cm)	9 x 6
Plancha de agitación	
Marca	Thermo Scientific
Modelo	CIMAREC
Voltaje (V)	220

Tabla 3. Especificaciones técnicas del equipo empleado en la electrodisolución

3.7 Procedimiento experimental

3.7.1 Pruebas preliminares

El procedimiento experimental se realizó en el siguiente orden:

- *Ajuste de pH inicial de la solución:* el pH original de la melanoidinas fue 3, y a este valor de pH se realizaron algunas de las pruebas preliminares, los pH 1.5 y 5 se ajustaron con soluciones de HNO₃ al 60% y NaOH al 10%, respectivamente.
- *Electrodisolución:* para esta etapa se fijaron las variables densidad de corriente (J), carga (q), y pH inicial (pH₀), para evaluar su influencia sobre el porcentaje de reducción de color y turbidez de la solución de melanoidinas sintéticas.

Una vez realizado el montaje (Figura 4), el beaker se cargó con un volumen de 900 ml de una solución de melanoidinas con una concentración que varió entre los 6000 y 7000 mg/litro aproximadamente, y el pH inicial fue previamente ajustado. Se evaluaron tres valores para la densidad de corriente 1, 2 y 3 mA/cm², se manejó un rango de carga eléctrica entre 3000 y 9000 culombios/litro, y valores de pH inicial 1.5, 3 y 5.

Se fijó la velocidad de la plancha de agitación a 500 rpm y se suministró corriente al sistema; se tomaron muestras de la solución tratada para los valores de carga de 3000, 4000, 6000, 8000 y 9000 C/L, para cada uno de los ensayos correspondientes a la interacción de las variables: densidad de corriente, y pH inicial de la solución, establecidas previamente.

- *Floculación:* después de la electrodisolución se tomaron muestras de 50 ml de solución de melanoidinas, que se diluyeron en proporción 1/4, parte de la dilución se realizó con 500 ppm de una solución de ácido tánico y con dos partes de agua destilada. Para las pruebas de pH inicial 1.5 se usó como ayudante de coagulación CaCl₂, y se ajustó el pH a un valor entre 7.5 y 8.2 con una solución de NaOH al 10%.

En las pruebas de pH inicial 3 la dilución se realizó sin usar ácido tánico, se usó cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) para ajustar el pH entre 10.5 y 12 y para mejorar la coagulación. Las pruebas de pH inicial 5 también se diluyeron con ácido tánico en solución y agua destilada, se usó CaCl_2 para contribuir a la coagulación y no se hizo necesario ajustar el pH de floculación que varió entre 7 y 7.5; esto se debió a que al terminar la etapa de electrodisolución el pH fue un poco más alto comparado con el de las pruebas realizadas a pH inicial 1.5 y 3.

Los flóculos que se formaron fueron pequeños y de color negro, esto se debió al uso de ácido tánico en la dilución.

Para todas las pruebas realizadas se usó 20 ppm de poliacrilamida (PAM) como floculante y la velocidad de agitación empleada varió entre 60 y 140 rpm.

- *Filtración:* después de la floculación las muestras se filtraron en papel filtro cualitativo.
- *Oxidación:* el sobrenadante obtenido después de la filtración presentó un color verdoso que indicó la presencia de Fe^{2+} , a este se le agregaron 1500 ppm de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para lograr la oxidación a Fe^{3+} y sus hidróxidos correspondientes, y la reducción de la materia orgánica, color y DQO.

El esquema del procedimiento experimental se muestra en la Figura 5.

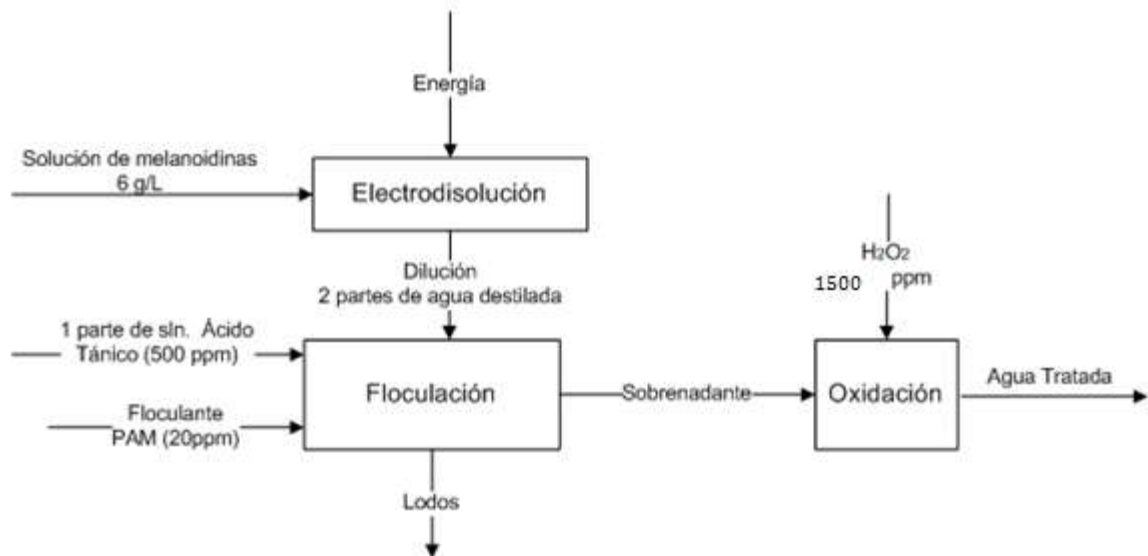


Figura 6. Esquema del procedimiento experimental

3.7.2 Réplicas finales

Se realizaron dos pruebas de electrodisolución fijando una densidad de corriente de 1 mA/cm^2 , 3000 culombios/litro de carga eléctrica y un pH inicial de 5; la polaridad se invirtió cada 10 minutos y el tiempo determinado para cada prueba bajo estas condiciones fue de 69 minutos y 14 segundos, el voltaje se mantuvo en 1.4 voltios y el pH final de esta etapa fue 8.5.

Para la floculación se conservaron las cantidades de ácido tánico y PAM usadas en las pruebas preliminares (500 y 20 ppm respectivamente), se usó únicamente CaCl_2 , no fue necesario ajustar el pH, porque al diluir las muestras se alcanzó el pH de floculación 7.5.

Para estas réplicas además de realizar las mediciones de turbidez y color se midió DQO como una variable complementaria. Se tuvo también en cuenta el consumo teórico de hierro que se calculó de acuerdo con la ley de Faraday mediante la ecuación (Daneshvar et al.2007; Mansouri et al. 2011):

$$Fe(g/m^3) = \frac{I(A) \times t(s) \times M(g/mol)}{n \times F(C/mol) \times V(m^3)}$$

Donde:

I(A): es la corriente en amperios

t (s): es el tiempo en segundos

M (g/mol): peso molecular del hierro

n : número de electrones de electrodisolución (2)

F(culombios/mol): constante de Faraday (96487)

V (m³) volumen de la solución

3.8 Métodos de análisis fisicoquímicos

- *Determinación de pH y conductividad:* la medida de pH y la conductividad eléctrica se realizó con un medidor multiparámetros EIJKELKAMP, equipado con electrodos específicos y calibrado con tres soluciones patrón de pH 4.0, 7.0, y 10 y con una solución patrón de KCl 0,01M de 1413 μ S respectivamente.
- *Determinación de turbidez:* se midió, mediante un turbidímetro HACH 2100, calibrado con las soluciones patrón de 20, 200, 1000 y 4000 NTU, con una precisión de $\pm 5\%$. No fue necesario diluir las muestras para realizar la medición.
- *Determinación de color:* se midió mediante el uso de un espectrofotómetro UV 1800 SHIMADZU, en una curva para melanoidinas con concentraciones desde los 18 hasta 180 ppm a una longitud de onda de 293 nm. La reducción de color se calculó mediante la ecuación:

$$\%Reducción\ color = \frac{Abs.Inicial - Abs.Final}{Abs.Inicial} \times 100$$

Para realizar la determinación de color en algunos casos fue necesario diluir las muestras con agua destilada, pero no se manejó un factor de dilución fijo en ninguno de los casos.

- *Determinación de Demanda Química de Oxígeno:* la DQO se midió en el espectrofotómetro UV 1800 SHIMADZU, se utilizó el método de digestión en sistema abierto con una solución patrón de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 0.25N, este procedimiento se realizó a presión atmosférica y se utilizó una solución de Ag_2SO_4 en H_2SO_4 como catalizador. Para la medición se empleó una curva de 50 a 600 ppm de O_2 a una longitud de onda de 620 nm.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

El desarrollo de las pruebas preliminares permitió concluir que el proceso de electrocoagulación planteado inicialmente para la reducción de melanoidinas no se dió como tal, porque a pesar de alcanzar los valores de pH necesarios (mayores a 8), no se presentó coagulación y formación de flóculos, por lo que fue necesario realizar estas etapas posteriormente.

4.1 Pruebas preliminares

Se evaluó el efecto de la combinación de los parámetros: pH inicial, densidad de corriente y carga, sobre la reducción de color y turbidez, al finalizar el tratamiento.

Los resultados representados en las figuras hacen referencia a los porcentajes de reducción de color y turbidez alcanzados después de la etapa de oxidación con H_2O_2 . De esta manera el análisis de resultados corresponde a las tres etapas llevadas a cabo para el tratamiento de reducción de melanoidinas sintéticas: electrodisolución, floculación y oxidación.

Durante la electrodisolución el pH varió considerablemente (entre 4 y 7 unidades) teniendo en cuenta que para cada prueba se partió de un pH inicial ácido (1.5, 3 y 5), lo que indicó que hubo una alta generación de iones OH^- . Entre más alto fue el pH inicial mayor fue el pH al final de la electrodisolución y por tanto mayor la concentración de iones hidroxilo en la solución.

El voltaje varió con la densidad de corriente, y presentó valores aproximados de 1.3 voltios para la densidad de corriente de 1 mA/cm^2 , 1.8 voltios para la densidad de 2 mA/cm^2 , y un valor de 2.2 voltios para la densidad de corriente de 3 mA/cm^2 , para cada pH_0 evaluado en esta etapa. Estos valores para el voltaje se

mantuvieron prácticamente constantes durante cada prueba y no se vieron afectados por el pH_0 .

En la floculación se diluyeron las muestras para minimizar fuerzas de repulsión, el potencial zeta y la viscosidad y así dar inicio a la adhesión entre partículas y formación de pequeños flóculos.

También hay que tener en cuenta que para coloides cargados negativamente, la carga superficial se puede reducir si el pH disminuye. En el caso de las melanoidinas se atribuye que le deben la carga negativa, a la presencia de grupos funcionales como ácidos orgánicos (Liang et al. 2009). En este caso al diluir las muestras el pH disminuyó, por lo que se podría inferir que la carga superficial de las melanoidinas también disminuyó dando inicio a la floculación.

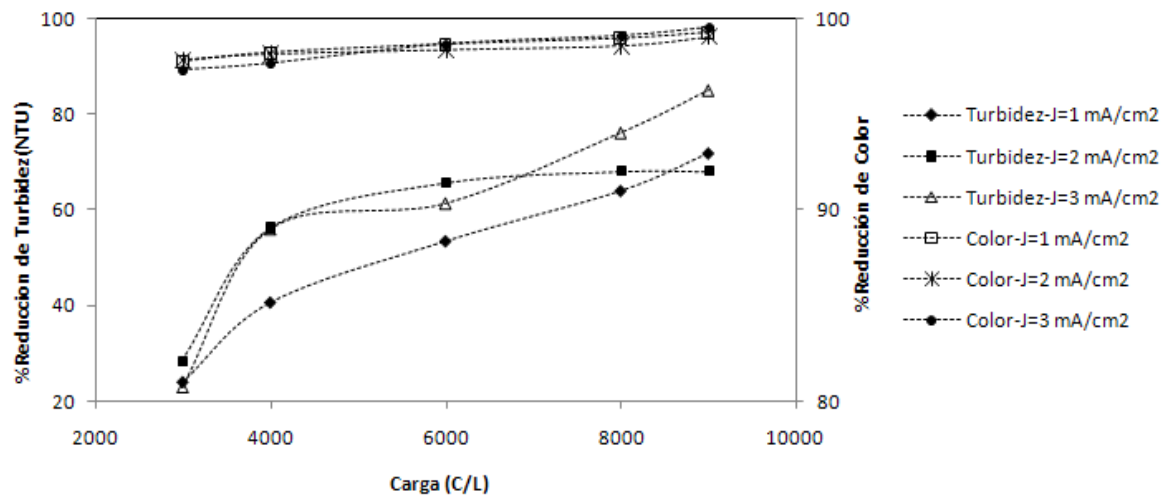


Figura 7. Efecto de la densidad de corriente en la reducción de Turbidez y Color a $pH_0=1.5$ para el tratamiento combinado.

De acuerdo con la figura 7, no se presentó una diferencia notable en la reducción de color para las diferentes densidades de corriente, porque en los tres casos fue superior al 97%, por lo tanto se infiere que la densidad de corriente no presentó efecto significativo sobre este parámetro.

La diferencia entre la reducción alcanzada a la carga mínima de 3000 C/L y la máxima de 9000 C/L, fue de sólo un 2% aproximadamente, lo que indicó que la dosis mínima de hierro fue suficiente para llevar a cabo la floculación y que la carga no fue una variable influyente sobre la reducción de color.

Los resultados para reducción de turbidez a pH inicial 1.5, mostraron que la densidad de corriente tuvo mayor influencia a partir de los 4000 C/L, donde se alcanzó a notar una diferencia de aproximadamente un 20% entre la reducción de turbidez para la densidad de corriente de 1 mA/cm² respecto a las de 2 y 3 mA/cm².

A partir de los 6000 C/L las reducciones de turbidez para las densidades de corriente de 1 y 3 mA/cm² se incrementaron, alcanzando porcentajes muy cercanos hasta la carga de 7000 C/L aproximadamente, donde la reducción comenzó a incrementarse hasta superar el 80%, para la densidad de 3 mA/cm². La reducción de turbidez a 2 mA/cm² se mostró constante a partir de los 6000 C/L y al igual que para la densidad de 1 mA/cm² se alcanzó una reducción máxima de turbidez del 60% aproximadamente.

Un incremento en la densidad de corriente genera un incremento en la dosis de coagulante (Adhoum et al. 2004; Bayramoglu et al. 2004); por lo tanto a 3 mA/cm² el Fe²⁺ que se generó fue mayor que para las otras dos densidades, y permitió alcanzar una mayor reducción de turbidez.

La baja reducción de turbidez pudo deberse a que el hidróxido de calcio (Ca (OH)₂) a pesar de depositarse, pudo dejar pequeñas partículas coloidales en suspensión que pasaron a través del papel filtro porque éste al ser cualitativo

presentó un tamaño definido. También se debe tener en cuenta que en este caso se empleó una velocidad de agitación entre 100 y 140 rpm, lo que pudo ocasionar una inadecuada aglomeración de los coloides y por tanto la suspensión de hidróxidos de hierro como $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

En este caso se manejaron pHs de floculación que variaron entre 7.5 y 8.2, y se ajustaron con CaCl_2 y NaOH ; por tanto los posibles hidróxidos de hierro formados fueron (ver figura 3): $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ principalmente y $\text{Fe}(\text{OH})_3$, el cual debía empezar a precipitar, por tanto es posible que se haya dado un mecanismo de floculación por barrido (Migo et al. 1997).

A pH inicial 3 la reducción de color para las tres densidades de corriente estuvieron entre el 76 y el 80% aproximadamente, hasta los 8000 C/L de carga, donde se presentó un incremento de alrededor del 7% en la reducción, para la densidad de corriente de 3 mA/cm^2 . Por lo tanto la reducción de color no se vió influenciada de manera apreciable por la densidad de corriente.

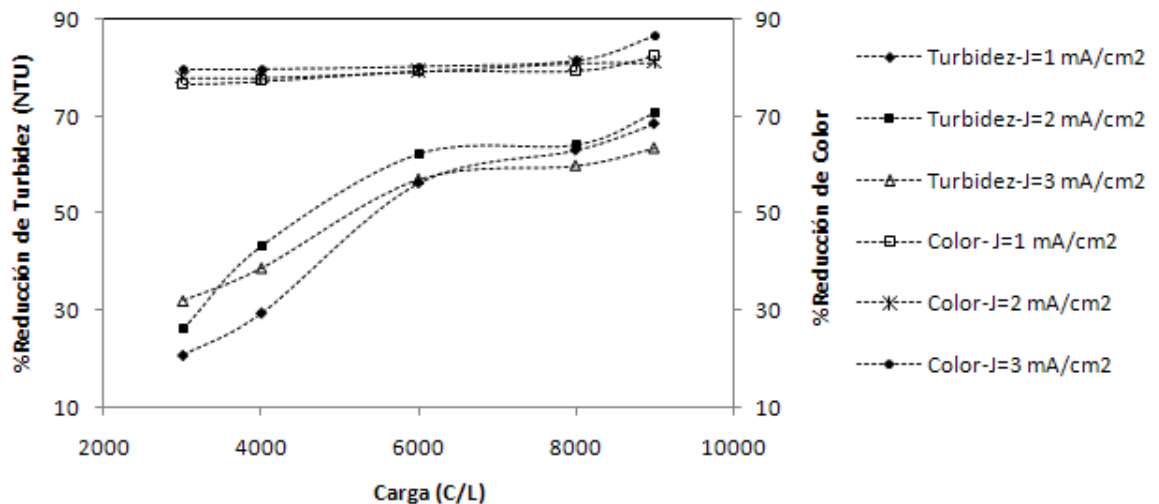


Figura 8. Efecto de la densidad de corriente en la reducción de Turbidez y Color a $\text{pH}_0=3$ para el tratamiento combinado.

La carga tampoco representó un factor muy influyente en la reducción de color porque en el rango de 3000 a 9000 C/L se presentó una variación de aproximadamente el 6% para los tres valores de densidad de corriente. En la Figura 8 se puede apreciar que las líneas correspondientes a la variación de reducción de color con la carga casi se superponen, mostrando así la proximidad entre los porcentajes de reducción de color para cada densidad de corriente.

La reducción de turbidez a este pH_0 varió entre el 20 y 80% aproximadamente. Las reducciones alcanzadas para las tres densidades de corriente presentaron una tendencia similar en todo el rango de carga, variable que resultó influyente en la reducción de turbidez porque ésta tendió a incrementarse junto con la carga, por lo que se dedujo que una mayor cantidad de iones de Fe^{2+} generados en los electrodos, favorecieron la coagulación y posterior floculación, similar a lo que ocurrió para el pH inicial 1.5.

La densidad de corriente influyó de manera moderada en la reducción de turbidez porque la diferencia entre las reducciones para cada densidad de corriente varió a partir de los 6000 C/L entre el 6 y 10% aproximadamente.

A los 3000 C/L la mayor reducción se presentó para la mayor densidad de corriente (3 mA/cm^2) y la menor para la menor densidad de corriente (1 mA/cm^2); sin embargo, durante la electrodisolución esta tendencia no se mantuvo, sino que varió constantemente. Para las densidades de corriente de 1 y 2 mA/cm^2 entre los 8000 y 9000 C/L, la reducción de turbidez fue casi igual, aproximadamente 67% para el primer caso y 70% para el segundo; mientras que a la densidad de corriente de 3 mA/cm^2 la reducción varió entre el 60% y 62%.

La poca eficiencia en la reducción de turbidez a este pH se podría explicar por el uso de cal como ayudante en la coagulación y el alto pH al que se realizó la floculación, entre 10.5 y 12. Para alcanzar estos pHs fue necesario incrementar la cantidad de cal, y teniendo en cuenta su baja solubilidad es posible que una

cantidad considerable de partículas no precipitaran completamente y quedaran suspendidas.

Para las pruebas realizadas a este pH_0 , y de acuerdo con el rango de pH que se manejo en la floculación algunos de los posibles hidróxidos de hierro que se formaron fueron $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_4$; predominando principalmente los dos últimos. A pesar de que a estos valores de pH los hidróxidos de hierro precipitan podría ser que la agitación durante la floculación no se hiciera a velocidad y tiempo suficiente y que los flóculos formados no fueran lo suficientemente estables, por lo que algunas partículas pudieron quedar suspendidas después de la filtración incrementando la turbidez residual.

A pH_0 5 la densidad de corriente no presentó efecto sobre la reducción de color, porque para los tres valores de esta variable se alcanzaron reducciones de aproximadamente el 97% en todo el rango de carga. La reducción de color para cada densidad de corriente presentó una tendencia lineal con respecto a la carga (Figura 9).

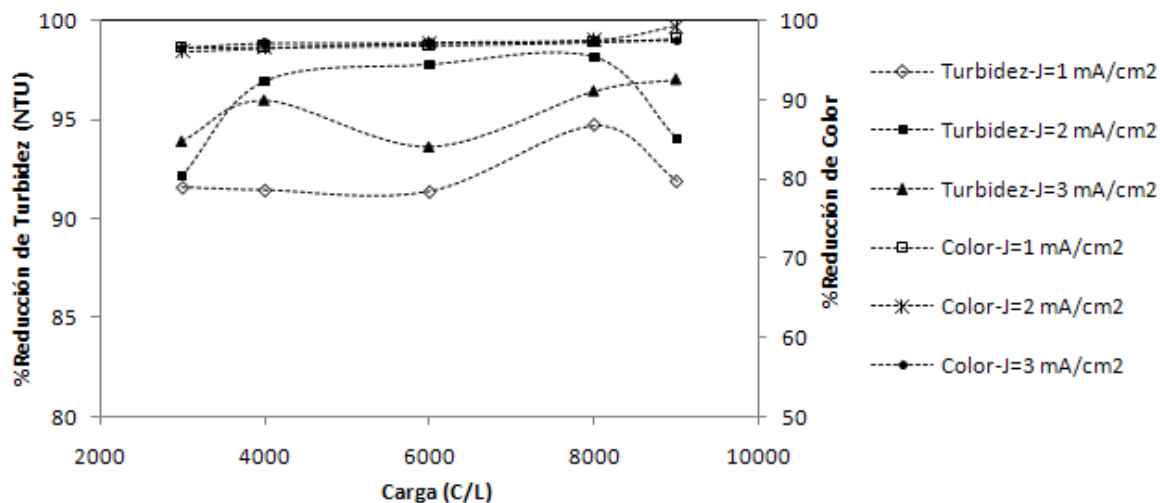


Figura 9. Efecto de la densidad de corriente en la reducción de Turbidez y Color a $pH_0=5$ tratamiento combinado.

La reducción de turbidez fue superior al 91% para las tres densidades de corriente, y la diferencia entre los porcentajes alcanzados por cada una fue de alrededor de un 7%. Para la densidad de corriente de 1 mA/cm^2 la reducción de turbidez se mantuvo constante en un valor aproximado de 91% hasta los 6000 C/L, a partir de esta carga y hasta llegar a los 8000 C/L la reducción se incrementó hasta un 95% aproximadamente, pero se redujo nuevamente al 91% al completar los 9000 C/L de carga.

Para la densidad de corriente de 2 mA/cm^2 la reducción se incrementó hasta alrededor de un 97% a partir de los 4000 C/L y se mantuvo casi constante hasta llegar a los 8000 C/L, pero al completar la carga de 9000 C/L disminuyó a un 93% aproximadamente.

A la densidad de corriente de 3 mA/cm^2 la reducción de turbidez inicialmente incrementó hasta un 95% aproximadamente para una carga de 4000 C/L, luego disminuyó a un 93% a los 6000 C/L y se incrementó hasta un 96% al alcanzar la máxima carga. A este pH se lograron los mejores resultados para reducción de

turbidez superando por aproximadamente un 10% la máxima reducción alcanzada a los pH iniciales 1.5 y 3.

Con base a las figuras 7, 8 y 9 se pudo inferir que en general la densidad de corriente no presentó un efecto notable en la reducción de color porque los valores obtenidos para pH₀ 1.5 y 5 fueron muy similares para las tres densidades de corriente evaluadas. Para pH 3 se obtuvieron los resultados menos favorables de reducción de color y la densidad de corriente tuvo una influencia leve sobre ese parámetro.

En cuanto a la reducción de turbidez, la densidad de corriente mostró cierta influencia para los pHs 1.5 y 3, mientras que para pH 5 los valores alcanzados fueron mayores al 91% y no se vieron afectados apreciablemente por esta variable ni por la carga. Es posible que para este caso en la etapa de electrodisolución se haya incrementado la generación de burbujas y haya disminuido el tamaño de estas, estos dos efectos benefician la remoción de contaminantes mediante flotación de H₂ (Adhoum y Monser. 2004; Merzouk et al. 2009).

La influencia del pH₀ sobre la reducción de color tampoco fue muy significativa, porque para los casos de pH 1.5 y 5 se alcanzaron resultados similares, la mayor diferencia para la reducción de color fue para el pH 3 pero teniendo en cuenta que este pH al igual que los otros pertenece al rango ácido, se considera que fueron las condiciones bajo las cuales se realizó la floculación las que pudieron influir en esta notable diferencia.

Teniendo en cuenta que la densidad de corriente no presentó una influencia notable en la reducción de color y turbidez, para ninguno de los pH iniciales, el análisis se enfocó en la densidad de corriente de 1 mA/cm², que fue el menor valor para esta variable y por tanto generó el menor consumo de energía (aproximadamente 4 kW-h/m³), cuando la electrodisolución se llevo a cabo hasta completar los 9000 C/L.

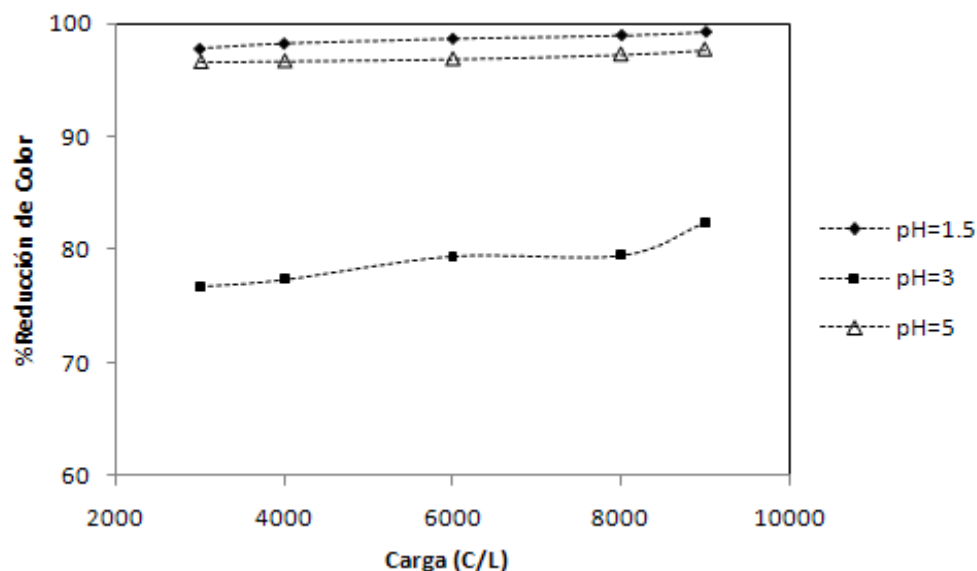


Figura 10. Efecto del pH inicial sobre la reducción de color para $J=1 \text{ mA/cm}^2$, para el tratamiento combinado.

La figura 10 muestra el efecto del pH inicial sobre la reducción de color para una densidad de corriente de 1 mA/cm^2 . De acuerdo con los resultados aquí presentados; el mayor porcentaje de reducción de color para este valor de densidad de corriente se presentó a pH inicial de 1.5 y varió entre el 97 y el 99%; sin embargo, la diferencia respecto al porcentaje alcanzado por el pH inicial 5 fue mínima para todo el rango de carga evaluado.

Para el pH inicial 3 la máxima reducción de color fue del 80%, casi un 18% menos que el alcanzado a pH 1.5 y 5. A pesar de que la floculación de las muestras a este pH, se realizó sin usar ácido tánico, no es posible asegurar que fue este compuesto el que permitió alcanzar mayor reducción de color causado por las melanoidinas, en las pruebas de pH_0 1.5 y 5; sin embargo, se le puede atribuir la reducción de color generado por el Fe^{3+} , porque este ácido posee grupos hidroxifenil adyacentes que son adecuados para combinarse con iones de

metales pesados como el cromo, el cobalto y el hierro, que le permiten formar complejos metálicos, y acelerar la sedimentación contribuyendo así a la reducción de Fe^{3+} residual soluble (Zhou et al. 2008).

El tiempo en el que se llevó a cabo la oxidación a este pH fue menor que el empleado para los pHs 1.5 y 5, por lo cual el Fe^{2+} que se oxidó a Fe^{3+} fue menor y por ende no se generaron todos los hidróxidos asociados a este ión, que son los que precipitan y contribuyen a la reducción de turbidez y color.

La influencia del pH_0 sobre la remoción de turbidez para una densidad de corriente de 1 mA/cm^2 se observa en la figura 11.

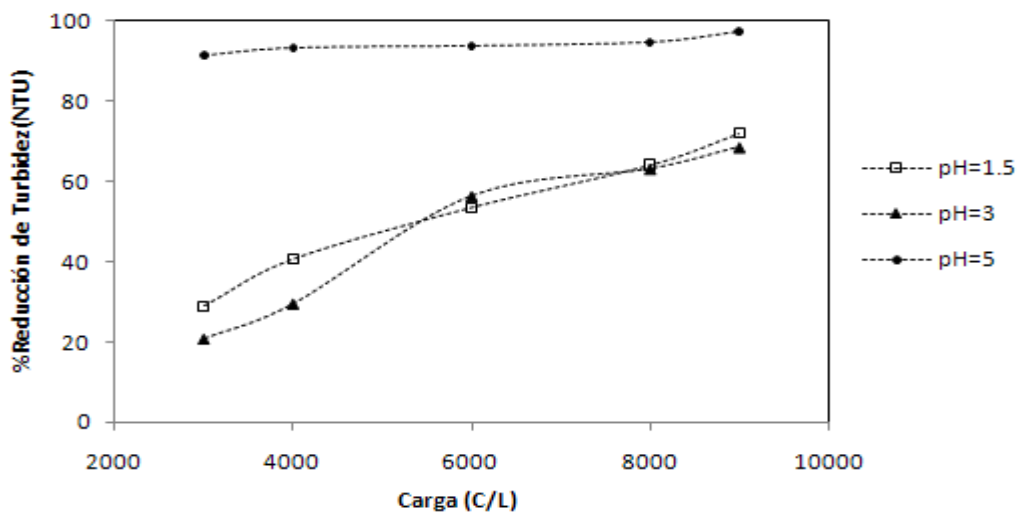


Figura 11. Efecto del pH inicial sobre la reducción de turbidez para $J=1 \text{ mA/cm}^2$, para el tratamiento combinado.

La mayor reducción de turbidez fue de aproximadamente 97% y se presentó cuando el pH inicial fue 5. La variación en la reducción de turbidez a este pH, no se vió influenciada por la carga, por lo tanto mostró una tendencia constante.

Para el pH inicial 1.5 la remoción de turbidez inició con un porcentaje de aproximadamente 25% para una carga de 3000 C/L y alcanzó una remoción de aproximadamente el 80% para la carga final de 9000 C/L.

Para el pH inicial 3 los resultados de remoción de turbidez fueron muy similares a los obtenidos a pH 1.5, a la mínima carga se alcanzó una remoción de aproximadamente el 20% y a la carga máxima de 9000 C/L, la remoción fue cercana al 80%. La diferencia entre los porcentajes de remoción obtenidos a cada pH inicial, pudieron deberse principalmente a que durante la etapa de floculación no se emplearon los mismos coagulantes.

Teniendo en cuenta además que la reducción de turbidez en ambos casos (pH 1.5 y 3), se incrementó conforme se incrementó la carga, se podría decir que para valores de carga bajos no se generó la suficiente cantidad de coagulante, disminuyendo así la capacidad de aglomeración de coloides y su posterior sedimentación en la etapa de floculación.

El porcentaje de reducción de turbidez alcanzado a un pH inicial de 5, se podría explicar por el hecho de que se empleó únicamente CaCl_2 como ayudante en la coagulación, esto debido a que al finalizar la electrodisolución se alcanzó un pH mayor a 9, que permitió llevar a cabo la floculación sin necesidad de ajustar el pH, por lo tanto es posible que se haya generado una menor cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y se haya logrado una precipitación total, evitando la suspensión de partículas.

Se debe tener en cuenta que aunque durante las pruebas preliminares el pH inicial 3 no presentó los mejores resultados para la reducción de color y turbidez, no puede ser descartado, porque la etapa de floculación se realizó a condiciones diferentes a las de los otros pHs iniciales, lo que lleva a pensar que si la floculación y oxidación se realizan a otras condiciones, como el control del tiempo por etapa, la velocidad de agitación y el uso de otros productos químicos en el caso de la floculación, es probable que se obtengan mejores resultados de reducción tanto para color como para turbidez. Para el caso del pH₀ 1.5 en lo que

se refiere a reducción de turbidez también es posible que mejorando las condiciones en la etapa de floculación se obtengan mejores resultados.

4.2 Réplicas finales

Los resultados obtenidos en las pruebas preliminares sugirieron que el tratamiento para la reducción de melanoidinas sintéticas, para este caso en particular, podía presentar mejores resultados si se realizaba a un pH inicial de 5, una densidad de corriente de 1 mA/cm^2 y una carga de 3000 C/L, ya que estas condiciones permitieron obtener los más altos porcentajes de reducción de color y turbidez, generaron un menor consumo de energía en la etapa de electrodisolución, y menor consumo de productos químicos en la etapa de floculación porque se pudo realizar usando solo CaCl_2 como ayudante de coagulación para alcanzar el pH de floculación 7.5.

Las réplicas finales llevadas a cabo a las condiciones mencionadas anteriormente permitieron alcanzar un porcentaje de reducción del color de 97.6%, 96% de turbidez y de 95% de DQO; con un consumo teórico de hierro teórico de aproximadamente 1 kg/m^3 (Daneshvar et al.2007; Mansouri et al. 2011) y un consumo de energía de 1.3 Kw-h/m^3 .

Estos resultados se lograron complementando las etapas de electrodisolución y floculación, con una etapa de oxidación usando H_2O_2 . El reactivo Fenton generado en esta última etapa permitió remover gran cantidad de materia orgánica representada en color y DQO principalmente.

A pesar de no encontrar antecedentes acerca de la remoción de melanoidinas sintéticas mediante EC, es posible realizar una leve comparación con los resultados obtenidos por estudios similares para remoción de melanoidinas sintéticas y naturales, como la coagulación/floculación química y tratamientos de oxidación avanzados.

Mediante un tratamiento de coagulación con cloruro férrico (FeCl_3), a unas aguas residuales de una industria de fermentación que presentaron una concentración de melanoidinas de aproximadamente 1000 mg/L; se lograron reducciones de color y DQO de 96 y 86% respectivamente, con una dosis de 0.81 g Fe^{3+} /g DQO (Liang et al. 2010). Estos resultados fueron similares a los obtenidos en las réplicas finales, para remoción de color y DQO, sin embargo, la concentración de melanoidinas en este estudio fue significativamente menor que la concentración usada en el presente trabajo y el color se midió a una longitud de onda de 475 nm que corresponde al color marrón, más no es un pico de absorbancia para las melanoidinas.

Migo y colaboradores (1997) realizaron un tratamiento de floculación para el efluente de una destilería con una concentración de melanoidinas desconocida, y una solución de melanoidinas sintéticas de glucosa y glicina. Se utilizaron los coagulantes $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y FeCl_3 , con el primero se logró reducir la turbidez a un 96% y el color a 95.7%, y con el segundo 97% de turbidez y 96.5% de color. Estos resultados se lograron con una dosis de Fe^{3+} de 57mM equivalentes a 3.2 g/L, que representa una dosis de hierro mayor a la que se utilizó en este proyecto (1 g/L) para alcanzar reducciones similares para color y turbidez.

Los procesos de Oxidación Electroquímica, y Oxidación Fenton se usaron para tratar desechos producidos en procesos de fermentación. Mediante la oxidación electroquímica se alcanzaron porcentajes de reducción máximos para TOC y DQO de 50 y 55% respectivamente con una densidad de corriente de 30 mA/cm² y una reducción de color de 86.7% aproximadamente; mientras que mediante la oxidación Fenton se lograron reducciones de 60 % para TOC y 40% para DQO con una dosis mínima de 5 kg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{m}^3$ y una dosis de Fe^{2+} de 1000 mg/L y una reducción de color de aproximadamente 75% (Cañizares et al. 2009).

En el caso de la oxidación electroquímica la densidad de corriente usada fue mucho más alta que la usada en este estudio (1 mA/cm²), lo que debió representar

un mayor consumo de energía. En el segundo caso aunque la dosis de Fe^{2+} fue igual que la usada en el presente estudio, la dosis de H_2O_2 fue considerablemente mayor. En ambos casos los resultados de reducción obtenidos para color y DQO fueron considerablemente menores que los obtenidos por el presente estudio.

Otro estudio referente a la reducción de color generado por melanoidinas, fue realizado por Pala y Erden (2004). En este se alcanzaron reducciones del 97% de color y 88% de DQO para un agua residual de una industria de levaduras, pre tratada biológicamente y posteriormente oxidada mediante H_2O_2 . En este caso tanto la reducción de DQO como la de color fueron altas, sin embargo, hay que anotar que el efluente ya había sido previamente tratado, lo cual permite suponer que la aplicación del tratamiento de oxidación por si sólo, no hubiese resultado igual de efectivo.

5. CONCLUSIONES

El tratamiento de melanoidinas sintéticas mediante electrodisolución de hierro complementada con oxidación, resultó efectivo permitiendo alcanzar reducciones de 97.6% de color, 96% de turbidez y 95% de DQO, con una dosis de hierro de 1kg/m^3 aproximadamente y 1.33 Kw-h/m^3 de energía.

Las variables iniciales como carga, densidad de corriente y pH no mostraron un efecto considerable sobre la reducción de color, porque los resultados obtenidos fueron similares para todas las combinaciones de los parámetros iniciales que se manejaron. En el caso de la turbidez para cada combinación de las variables iniciales, se presentaron resultados diferentes que pudieron variar debido a las diferencias en las condiciones en que se realizó la floculación.

REFERENCIAS

Adhoum, N. Monser, L. "Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mil wastewater by electrocoagulation". *Chemical Engineering and Processing* 43 (2004) 1281-1287.

Bayramoglu, M. Kobya, M. Can, O. Sozbir, M. "Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater". *Separation and Purification Technology* 37 (2004) 117-125.

Bigda, J. "Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment". *Chemical Engineering Progress* 12 (1995) 62-66.

Borrelli, R. Fogliano, V. Monti, S. Ames, J."Characterization of Melanoidins from glucose -glycine model system". *European Food Research and Technology* 215 (2002) 210-215.

Cañizares, P. Hernández, M. Rodrigo, M. Barrera, C. Roa, G. Sáez, C. "A comparison between Conductive-Diamond Electrochemical Oxidation and other Advanced Oxidation Processes for the treatment of synthetic melanoidins". *Journal of Hazardous Material* 164 (2009) 120-125.

Chandra, R. Bharagava, N. Rai, V. "Melanoidins as major colourant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation". *Bioresource Technology* 99 (2008) 4648-4658.

Coca, M. García, T. González, G. "Study of coloured components formed in sugar beet processing". *Food Chemistry* 86 (2004) 421-433.

Daneshvar, N. Khataee, A. Amani, A. Rasoulifard, M. "Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational

parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC)". *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 566-572.

Dwyer, J. Griffiths, P. Lant, P. "Simultaneous color and DON removal from sewage treatment plant effluent: Alum Coagulation of melanoidin". *Water Research* 43 (2009) 553-561.

Emamjomeh, M. Mohammad, S. "An empirical model for defluoridation by batch monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process". *Journal of Hazardous Materials B* 131 (2006) 118 - 125.

Fayle, S. Gerrard, J. "La Reacción de Maillard". Ed. Acribia. España, 2005.

Jiang, J. Graham, N. André, C. Geoff, H. Brandon, K. Brandon, N. "Laboratory study of electro-coagulation–flotation for water treatment". *Water Research* 36 (2002) 4064–4078.

Kim, D. Petrisor, I. Yen, T. "Geopolymerization of biopolymers: a preliminary inquiry". *Carbohydrate Polymers* 56 (2004) 213-217.

Kim, J. Lee, Y. "Effect of reaction pH on enolization and racemization reactions of glucose and fructose on heating with amino acid enantiomers and formation of melanoidins as result of the Maillard reaction". *Food Chemistry* 108 (2008) 582-592.

Koby, M. Can, O. Bayramoglu, M. "Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes". *Journal of Hazardous Materials B* 100 (2003) 163-178.

Liang, Z. Wang, Y. Zhou, Y. Liu, H. "Coagulation removal of melanoidins biologically treated molasses wastewater using ferric chloride". *Chemical Engineering Journal* 152 (2009) 88-94.

Liang, Z. Wang, Y.Zhou, Y. Liu, H. Wu, Z. “Stoichiometric relationship in the coagulation of melanoidins- dominated molasses wastewater”. *Desalination* 250 (2010) 42-48.

Mansouri, K. Elsaid, K. Bedoui, A. Bensalah, N. Wahab, A. “Application of electrochemically dissolved iron in the removal of tannic acid from water”. *Chemical Engineering Journal* 172 (2011) 970-976.

Migo, V. Del Rosario, E. Matsumura, M. “Flocculation of Melanoidins Induced by Inorganic Ions”. *Journal of fermentation and Bioengineering* 83 (1997) 287-291.

Mollah, M. Morkovsky, P. Jewel, A. Gomes, G. Kesmez, M. Parga, J. Cocke, D. “Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation”. *Journal of Hazardous Materials B114* (2004) 199- 210.

Nesheiwat, F. Swanson, A. “Clean contaminated sites using Fenton’s Reagent”. *Chemical Engineering Progress*, 4 (2000) 61-66.

Pala, A. Erden, G. “Decolorization of a baker’s yeast industry effluent by Fenton oxidation”. *Journal of hazardous materials B127* (2005) 141-148.

Restrepo, A. Arango, A. Garcés, L. “La electrocoagulación retos y oportunidades en el tratamiento de aguas”. *Producción más limpia* 1 (2006) 59-77.

Simaratanamongkol, A. Thiravetyan, P. “Decolorization of melanoidin by activated carbon obtained from bagasse bottom ash”. *Journal of food Engineering* 96 (2010) 14-17.

Wagner, K. Derkits, S. Herr, M. Schuh, W. Elmafda, I. “Antioxidative potential of melanoidins isolated from glucose- glycine model”. *Food Chemistry* 78 (2002) 375-382.

Walling, C. “Fenton’s reagent revisited”. *Accounts of Chemical Research* 5 (1977) 125-131.

ZETA-METER, Inc. Coagulation & Flocculation. 1993

Zhang, H. Choi, H. Huang, C. "Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate". Journal of Hazardous Materials B125 (2005) 166-174.

Zhou, Y. Xing, X. Liu, Z. Cui, L. Yu A. Feng, Q. Yang, H. "Enhanced coagulation of ferric chloride aided for phosphorus removal from wastewater". Chemosphere 72 (2008) 290-298.

ANÉXOS

Figura A1. Melanoidinas en estado sólido



Figura A2. Etapa de electrodisolución



Figura A3. Etapa de oxidación con H_2O_2



Figura A4. Melanoidinas antes y después del tratamiento *ElectroFlox*



