

MÁSTERES de la UAM

Facultad de Ciencias / 16-17

Ingeniería Química



UNIVERSIDAD AUTONOMA

excelencia uam csic









Desarrollo de sistemas de electrooxidación para el tratamiento de aguas provenientes de fracturación hidráulica Manuel Peñas Garzón





MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Curso académico 2016-17

Trabajo Fin de Máster

DESARROLLO DE SISTEMAS DE ELECTROOXIDACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS PROVENIENTES DE FRACTURACIÓN HIDRÁULICA

- Autor: Manuel Peñas Garzón
- Directores: Juan José Rodríguez Jiménez

Alicia Loreto García Costa

<u>Índice</u>

1.	RES	SUMEN	1
2.	INT	RODUCCIÓN	
	2.1.	Fracturación hidráulica	
	2.1.1	1. Aguas de retorno de fracturación hidráulica	4
	2.2.	Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada (PEOA)	7
	2.2.1	1. Electrodos utilizados en procesos de electrooxidación	8
3.	OB J	IETIVOS DEL PROYECTO	10
4.	MA	TERIALES Y MÉTODOS	10
	4.1.	Reactivos y electrodos	
	4.2.	Instalación y método experimental	11
	4.3.	Métodos de análisis	13
	4.3.1	1. Cromatografía de gases / Espectrometría de Masas (CG/EM)	13
	4.3.2	2. Medida del Carbono Orgánico Total (COT).	13
	4.3.3	3. Identificación de compuestos mediante Cromatografía Líquida	14
	4.3.4	4. Medida del pH	14
	4.3.5	5. Medida de la concentración de H ₂ O ₂ en disolución	14
	4.3.6	5. Medida de la concentración de Fe en disolución	14
	4.3.7	7. Caracterización de electrodos mediante Voltametría Cíclica	15
5.	RES	SULTADOS	15
	5.1.	Ensayos iniciales de electrooxidación de fenol	15
	5.1.1	I. Evolución de COT y pH	15
	5.1.2	2. Evolución de fenol	17
	5.1.3	3. Evolución de los productos de reacción	
	5.2.	Aplicación de PEOA en aguas simuladas de fracturación hidráulica	
	5.2.1	I. Electrooxidación	
	5.2.2	2. Electro-Fenton	
	5.3.	Caracterización de los electrodos	
6.	EST	UDIO ECONÓMICO	
	6.1.	Estimación del coste de operación.	
7.	CO	NCLUSIONES	30
8.	BIB	LIOGRAFÍA	

1. RESUMEN

La técnica de fracturación hidráulica ha permitido la extracción de hidrocarburos en yacimientos de baja permeabilidad, así como el desarrollo de procesos de recuperación mejorada de hidrocarburos en pozos que se consideraban agotados, atendiendo a las tecnologías de extracción precedentes. Esta técnica consiste en la extracción de hidrocarburos mediante la fragmentación del yacimiento empleando fluidos a altas presiones. Durante la salida de los hidrocarburos, emerge del interior del pozo una elevada cantidad de agua altamente salina mezclada con compuestos orgánicos. Estas aguas reciben el nombre de aguas de retorno y constituyen en la actualidad uno de los residuos más importantes de la industria del gas y del petróleo. La gestión de estas aguas representa, debido a su volumen y composición, un verdadero reto medioambiental.

El presente proyecto analiza la aplicación de Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada (PEOA) en aguas cuya composición salina simula las aguas de retorno de fracturación hidráulica, de forma que se aproveche su alta conductividad para la degradación de materia orgánica mediante oxidación electroquímica. Como especie orgánica representativa se utilizó fenol (100 mg/L) en matrices de alta salinidad (10 g/L Cl⁻). Se investigó la intensificación del proceso vía adición de H₂O₂ (hasta 500 mg/L), tanto en ausencia como en presencia de hierro disuelto (50 mg/L), en sistemas de electrooxidación y electro-Fenton, respectivamente. Los experimentos se realizaron empleando electrodos de Ti/RuO₂/IrO₂ (ánodo) y Ti (cátodo), operando a 50 mA/cm², 50 °C y pH₀ = 3. Se siguió la evolución del pH, H₂O₂, hierro en disolución, carbono orgánico total (COT), fenol y productos de oxidación.

La conversión de fenol alcanzó el 100 % en todos los casos estudiados, si bien se observó una mayor velocidad de desaparición en el proceso electro-Fenton. Mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas se analizó el efluente de electrooxidación, identificándose distintos compuestos aromáticos clorados: mono-, di-, tri- y pentaclorofenoles. Estos compuestos no se detectaron en el proceso electro-Fenton con una concentración inicial de 500 mg/L de H₂O₂. Además, mediante dicho proceso se alcanzó un grado de mineralización (eliminación de COT) superior al obtenido por electrooxidación (64 frente a 45 %), lo que puede deberse a la oxidación indirecta provocada por las especies oxidantes formadas en el proceso electro-Fenton (como HO_x[•], Cl₂^{-–}).

Durante los procesos de oxidación electroquímica de fenol se produjo la formación y deposición de productos de condensación sobre la superficie del ánodo, lo que se confirmó mediante voltametría cíclica. Sin embargo, en el proceso electro-Fenton se produce una

redisolución casi completa de este residuo oligomérico, por lo que los electrodos presentaban unos valores de área culómbica similares al de los electrodos tras ser sometidos a un proceso de lavado.

Dado que en bibliografía no se encontraron referencias a procesos químicos con implantación industrial para el tratamiento de las aguas de retorno de fracturación hidráulica, se incluye en este estudio una propuesta basada en el empleo potencial del proceso electro-Fenton analizado en este proyecto. De acuerdo con el estudio económico realizado, para aguas de composición semejante a la simulada, se estima el coste de operación en torno a $0,9 \text{ }\text{e/m^3}$, siendo el consumo de H₂O₂ la partida de mayor peso en la economía del proceso. Por tanto, los PEOA se presentan como opciones a priori interesantes para el tratamiento de las aguas de retorno de operaciones de fracturación hidráulica.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Fracturación hidráulica.

Se conoce por fracturación hidráulica (o *fracking* en inglés) el proceso por el cual se extraen hidrocarburos, principalmente gas (denominado gas de pizarra, gas de esquisto o *shale gas*, en inglés) y petróleo, atrapados en yacimientos subterráneos de baja permeabilidad, por medio de la perforación y fragmentación de rocas del subsuelo empleando suspensiones acuosas a altas presiones (Pye, 1973).

En la fracturación hidráulica, cuyo esquema básico se muestra en la Figura 1, se realizan perforaciones verticales con profundidades comprendidas entre 1.000 y 4.000 m, pudiendo tener lugar a continuación una o más perforaciones horizontales (de hasta 2.000 m), lo que permite alcanzar mayores volúmenes de reservas de hidrocarburos creando varios pozos desde una única plataforma (Armstrong et al., 1995; Úbeda Arévalo et al., 2013).



Figura 1 – Perfil de la fracturación hidráulica (Adaptado de CNH México, 2011).

Durante la perforación, se introducen tuberías de acero (Saénz de Santa María Benedet y Gutiérrez Claverol, 2013) por las que se inyecta cemento, formando un revestimiento que protege los acuíferos circundantes. Dependiendo de la geología del área y la profundidad del pozo, se introducen tuberías adicionales de revestimiento. Una vez finalizadas las tareas de perforación y revestimiento del interior del pozo, se realizan detonaciones controladas, que ejercen presiones entre 500-800 kg/cm², creando aberturas de 30 a 70 cm de longitud, que conectan la tubería de acero, la capa de cemento y el yacimiento objetivo. A continuación, se inyecta el fluido de fracturación (una mezcla de agua, arena y aditivos químicos), que produce

la fragmentación de las rocas bituminosas, liberando el petróleo y el gas contenidos en los yacimientos hacia el interior de la tubería (Soeder et al., 2014). Finalmente, terminada la explotación, se procede al sellado del pozo con cemento y se retiran los equipos de la superficie del terreno y se recupera la zona afectada.

Desde los comienzos de la técnica de fracturación hidráulica, datados en los años 40 del siglo XX, más de un millón de pozos a nivel mundial han sido operados por la industria petrolera. Solamente en Estados Unidos, durante el período 2011-2014 se abrieron entre 25.000 y 30.000 nuevos pozos operados mediante fracturación hidráulica (US EPA, 2015), alcanzando en el año 2015 los 300.000 pozos abiertos, con una producción global de 4,3 millones de barriles de petróleo diarios, lo que supone en torno al 50 % de la producción de petróleo convencional en los Estados Unidos de América (US EIA, 2016). No obstante, la oscilación de los precios del crudo dificulta el desarrollo regular de la actividad del sector, ya que no resulta económicamente viable por debajo de los \$60/barril.

2.1.1. Aguas de retorno de fracturación hidráulica.

La fracturación hidráulica requiere por término medio entre 10.000 y 30.000 m³ de agua por pozo operado (Schuh, 2010; Dalryrmple, 2013; Úbeda Arévalo et al., 2013). La mayor parte es empleada en el fluido de fracturación, constituido por agua (en una proporción del 90-95 %), arena (4,5-9,5 %) y aditivos químicos (hasta completar el 100 %) (Ferrer y Thurman, 2015). El agua actúa como disolvente y fluido de transporte, mientras que la arena, así como otros materiales, tales como cerámicas artificiales molidas, actúan de soporte, manteniendo las fracturas producidas en las rocas. Por su parte, los aditivos tienen diversas funciones, como mejorar las propiedades fluidodinámicas (como la viscosidad), inhibir la corrosión de las tuberías, asegurar la correcta entrada de la arena en las fracturas creadas, evitar el hinchamiento de las arcillas, ajustar el pH o limitar el crecimiento de bacterias, entre otros (Brantley et al., 2014; US EPA, 2015).

Tras el proceso de fracturación hidráulica, se despresuriza el pozo y emerge del mismo entre el 10 y el 20 % del volumen del fluido de fracturación previamente inyectado, mezclado con metano y otros hidrocarburos (Cámara y Pendás, 2013; US EPA, 2015). Sin embargo, a medida que avanza esta operación, que puede extenderse días o incluso meses, la composición de las aguas varía en función de las características del yacimiento, del fluido de fracturación empleado y de la propia operación de fracturación (Veil et al., 2004), recibiendo a partir de entonces el nombre de aguas de retorno (Ferrer y Thurman, 2015). Como consecuencia de la disolución de minerales y constituyentes orgánicos de la roca madre, las aguas de retorno pueden contener iones, metales, compuestos orgánicos y compuestos radioactivos naturales, además de parte de los aditivos contenidos en el fluido de fracturación (Gregory et al., 2011). La Tabla 1 presenta análisis representativos de estas aguas obtenidos de la bibliografía.

Procedencia de las aguas de r	Alemania	Colorado (EE.UU.)	Bowland (Reino Unido)	Marcellus Shale (EE.UU.)	Marcellus Shale (EE.UU.)	
Referencia	Olsson et al., 2013	Lester et al., 2015	Vadillo Fernández, 2014	Ziemkiewicz et al., 2013	Haluszczak et al., 2013	
	рН	n.d.	6,8	6,3	6,6	6,2
Macroparámetros	COT (mg/L)	n.d.	n.d.	n.d.	176	14
	Ca ²⁺ (mg/L)	14.120	524	n.d.	7.269	11.200
	Fe ^{2+/3+} (mg/L)	91	81	52	67	47
Cationes y metales	K+ (mg/L)	110	101	41	261	281
	Mg ²⁺ (mg/L)	1.799	106	401	835	875
	Na ⁺ (mg/L)	30.582	6.944	9.380	26.202	36.400
	Br ⁻ (mg/L)	n.d.	87	242	466	872
Aniones	Cl ⁻ (mg/L)	78.229	13.600	22.200	42.683	98.300
	SO4 ²⁻ (mg/L)	8	1	n.d.	56	< 50

Tabla 1 – Análisis representativos de algunas aguas de retorno de fracturación hidráulica.

Como se observa en dicha tabla, las aguas de retorno presentan una alta salinidad, debida en su mayor parte a la presencia de Na⁺ y Ca²⁺ asociados a Cl⁻, como consecuencia de la

composición mineral de la zona donde se alojan los hidrocarburos. Contiene, además, metales como Fe, en concentraciones moderadas. Los valores de carbono orgánico total (COT), son relativamente bajos, dependiendo de los aditivos orgánicos empleados en el fluido de fracturación y de los compuestos orgánicos arrastrados del yacimiento.

En la actualidad, las aguas de retorno se almacenan en balsas impermeabilizadas antes de ser reutilizadas en otros yacimientos o inyectadas en acuíferos, siendo estas las principales alternativas que maneja la industria estadounidense (US EPA, 2015). Sin embargo, en Europa, la Directiva Marco del Agua 2000/60/EC, prohíbe la recarga de acuíferos con este tipo de aguas. A consecuencia de los elevados volúmenes de las aguas de retorno y sus características, estas deben ser convenientemente acondicionadas (Lester et al., 2015).

Un amplio espectro de posibles tratamientos para aguas de retorno puede encontrarse en bibliografía (Colorado School of Mines, 2009; Ahmadun et al., 2009; Igunnu y Chen, 2014; Lester et al., 2015; Golestanbagh et al., 2016). Estos tratamientos se clasifican en físicos (sistemas de membrana, adsorción sobre carbones activos o arcillas, uso de hidrociclones o evaporación), biológicos (lodos activos aclimatados o filtros biológicos) o químicos (precipitación química, procesos redox, fotocatalíticos y electroquímicos). Los tratamientos físicos presentan la desventaja de que no destruyen los contaminantes de las aguas de retorno, sino que simplemente los trasfieren a otro medio. Por su parte, los tratamientos biológicos degradan parte de la materia orgánica, aunque la lentitud de los mismos dificulta su aplicación para el tratamiento de las grandes cantidades de aguas de retorno generadas. Por último, los procesos químicos permiten degradar la materia orgánica en un tiempo más corto y pueden diseñarse a base de plantas modulares para el tratamiento in situ de las aguas. No obstante, el coste de los mismos es, en general, superior al de los tratamientos biológicos.

En definitiva, las características de las aguas de retorno (presencia de compuestos orgánicos peligrosos (en buena parte recalcitrantes), alta salinidad, presencia de metales como hierro), exigen el desarrollo de nuevas soluciones para el tratamiento de las mismas. Su alta conductividad, derivada de su contenido en sales, favorece, en principio, el empleo de métodos electroquímicos, como los Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada, que se presentan como una vía potencialmente interesante.

2.2. Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada (PEOA).

En los últimos años se ha producido un interés creciente por el desarrollo de técnicas para el tratamiento de las aguas basadas en la oxidación electroquímica o electrooxidación. La electrooxidación se puede clasificar en directa o indirecta. Se considera directa cuando los compuestos son adsorbidos y oxidados sobre la superficie del ánodo, mientras que en la electrooxidación indirecta se produce la oxidación de la materia orgánica en el medio de reacción, usando mediadores como cloro, ozono o radicales hidroxilo, que actúan como transportadores de electrones desde los electrodos al seno del fluido (Tasic et al., 2014). Entre los tratamientos electroquímicos de aguas, cabe destacar los Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada (PEOA), que se basan en la generación electroquímica de agentes oxidantes, como los radicales hidroxilo (HO[•]) o hidroperóxido (HOO[•]), capaces de degradar la materia orgánica (Sirés et al., 2014).

Los PEOA incluyen tanto procesos heterogéneos como homogéneos. En los primeros, la formación de HO[•] sobre la superficie del electrodo se produce por vía electroquímica (reacción 1), como en la oxidación anódica, o de forma fotoquímica como en la fotoelectrolisis.

$$H_2 O + MO_x \to MO_x [HO^{-}] + H^+ + e^-$$
 (R1)

Siendo MO_x un óxido metálico en la superficie de un electrodo.

Por el contrario, en los procesos homogéneos, los radicales se generan en el propio medio de reacción, como en los procesos electro-Fenton, fotoelectro-Fenton y sonoelectro-Fenton. Estos PEOA homogéneos constituyen una intensificación del proceso Fenton, basado en la descomposición de H_2O_2 promovida por sales de hierro en medio ácido (pH 3). Como muestra la Figura 2, se trata de un proceso redox en el que el H_2O_2 puede actuar como reductor (dando lugar a la formación de HO[•]) y como oxidante (formando HOO[•]). No obstante, la regeneración del Fe²⁺ sigue una cinética más lenta. En el proceso electro-Fenton, la regeneración de Fe²⁺ ocurre también a partir de la reducción de Fe³⁺ en el cátodo (Brillas et al., 2009; Sirés et al., 2014).



Figura 2 - Reacciones redox del proceso Fenton.

2.2.1. Electrodos utilizados en procesos de electrooxidación.

En los procesos de oxidación electroquímica, los denominados Ánodos Dimensionalmente Estables (*Dimensionally Stable Anode* o DSA) destacan por su alta estabilidad electroquímica y larga vida útil (Costa y Olivi, 2009). Estos materiales son soportes de titanio con cobertura de óxidos de metales nobles conductores, tales como PbO₂, SnO₂, RuO₂ y IrO₂ (Panić et al., 2005; Subba Rao, et al., 2014).

Estos electrodos pueden clasificarse en activos y no activos, atendiendo a la capacidad del catión metálico dentro de la matriz cristalina para alcanzar estados de oxidación mayores (Costa y Olivi, 2009). Los electrodos no activos, como Ti/PbO₂ y Ti/SnO₂, actúan en el proceso electroquímico como sumidero de electrones, de forma que presentan una interacción baja con el HO[•] que se forma en el proceso. Por el contrario, los electrodos activos, como Ti/IrO₂ y Ti/RuO₂, son susceptibles de interaccionar con el HO[•] generado sobre la superficie del electrodo, alternando el estado de oxidación del catión metálico y formando el denominado *óxido superior*, tal como se muestra en la reacción 2 (Comninellis, 1994; Tahar y Savall, 1998; Panizza y Cerisola, 2009), produciendo la oxidación de la materia orgánica de acuerdo con la reacción 3:

$$MO_x[HO^{-}] \to MO_{x+1} + H^+ + e^-$$
 (R2)

$$MO_{x+1} + R \to MO_x + I \tag{R3}$$

Siendo M = Ir o Ru, R = compuesto orgánico, I = compuestos intermedios de reacción.

Puesto que la capacidad oxidante de los HO[•] es mayor que la de los óxidos como IrO₃, los electrodos activos presentan una menor eficiencia en el proceso electroquímico de oxidación de materia orgánica que los materiales no activos (Tahar et al., 2009b). Sin embargo, la principal ventaja de los electrodos activos es que son materiales especialmente adecuados para los procesos electroquímicos en medios que presentan alta concentración de cloruro (Costa y Olivi, 2009), promoviendo las reacciones de evolución del mismo (reacción 4), la generación de ácido hipocloroso en medio ácido (reacción 5) y anión hipoclorito en medio básico (reacción 6), como se muestra a continuación:

El cloruro presente en el medio se oxida a cloro en el ánodo (pH \leq 3)

$$2Cl^- \leftrightarrow Cl_2 + 2e^- \tag{R4}$$

El cloro formado se hidroliza produciendo ácido hipocloroso (HClO) ($3 \le pH \le 7,5$)

$$Cl_2 + H_2 0 \leftrightarrow HCl0 + H^+ + Cl^- \tag{R5}$$

El cuál, en medio básico (pKa = 7,53), cede un protón y forma anión hipoclorito (ClO⁻)

$$HClO \leftrightarrow ClO^- + H^+$$
 (R6)

Se conoce como cloro activo el conjunto formado por cloro, ácido hipocloroso y anión hipoclorito. Estas especies pueden reaccionar con la materia orgánica mediante mecanismos de adición, sustitución y transferencia electrónica (Emmanuel et al., 2004). La reacción 7 muestra la oxidación indirecta de materia orgánica por cloro activo:

$$Cloro\ activo + R \to I \to CO_2 + H_2O + Cl^- \tag{R7}$$

Los procesos electroquímicos de oxidación directa en presencia de cloro activo que tienen lugar sobre la superficie del ánodo se muestran en las reacciones 8 y 9 (Scialdone et al., 2009):

$$MO_x[HO^-] + Cl^- \to MO_x[HOCl] + e^-$$
 (R8)

$$MO_{x}[HOCl] + R \to I \to MO_{x} + CO_{2} + H_{2}O + H^{+} + Cl^{-}$$
 (R9)

No obstante, en medios con alta concentración de cloruro, según Vione et al. (2005) y Palma-Goyes et al. (2014), los HO[•] formados durante el proceso y que no se encuentran adsorbidos sobre los electrodos, pueden reaccionar con Cl⁻ produciendo ClHO^{•-} (reacción 10), el cual en medio ácido se protonaría para dar lugar al radical cloruro Cl[•] (reacción 11). El Cl[•] podría reaccionar con otros aniones Cl⁻, formando el anión radical dicloruro Cl₂^{•-} (reacción 12), que promueve la cloración de la materia orgánica, como en el caso del fenol (reacciones 13-15). El poder oxidante de Cl₂^{•-} es inferior al de HO[•], pero su vida media es mayor (Palma-Goyes et al., 2014).

$$Cl^- + HO^- \to ClHO^{--} \tag{R10}$$

$$ClHO^{\cdot-} + H^+ \to Cl^{\cdot} + H_2O \tag{R11}$$

$$Cl^{\cdot} + Cl^{-} \to Cl_{2}^{\cdot -} \tag{R12}$$

$$[H - C_6 H_4 - OH] + Cl_2^{-} \to [H - (C_6 H_4)^{+} - OH] + 2Cl^{-}$$
(R13)

$$[H - (C_6 H_4)^{+} - OH] \rightarrow [H - C_6 H_4 - O^{+}] + H^+$$
(R14)

$$[H - C_6 H_4 - 0^{-}] + C l_2^{--} \rightarrow [C l - C_6 H_4 - 0H] + C l^{--}$$
(R15)

Por tanto, la alta salinidad (principalmente debido a la presencia de Cl⁻) que caracteriza las aguas de retorno de la fracturación hidráulica hace necesario el uso de electrodos activos para la aplicación de los Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada en el tratamiento de estas aguas.

3. OBJETIVOS DEL PROYECTO

El objetivo principal del presente proyecto es el estudio de Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada (PEOA) para el tratamiento de aguas de retorno simuladas de fracturación hidráulica. Con tal finalidad, se establecieron los siguientes objetivos específicos:

- Puesta a punto de una instalación de electrooxidación con un sistema DSA-Ti: Realización de ensayos preliminares de electrooxidación de fenol utilizando diferentes electrolitos de soporte.
- Aplicación de los procesos de electrooxidación y electro-Fenton en aguas simuladas de fracturación hidráulica: A fin de evaluar la efectividad del proceso se realiza un seguimiento de la evolución del carbono orgánico total (COT), pH, H₂O₂, hierro en disolución, fenol e intermedios aromáticos.
- <u>Caracterización del ánodo</u>, antes y después de su empleo en los PEOA para analizar las causas de desactivación de los electrodos.
- Estimación del coste de operación para el mejor de los procesos ensayados.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Reactivos y electrodos.

En los ensayos y análisis se emplearon: fenol, hidroquinona, resorcinol, catecol, p-benzoquinona, 2- y 4-clorofenol, 2,4- y 2,6-diclorofenol, 2,4,5- y 2,4,6-triclorofenol, pentaclorofenol, HCl, NaCl, NaOH, Na₂SO₄ y FeCl₂·4H₂O de alta pureza, de Sigma-Aldrich y Panreac Química SAU. Todas las disoluciones se han preparado utilizando agua ultrapura Milli-Q.

Los electrodos que se han utilizado en este estudio se muestran en la Figura 3. Como ánodo se ha empleado un electrodo de Ti/RuO₂/IrO₂ (Ru: 70% e Ir: 30%, en masa), y como cátodo uno de Ti, ambos con una superficie útil de 12,3 cm².



Figura 3 – Electrodos empleados en la oxidación electroquímica de fenol (Ti/RuO₂/IrO₂, izquierda; Ti, derecha).

4.2. Instalación y método experimental.

Los experimentos para la oxidación electroquímica de fenol se realizaron en un reactor de vidrio encamisado tipo tanque agitado discontinuo, mostrado en la Figura 4, con un volumen útil de reacción de 500 mL. Para el suministro de energía al sistema se utilizó una fuente de alimentación PS3005D (Velleman), que permite operar en el rango 0-30 V y 0-5 A.



Figura 4 – Esquema de la instalación experimental empleada en la oxidación electroquímica de fenol.

Cada una de las muestras que se tomó del reactor fue filtrada a través de membranas de PTFE, con un diámetro de poro de 0,45 µm. Adicionalmente, cuando se utilizaron electrolitos clorados, para las muestras destinadas a la medida de carbono orgánico total, se precipitaron los cloruros como AgCl, con AgNO₃.

Tras la realización de cada experimento, los electrodos fueron lavados mediante un proceso consistente en la electrólisis de una disolución de NaOH 1 M, con una densidad de corriente de 50 mA/cm² durante 30 min.

Las condiciones de operación comunes a todos los experimentos se recogen en la Tabla 2. Se ha utilizado fenol como compuesto modelo para el estudio de la oxidación de materia orgánica mediante PEOA.

Tabla 2 - Condiciones de operación en los experimentos de oxidación electroquímica.

[Fenol] ₀	i	T ^a	nHa	Agitación	t _{Reacción}	
(mg/L)	(mA/cm ²)	(°C)	hm	(rpm)	(min)	
100	50	50	3	500	180	

Se realizaron una serie de ensayos preliminares para analizar el método de electrooxidación de materia orgánica en diferentes electrolitos de soporte. La Tabla 3 muestra la composición de los electrolitos empleados.

		Nº Experimento	[SO4 ²⁻] ₀ (g/L)	[Cl ⁻] ₀ (g/L)
sosi	ios	1	9,6	0
Enso	prev	2	9,6	1,0
Τ		3	0	1,0

Tabla 3 – Composición de los electrolitos empleados en los ensayos previos.

Por otro lado, las aguas de fracturación hidráulica simuladas fueron preparadas mediante disoluciones de Cl⁻ y Fe²⁺ (ambos en concentraciones similares a las encontradas en aguas de retorno de la fracturación hidráulica), analizándose el efecto que la adición inicial de H₂O₂ (en diferentes concentraciones) podría ejercer sobre los diferentes sistemas estudiados. La Tabla 4 recoge las características específicas de estos experimentos.

	N°	[Cl ⁻]0	$[H_2O_2]_0$	$[Fe^{2+}]_0$
	Experimento	(g/L)	(mg/L)	(mg/L)
ÿ	4	10	0	0
ació	5	10	125	0
oxid	6	10	250	0
ctro	7	10	375	0
Ele	8	10	500	0
•	9	10	0	50
nton	10	10	125	50
o-Fe	11	10	250	50
ectro	12	10	375	50
El	13	10	500	50

Tabla 4 – Condiciones de operación específicas de los experimentos realizados con aguas simuladas de fracturación hidráulica.

4.3. Métodos de análisis.

4.3.1. Cromatografía de gases / Espectrometría de Masas (CG/EM)

Los compuestos aromáticos clorados formados por la oxidación de fenol en presencia de cloro activo fueron en primer lugar identificados mediante un equipo de CG/EM Saturn 2100T (Varian). Los compuestos orgánicos fueron extraídos y concentrados con n-hexano previo a su análisis.

4.3.2. Medida del Carbono Orgánico Total (COT).

El grado de mineralización alcanzado se determinó mediante la medida del contenido en carbono orgánico total de la muestra, utilizando un Analizador de Carbono Total TOC-V CSH (Shimadzu). Este equipo determina la concentración de carbono total y de carbono inorgánico, y calcula la concentración de carbono orgánico total por diferencia de los dos anteriores. La concentración de carbono total se obtiene oxidando la muestra en aire a 680 °C en un reactor de cuarzo, empleando un catalizador de Pt/Al₂O₃. El CO₂ formado en este proceso es arrastrado con aire de alta pureza y con un caudal de 150 mL/min, y es cuantificado con un detector infrarrojo no dispersivo (NDIR). Antes de llegar al detector, la corriente se enfría y deshumidifica, atravesando a continuación un eliminador de halógenos. Posteriormente, se cuantifica la concentración de carbono inorgánico, tomando otra alícuota de la muestra y acidificándola con ácido fosfórico al 25 % (v/v), con el objetivo de convertir los posibles

carbonatos y bicarbonatos disueltos en CO_2 , tras lo que se burbujea la disolución y se arrastra de nuevo el CO_2 formado hasta el detector infrarrojo.

4.3.3. Identificación de compuestos mediante Cromatografía Líquida.

La cuantificación de fenol, así como la de los intermedios aromáticos de oxidación que aparecen durante la reacción, se realizó mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (o HPLC, por sus siglas en inglés). Para ello, se utilizó un cromatógrafo HPLC UV-Vis (Varian), empleando una columna C18 Microsorb-MV 100-5, de 150x4,6 mm. Fenol, hidroquinona, resorcinol, catecol y p-benzoquinona, fueron medidos a 210 nm (246 nm en el caso de p-benzoquinona), empleando como fase móvil H_2SO_4 4 mM, con un caudal de 0,8 mL/min y 50 °C. Compuestos clorados: 2- y 4-clorofenol; 2,4- y 2,6-diclorofenol; 2,4,5- y 2,4,6-triclorofenol; y pentaclorofenol fueron cuantificados a 284 nm empleando una fase móvil compuesta por 60 % de CH₃COOH 75 mM y 40 % de ACN, con un caudal de 0,8 mL/min a 35 °C.

4.3.4. Medida del pH.

El pH de cada una de las muestras se midió con un pHímetro modelo GLP 21+ (Crison).

4.3.5. Medida de la concentración de H₂O₂ en disolución.

En aquellos experimentos en los que se estudió el efecto de la adición de H_2O_2 , se realizó el seguimiento de su concentración en disolución. Para ello, se prepararon en tubos de ensayo disoluciones de 4,5 mL de agua desionizada con 0,5 mL de oxisulfato de titanio (TiOSO₄), y se añadieron alícuotas de 0,5 mL de la muestra. A continuación, se midió la absorbancia en un espectrofotómetro Cary 60 UV-Vis (Agilent Technologies) empleando una longitud de onda de 410 nm. La recta de calibrado para cuantificar la concentración de H_2O_2 viene dada por:

$$[H_2O_2]\left(\frac{mg}{L}\right) = 463 \cdot Abs_{410nm}$$

4.3.6. Medida de la concentración de Fe en disolución.

La concentración de hierro en disolución, se determinó mediante espectrofotometría. A 4 mL de muestra se añaden 0,5 mL de hidroxilamina (que reduce el Fe³⁺ en disolución a Fe²⁺) y la mezcla se mantiene en reposo durante 15 min, añadiendo a continuación 0,5 mL de fenantrolina (que forma un complejo estable de color rojo con el Fe²⁺). La medida de la absorbancia a 510 nm se realizó en un espectrofotómetro Cary 60 UV-Vis (Agilent Technologies). La correspondiente recta de calibrado viene dada por:

$$[Fe]\left(\frac{mg}{L}\right) = 6,0344 \cdot Abs_{510nm}$$

4.3.7. Caracterización de electrodos mediante Voltametría Cíclica.

Los electrodos se caracterizaron antes y después de reacción, mediante voltametría cíclica. Para la realización de las voltametrías, se utilizó un potenciostato PGSTAT 128N (Autolab). Como electrodo de trabajo se utilizó el DSA (Ti/RuO₂/IrO₂) empleado en los diferentes PEOA, como contraelectrodo el cátodo de Ti y un electrodo Ag/AgCl como referencia. Las voltametrías cíclicas se registraron a 25 °C con una velocidad de barrido de 0,01 V/s, en un intervalo de potencial entre -1,5 y 2 V. Los ensayos se realizaron con una disolución de 20 g/L de NaCl, a pH 3. De los voltagramas registrados se obtuvo el área culómbica, que representa la energía por unidad de tiempo que interviene en un ciclo completo de oxidación-reducción para el sistema electroquímico analizado.

5. RESULTADOS

5.1. Ensayos iniciales de electrooxidación de fenol.

Para poder determinar el efecto de la presencia de cloruro en la electrooxidación de fenol, se realizó un estudio comparativo empleando tres electrolitos de soporte diferentes: sulfato $(SO_4^{2-}: 9, 6 \text{ g/L})$; sulfato-cloruro $(SO_4^{2-}: 9, 6 \text{ g/L})$ y cloruro $(Cl^-: 1 \text{ g/L})$.

5.1.1. Evolución de COT y pH

En la Figura 5 se muestra la variación de COT en función del tiempo de reacción. Se observa que cuando el electrolito de soporte está formado solamente por sulfato, la degradación de materia orgánica es prácticamente nula (mineralización del 2,1 %). Sin embargo, cuando hay cloruro en el medio, tanto en ausencia como en presencia de sulfato, aumentan la velocidad y el grado de mineralización. Estos resultados concuerdan con los estudios de Comninellis y Nerini (1995), y Costa y Olivi (2009), en los que la velocidad de reducción de COT aumenta en presencia de cloruro.



Figura 5 – Evolución del COT en función del tiempo de reacción en los ensayos previos. [Fenol]₀ = 100 mg/L, 50 mA/cm², 50 °C, $pH_0 = 3$.

Por tanto, puede deducirse que, en presencia de sulfato, la oxidación de la materia orgánica trascurre de forma directa por radicales HO[•] quimiadsorbidos sobre la superficie del ánodo (constituida por óxidos superiores de Ru e Ir, reacción 2). Por el contrario, cuando hay cloruro en el medio, se produce también oxidación indirecta, mediada por las especies activas derivadas de Cl⁻ (Cl₂, HClO, ClO⁻, reacción 7).

La presencia de cloruro también afecta a la evolución del pH, recogida en la Figura 6. La variación más importante de pH se produce en ausencia de sulfatos. En esta circunstancia y debido al pH inicial ácido, los protones que se generan en el ánodo por la evolución de oxígeno (reacción 16) son consumidos en el cátodo por la evolución de hidrógeno (reacción 17), de forma que el anión sulfato ejerce un efecto tampón, manteniendo constante el pH del medio.

$$2H_2 0 \to 0_2 + 4H^+ + 4e^- \tag{R16}$$

$$2H^+ + 2e^- \to H_2 \tag{R17}$$

Cuando hay solamente cloruro, se produce en el ánodo la reacción de evolución del mismo (reacción 4) frente a la de oxígeno, por lo que el consumo de protones en el cátodo conduce a un aumento del pH, con la consiguiente formación de hipoclorito (reacciones 5 y 6), y el establecimiento de un pH constante en torno a 7,5. La disminución intermedia del pH puede atribuirse a la formación de ácidos orgánicos de cadena corta como resultado de la oxidación de fenol.



Figura 6 – Evolución del pH del medio de reacción en los ensayos previos. [Fenol] $_0 = 100 \text{ mg/L}, 50 \text{ mA/cm}^2, 50 \text{ °C}, \text{pH}_0 = 3.$

5.1.2. Evolución de fenol

La Figura 7 recoge la evolución del fenol. Se aprecia que en ausencia de cloruro la eliminación de fenol es prácticamente nula, mientras que en su presencia, se alcanza la conversión completa de fenol, más rápida en ausencia de sulfato. La desaparición de fenol se puede ajustar a una cinética de pseudo-primer orden (Panizza y Cerisola, 2004; Andrade et al., 2008). La Tabla 5 recoge los valores obtenidos para la constante cinética aparente (k_{ap}) y de los correspondientes coeficientes de correlación.



Figura 7 – Evolución de la concentración de fenol en los ensayos previos. [Fenol]₀ = 100 mg/L, 50 mA/cm², 50 °C, $pH_0 = 3$.

Tabla 5	- Constante	cinética	aparente	de	desaparición	de	fenol	empleando	diferentes
electrolitos d	e soporte. [F	$enol]_0 = 1$	100 mg/L,	, 50	mA/cm^2 , 50 °	C, p	$bH_0 = 3$	3.	

Electrolito de soporte	$k_{ap} \cdot 10^3 (min^{-1})$	R ²	
9,6 g/L SO4 ²⁻	0,3	0,9998	
9,6 g/L SO4 ²⁻ , 1 g/L Cl ⁻	26,3	0,9880	
1 g/L Cl ⁻	120,5	0,9967	

5.1.3. Evolución de los productos de reacción

En medios con cloruro puede tener lugar la formación de compuestos aromáticos clorados, de alta toxicidad. En ausencia de cloruro, la oxidación de fenol transcurre en sus primeras etapas vía formación de hidroquinona, catecol, resorcinol, p-benzoquinona y o-benzoquinona (Zazo et al., 2005). Sin embargo, cuando hay cloruro en el medio de reacción, se favorece la formación de 2-clorofenol (2-CP) y 4-clorofenol (4-CP) en las primeras etapas de oxidación del fenol (Vione et al., 2005).

Con el objetivo de estudiar la formación de compuestos organo-clorados en matrices acuosas con Cl⁻, se analizaron los efluentes de reacción mediante cromatografía de gases y espectroscopía de masas (CG/EM). Los resultados del análisis mostraron la presencia de mono-, di-, tri- y pentaclorofenoles. Por ello, y para poder analizar la evolución de las principales especies cloradas en la oxidación de fenol, se utilizó cromatografía líquida de alta resolución, mediante la cual se identificaron 2- y 4-CP; 2,4- y 2,6-diclorofenol (2,4-DCP y 2,6-DCP, respectivamente); y 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP); pero no 2,4,5-triclorofenol (2,4,5-TCP) ni pentaclorofenol (PCP). Tampoco de detectaron resorcinol ni p-benzoquinona.

La Figura 8 muestra la evolución de los intermedios aromáticos de la oxidación electroquímica de fenol. En ausencia de cloruro (Figura 8-A) se detectaron hidroquinona y catecol, ambos en concentraciones por debajo de 1 mg/L. En presencia de cloruro (Figuras 8-B y 8-C), se observó la formación de clorofenoles y no se detectaron intermedios de reacción no clorados. Los intermedios aromáticos clorados desaparecieron tras 90 minutos de reacción en el medio con cloruro, mientras que con sulfato, estos intermedios persisten tras 180 minutos.

Desarrollo de sistemas de electrooxidación para el tratamiento de aguas provenientes de fracturación hidráulica Manuel Peñas Garzón





Figura 8 – Evolución de los intermedios aromáticos de la electrooxidación de fenol en diferentes electrolitos de soporte: A) 9,6 g/L SO₄²⁻; B) 9,6 g/L SO₄²⁻ y 1 g/L Cl⁻; C) 1 g/L Cl⁻. [Fenol]₀ = 100 mg/L, 50 mA/cm², 50 °C, $pH_0 = 3$.

La evolución de los intermedios de reacción que se muestra en la Figura 8-C es consistente con varios estudios anteriores (Vione et al., 2005; Saylor et al., 2012; y Tasic et al., 2014). Estos autores proponen que el Cl₂⁻⁻ es capaz de insertarse en el anillo aromático del fenol (reacciones 13-15). De esta forma, se daría en primer lugar la formación de monoclorofenoles (2- y 4-CP) y se continuaría con la formación de diclorofenoles (2,4-DCP y 2,6-DCP) y triclorofenoles (2,4,6-TCP). Posteriormente, estos intermedios aromáticos clorados se oxidarían formando ácidos orgánicos de cadena corta tras la apertura del anillo bencénico, que finalmente se oxidarían a CO₂, H₂O, Cl₂ y HCIO o ClO⁻ (en función del pH) como productos finales, siguiendo la ruta de oxidación que se muestra en la Figura 9 (Saylor et al., 2012; Tasic et al., 2014).



Figura 9 – Ruta de oxidación electroquímica de fenol en medio con cloruro (Adaptado de Saylor et al., 2012).

5.2. Aplicación de PEOA en aguas simuladas de fracturación hidráulica.

El estudio de PEOA en aguas simuladas de fracturación hidráulica se realizó empleando una disolución de 100 mg/L de fenol en una matriz acuosa de alta salinidad (10 g/L Cl⁻). Con el objetivo de intensificar el proceso, se añadió H_2O_2 como precursor de radicales HO_x [•]. Los ensayos se realizaron tanto en ausencia como en presencia de Fe en disolución, analizando de este modo dos PEOA: electrooxidación y electro-Fenton.

5.2.1. Electrooxidación.

Se analiza el efecto que produce la adición de H_2O_2 en la oxidación electroquímica de aguas simuladas de fracturación hidráulica. Para ello, se aumentó progresivamente la dosis de H_2O_2 en cada ensayo, hasta alcanzar la cantidad estequiométrica teórica para la completa mineralización de fenol (500 mg/L).

Las Figuras 10-A y 10-B recogen la evolución del COT y el pH, respectivamente. En la primera se observa una disminución inicial de COT del 75 % tras 45 minutos de reacción, independientemente de la concentración inicial de H₂O₂. No obstante, se puede apreciar que la velocidad de este proceso es mayor cuanto menor es la concentración inicial de H₂O₂, lo que puede deberse a la formación de productos de condensación en el electrodo. Según Panic et al. (2005), la oxidación de fenol en ánodos de Ti/RuO₂/IrO₂ genera una capa de oligómero (polioxifenileno), insoluble en medio ácido y soluble en medio básico. Por tanto, se puede

establecer que en las etapas iniciales de la reacción se produce la formación de dicha especie a mayor velocidad cuanto menor es la concentración inicial de H₂O₂, y que se deposita sobre la superficie del ánodo. Conforme el pH del medio aumenta, tiene lugar la disolución parcial del oligómero, de forma que se detecta una subida de COT. La formación de este oligómero concuerda con los resultados de Martínez-Huitle y Ferro (2006), Paniza y Cerisola (2009), Tahar et al. (2009, a y b), y Tasic et al. (2014), señalando también que se forma tanto en DSA como en otros electrodos habitualmente empleados en electrooxidación (BDD, Ta/PbO₂, etc.). En la Figura 10-A se puede observar, además, que el oligómero no puede ser electroquímicamente degradado en las condiciones de operación de este estudio.



Figura 10 – Evolución de: A) COT, B) pH, en la electrooxidación de aguas simuladas de fracking para diferentes concentraciones iniciales de H₂O₂. [Fenol]₀ = 100 mg/L, [Cl⁻]₀ = 10 g/L, 50 mA/cm², 50 °C, pH₀ = 3.

La Figura 11 muestra la evolución de la concentración de H_2O_2 en disolución a lo largo del tiempo de reacción. Se puede apreciar que dicha concentración se hace prácticamente nula tras 45 minutos en todos los casos estudiados. De acuerdo con Dominguez et al. (2013), en los electrodos tiene lugar la descomposición radicalaria de H_2O_2 , lo que incluye los procesos de oxidación en el ánodo, produciendo HOO[•] (reacción 18), y de reducción en el cátodo, formando HO[•] (reacción 19):

$$H_2 O_2 \to HOO^{-} + H^+ + e^-$$
 (R18)

$$H_2O_2 + e^- \to HO^{\cdot} + OH^- \tag{R19}$$

Sin embargo, dado que la adición de H_2O_2 no tuvo un impacto relevante en la eliminación de COT, aunque sí en la velocidad de formación de oligómero, es probable que ocurran reacciones parásitas en las que se produzca la descomposición no radicalaria del H_2O_2 (reacción 20), reacción con Cl⁻ (reacción 21), o incluso consumo de radicales HO[•] y HOO[•] (reacciones 22 y 23) (Vione et al., 2005; Brillas et al., 2009):

$$2H_2O_2 \to O_2 + 2H_2O$$
 (R20)

$$H_2O_2 + Cl^- + H^+ \to HClO + H_2O \tag{R21}$$

$$H0^{\cdot} + H^+ + e^- \to H_20 \tag{R22}$$

$$HOO' + 3H^+ + 3e^- \to 2H_2O$$
 (R23)



Figura 11 – Evolución de la concentración de H_2O_2 en disolución en la electrooxidación de fenol en medio con cloruro. [Fenol]₀ = 100 mg/L, [Cl⁻]₀ = 10 g/L, 50 mA/cm², 50 °C, pH₀ = 3

La evolución de fenol en los procesos de electrooxidación en aguas simuladas de fracturación hidráulica se muestra en la Figura 12. Como se puede observar, la velocidad de eliminación de fenol disminuye conforme aumenta la concentración inicial de H_2O_2 . Este resultado concuerda con la evolución inicial de COT antes analizada, y se atribuye a una mayor velocidad de formación de oligómero en ausencia de H_2O_2 .



Figura 12 –Concentración de fenol en función del tiempo de electrooxidación para diferentes concentraciones iniciales de H_2O_2 . [Fenol]₀ = 100 mg/L, [Cl⁻]₀ = 10 g/L, 50 mA/cm², 50 °C, pH₀ = 3.

La Figura 13 recoge la evolución de los compuestos aromáticos clorados formados durante la electrooxidación de aguas simuladas de fracturación hidráulica. Como puede verse, la totalidad de los compuestos aromáticos clorados identificados en este estudio desaparecen tras 45 minutos de electrooxidación. No obstante, la concentración de estos compuestos aumenta conforme se incrementa la concentración inicial de H_2O_2 . Puede establecerse, por tanto, que una mayor concentración inicial de H_2O_2 produce una mayor formación de clorofenoles mediante procesos de oxidación directa sobre los electrodos (reacciones 8-9).



90

t (min)

60

0

30

120

150

180

5.2.2. Electro-Fenton.

Como se indicó en la Introducción, las aguas de retorno del proceso de fracturación hidráulica presentan una amplia variedad de cationes, aniones y metales en disolución. Hasta ahora, se ha analizado el efecto de la presencia de iones cloruro (aniones presentes en mayor proporción de las aguas de retorno) en la electrooxidación. No obstante, la presencia de hierro en disolución en dichas aguas puede ser interesante de cara a su tratamiento mediante el uso del proceso electro-Fenton.

El estudio que a partir de ahora se presente emplea disoluciones con 10 g/L de Cl⁻ y 50 mg/L de Fe²⁺, con una concentración inicial de fenol de 100 mg/L. Al igual que en el apartado anterior, se estudió la adición de H₂O₂ a concentraciones iniciales de 0, 125, 250, 375 y 500 mg/L. La Figura 14 muestra la evolución del COT, pH y Fe en disolución en los experimentos de electro-Fenton realizados.



En la Figura 14-A se puede observar cómo se repite el comportamiento de los experimentos de electrooxidación, si bien el grado de mineralización de materia orgánica en los procesos de electro-Fenton es superior. Por otro lado, en la etapa de descenso de COT se observa una

velocidad de degradación más rápida cuanto mayor es la concentración inicial de H_2O_2 , lo que supone una tendencia opuesta a la observada en los experimentos de electrooxidación. Este hecho se atribuye al mayor número de procesos indirectos de oxidación que se dan en el medio como consecuencia de la descomposición radicalaria del H_2O_2 en el proceso electro-Fenton.

Se observa en la Figura 14-B que, en presencia de H_2O_2 , el pH disminuye en los primeros 15 minutos de reacción, lo que se puede atribuir a varios factores: Por un lado, a una rápida formación de ácidos orgánicos de cadena corta y, por otro, a un desplazamiento de la reacción de evolución de hidrógeno sobre el cátodo, en favor de la reducción de Fe³⁺, con lo que se produciría un menor consumo de protones del medio.

La subida de pH que ocurre posteriormente tiene un efecto directo sobre la concentración de hierro disuelto en el medio, como se puede apreciar en la Figura 14-C. Cuando el pH es superior a 5 se produce la precipitación de Fe^{3+} en forma de $Fe(OH)_3$, lo que concuerda con los resultados de Gallard et al. (1999) y Brillas et al. (2009). En todos los experimentos de electro-Fenton llevados a cabo, la concentración de H_2O_2 en disolución es nula tras los primeros 15 minutos de reacción. Este resultado se atribuye a la rápida descomposición radicalaria que tiene lugar por la presencia de Fe^{2+} en las aguas simuladas de fracturación hidráulica.

La evolución de fenol en el proceso electro-Fenton en aguas simuladas de fracturación hidráulica se muestra en la Figura 15. Se observa desaparición completa de fenol tras 15 minutos de reacción en todos los casos estudiados.



Figura 15 – Evolución de fenol en procesos electro-Fenton en aguas simuladas de fracking para diferentes concentraciones iniciales de H₂O₂. [Fenol]₀ = 100 mg/L, [Cl⁻]₀ = 10 g/L, [Fe²⁺]₀ = 50 mg/L, 50 mA/cm², 50 °C, pH₀ = 3. (*Sólo se aprecian los datos de concentración inicial de H₂O₂ 0 mg/L, pero se debe a la superposición de valores del conjunto de experimentos*).

Este rápido proceso de degradación también se puede apreciar en la evolución de los intermedios aromáticos clorados derivados de la oxidación de fenol, que se recoge en la Figura 16, en la que se puede ver cómo, a medida que aumenta la cantidad inicial de H₂O₂ añadida, se produce una disminución en la concentración de los intermedios clorados analizados, de forma que, para una concentración inicial de H₂O₂ de 500 mg/L, no se detectan intermedios aromáticos clorados (Figura 16-E). Ensayos adicionales realizados en los primeros minutos de reacción, confirman que en esas condiciones no tiene lugar la formación de clorofenoles.



t (min)

Estos resultados describen un comportamiento opuesto al observado en el proceso de electrooxidación, lo que puede deberse al mayor número de reacciones de oxidación indirecta como consecuencia de las especies oxidantes formadas (HO_x, Cl₂⁻) tras la descomposición del H₂O₂ en el proceso electro-Fenton en aguas simuladas de fracturación hidráulica.

5.3. Caracterización de los electrodos.

Los electrodos, antes y después de reacción, se sometieron a voltametría cíclica. Los voltagramas registrados se muestran en la Figura 17, y los valores calculados para el área culómbica se recogen en la Tabla 6. Se observa que en el electrodo Ti/RuO₂/IrO₂ disminuye el área culómbica tras su empleo en electrooxidación y electro-Fenton en aguas simuladas de fracturación hidráulica. Esto se puede explicar por la formación y deposición de los oligómeros antes citados sobre la superficie del ánodo. La Tabla 6 muestra que la reducción del área culómbica en el proceso de electrooxidación es mayor (72,6 %) que en el proceso electro-Fenton (31,1 %), lo que se atribuye a una mayor redisolución de dicho oligómero tras la aplicación de este último proceso.

En la Figura 17 también se muestra la voltametría cíclica realizada sobre los electrodos tras el proceso de lavado. Se aprecia en este caso que no se puede recuperar el estado inicial de los electrodos, consecuencia del deterioro que experimentan por su uso en procesos de oxidación electroquímica. No obstante, el voltagrama obtenido tras electro-Fenton sugiere que en este proceso es posible la eliminación casi completa del oligómero, presentando un área culómbica similar a la de los electrodos sometidos al proceso de limpieza.



Figura 17 – Voltagramas registrados [-1,5 a 2 V; 0,01 V/s; 20 g/L Cl⁻] de los electrodos utilizados en PEOA de aguas simuladas de fracking.

Tipo de sistema	Área culómbica (mW)
Electrodos iniciales	28,9
Electrodos después de electrooxidación	7,9
Electrodos después de electro-Fenton	19,9
Electrodos después de limpieza	22,4

Tabla 6 – Área culómbica de los electrodos sometidos a voltametría cíclica.

6. ESTUDIO ECONÓMICO

En este estudio se propone una planta modular, transportable a pie de pozo para operación in situ. El diagrama de bloques de la instalación propuesta se representa en la Figura 18.



Figura 18 – Diagrama de bloques de la instalación industrial propuesta.

La primera etapa de la instalación consta de un desarenador para separar la arena que acompaña al fluido de fracturación, dado que podría deteriorar los electrodos por abrasión. La segunda etapa consistiría en el ajuste del pH mediante la adición de ácido clorhídrico. A continuación, se calienta la corriente de entrada al reactor con la de salida del mismo, para procurar así el máximo aprovechamiento energético del sistema. En el reactor se llevaría a cabo el proceso electro-Fenton, empleando H_2O_2 . La subida de pH que se produce durante la reacción promueve la precipitación del hierro en forma de Fe(OH)₃, por lo que se requiere una etapa de sedimentación para separar los lodos generados. La gestión de estos lodos constituye una partida de los costes de operación.

6.1. Estimación del coste de operación.

Para los cálculos se ha adoptado un reactor de 30 m³, que corresponde al volumen de carga de un camión de transporte de petróleo estándar (Hearne et al., 2015), y 60 minutos de tratamiento electro-Fenton, con 500 mg/L de H₂O₂. El coste de operación incluye las partidas correspondientes al consumo de reactivos (HCl y H₂O₂), y energía para el proceso electro-Fenton, así como la gestión de los lodos. Se ha omitido el coste asociado al calentamiento de la corriente de entrada al reactor, puesto que, como se ha indicado, se utiliza para ello la entalpía de la corriente de salida y se cuenta, además, con la entalpía de reacción, dado el carácter exotérmico del proceso de oxidación.

Para el tratamiento de una carga de 30 m³, se necesitaría la adición de 2,10 kg de HCl (2,49 L de disolución al 37 %) para el ajuste del pH. Por otro lado, la dosis de H₂O₂ necesaria (500 mg/L) supone 46,23 kg (45,5 L de una disolución al 33 %). El consumo de energía eléctrica representa en torno a 110-115 kWh. Además, se producen 1,50 kg de Fe(OH)₃, que, con una consistencia de los lodos del 2 %, suponen 75,0 kg de lodos. En la Tabla 7 se desglosan los costes de operación. Como puede verse, la partida más importante corresponde al consumo de H₂O₂ (40 %), como, en general, ocurre en los procesos de base Fenton para el tratamiento de aguas.

Tabla 7 – Costes de operación del proceso electro-Fenton aplicado a aguas de retorno de fracturación hidráulica.

Concepto	Precio	Coste (ϵ/m^3)
HCl	0,18 €/kg	0,013
H_2O_2	0,23 €/kg	0,354
Electricidad	0,078 €/kWh *	0,293
Gestión lodos	0,09 €/kg	0,225
Total	-	0,885

*MINETAD, 2016

El tratamiento conseguiría una reducción de COT en torno al 65 %, además de eliminar los iones metálicos en disolución, como hierro. Sin embargo, la presencia en el efluente de productos de condensación y especies orgánicas cloradas suponen una serie de inconvenientes, cuya superación requiere el esfuerzo de investigación necesario para profundizar en el conocimiento de esta técnica de cara a su implantación potencial.

7. CONCLUSIONES

Los resultados del presente proyecto permiten extraer las siguientes conclusiones:

- Los PEOA constituyen métodos factibles para el tratamiento de contaminantes orgánicos en aguas de alta salinidad, como las de retorno en operaciones de fracturación hidráulica. No obstante, es preciso seleccionar de forma adecuada el proceso y las condiciones de operación para evitar la formación de especies organocloradas. La aplicación del proceso electro-Fenton en las condiciones ensayadas permitió la eliminación efectiva de fenol evitando la formación de clorofenoles.
- Los procesos de oxidación indirecta juegan un papel importante en el tratamiento de aguas simuladas de fracking, con intervención de especies reactivas de cloro, siendo especialmente importante su efecto en el caso de la electrooxidación.
- La principal causa de desactivación de los electrodos en el presente proyecto fue la formación y deposición de productos de condensación sobre el ánodo. No obstante, mediante voltametría cíclica se pudo observar que en el proceso electro-Fenton es posible la casi completa redisolución de dichos residuos, recuperándose el área culómbica de los electrodos.
- De acuerdo con la estimación económica realizada, la aplicación del proceso electro-Fenton en el tratamiento de aguas procedentes de fracturación hidráulica supondría un coste de operación en torno a 0,9 €/m³, incluyéndose los consumos de reactivos y energía eléctrica y la gestión de los lodos producidos.

8. BIBLIOGRAFÍA

Ahmadun, F.-R.; Pendashteh, A.; Abdullah, L.C.; Biak, D.R.A.; Madaeni, S.S.; Abidin, Z.Z. (2009). "Review of technologies for oil and gas produced water treatment". *Journal of Hazardous Materials*, 170: 530-551.

Andrade, L.S.; Rocha-Filho, R.C.; Bocchi, N.; Biaggio, S.R.; Iniesta, J.; García-Garcia, V.; Montiel, V. (2008). "Degradation of phenol using Co- and Co,F-doped PbO(2) anodes in electrochemical filter-press cells". *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2): 252-260.

Brantley, S.L.; Yoxtheimer, D.; Arjmand, S.; Grieve, P.; Vidic, R.; Pollak, J.; Llewellyn, G.T.; Abad, J.; Simon, C. (2014). "Water resource impacts during unconventional shale gas development: The Pennsylvania experience". *International Journal of Coal Geology*, 126: 140-156.

Brillas, E.; Sirés, I.; Oturan, M.A. (2009). "Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry". *Chemical Reviews*, 109: 6570-6631.

Cámara, A.; Pendás, F. (2013). "Gas no convencional en España, una oportunidad de futuro". *Consejo Superior de Colegios de Ingenieros de Minas*.

CNH México. (2011). "La tecnología de exploración y producción en México y en el mundo: situación actual y retos". *Dictámenes y Documentos / Comisión Nacional de Hidrocarburos (CNH) México*.

Colorado School of Mines. (2009). *Technical Assessment of produced water treatment technologies. An Integrated Framework for Treatment and Management of Produced Water.*

Comninellis, C. (1994). "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment". *Electrochimica Acta*, 39: 1857-1862.

Comninellis, C.; Nerini, A. (1995). "Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment". *Journal of Applied Electrochemistry*, 25: 23-28.

Costa, C.R.; Olivi, P. (2009). "Effect of chloride concentration on the electrochemical treatment of a synthetic tannery wastewater". *Electrochimica Acta*, 54: 2046-2052.

Dalryrmple, A. (2013). Oil industry thirsty for water. Fargo Forum.

Dominguez, C.M.; Quintanilla, A.; Ocón, P.; Casas, J.A.; Rodríguez, J.J. (2013). "The use of cyclic voltammetry to assess the activity of carbon materials for hydrogen peroxide decomposition". *Carbon*, 60: 76-83.

Emmanuel, E.; Keck, G.; Blanchard, J.M.; Vermande, P.; Perrodin, Y. (2004). "Toxicological effects of disinfections using sodium hypochlorite on aquatic organisms and its contribution to AOX formation in hospital wastewater". *Environment International*, 30 (7): 891-900.

Ferrer, I.; Thurman, E.M. (2015). "Chemical constituents and analytical approaches for hydraulic fracturing waters". *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 5: 18-25.

Gallard, H.; De Laat, J.; Legube, B. (1999). "Spectrophotometric study of the formation of Iron(III)hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions". *Water Research*, 33: 2929-2936.

Golestanbagh, M.; Parvini, M.; Pendashteh, A. (2016). "Integrated systems for oilfield produced water treatment: The state of the art". *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38: 3404-3411.

Gregory, K.B.; Vidic, R.D.; Dzombak, D.A. (2011). "Water Management Challenges Associated with the Production of Shale Gas by Hydraulic Fracturing". *Elements*, 7: 181-186.

Haluszczak, L.O.; Rose, A.W.; Kump, L.R. (2013). "Geochemical evaluation of flowback brine from Marcellus gas wells in Pennsylvania, USA". *Applied Geochemistry*, 28: 55-61.

Hearne, R.; Shakya, S.; Yin, Q. (2015). "The value of fracking wastewater treatment and recycling technologies in North Dakota". *Journal of Water Reuse and Desalination*, 5(2): 211-222.

Igunnu, E.T.; Chen, G.Z. (2014). "Produced water treatment technologies". *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 9: 157-177.

Lester, Y.; Ferrer, I.; Thurman, E.M.; Sitterley, K.A.; Korak, J.A.; Aiken, G.; Linden, K.G. (2015). "Characterization of hydraulic fracturing flowback water in Colorado: implications for water treatment". *Science of the Total Environment*, 512-513: 637-644.

Martínez-Huitle, C.A.; Ferro, S. (2006). "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes". *Chemical Society Reviews*, 35: 1324-1340.

MINETAD. (2016). *Precio neto de la electricidad para uso doméstico y uso industrial.* Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital. Gobierno de España.

Olsson, O.; Weichgrebe, D.; Rosenwinkel, K.-H. (2013). "Hydraulic fracturing wastewater in Germany: composition, treatment, concerns". *Environmental Earth Sciences*, 70: 3895-3906.

Palma-Goyes, R.; Silva-Agredo, J.; González, I.; Torres-Palma, R.A. (2014). "Comparative degradation of indigo carmine by electrochemicaloxidation and advanced oxidation processes". *Electrochimica Acta*, 140: 427-433.

Panić, V.V.; Dekanski, A.B.; Vidaković, T.R.; Mišković-Stanković, V.B.; Javanović, B.Ž. (2005). "Oxidation of phenol on RuO₂-TiO₂/Ti anodes". *Journal of Solid State Electrochemistry*, 9: 43-54.

Panizza, M.; Cerisola, G. (2004). "Electrochemical Oxidation as a Final Treatment of Synthetic Tannery Wastewater". *Environmental Science & Technology*, 38 (20): 5470–5475.

Panizza, M.; Cerisola, G. (2009). "Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants". *Chemical Reviews*, 109: 6541-6569.

Pye, D. (1973). Hydraulic fracturing process. Patente nº US 3709300 A.

Saénz de Santa María Benedet, J.A.; Gutiérrez Claverol, M. (2013). "Valoración de la técnica defracturación hidráulica y su aplicación a la extracción de gas no convencional en las cuencas carbonífera y jurásica de Asturias". Universidad de Oviedo, 33: 201-229.

Saylor, G.L.; Chen, L.; Kupferle, M.J. (2012). "Using toxicity testing to evaluate electrochemical reactro operations". *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31 (3): 494-500.

Schuh, W. (2010). Water Appropriation Requirements, Current Water Use, & Water Availability for Energy Industries in North Dakota: A 2010 Summary. North Dakota StateWater Commission.

Scialdone, O.; Randazzo, S.; Galia, A.; Silvestri, G. . (2009). "Electrochemical oxidation of organics in water: role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl". *Water Research*, 43:2260–2272.

Sirés, I.; Brillas, E.; Oturan, M.A.; Rodrigo, M.A.; Panizza, M. (2014). "Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review". *Environmental Science and Pollution Research*, 21: 8336-8367.

Soeder, D.J.; Sharma, S.; Pekney, N.; Hopkinson, L.; Dilmore, R.; Kutchko, B.; Stewart, B.; Carter, K.; Hakala, A.; Capo, R. (2014). "An approach for assessing engineering risk from shale gas wells in the United States". *International Journal of Coal Geology*, 126: 4-19.

Subba Rao, A.N.; Venkatangaiah, V.T. (2014). "Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment". *Environmental Science and Pollution Research*, 21: 3197-3217.

Tahar, N.B.; Abdelhédi, R.; Savall, A. (2009a). "Electrochemical polymerisation of phenol in aqueous solution on a Ta/PbO2 anode". *Journal of Applied Electrochemistry*, 39: 663-669.

Tahar, N.B.; Abdelhédi, R.; Savall, A. (2009b). "Electrochemical removal of phenol in alkaline solution. Contribution of the anodic polymerization on different electrode materials". *Electrochimica Acta*, 54: 4809-4816.

Tahar, N.B.; Savall, A. (1998). "Mechanistic Aspects of Phenol Electrochemical Degradation by Oxidation on a Ta/PbO2 Anode". *Journal of The Electrochemical Society*, 145: 3427-3434.

Tasic, Z.; Gupta, V.K.; Antonijevic, M.M. (2014). "The Mechanism and Kinetics of Degradation of Phenolics in Wastewaters Using Electrochemical Oxidation". *International Journal of Electrochemical Science*, 9: 3473-3490.

Úbeda Arévalo, J.V.; Sanchís Giménez, J.; Sanchís Moll, E.J. (2013). Informe técnico: "Fracturación hidráulica (Fracking) y sus potenciales consecuencias en el medio ambiente. *Cuadernos de Derecho Local (QDL) - Fundación Democracia y Gobierno Local*, 33: 181-187.

US EIA. (2016). *Hydraulic fracturing accounts for about half of current U.S. crude oil production.* Obtenido de http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id=25372. Consultado en Marzo, 2017

US EPA. (2015). "Assessment of the Potential Impacts of Hydraulic Fracturing for Oil and Gas on Drinking Water Resources".

Vadillo Fernández, L. (2014). Capítulo 6: Problemática Ambiental. En "*Recomendaciones* ambientales en relación con las medidas preventivas y correctoras a considerar en proyectos relacionados con la exploración y explotación de hidrocarburos mediante técnicas de fracturación hidráulica". Instituto Geológico y Minero de España.

Veil, J.; Puder, M.G.; Elcock, D.; Redweik, R.J.J. (2004). *A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas and Coal Bed Methane.* National Energy Technology Laboratory, U.S. Departement of Energy.

Vione, D.; Maurino, V.; Minero, C.; Calza, P.; Pelizzetti, E. (2005). "Phenol Chlorination and Photochlorination in the Presence of Chloride Ions in Homogeneous Aqueous Solution". *Environmental Science & Technology*, 39: 5066-5075.

Zazo, J.A.; Casas, J.A.; Mohedano, A.F.; Gilarranz, M.A.; Rodríguez, J.J. (2005). "Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent". *Environmental Science & Technology*, 39: 9295-9302.

Ziemkiewicz, P.; Hause, J.; Gutta, B. (2013). Water quality literature review and field monitoring of active shale gas wells. *West Virginia Department of Environmental Protection Division of Air Quality*.