

## Intensificación de procesos electroquímicos de oxidación avanzada para el tratamiento de agua de curtiduría

Herrera Chávez Sonia, Vázquez Delgado Kathia Paola, Kenia Isamary Mendoza Mendoza, Regina María Martínez Silva, Jesús Édgar González Suárez, Martín Paheco Álvarez, Peralta Hernández Juan Manuel  
Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas.  
juan.peralta@ugto.mx<sup>1</sup>

### Resumen

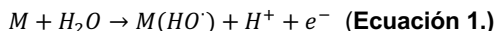
Existe una amplia variedad de colorantes que son utilizados en diferentes industrias las cuales desechan grandes cantidades de aguas residuales contaminadas con estos colorantes. Debido a que estos no son fácilmente degradables por los métodos convencionales, se han estudiado los procesos de oxidación electroquímica avanzada (POEA) para la degradación de estos colorantes. En el presente trabajo se hicieron pruebas de los procesos de electro-oxidación (EO), Electro-Fenton (EF) y Foto Electro-Fenton (FEF) para la degradación del colorante Verde V que es usado en la industria de la curtiduría, usando electrodos de DSA, diamante dopado con boro (BDD) y grafito a diferentes valores de densidades de corriente de 20, 40 y 60 mA cm<sup>-2</sup> y a un pH entre 2.5 y 3, usando sulfato de sodio como electrolito soporte. El seguimiento de la degradación de las soluciones del colorante se realizó mediante el uso de un espectrofotómetro UV-Vis. Los resultados obtenidos indican que al usar electrodos de DSA se logra degradar un 100% el colorante en tiempos demasiado cortos en comparación con los otros POEA de manera que los órdenes para la eficiencia de la eliminación del color de estos procesos son EO-BDD < EF < FEF < DSA

**Palabras clave:** Colorante; Degradación; Electro-Oxidación; Electro-Fenton; Foto Electro-Fenton.

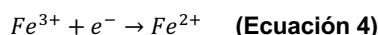
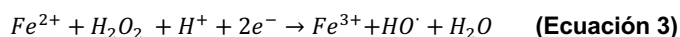
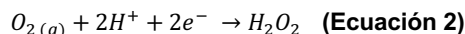
### 1. Introducción

En la actualidad, los colorantes tienen una gran importancia a nivel industrial ya que estos son usados en diferentes tipos de industrias como por ejemplo la industria textil, la de curtiduría, entre otras. Pero estos colorantes una vez utilizados, son desechados en las grandes cantidades de efluentes que estas industrias arrojan al medio ambiente causando un grave problema de contaminación. Esto ha causado una gran preocupación debido a que los colorantes que se utilizan en estas industrias no son fácilmente degradables por los métodos químicos, físicos o biológicos, debido a su estructura que tiene un peso molecular relativamente alto, que tiene la presencia de anillos aromáticos y debido a su estabilidad bioquímica. Las aguas residuales coloreadas imponen serios problemas estéticos y ambientales debido a su color y alta demanda química de oxígeno (DQO). Además, la descarga directa de dichos efluentes puede causar la formación de aminas aromáticas tóxicas en condiciones anaeróbicas en las aguas y contaminar el suelo y las aguas subterráneas. [1] causando así, daños al ambiente, a las personas y a los animales. [2] Algunas técnicas importantes que se utilizan ampliamente para la eliminación de dichos colorantes incluye la adsorción, oxidación, tratamiento biológico, tratamiento electroquímico, filtración por membrana y coagulación-floculación [3] pero debido a la resistencia de estos colorantes a los métodos convencionales siendo algunos ineficientes, se ha investigado acerca de métodos que sean más eficientes que los convencionales en la degradación de estos compuestos. Una alternativa son los procesos electroquímicos de oxidación avanzada [2]. Por ejemplo, la Electro-Oxidación (EO), Electro-Fenton (EF) y Foto Electro-Fenton (FEF), en los que se producen radicales hidroxilos (HO<sup>\*</sup>) los cuales son los que ayudan en la degradación de estos compuestos.

Se ha demostrado que la EO es un proceso eficaz para la degradación de estos contaminantes recalcitrantes de aguas y efluentes por oxidación directa en la superficie del ánodo de acuerdo a la **Ecuación 1**, cabe recalcar que la eficacia de este proceso depende del material del ánodo utilizado. Ánodos no activos como los Ánodos Dimensionalmente Estables (DSA), o diamante dopado con boro (BDD) son capaces de fisisorber los radicales hidroxilos, demostrando una alta capacidad de mineralización [4,6].



Por otro lado, el Electro-Fenton y Foto Electro-Fenton han sido utilizados ampliamente en la última década, ya que ha sido reportado como un proceso limpio, eficiente y económico para eliminar dichos contaminantes en el agua [5]. Al tratarse un Proceso de Oxidación Electroquímica Avanzada (POEA) de tipo indirecto, la reacción general produce peróxido de hidrógeno in situ a partir de la reacción de reducción de oxígeno en la superficie del cátodo. De igual forma, la adición de pequeñas cantidades de hierro  $Fe^{2+}$ , genera un medio donde el peróxido produce radicales hidroxilos de la reacción de Fenton y el ion ferroso es oxidado a ion férrico a un pH óptimo de 2.5 - 3. Asimismo, el catalizador de hierro es regenerado debido a su reducción electroquímica (**Ecuación 2-4**) [7]. Para este trabajo se hizo uso del colorante Verde V con el cual se hicieron pruebas para los tres procesos de oxidación avanzada con la finalidad de determinar con qué proceso y condiciones se obtienen los mejores resultados de la degradación de este colorante.



## 2. Metodología

### 2.1. Preparación de soluciones y montaje del sistema.

Se preparó una solución Stock de colorante anilínico Verde V ( $C_{30}H_{33}N_2NaO_6S_2$ , PM: 616.72 g mol<sup>-1</sup>) (**Figura 1**) en agua destilada a concentración inicial de 100 mg L<sup>-1</sup> para posteriormente obtener diluciones a concentración inicial ( $C_0$ ) de 50 mg L<sup>-1</sup> y 80 mg L<sup>-1</sup>. Se desarrollaron los experimentos de Eox, EF y FEF en Batch en un reactor tipo tanque agitado con 100 mL de solución, montado sobre una parrilla de agitación Corning Model pc-32A. La parte superior del reactor se encontraba sellada con una pieza de PVC que incluía aberturas que permitían el acomodo de electrodos, libre flujo de oxígeno a la solución, así como un puerto de muestreo que permitía la recolección de muestras durante los experimentos. El suministro constante de oxígeno al sistema para los procesos de Fenton se logró mediante el uso de una bomba de aire aquakrill modelo 1588. La intensidad variada a los electrodos fue suministrada por una fuente de poder BK Precision modelo 1665. Las disoluciones de trabajo se mantuvieron a temperatura ambiente (35°C) acondicionado en un ambiente salino que disponía de 0.05 M de  $Na_2SO_4$ , a pH ajustado con una solución de  $H_2SO_4$  concentrado, con una distancia interelectrodo de 1 cm.

Para los experimentos de EO, se realizó la comparativa de los sistemas DSA/Grafito y BDD/Grafito, los experimentos de EF y FEF se desarrollaron con electrodos de BDD como ánodo y cátodo, adición de 0.05 mM de  $Fe^{2+}$  y aporte constante de oxígeno.

Todas las electrólisis se corrieron con un área electroactiva de 4 cm<sup>2</sup>, con diferentes densidades de corriente directa (DC) los valores preseleccionados de densidades de corriente ( $j$ ) fueron 20 mA cm<sup>-2</sup>, 40 mA cm<sup>-2</sup> y 60 mA cm<sup>-2</sup>.

### 2.2. Procedimientos analíticos.

El proceso de decoloración de los colorantes y la mezcla de ambos por cada técnica realizada se siguió mediante el análisis del descenso de la absorbancia ( $A$ ) en el punto de máxima absorción (Verde V [ $\lambda = 639.9$  nm]), se registraron las absorbancias a cada tiempo de muestreo empleando un espectrofotómetro UV-Visible GBC Cintra 1010. Mediante la construcción de una curva patrón para el colorante al valor de pH trabajado (3.0) se obtuvieron los valores de concentración correspondientes a cada absorbancia, lo cual permitió obtener las gráficas de concentración vs tiempo y  $-\ln(C_0)$  vs tiempo y predecir las constantes cinéticas para cada proceso.

El proceso de decoloración de las disoluciones de colorantes tratadas se monitorizó siguiendo el decaimiento de la absorbancia ( $A$ ). Fue calculado el porcentaje de eliminación de color (%CR) mediante la **Ecuación 5**.

Donde  $A_0$  y  $A_t$  son las absorbancias al tiempo 0 y a cada tiempo de toma de muestra del proceso, respectivamente.

$$\%CR = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \text{ (Ecuación 5)}$$

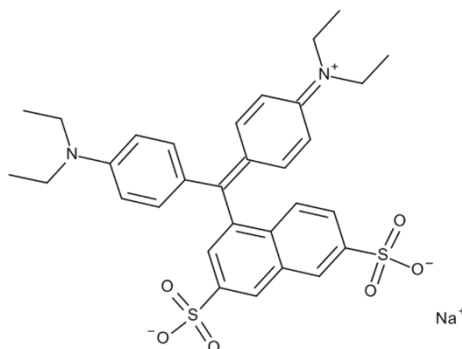


Figura 1. Estructura química del colorante verde V.

### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1. Electro-oxidación

Los procesos de Eox se llevaron a cabo en una celda tipo tanque agitado de BDD/grafito y DSA/grafito, a valores variables de densidad de corriente, los valores de pH para estos ensayos se mantuvieron en un valor cercano a 3. Mediante espectroscopia UV-Visible se realizó el seguimiento de la degradación de los grupos cromóforos presentes en la molécula (**Figura 1**). La banda correspondiente al colorante se situó en torno a los 639.9 nm para el colorante Verde V.

En la **Figura 2-3** se pueden observar las gráficas y disminución de la coloración en la electrólisis del colorante verde V al utilizar el proceso de electro-oxidación con ánodo de BDD. Como era de esperarse, al incrementar la densidad de corriente, la degradación es mucho más rápida debido al aumento en la concentración de especies oxidantes generadas. Para una densidad de corriente de 20 mA cm<sup>-2</sup> la degradación tardó 90 minutos logrando una degradación del 99.77% mientras que por otro lado a una densidad de 40 mA cm<sup>-2</sup> se degradó un 99.1% en un tiempo de 40 minutos y por último a una densidad de 60 mA cm<sup>-2</sup> se logró una degradación del 98.48% en 30 minutos evidenciando como a esta densidad se obtiene un buen porcentaje de degradación en un tiempo menor en comparación con las otras densidades.

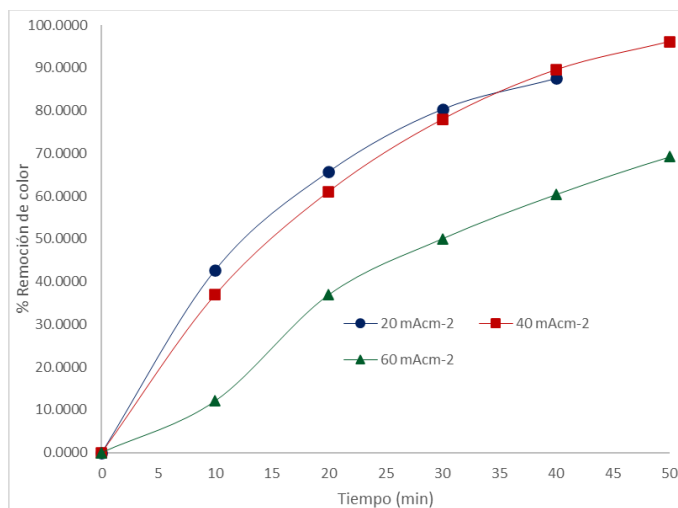


Figura 2. Degradación del colorante verde V de concentración inicial de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  mediante el proceso de electro-oxidación BDD/ Grafito a diferentes densidades de corriente.

Para la electro-oxidación empleando DSA, la adición de cloruros reporta un aumento en el porcentaje de degradación incluso mayor frente a técnicas de Fenton, dado que las especies derivadas de cloro generadas poseen una alta capacidad de oxidación y mineralización orgánica. La **Figura 4** muestra los tiempos y cinéticas de decoloración para el tratamiento con electrodos de DSA en un medio de  $10 \text{ mM}$  de  $\text{NaCl}$  y  $50 \text{ mM}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a pH inicial de 3, aplicando  $j = 20, 40$  y  $60 \text{ mA cm}^{-2}$ . Los valores resultaron mayores en comparación con otros POEA, el color se eliminó 100% en las tres densidades de corriente tratadas y dada la rapidez de decoloración debido a una disminución de la concentración inicial, los ensayos de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  no se reportan. La **Tabla 1** destaca los valores de  $K$  de  $0.3007 \text{ min}^{-1}$ ,  $0.4753 \text{ min}^{-1}$  y  $0.7228 \text{ min}^{-1}$  con valores de  $R^2 > 0.95$ .

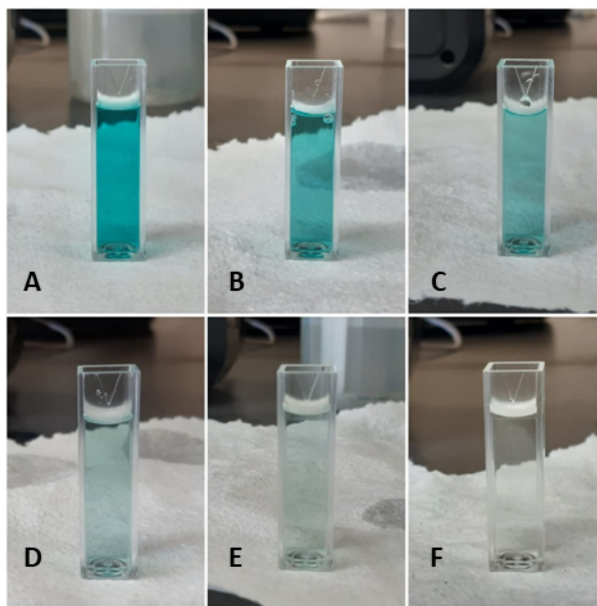


Figura 3. Degradación del colorante verde V de concentración inicial de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  mediante el proceso de electro-oxidación BDD/ Grafito a densidad de corriente de  $40 \text{ mA cm}^{-2}$ . En A: Tiempo 0, B: 10 min, C: 20 min, D: 30 min, E: 40 min, F: 50 min de electrólisis, respectivamente.

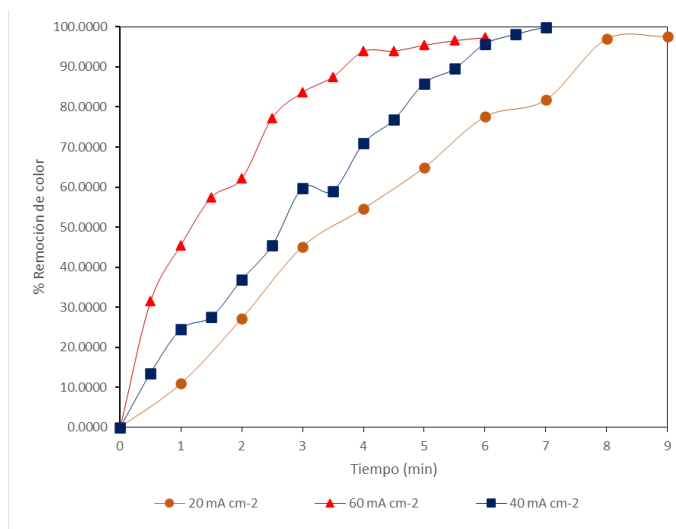


Figura 4. Degradación del colorante verde V de concentración inicial de  $80 \text{ mg L}^{-1}$  mediante el proceso de electro-oxidación DSA/Grafito a diferentes densidades de corriente.

Finalmente, se observa que para las mismas condiciones de tratamiento (**Tabla 1**) los valores de  $K$  para EO con DSA incrementan 14.25 respecto al valor obtenido empleando ánodos de diamante dopado con boro, lo cual puede atribuirse a la mayor generación de  $\text{DSA}(\text{HO}^\bullet)$  y  $\text{HClO}$  al trabajar con este tipo de electrodos y en ambiente rico en cloruros.

### 3.2. Electro-Fenton y Foto Electro-Fenton

Es bien conocida la eficiencia de los procesos de Fenton frente a la EO con ánodos de BDD para ello se corrieron el conjunto de experimentos previamente descritos en un reactor tipo tanque agitado de BDD/BDD, a concentración constante de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0.05 \text{ mM Fe}^{2+}$ ) y valores de  $j$  variables. La **Figura 5**, muestras la tendencia de degradación para ambos procesos, atribuida a la mayor capacidad de la técnica para generar radicales  $\text{HO}^\bullet$ . Se observa que para concentraciones de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  son requeridos como máximo 35 minutos de tratamiento cuando es empleada una  $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$ , tras 25 minutos de electrólisis el proceso de FEF alcanzó un porcentaje de remoción de color de 97.1746% frente al proceso de EF que al mismo tiempo de electrólisis únicamente removió 64.3541% del porcentaje de color inicial.

Las diferencias observadas para ambos procesos pueden atribuirse al efecto de la radiación UVA que puede mejorar la mineralización del contaminante orgánico Verde V evidenciando la eficacia del proceso FEF en un reactor tipo tanque agitado BDD/BDD para el tratamiento de efluentes con colorantes.

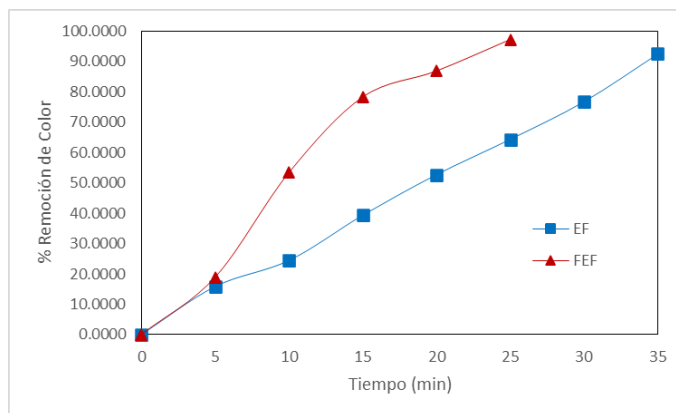


Figura 5. Comparativa del porcentaje de remoción de color para los procesos de EF y FEF, de una solución 50 mg L<sup>-1</sup> de colorante Verde V, a una densidad de corriente de 40 mA cm<sup>-2</sup>.

### 3.3. Comparativa de decoloración del colorante Verde V en diferentes sistemas.

A fin de investigar la eficiencia de decoloración en diferentes sistemas, se corrieron los experimentos de EO (con BDD y DSA como ánodos de trabajo), EF y FEF en las condiciones previamente descritas. Como puede observarse en **Figura 6** es clara la mayor eficiencia de remoción de color empleando electrodos de DSA. Tras 10 minutos de tratamiento y con el empleo de una densidad de corriente de 20 mA cm<sup>-2</sup> y una concentración inicial de 80 mg L<sup>-1</sup> se encontraron eficiencias de remoción de color del 100% para DSA, 12.03% para el uso de BDD en electro-oxidación, 44.12% para el proceso de FEF y 25.30% para EF, los órdenes descritos para la eficiencia de eliminación del colorante son EO-BDD < EF < FEF < DSA, lo anterior corresponde con la producción de agentes oxidantes de cada proceso.

En estas condiciones, los porcentajes finales de decoloración fueron de 96.9723% para EO con BDD, 98.4019% para EF, 98.6035% para FEF y 100% para EO DSA, tras 160, 40, 40 y 10 minutos de tratamiento, respectivamente.

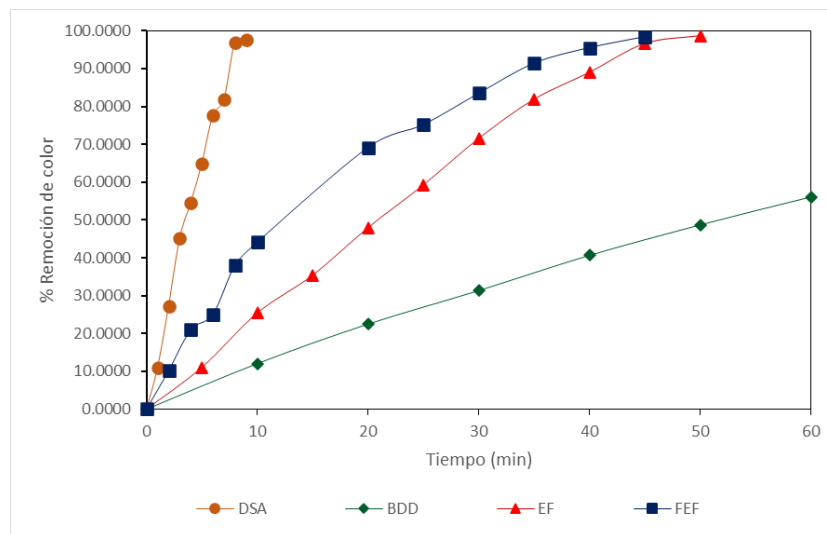


Figura 6. Comparativa del porcentaje de remoción de color para los procesos de Eox (Empleando DSA y BDD como ánodo) EF y FEF, de una solución 80 mg L<sup>-1</sup> de colorante Verde V, a una densidad de corriente de 20 mA cm<sup>-2</sup>.

El excelente rendimiento obtenido con el empleo de electrodos de DSA corresponde con lo reportado en estudios previos, *Isaraín* y colaboradores [8] describen que el uso de Ánodos Dimensionalmente Estables empleados en celdas electrolíticas favorece la degradación de contaminantes, con eficiencias de hasta 90% lo anterior dado su alto valor de sobrepotencial a la reacción de evolución de oxígeno, alta estabilidad y conductividad.

En orden decreciente de eficiencia de remoción de color, se encuentran los ensayos de FEF y EF, la comparativa de un proceso u otro, resulta clara, pese a que ambos emplean al hierro como catalizador capaz de colaborar en la producción de radicales hidroxilo mediante la reacción de Fenton, el acoplamiento de una fuente de radiación de luz UV a  $\lambda=315-400$  nm conduce a la fotólisis de posibles complejos estables de hierro formados, permitiendo la regeneración del catalizador Fe<sup>2+</sup>, describiendo así un proceso general con mayor generación de radicales hidroxilos lo cual se traduce en un incremento de la eficiencia del proceso general.

Para este estudio, las constantes de velocidad aparente para la degradación del colorante (*K*) se muestran en **Tabla 1**, como puede observarse, el proceso con menor eficiencia de decoloración es electro-oxidación empleando ánodo de BDD, con *K* de 0.03882 min<sup>-1</sup>, 0.0532 min<sup>-1</sup> y 0.0813 min<sup>-1</sup> a la concentración inicial más baja trabajada. La baja eficiencia de decoloración puede ser resultado de la menor producción de especies



oxidantes, así como la posible acumulación de subproductos coloreados altamente recalcitrantes que requieren de tiempos mayores de tratamiento para ser eliminados por la acción de BDD(HO\*).

**Tabla 1.** Valores de constantes cinéticas de degradación, colorante Verde V, obtenidas bajo tratamiento de oxidación electroquímica avanzada

Proceso	50 mg L <sup>-1</sup>			80 mg L <sup>-1</sup>		
	20 mA cm <sup>-2</sup>	20 mA cm <sup>-2</sup>	40 mA cm <sup>-2</sup>	60 mA cm <sup>-2</sup>	40 mA cm <sup>-2</sup>	60 mA cm <sup>-2</sup>
EO <sub>DSA</sub>	-	-	-	0.3007	0.4753	0.7228
EO <sub>BDD</sub>	0.03882	0.0657	0.082	0.02711	0.0309	0.0373
EF	0.1185	0.0532	0.0813	0.0717	0.165	0.2741
FEF	0.0656	0.1227	0.1877	0.0853	0.1413	0.2935

## Conclusiones:

Los procesos de oxidación avanzada son una buena alternativa para la degradación de colorantes usados en algunas industrias como la de curtiduría. Con base a los resultados obtenidos el proceso que tiene una mayor eficiencia en la degradación del colorante Verde V es la EO empleando electrodos de DSA, ya que con este proceso se logró una decoloración al 100% en tiempos muy cortos en comparación con los otros procesos realizados, mientras que, por otro lado, con el proceso de FEF y EF se obtuvo una remoción de color del 98.6035% y 98.4019% respectivamente tras 40 minutos de electrólisis, el proceso que tuvo una menor eficiencia para la decoloración es la EO empleando como ánodo el BDD con una decoloración de 96.97% tras 160 minutos de tratamiento. Con base a esto, en un futuro se pueden llevar estos procesos a un reactor pre-piloto para posteriormente llevarlo a gran escala y poder aplicarlos en alguna planta de tratamiento de aguas residuales.

## Bibliografía/Referencias

- [1] Susana Silva Martínez; Edgar Velasco Uribe (2012). Enhanced sonochemical degradation of azure B dye by the electroFenton process. , 19(1), 174–178. doi:10.1016/j.ultsonch.2011.05.013
- [2] Mohammed Faouzi Elahmadi; Nasr Bensalah; Abdellatif Gadri (2009). Treatment of aqueous wastes contaminated with Congo Red dye by electrochemical oxidation and ozonation processes. , 168(2-3), 1163–1169. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.139
- [3] Ahmad, Akil; Mohd-Setapar, Siti Hamidah; Chuong, Chuo Sing; Khatoun, Asma; Wani, Waseem A.; Kumar, Rajeev; Rafatullah, Mohd (2015). Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. RSC Adv., 5(39), 30801–30818. doi:10.1039/C4RA16959J
- [4] Rodríguez-Narváez, O. M., Picos, A. R., Bravo-Yumi, N., Pacheco-Alvarez, M., Martínez-Huitle, C. A., & Peralta-Hernández, J. M. (2021). Electrochemical oxidation technology to treat textile wastewaters. Current Opinion in Electrochemistry, 29, 100806. doi:10.1016/j.coelec.2021.100806
- [5] Villaseñor-Basulto, D., Picos-Benítez, A., Bravo-Yumi, N., Perez-Segura, T., Bandala, E. R., & Peralta-Hernández, J. M. (2021). Electro-Fenton mineralization of diazo dye Black NT2 using a pre-pilot flow plant. Journal of Electroanalytical Chemistry, 895, 115492. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115492>
- [6] P. V. Nidheesh, M. Zhou, and M. A. Oturan, "An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes," Chemosphere, vol. 197, pp. 210–227, 2018

- [7] S. O. Ganiyu, E. Vieira dos Santos, E. C. Tossi de Araújo Costa, and C. A. MartínezHuitle, "Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) as alternative treatment techniques for carwash wastewater reclamation," *Chemosphere*, vol. 211, pp. 998–1006, 2018.