

TRATAMIENTO DE COLORANTES USADOS EN LA CURTIDURÍA MEDIANTE PEOA CON ARREGLO MULTIELECTRODO GRAFITO/BDD EN REACTOR TIPO TANQUE AGITADO

Núñez Guzmán, Leonardo (1), Dr. Peralta Hernández, Juan Manuel (2)

1 [Licenciatura en química, Universidad de Guanajuato] | [l.nunezguzman@ugto.mx]

2 [Electroquímica ambiental, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [juan.peralta@ugto.mx]

Resumen

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son un buen método de degradación de colorantes teratógenos de la industria del cuero, siendo los procesos de electro-oxidación avanzada (PEOA) como electro-Fenton y fotoelectro-Fenton los más prometedores. Se han utilizado como ánodo en los últimos años los electrodos de diamante dopado con boro (BDD), debido a su gran respuesta de superficie. Junto con la generación *in situ* de H_2O_2 , mediante reducción de O_2 (aireación previa de solución base), se probaron estos 3 PEOA en un tanque tipo agitado con 3 grafito (-)/ 3 BDD(+) a $j=30 \text{ mAcm}^{-2}$. Donde con fotoelectro-Fenton se obtuvo el mayor porcentaje de decoloración (Pardo HD y Gris L3) al minuto 80: 99.3% y 99.6% y a los primeros 10 min.: 86.8% y 90.9%.

Abstract

Advanced oxidation processes (AOP) are a good method of color dye degradation in the leather industry, with advanced electro-oxidation (AEOP) such as electro-Fenton and photoelectro-Fenton being the most promising. Boron doped diamond electrodes (BDDs) have been used as anode in recent years because of their high surface activity. Plus the action of H_2O_2 generated *in-situ* via O_2 reduction (pre-aeration of the solution base), these 3 AEOP were tested in a stirred type tank with 3 graphite (-)/ 3 BDD(+) at current = 30 mAcm^{-2} . The highest percentage of decoloration (Pardo HD and Gris L3) was obtained with photoelectro-Fenton at 80 min: 99.3% and 99.6% within first 10 min: 86.8% and 90.9%.

Palabras Clave

Electro-oxidación; Electro-Fenton; Fotoelectro-Fenton; colorantes industriales; generación de peróxido de hidrógeno.

INTRODUCCIÓN

México es uno de los mayores productores de cuero aproximadamente 4% de la producción mundial (Guanajuato con aprox. el 65%). Para el acabado del cuero se usa, entre otros productos, colorantes orgánicos sintéticos de anilina aniónicos tipo azo (enlace -N=N- como grupo cromóforo). En donde los efluentes coloreados son descargados en lagos, ríos y diferentes vías de desagüe, provocando contaminación al medio ambiente; son considerados como carcinógenos y teratógenos [1-3]. Dichos colorantes conforman cerca del 70% de los colorantes a nivel mundial [4,5].

Procesos de oxidación avanzada (POA)

La alternativa más prometedora son los POA, basados en la generación de radicales libre hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) como un gran oxidante de compuestos orgánicos, por su gran potencial ($E=2,8\text{V}$ vs NHE) reduciendo algunos substratos hasta CO_2 , H_2O e iones inorgánicos (mineralización). Los hidroxilo son producidos por diferentes medios como químico, fotoquímico o electroquímico (Procesos de electro-oxidación avanzada -**PEOA**-)[6,7]. Cuya ventaja principal es que son amigables con el medio ambiente. Su principal agente de acción es el electrón y se puede controlar ampliamente su energía mediante reacciones acopladas (contrario a reacciones químicas tradicionales donde requiere costos extra de remoción de subproductos) [8,9].

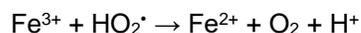
Fenton y electro-Fenton

La utilización de un catalizador es de gran valor en las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos, siendo Fenton, de las más estudiadas por su gran capacidad de degradación.

En la reacción Fenton, los iones de Fe^{2+} en medio ácido reaccionan con H_2O_2 para generar Fe^{3+} y el radical hidroperoxil:

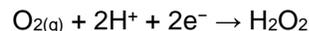


El hierro (II) se regenera por el peróxido de hidrógeno producido en la reacción Fenton:



- *Generación catódica de H_2O_2*

La aireación de la mezcla para saturación de oxígeno, aumenta la producción de H_2O_2 ; ya sea utilizando grafito o BDD, entre otros[12,13].



- *Diamante dopado con boro (BDD)*

Los electrodos BDD han tenido gran auge en los últimos 10 años[14,15]-, pues producen un sobrevoltaje generando más radicales de oxígeno (ROS). Han mostrado una remoción de carbono orgánico (TOC) (~70%) y demanda química de oxígeno (COD) entre 85% y 100%[16,17].

Generación de radical BDD($\bullet\text{OH}$):



El radical BDD($\bullet\text{OH}$), que presenta gran reactividad para compuestos orgánicos produciendo su mineralización y regeneración de la superficie del ánodo de BDD [14].

En la interfase electrodos/medio acuoso, es donde ocurren estos mecanismos de acción. Por lo que se busca aumentar el área de contacto aplicando la misma corriente [14-17]. Se propone aumentar el área de contacto incrementando el número de electrodos en el medio de reacción (como análogo de las celdas galvánicas) y aprovechar la sinergia que podría generar un arreglo multi-ánodo. Se han encontrado efectos positivos, además de mayor superficie de contacto, como efectos en la dirección de los vórtices o corrientes generados en espacio entre electrodos [18,19].

MATERIALES Y MÉTODOS

Material: Reactor de vidrio de 200 mL, 3 electrodos de BDD, 3 electrodos de grafito y agitador magnético.

Reactivos: Agua destilada, Na_2SO_4 , FeSO_4 , colorantes industriales y H_2SO_4 .

Equipo: Parrilla de agitación, fuente de poder, lámpara UV (360nm de 10W) y espectrofotómetro UV-Visible.

Métodos: Degradación de colorantes en celda electroquímica multielectrodo. Medición de concentración por espectrofotometría visible.



IMAGEN 1: (Izquierda a derecha) Montaje de la celda y generación de H_2O_2 *in situ*. Adición de colorante y reactivo Fenton. Finalización de decoloración.

El montaje de la celda se hizo con 3 ánodos (BDD) y 3 cátodos de grafito, alternados (Imagen 1).

La disolución base de los experimentos fueron en agua destilada con Na_2SO_4 0.5 M (como electrolito soporte) y pH constante de 3. A una densidad de corriente de 30 mAcm^{-2} , constante.

Las lecturas en el espectrofotómetro UV-Vis. se hicieron a las $\lambda_{\text{Máx.}}$: 424nm (Pardo HD) y 580nm (Gris L3). Concentración de colorantes de 80 mgL^{-1} por experimento.

Para los procesos electro-Fenton y fotoelectro-Fenton se aireó la disolución sin colorante por 40 minutos, para la posterior generación catódica de H_2O_2 por 1 hora. Más 0.7mM de Sulfato de hierro.

Se utilizó una densidad de corriente constante de 30 mAcm^{-2} Y las lecturas se hicieron a 424nm (Pardo HD) y 580nm (Gris L3).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En electro-oxidación, al minuto 10 se obtuvo una decoloración de 53.8% y 84.4% para los colorantes Pardo HD y Gris L3, respectivamente. A los 80 minutos fueron 92.7% y 99.1% (Imagen 2).

Así mismo, se empleó el PEOA “electro-Fenton” con porcentajes de decoloración a los primeros 10 minutos de 80.5% y 84.5% y al final del tratamiento fueron de 97.3% y 99.0% para Pardo HD y Gris L3, respectivamente (Imagen 3).

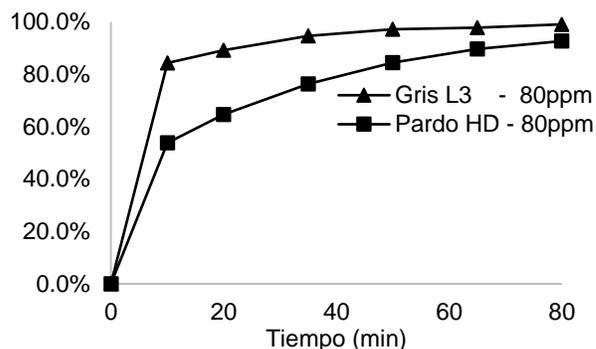


IMAGEN 2: Electro-oxidación de anilinas comerciales Pardo HD y Gris L3 a 30 mAcm^{-2} (80 mgL^{-1} cada uno).

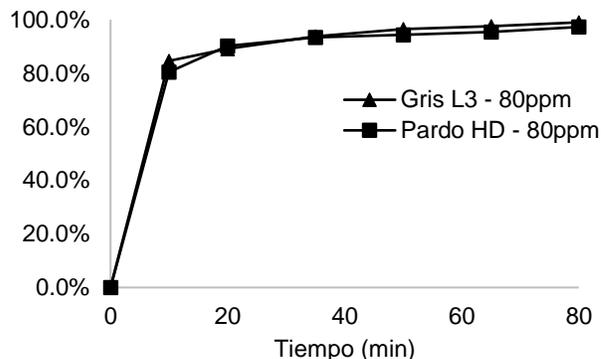


IMAGEN 3: Electro-Fenton de anilinas comerciales Pardo HD y Gris L3 a 30 mAcm^{-2} (80 mgL^{-1} cada uno).

Finalmente, los resultados con fotoelectro-Fenton, se observan decoloraciones iniciales de 86.8% y 90.9% y finales, de los colorantes Pardo HD y Gris L3; con 99.3% y 99.6% (Imagen 4).

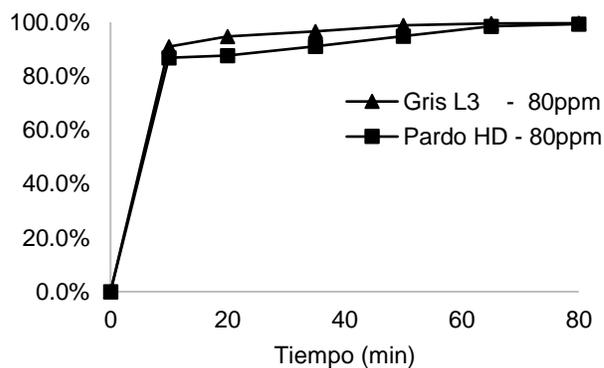


IMAGEN 4: Fotoelectro-Fenton de anilinas comerciales Pardo HD y Gris L3 a 30 mAcm^{-2} (80 mgL^{-1} cada uno).

La tendencia de decoloración es casi paralela en ambos colorantes, salvo en el proceso de electro-oxidación, donde Pardo HD se degrada a menor velocidad. Sin embargo, al finalizar ambos experimentos, el porcentaje final es similar. Pudiendo indicar menor rapidez de solvatación de la molécula o mayor resistencia a perder su cromóforo.

Hay buenos niveles finales de decoloración; desde el proceso simple de electro-oxidación, aumentando gradualmente hasta fotoelectro-Fenton con los mejores porcentajes.

Tabla 1: Cinética de pseudo-primer orden de los 3 procesos realizados a los colorantes Pardo HD y Gris L3.

Proceso	Pardo HD		Gris L3	
	k	r ²	k	r ²
1. Electro-oxidación	0.0352	0.9448	0.0701	0.9020
2. Electro-Fenton	0.0664	0.8923	0.0286	0.5872
3. Fotoelectro-Fenton	0.0514	0.7485	0.1027	0.9128

Se destacan electro-Fenton y fotoelectro-Fenton, con resultados al minuto 10 similares al minuto 50 del proceso de electro-oxidación, observándose el efecto del hierro disuelto. Así como de la acción foto-catalítica al emplear la fuente de luz UV, pese a ser de baja intensidad.

Así mismo, se aprecia en la tabla 1 que las r² y constantes cinéticas de pseudo-primer orden, en electro-oxidación, son relativamente bajas. La excepción es con Gris L3 en fotoelectro-Fenton, el cual tiene la mayor constante cinética y el segundo mejor valor de r², denotando una gran velocidad de decoloración.

CONCLUSIONES

Los PEOA son altamente eficientes con múltiples compuestos orgánicos degradándolos hasta CO₂ (mineralización), son versátiles, de operatividad

sin/poco pre-tratamiento y bajos costos. Sin embargo, la directa remediación con peróxido de hidrógeno es limitada, por lo que es activado en efluentes ácidos con reactivo Fenton como catalizador para generación homogénea del hidropéroxilo [10,11], así como la aireación de la mezcla para saturación de oxígeno, la cual aumenta la producción de H₂O₂ [12,13].

Un arreglo multielectrodo, utilizando como ánodo electrodos de diamante dopado con boro denotan la gran área superficial utilizada, así como su reconocida actividad superficial BDD(•OH).

Fotoelectro-Fenton fue el mejor proceso de electro-oxidación avanzada. Resultado de la sinergia del H₂O₂ generado, los electrodos BDD, Fe²⁺ adicionado y la acción foto-catalítica por UV.

AGRADECIMIENTOS

A todo el equipo de electroquímica ambiental de la DCNE (Universidad de Guanajuato), sede Pueblito de Rocha. Especialmente a mi asesor, el Dr. Juan Manuel Peralta Hernández. Así como a CONACyT, por el proyecto.

REFERENCIAS

- [1] E. Isarain-Chávez, C. de la Rosa, L.A. Godínez, E. Brillas, J.M. Peralta-Hernández, Comparative study of electrochemical water treatment processes for a tannery wastewater effluent, *J. Electroanal. Chem.* 713 62 (2014).
- [2] A.B. dos Santos, F.J. Cervantes, J.B. van Lier, *Bioresour. Tech.* 98 2369–2385 (2007).
- [3] E. Tsantaki, T. Velegraki, A. Katsaounis, D. Mantzavinos, *J. of Haz. Mat.* 207 91 (2012).
- [4] V. Augugliaro, C. Baiocchi, A. Bianco Prevot, E. García-López, V. Loddo, S. Malato, G. Marci, L. Palmisano, M. Pazzi, E. Pramauro, *Chemosphere* 49 (2002) 1223–1230.
- [5] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, *Bioresour. Tech.* 77 241–255 (2001).
- [6] H. Zollinger, *Color Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, VCH and Wiley-VCH Switzerland (2003).
- [7] E. Forgacs, T. Cserhádi, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environ. Int.* 30 953–971 (2004).
- [8] Peralta-Hernández, J.M., S. Mejía, L.A. Godínez, Y. Meas-Vong, Fenton and electrochemical approaches for water purification

technologies. Palomar, M. (Ed.), J. App. of An. Chem. in Env. Res. Signpost, Trivandrum, Kerala (2005).

- [9] M. Panizza, G. Cerisola, *Electrochim. Acta.*, 51, 191 (2005).
- [10] J.M. Peralta-Hernández, Carlos A. Martínez-Huitl, Jorge L. Guzmán-Mar, A. Hernández-Ramírez, *J. Environ. Eng. Manage.*, 19(5), 257-265 (2009).
- [11] Sun, Y. and J.J. Pignatello, Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by iron(3+)/hydrogen peroxide/UV. *Environ. Sci. Technol.*, 27(2), 304-310 (1993).
- [12] K. Cruz-González, O. Torres-López, A. García-León, J.L. Guzmán-Mar, L.H. Reyes, A.
- [13] E. Peralta, R. Natividad, G. Roa, R. Marin, R. Romero, T. Pavon. A comparative study on electrochemical production of H₂O₂ between BDD and graphite cathodes. *J. Sustain. Environ. Res.* 23(4) 259-266 (2013).
- [14] J.M. Peralta-Hernández et al. A brief review on environmental application of boron doped diamond electrodes as a new way for electrochemical incineration of synthetic dyes. *Int. J. of electrochem.* (2012).
- [15] A. Cruz-Rizo, S. Gutiérrez-Granados, R. Salazar, J.M. Peralta-Hernández, Application of electro-Fenton/BDD process for treating tannery wastewaters with industrial dyes. *J. Separation and Purification Technology.*, 172 296-302 (2017).
- [16] A. Kraft, M. Stadelmann, M. Blaschke, Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. *J. of Hazardous Materials B103* 247-261 (2003).
- [17] A. Sakalis, K. Fytianos, U. Nickel, and A. Voulgaropoulos, A comparative study of platinised titanium and niobe/synthetic diamond as anodes in the electrochemical treatment of textile wastewater *Chem. Engineering J.* 119 2-3, 127-133 (2006).
- [18] Bi-O Park, S. Song. Effects of multiple electrode pairs on the performance of a micromixer using dc-biased ac electro-osmosis. *J. Micromech. Microeng.* 22 115034 (2012).
- [19] M. S. Park, C. N. Chu, Micro-electrochemical machining using multiple tool electrodes. *J. Micromech. Microeng.* 17 1451-1457 (2007).