

Desarrollo de procesos electroquímicos de oxidación avanzada para el tratamiento de agua de diferentes orígenes.

Castañeda Rivera, Atziri 1, Herrera Chávez, Sonia 2, Soto Padilla, Denisse A. 3, Peralta Hernández, J.Manuel.4*

- 1 [Licenciatura en Ingeniería química, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero] [atziri84@outlook.es]
2 [Licenciatura en Químico Farmacéutico Biólogo, Universidad de Guanajuato [s.herrerachavez@ugto.mx]
3 [Licenciatura en Químico Farmacéutico Biólogo, Universidad de Guanajuato] [da.sotopadilla@ugto.mx]
4* [Electroquímica ambiental, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] [juan.peralta@ugto.mx]

Resumen

Los procesos de electroquímicos de oxidación avanzada (PEOA) son una alternativa prometedora para la degradación de colorantes usados en industrias textiles, que provocan contaminación al ser descargados en lagos y ríos, los procesos usados son electro-oxidación, electro-Fenton y fotoelectro-Fenton teniendo mejores eficiencias los últimos dos mencionados, el presente trabajo muestra las variaciones obtenidas durante la comparación de los métodos utilizados, concentraciones y densidad de corrientes usadas, así como la comparación del porcentaje de decoloración entre cada uno de los colorantes empleados (Violeta RL, Verde A) y la mezcla de ambos (Violeta RL y verde A), obteniendo como resultado que la alternativa más prometedora es el proceso de Fotoelectro-Fenton con resultados de hasta el 97.91% de decoloración (Violeta RL 30mgL⁻¹, 50mAcm⁻²).

Abstract

The advanced electrochemical oxidation processes (AEOP) are a promising alternative for the degradation of dyes used in textile industries, which cause pollution when discharged into lakes and rivers, the processes such as electro-oxidation, electro-Fenton and fotoelectro-Fenton taking better efficiencies the last two mentioned. This work shows the variations obtained during the comparison of the methods used, concentrations and density of currents used, as well as the comparison of the percentage of discoloration between each of the dyes used (Violet RL, Green A) and the mixture of both (Violet RL and Green A), obtaining as a result that the most promising alternative is the fotoelectro-Fenton process with results of up to 97.91% of discoloration (Violet RL 30mgL⁻¹, 50mAcm⁻²).

Introducción

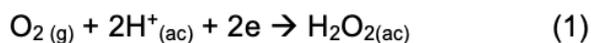
Los tintes y colorantes que se emplean en la industria son compuestos de una amplia variedad en cuanto a composición química; se estima que alrededor del mundo se producen cerca de 700,000 toneladas anuales de aproximadamente 10,000 tipos diferentes de colorantes de los cuales se calcula que el 20% se desecha al medio ambiente sin tratamiento alguno [1-3].

Varias tecnologías de tratamiento se han aplicado para la remoción de tintes y colorantes del agua, incluyendo procesos físicos, químicos y biológicos. Todos estos procesos ofrecen ventajas pero también presentan ciertos problemas para la remoción de este tipo de contaminantes [4].

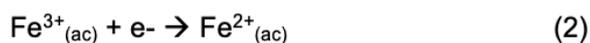
Los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOA) han recibido cada vez más atención por la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes (COP), [5]. La oxidación electroquímica u oxidación anódica (AO) es el PEOA más popular para eliminar contaminantes orgánicos de aguas residuales. Consiste en la oxidación de contaminantes en una celda electrolítica por oxidación anódica directa (transferencia de electrones directa al ánodo) y / o reacción indirecta con especies electrogeneradas formadas a partir de la descarga de agua en el ánodo. La acción de estas especies oxidantes conduce a la descontaminación total o parcial, respectivamente. [6]

Fenton y electro-Fenton.

Un caso particular de PEOA por electrolisis indirecta, especialmente relevante por su eficiencia, son los procesos electro-Fenton (EF) y fotoelectro-Fenton (PEF) [7]. En estos procesos se utiliza un cátodo de difusión de oxígeno o aire en el que se electrogenera de manera continua H₂O₂, la reacción electroquímica descrita en Ec. (1), corresponde a la reducción 2 e⁻ de oxígeno disuelto en condiciones ligeramente ácidas, necesaria para que tenga lugar la reacción de Fenton [8,9],



a la vez que, en el mismo cátodo, ocurre la reducción del Fe³⁺(ac) que conduce a la regeneración del Fe²⁺ [7].



La diferencia fundamental que existe entre los procesos EF y PEF es que en este último la degradación del contaminante se ve reforzada por la acción de radiación electromagnética de longitud de onda comprendida entre 250 y 500 nm. Esta radiación es emitida por lámparas UV (proceso PEF) o bien a través de la radiación solar (proceso Fotoelectro-Fenton solar o SPEF) [10].

2.Método Experimental.

2.1 Reactivos.

Colorantes industriales Verde A y Violeta RL (Violeta 23) de grado reactivo. El catalizador y electrolito de fondo fueron FeSO₄ · 7H₂O y Na₂SO₄ adquiridos de Karal y JT. Baker, respectivamente. Las soluciones se prepararon con agua destilada de un sistema Millipore Milli-Q (> 18 MΩ cm, 25 ° C). El pH de la solución se ajustó a 3.0 con H₂SO₄ de grado analítico suministrado por Merck.

2.2 Electroodos y experimentos de degradación electroquímica.

Todos los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo utilizando muestras de una solución Stock a fin de evitar variaciones en composición y/o concentración. Los experimentos se llevaron a cabo en una celda de tanque agitado a escala de laboratorio con soluciones de 100 mL. En todos los ensayos, la solución se agitó vigorosamente con una barra magnética a fin de mezclar los compuestos orgánicos y transportarlos hacia / desde los electrodos. Como electrodos, se emplearon placas de diamante dopado con boro (BDD) con áreas constantes de trabajo de 2cm² (Electro-Fenton y fotoelectro-Fenton) así como una placa de grafito como contraelectrodo y BDD como electrodo anodo con la misma área de trabajo (Electro-oxidación). El área geométrica de todos los electrodos era de 3 cm² y el espacio inter-electrodo de aproximadamente 2 cm.

A fin de determinar las mejores condiciones electroquímicas de degradación de colorantes orgánicos, los siguientes parámetros fueron investigados: densidad de corriente eléctrica (j) concentración de colorantes orgánicos (mgL⁻¹), comparación de procesos (PEF,EF,EO).

Las soluciones de colorante Verde A y Violeta RL (de 80, 50 y 30 mgL⁻¹) así como la mezcla de ambos en concentración de 50 mgL⁻¹ en Na₂SO₄ 50 mM como electrolito soporte se

degradaron a pH 3 con los respectivos electrodos de trabajo correspondientes al PEOA empleado (Electro-Fenton, fotoelectro-Fenton, Electro-oxidación) a diferentes valores de j (50 mAcm⁻², 35 mAcm⁻², 25 mAcm⁻²).

En tratamientos de EF y PEF la saturación continua de O₂ a presión atmosférica se aseguró burbujando aire mediante el empleo de bombas, en ensayos PEF-BDD se requirió el montaje del reactor tipo tanque agitado conectado a sistema de luz ultravioleta en caja oscura.

2.3 Análisis y procedimientos.

A fin de obtener el λ_{max} se obtuvo un espectro de absorción para cada tinte (Violeta RL, Verde A y mezcla de ambos) entre longitudes de 300-1100 nm. La disminución de absorbancia (A) para el tratamiento de las soluciones coloreadas fue monitoreada en λ_{max} obtenidas, para Violeta RL a 531 nm, para Verde A en 635.139 nm y para mezcla de pigmentos a 540.179 nm en intervalos de 10 min por 1 hora empleando un espectrofotómetro UV-Vis Cintra 1010. El porcentaje de remoción de color o eficiencia de decoloración (% \square) fue calculado como sigue:

$$\% \square = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (3)$$

Donde A₀ y A_t son las absorbancias iniciales y al tiempo t, respectivamente a λ_{max} .

3. Resultados y discusión.

La degradación electroquímica de soluciones de pigmentos empleados en curtiduría a concentraciones variadas con sistemas BDD-O₂ (PEF, EF) o BDD-Grafito (EO) permitió la decoloración de soluciones y la disminución del valor COD de las mismas conforme transcurría el proceso electrolítico. A fin de cuantificar la decoloración y optimizar los procesos, las absorbancias fueron medidas en λ_{max} obtenidas mediante análisis del espectro de absorción (Fig.1), observándose picos importantes a longitudes de 531 nm, 635.139 nm y 540.179 nm correspondientes al grupo cromóforo de Violeta RL, Verde A y la mezcla Violeta RL-Verde A, respectivamente, así como picos con menor absorción asociados a anillos aromáticos presentes.

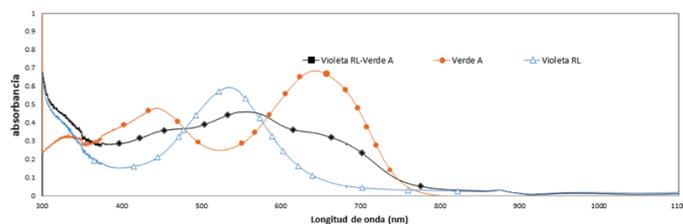


Fig. 1. Barrido espectral para colorantes empleados, (Δ) Violeta RL, (•) Verde A, (◻) Mezcla Violeta RL-Verde A. a pH 3.

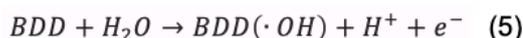
La cinética de la reacción podría ajustarse utilizando cinética de pseudo-primer orden. Para los procesos efectuados, directos o indirectos, se estudiaron las mismas variables respuesta.

3.1 Efecto de la densidad de corriente

La corriente aplicada es la fuerza motriz para la reducción de oxígeno permitiendo la generación de peróxido de hidrógeno en el cátodo. Un aumento en la corriente aplicada incrementa la cantidad de peróxido de hidrógeno producido, permitiendo un aumento en el número de especies reactivas responsables de la degradación en el electrolito soporte [11] Un alta densidad de corriente implica un incremento en el voltaje del sistema electroquímico [5].

De las técnicas empleadas resulta de interés PEF Y EF en la relación Densidad de corriente-% de decoloración, debido a que un incremento de densidad permite la electro-regeneración del ion ferroso a ion férrico (Ec. 4) mejorando la eficiencia de la reacción de Fenton [11].

La densidad de corriente resulta un parámetro clave en el poder oxidativo con BDD para la degradación de Violeta RL, Verde A, y la mezcla de los mismos (50 ppm) debido a su papel como regulador de la generación de especies químicas reactivas descritas en la reacción (Ec. 5).



La influencia de esta variable independiente en el porcentaje de decoloración para soluciones de 80 mgL⁻¹, 50 mgL⁻¹ y 30 mgL⁻¹ de colorante Violeta RL es ilustrado en la Figura 2a-c, respectivamente. Como podemos ver un incremento en densidad de corriente (j) siempre permite mayor velocidad de decoloración a partir de 10 min de electrólisis.

A 40 min, por ejemplo el porcentaje de remoción de color para 50 mgL⁻¹ Violeta RL fue solo

de 90.62% para 50 mAcm⁻², 87.88% para 35 mAcm⁻² y 84.15% para 25 mAcm⁻², mientras que para 80 mgL⁻¹ fue variando de forma menos significativa, de 77.64% a 50 mAcm⁻², 73.91% a 35 mAcm⁻², y 71.29% para 25 mAcm⁻². La velocidad de decoloración mayor es asociada a un incremento en la intensidad aplicada generando de este modo cantidades mayores de BDD(*OH) con efectos notables a partir del min 10. Fig 1a-c permite además comparar la influencia de la concentración de Violeta RL en el proceso de decoloración, a j constante, incrementando porcentaje de remoción de color de 38.18%-92.41% a 50 mAcm⁻² y de 56.25%-95.74% a 50mAcm⁻² para concentraciones de 80 mgL⁻¹ y 50 mgL⁻¹ respectivamente, esto nos permite indicar que el sistema electrolítico llega a ser más efectivo a concentraciones menores.

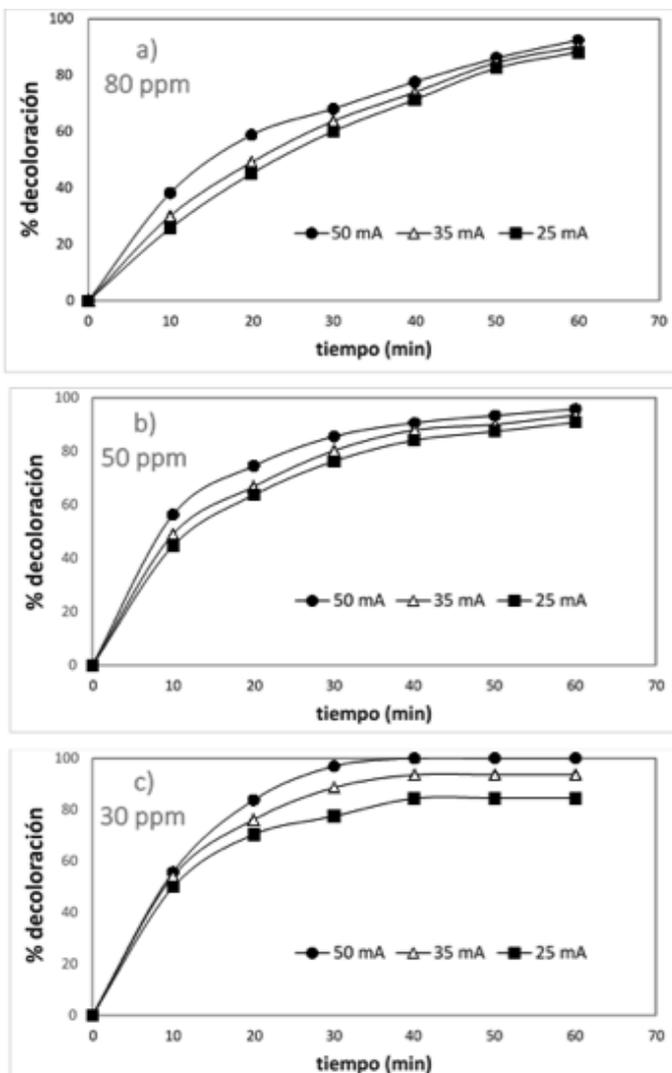


Fig. 2. Influencia de la densidad de corriente aplicada (j) en el % de decoloración vs tiempo de degradación electrolítica de 100 mL de soluciones (a) 80 mgL⁻¹ Violeta RL, (b) 50 mgL⁻¹ Violeta RL, (c) 30 mgL⁻¹ en 0.05 M Na₂SO₄ a pH 3 tratados mediante

Fotoelectro-Fenton con BDD como ánodo a temperatura ambiente a intensidades variables de (●) 50 mAcm⁻² (Δ) 35 mAcm⁻², (□) 25 mAcm⁻².

3.2 Efecto de la concentración

La concentración inicial de pigmentos empleados juega un rol importante en los procesos de PEF, EF y EO [12] Un incremento en la concentración de pigmentos disminuye directamente la velocidad de % de remoción de color debido a un aumento en los compuestos orgánicos a ser degradados.

El efecto de concentración del ion ferroso fue despreciado a pesar de considerarse un prerrequisito importante para la reacción de Fenton [13]. Generalmente aumentos de concentración de Fe²⁺ incrementa la eficiencia de la reacción de Fenton debido a la relación directa del ion sobre la producción de especies oxidantes con relación directa en implicadas en la cinética de reacción, manteniéndose constante en rangos de 0-1 mM [11], por lo que se optó por 0.05 mM como concentración de trabajo.

Con respecto al trabajo experimental realizado, en Fig 3a-c se muestra la degradación electroquímica del pigmento Verde A mediante Electro-Fenton a densidades de corriente específicas con concentraciones como variable independiente. (a) Ilustra densidades de corrientes mayores (50mAcm⁻²) bajo concentraciones de contaminante variables de 80 mgL⁻¹, 50 mgL⁻¹, 30mL⁻¹ bajo 60 minutos de tratamiento con BDD como material anódico.

Como es de observarse la concentración de pigmento inicial juega un papel importante en la optimización del proceso, la tendencia observada en 2a-c indica que el sistema electrolítico llega a ser más poderoso a concentraciones menores de colorante debido a que cantidades constantes de BDD(*OH) reaccionan con cantidades menores de materia orgánica mejorando el proceso de decoloración.

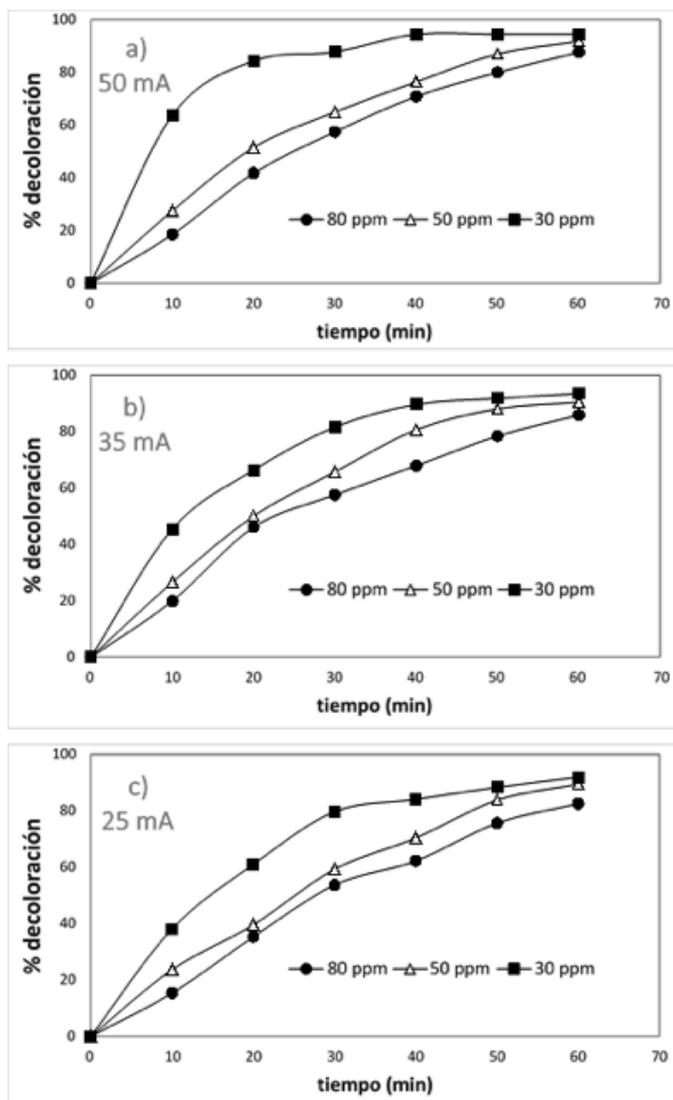


Fig. 3. Influencia de la concentración de colorantes(mgL⁻¹) en el % de decoloración vs tiempo de degradación electrolítica de 100 mL de solución Verde A bajo densidades de corriente diversas (a) 50 mAcm⁻², (b) 35 mAcm⁻², (c) 25 mAcm⁻², en 0.05 M Na₂SO₄ a pH 3 tratados mediante Electrofoenton con BDD como ánodo a temperatura ambiente a concentraciones variables de (•) 80 mgL⁻¹ (Δ) 50 mgL⁻¹, (□) 30 mgL⁻¹.

3.3 influencia de la mezcla en la decoloración

En Fig. 4 se observa la influencia de la naturaleza química del pigmento empleado en la velocidad de degradación mediante procesos de Electrooxidación directa, la tendencia de decoloración es casi paralela para las tres soluciones trabajadas, con porcentajes finales de degradación similares para Verde A 99.45%, Violeta RL 99.98% y mezcla 93.13%. La mínima superioridad en decoloración para el colorante Violeta RL pudiera indicar mayor rapidez de solvatación de su molécula o menor resistencia a oxidar grupos cromóforo.

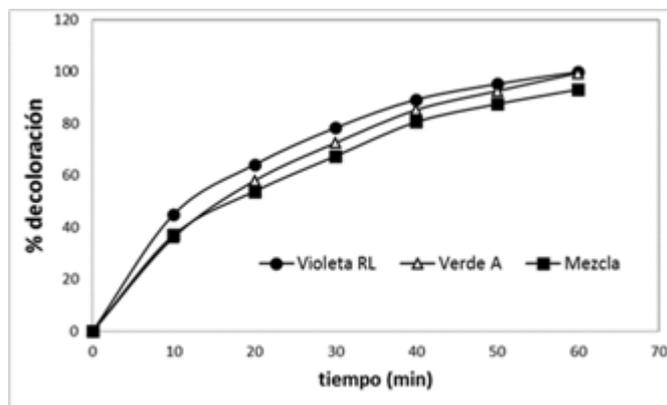


Fig. 4. Influencia de la naturaleza química de solución 50 mgL⁻¹ en el % de decoloración vs tiempo de degradación electrolítica de 100 mL de solución de (•) Violeta RL (Δ) Verde A, (□) Mezcla Verde A-Violeta RL en 0.05 M Na₂SO₄ a pH 3 tratados con BDD como electrodo de trabajo y grafito como contraelectrodo a temperatura ambiente mediante Electrooxidación 50mAcm⁻².

3.4 Comparación de métodos

La comparación del poder oxidativo de los métodos EF,PEF y EO así como el rol de los radicales hidroxilo generados y la luz UV, fue comprobado por el estudio del % de decoloración de pigmentos Verde A, Violeta RL y mezcla de los mismos con el empleo de BDD como electrodo de trabajo a densidades de corriente variables. La comparación en tiempos de degradación se ilustra en Fig. 3 donde se observa una pérdida más lenta de color de la solución-mezcla en proceso EO y una velocidad de remoción mayor en procesos PEF Y EF bajo condiciones comparables. Así, tras 60 min de electrólisis en cada proceso se obtuvieron porcentajes de decoloración de 97.91% para PEF, 91.24% para EF y 88.00% para EO para soluciones de 50 mgL⁻¹ de Verde A-Violeta RL con densidad de corriente constante (50mAcm⁻²).

Se resalta que un porcentaje considerable de color se perdió durante los primeros minutos de electrolisis (Fig. 1a-c, 2a-c,3,4) mientras que la velocidad de decoloración tuvo una desaceleración constante a tiempos mayores, sugiriendo la formación de productos aromáticos con color que absorben en longitudes de ondas cercanas al colorante inicial (λ_{max}) que son lentamente destruidos por los radicales hidroxilo, de acuerdo a lo reportado previamente en colorantes de naturaleza química similar a los empleados [14] Asimismo la diferencia en eficiencia de % de decoloración entre los procesos PEF, EF y EO es

atribuida a que en el primero la degradación del contaminante se ve favorecida por la acción de radiación electromagnética de longitud de onda comprendida entre 250 y 500 nm, posibilitando la reducción estable de Fe³⁺ en solución originando especies reactivas oxidantes y regenerando el ion ferroso posibilitando una eficiente mineralización de los complejos férricos [7, 11,15]

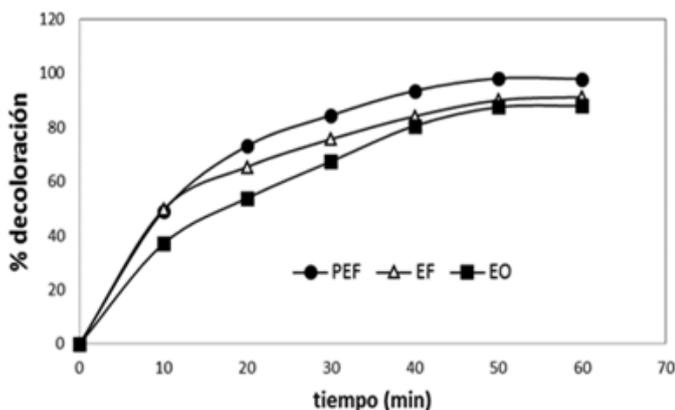


Fig. 5. Influencia del método en el % de decoloración vs tiempo de degradación electroquímica de 100 mL de solución-mezcla Verde A-Violeta RL en 0.05 M Na₂SO₄ a pH 3 tratados con BDD como electrodo de trabajo a temperatura ambiente bajo método de (●) Fotoelectro-Fenton (Δ) Electro-Fenton, (□) Electrooxidación.

4. Conclusiones

Los procesos de electro-oxidación avanzados son eficaces para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes usados en diferentes industrias, tales como la industria textil y curtidería, son accesibles y rápidos sin necesidad de tratamientos previos del efluente o inversiones en el método.

El método con mayor eficiencia observada es el proceso de Fotoelectro-Fenton utilizando como electrodo y contra electrodo BDD, donde la irradiación de luz UV y el uso de FeSO₄ como catalizador, mejora la degradación del colorante orgánico.

Agradecimientos

A todo el equipo de oxidación electroquímica avanzada de la DCNE (Universidad de Guanajuato), sede Pueblito de Rocha, especialmente a nuestro asesor, el Dr. Juan Manuel Peralta Hernández, Así como a la Universidad de Guanajuato y al Instituto Tecnológico Nacional Campus Madero, por darnos la oportunidad de

participar en el proyecto.

REFERENCIAS.

- [1] J. Weber and V. C Stickney. *Water Res* 27 (1993) 63.
- [2] C. Ráfols and D. Barceló. *J. Chromatogr. A.* 777 (1997) 177.
- [3] A. Houas H. Lachleb, m Ksibi, E. Elaloui, C. Gillard and J.M. Herman. *Appl. Catal. B. Environ.* 31 (2001) 145.
- [4] Peralta-Hernández J.M. Desarrollo de una tecnología empleando procesos electroquímicos de oxidación avanzada para la remoción de contaminantes orgánicos en agua. Tesis doctoral (cidetec-conacyt) Querétaro, México, (2007).
- [5] Sirés, I.; Brillas, E.; Oturan, M. A.; Rodrigo, M. A.; Panizza, M. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2014, 21, 8336–8367.
- [6] Nasr, B.; Abdellatif, G.; Cañizares, P.; Sáez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M. A. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 7234–7239.
- [7] Garrido, J.A.; Brillas, E.; Cabot, P.L.; Centellas, F.; Arias, C.; Rodríguez, R.M. Mineralization of Drugs in aqueous medium by Advanced Oxidation Processes. *Portugaliae Electrochimica Acta.* 2007; 25: 19-41.
- [8] García-Montaño, J. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal, Tesis doctoral (UAB), 2007.
- [9] Peralta-Hernández, J.M., Martínez, C.A., Guzmán, J.L. y Hernández, A. (2009) Recent advances in the application of electro-fenton and photoelectro-fenton process for removal of synthetic dyes in wastewater treatment. *J. Environ. Eng. Manage.* (2009) 19(5), 257-265.
- [10] Fenton, H. J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc.* 1894; 65 (65): 899-911.
- [11] P.V. Nidheesh, R.Gandhimathi Trends in electro-fenton process for water and wastewater treatment: An overview, Tiruchirappalli, Tamilnadu, India, 2012
- [12] W.P.Ting, M.C.Lu, Y.H. Huang, Kinetics of 2,6-dimethylaniline degradation by electro-Fenton process, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009)1484-1490
- [13] M. Zhou, Q.Yu, L.Lei, G.Barton, Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system, *Sep.Purif.Technol.*573 (2007) 380-387
- [14] García Rodríguez O. Hierro soportado en solidos como fuente de hierro para el proceso

de Fenton, Electro-Fenton y Fotoelectro-Fenton: ¿Una verdadera generación heterogénea del reactivo de Fenton o simplemente un proceso homogéneo? Tesis doctoral (cideteq-conacyt) Querétaro, México, (2016).

[15] Blanco Yorca, A. Procesos electroquímicos de oxidación avanzada aplicados en la recuperación de aguas contaminadas con el colorante azoico direct-Yellow -4. Agua, análisis interdisciplinario y gestión sostenible. Universidad de Barcelona, 2012.