

Degradación de colorantes usados para el teñido del cuero

Degradation of dyes used for leather dyeing

María del Carmen Bárcenas-Grangeno, Fernando Rodríguez, Sonia Herrera-Chávez, Juan Manuel Peralta-Hernández^{1*}.

¹ Departamento de Química-DCNE, Laboratorio No. 11, Sede Pueblito de Rocha, Universidad de Guanajuato.
juan.peralta@ugto.mx

Resumen

Este estudio evaluó la eficiencia de tres Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada (PEOA)—electro-oxidación (EO), electro-Fenton (EF) y fotoelectro-Fenton (FEF)—para la degradación del colorante Pardo RBH en aguas residuales. Se estudiaron concentraciones iniciales de 40, 80 y 120 mg/L y densidades de corriente de 20, 40 y 60 mA/cm², con el objetivo de determinar su influencia en la cinética de remoción. Los resultados mostraron diferencias claras entre los procesos: la EO alcanzó decoloraciones entre 45–70% dependiendo de la carga orgánica y la densidad de corriente; el EF logró valores superiores al 80% en tiempos cortos debido a la generación homogénea de radicales $\cdot\text{OH}$ por reacción Fenton; mientras que el FEF obtuvo los mayores porcentajes de eliminación, superando el 90–95% en menos de 15 minutos a 60 mA/cm² como resultado de la sinergia entre la electrólisis, el ciclo catalítico del Fe^{2+} y la irradiación UV. De manera general, los tratamientos con EF y FEF presentaron constantes cinéticas de pseudo-primer orden más altas que la EO, confirmando un proceso más rápido y eficiente. Desde una perspectiva tecnológica y ambiental, estos hallazgos destacan el potencial de los PEOA—particularmente del FEF—como alternativas robustas y de bajo impacto para el tratamiento de efluentes industriales altamente coloreados. La alta eficiencia de mineralización y la rápida cinética de reacción permiten proponer estos procesos como soluciones viables para plantas de tratamiento que requieren remoción efectiva de colorantes recalcitrantes.

Palabras clave: Procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOA), electro-oxidación (EO), electro-Fenton (EF), fotoelectro-Fenton (FEF), colorantes azoicos, tratamiento de aguas residuales, curtiduría y radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$).

Introducción

La industria del curtido es una de las actividades económicas más relevantes del estado de Guanajuato, ya que el cuero producido se emplea ampliamente en la fabricación de prendas, calzado y diversos artículos comerciales [3]. Sin embargo, este proceso genera aguas residuales altamente contaminadas con metales, sales, sólidos suspendidos, compuestos orgánicos y colorantes que presentan una elevada resistencia a los métodos convencionales de tratamiento [6]. Entre estos colorantes, los compuestos azoicos y diazoicos destacan por su carácter recalcitrante y por los efectos adversos que provocan sobre los ecosistemas acuáticos [1,2].

Ante esta problemática, se han estudiado diversas alternativas de tratamiento, entre las cuales sobresalen los Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada (PEOA), como la electro-oxidación (EO), el electro-Fenton (EF) y el fotoelectro-Fenton (FEF), debido a su alta eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos persistentes [5]. En particular, el proceso de electro-oxidación (EO) consiste en la oxidación directa de los compuestos orgánicos mediante la aplicación de una corriente eléctrica entre un ánodo y un cátodo sumergidos en una solución acuosa. En este sistema, el uso de un ánodo de diamante dopado con boro (BDD) permite la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) en su superficie (1), los cuales poseen un elevado potencial de oxidación y son capaces de mineralizar los compuestos orgánicos (R) presentes en los colorantes, transformándolos en dióxido de carbono (CO_2), agua y sales inorgánicas [1,2,3].



Por su parte, en el proceso de electro-Fenton (EF) también ocurre la generación de radicales hidroxilos, pero de forma indirecta (reacción clásica de Fenton): bajo condiciones ácidas ($\text{pH} \approx 3$), se genera in situ peróxido de hidrógeno (H_2O_2) mediante la reducción catódica de oxígeno (2) y la adición de iones ferrosos (Fe^{2+}) como catalizador (3) [2, 4]:



Una de las ventajas del proceso de EF frente al Fenton convencional es la regeneración continua del ion Fe^{2+} (5) mediante la formación del complejo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (4); lo cual evita la acumulación de Fe^{3+} y mantiene activa la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ [2]. También hay otras rutas de regeneración de Fe^{2+} a partir de Fe^{3+} que involucran radicales hidropéroxilo ($\text{HO}\bullet_2$) y radicales orgánicos (R), ver ecuaciones 6, 7 y 8:



Finalmente, el proceso fotoelectro-Fenton (FEF) mejora al EF al incorporar luz UV o solar, lo que permite regenerar el ion ferroso (Fe^{2+}) a partir del férrico (Fe^{3+}) mediante fotólisis (9, 10 y 11). Esto aumenta la producción de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), que son los principales responsables de la degradación de contaminantes. Además, la luz UV puede romper complejos férricos con ácidos carboxílicos, acelerando la mineralización de compuestos difíciles de eliminar (12). Aunque la fotólisis directa del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) también genera $\bullet\text{OH}$ (13), su aporte es limitado por su baja absorción de luz. En conjunto, el FEF permite una mayor eficiencia en la eliminación de colorantes y otros contaminantes orgánicos, gracias a la acción combinada de la electricidad y la luz [1,2,3,4].



Metodología

A una solución acuosa de colorante Pardo RHB, se le realizaron tres diferentes PEOA, electro-oxidación (EO), electro-Fenton (EF) y fotoelectro-Fenton (FEF); donde se evaluó el efecto de la concentración de colorante (40, 80 y 120 mg/L) y de la densidad de corriente (j) (20, 40 y 60 mA/cm^2). Las condiciones bajo las cuales se realizaron los procesos son: reactor de 200 mL, agitación constante, pH cercano a 3.0, con electrolitos soporte de NaCl y Na_2SO_4 a 17.5mM.

Primero, para la EO se utilizaron dos electrodos, BDD como ánodo y grafito como cátodo, ambos con un área de contacto de 2.5 cm^2 .

En el caso del EF, el área expuesta del electrodo de BDD fue de 1 cm^2 y, aunado a las condiciones descritas inicialmente, se añadió sulfato ferroso (FeSO_4) como fuente de iones Fe^{2+} en una concentración de 0.2 mM y se proporcionó aire al sistema mediante una bomba (fuente de oxígeno).

Además de lo ya agregado en el proceso de EF, para el proceso de FEF, se incorporó una lámpara de luz ultravioleta modelo UVSL-25 (Mineralight). El área activa de los electrodos de BDD fue de 2.5 cm².

En cada proceso, la toma de alícuotas se realizó cada 2 y 4 minutos, considerando la velocidad de decoloración de la solución y cada muestra fue analizada en un espectrofotómetro GBC CINTRA 1010, a una longitud de onda de 420 nm.

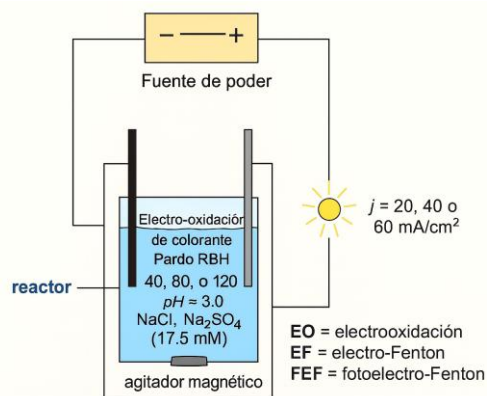


Figura 1. Esquema del reactor electroquímico (200 mL) empleado para EO, EF y FEF, con agitación, electrodos, fuente de poder e irradiación solar para FEF, operando con Pardo RBH a pH ≈ 3 y 17.5 mM de electrolitos soporte.

Resultados

Como se presenta en la Figura 2, la electro-oxidación (EO) muestra un comportamiento eficiente a altas concentraciones del colorante cuando se aplica una densidad de corriente de 60 mA/cm². Bajo estas condiciones, se logró una decoloración significativa en un tiempo de 60 minutos. En comparación con otras densidades de corriente, que el proceso requirió aproximadamente un 25% más de tiempo para alcanzar niveles similares de remoción.

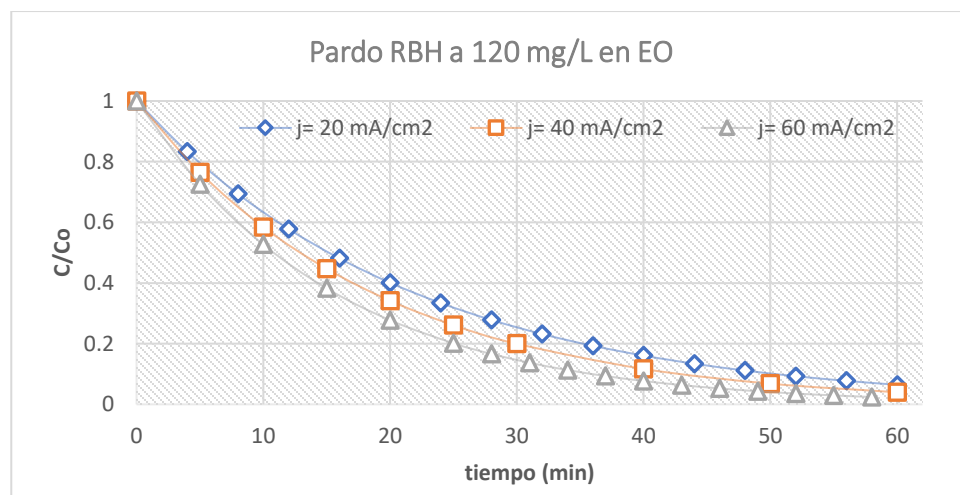


Figura 2. Comparativa del efecto de la densidad de corriente en la remoción del colorante Pardo RBH a 120 mg/L, mediante EO.

En el caso del EF, tal como se muestra en la Figura 3, se observa una correlación entre el incremento de la densidad de corriente aplicada y la eficiencia en la decoloración de la solución: a medida que se incrementa la densidad de corriente, se favorece la generación de especies reactivas de oxígeno (radicales hidroxilo, $\cdot\text{OH}$), lo cual se ve potenciado por la presencia de iones Fe^{2+} , que catalizan la reacción de Fenton. Este fenómeno se traduce en una mayor velocidad de degradación del colorante. Particularmente, al aplicar una densidad de corriente de 60 mA/cm^2 , se alcanzó una decoloración del 90% en un tiempo de 28 minutos, evidenciando la alta eficiencia del proceso bajo estas condiciones operativas.

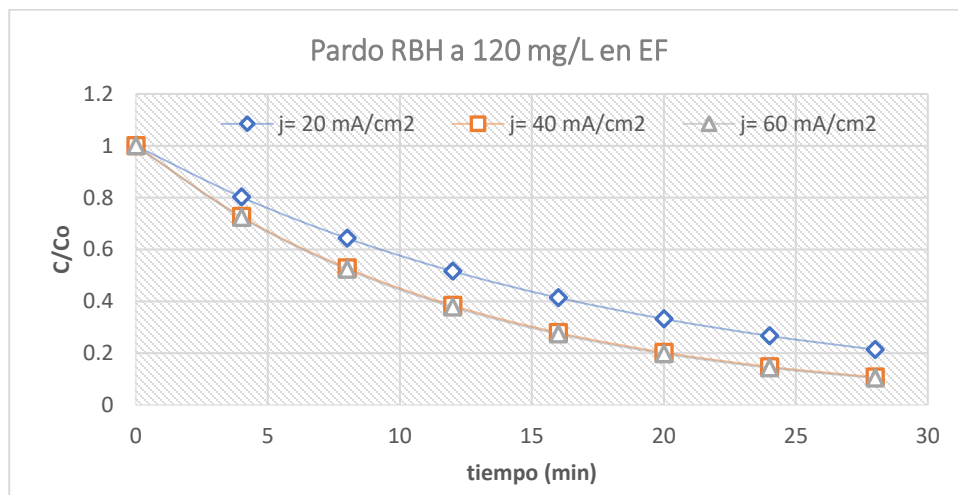


Figura 3. Comparativa del efecto de la densidad de corriente en la remoción del colorante Pardo RBH, a 120mg/L, bajo el proceso EF

En la Figura 4 se muestra la evolución del colorante durante su tratamiento por FEF, se observa una clara influencia de la densidad de corriente sobre la eficiencia del proceso, evidenciada en la velocidad y extensión de la degradación del contaminante. A una densidad de 60 mA/cm^2 , se obtuvo la mayor eficiencia de remoción, alcanzándose valores próximos a cero en menos de 15 minutos, lo que indica una remoción superior al 90%. Esta rápida disminución se atribuye a una mayor generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) a partir de la electrólisis y la reacción de Fenton, intensificada por la radiación UV, que contribuye a la regeneración continua del ion Fe^{2+} y a la activación del peróxido de hidrógeno presente en el sistema.

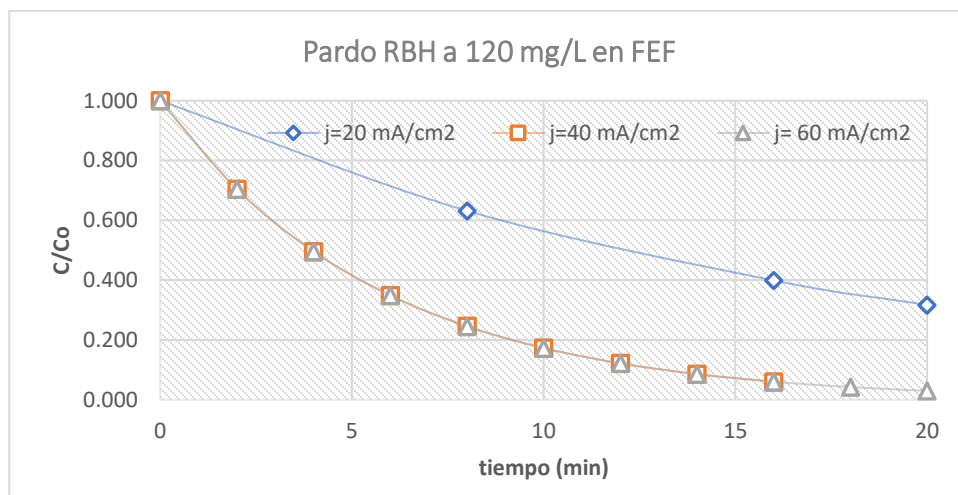


Figura 4. Comparativa del efecto de la densidad de corriente en la remoción del colorante Pardo RBH, a 120mg/L, bajo el proceso FEF.

Comparación de procesos

En la Figura 5 se muestra la comparativa de los resultados de los procesos electroquímicos utilizados para degradar el colorante en concentración de 120 mg/L a la densidad de corriente de 60 mA/cm², en donde es posible observar que el proceso FEF es el más eficiente, pues alcanza la decoloración casi total del colorante.

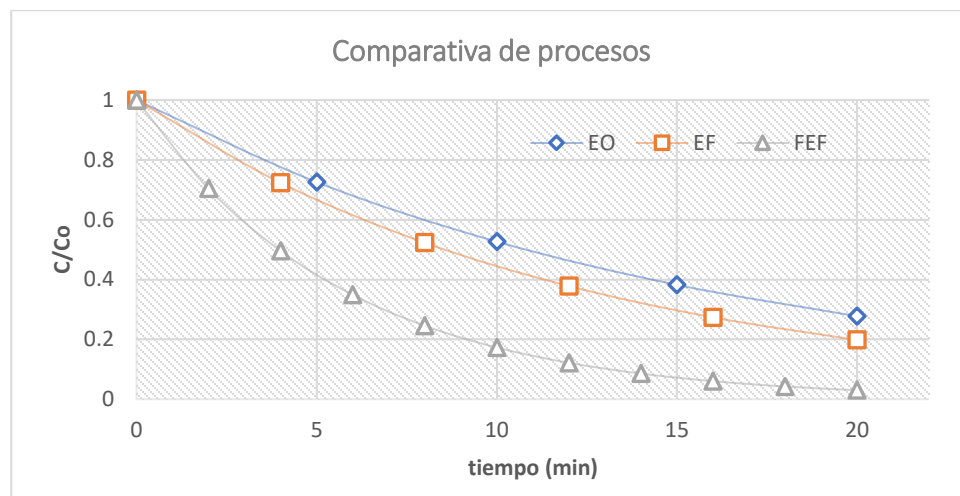


Figura 5. Comparativa de los resultados de los distintos procesos de degradación en el colorante Pardo RBH en 120mg/L, bajo la misma densidad de corriente.

Conclusiones

Los Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada (PEOA) representan una alternativa altamente efectiva para la degradación de colorantes recalcitrantes presentes en las aguas residuales de la industria del curtido. Entre los métodos evaluados, el proceso fotoelectro-Fenton (FEF) destacó como el más eficiente, alcanzando decoloraciones superiores al 90% en menos de 15 minutos a una densidad de corriente de 60 mA/cm², debido a la sinergia entre la electrólisis, el ciclo catalítico del Fe²⁺ y la irradiación UV. El proceso electro-Fenton (EF) también mostró una elevada eficiencia, principalmente por su capacidad de regenerar continuamente el ion Fe²⁺ y mantener una producción sostenida de radicales •OH. Por el contrario, la electro-oxidación (EO) presentó un desempeño menor frente a EF y FEF, especialmente a bajas densidades de corriente, aunque su eficiencia aumenta de forma significativa conforme se incrementa la densidad aplicada.

Los resultados confirman que la densidad de corriente es un parámetro crítico en la eficiencia de los tres procesos, identificándose 60 mA/cm² como la condición óptima para lograr una remoción rápida y efectiva del colorante. Además de su desempeño técnico, los PEOA —en particular el FEF— muestran un alto potencial de implementación a escala industrial, ya que operan en condiciones modulares, son compatibles con reactores existentes y requieren una infraestructura relativamente simple. No obstante, es importante considerar que los costos energéticos pueden representar un factor relevante en su aplicación a gran escala, dado que la demanda eléctrica aumenta con la densidad de corriente y el tiempo de operación. Aun así, la alta eficiencia de eliminación y la drástica reducción de contaminantes coloridos pueden compensar estos costos frente a métodos convencionales.

Finalmente, al comparar los PEOA con tecnologías tradicionales como la coagulación-floculación, la oxidación química o los tratamientos biológicos, los resultados muestran que EF y, especialmente, FEF ofrecen ventajas significativas en términos de velocidad de reacción, eliminación de moléculas recalcitrantes y ausencia de generación de lodos químicos. En conjunto, este trabajo confirma que el FEF es una tecnología robusta, eficiente y con proyección real para su aplicación en plantas de tratamiento de efluentes industriales.

Bibliografía/Referencias

1. Bravo-Yumi, N., Villaseñor-Basulto, D. L., Pérez-Segura, T., Pacheco-Álvarez, M. A., Picos-Benítez, A., Rodríguez-Narvaéz, O. M., & Peralta-Hernández, J. M. (2020). Comparison and statistical analysis for post-tanning synthetic wastewater degradation using different electrochemical processes. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 159, 108244. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108244>.
2. Medrano-Rodríguez, F., Picos-Benítez, A., Brillas, E., Bandala, E. R., Pérez, T., & Peralta-Hernández, J. M. (2020). Electrochemical advanced oxidation discoloration and removal of three brown diazo dyes used in the tannery industry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 873, 114360. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114360>.
3. Pacheco-Álvarez, M. O., Picos, A., Pérez-Segura, T., & Peralta-Hernández, J. M. (2019). Proposal for highly efficient electrochemical discoloration and degradation of azo dyes with parallel arrangement electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 838, 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.004>.
4. Peralta-Hernández, J. M., Vijay, S., Rodríguez-Narvaéz, O., & Pacheco-Álvarez, M. A. (2018). Photo and solar Fenton processes for wastewater treatment. Elsevier eBooks, pp. 223–237. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813160-2.00009-2>.
5. Rodríguez-Narvaéz, O. M., Picos, A. R., Bravo-Yumi, N., Pacheco-Álvarez, M., Martínez-Huitile, C. A., & Peralta-Hernández, J. M. (2021). Electrochemical oxidation technology to treat textile wastewaters. *Current Opinion in Electrochemistry*, 29, 100806. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100806>.
6. Villaseñor-Basulto, D. L., Picos-Benítez, A., Pacheco-Álvarez, M., Pérez, T., Bandala, E. R., & Peralta-Hernández, J. M. (2022). Tannery wastewater treatment using combined electrocoagulation and electro-Fenton processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(2), 107290. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107290>.