

Aplicación de Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada para el tratamiento de aguas residuales de diferentes orígenes.

Application of Advanced Electrochemical Oxidation Processes for the treatment of wastewater from different sources.

Darinka Naomi Najera Garcia¹, Johan Emmanuel Cadenas Ricardez², Liliana Ximena Villasana González³, Elias López Olvera, Sonia Herrera Chávez, Yessica López Duran, Martin O. Pacheco Álvarez, Juan M. Peralta Hernández⁴

¹Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas. Sede Pueblito de Rocha. Cerro de la Venada sin, Col. Pueblito de Rocha, CP 36040, Guanajuato, Gto. México.
Juan.peralta@ugto.mx¹

Resumen

En este trabajo se llevó a cabo la aplicación de Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada (POEA) en el tratamiento de aguas residuales de diferentes orígenes, particularmente fármacos como el paracetamol (acetaminofén, ACF) y colorantes de la industria del curtido como el Violeta S4B. Se prepararon soluciones acuosas de estos 2 contaminantes manteniendo condiciones constantes del electrolito soporte Na_2SO_4 0,05 M a pH 3 y a temperatura ambiente en una celda tipo tanque agitado con un volumen de 250mL. Los procesos comparados fueron: Electrooxidación y Fenton (Electro Fenton y Fotoelectro Fenton).

Se analizaron soluciones acuosas de paracetamol a 10 y 20 mgL^{-1} , bajo los tres procesos de degradación a densidades de 40 y 60 mAcm^{-2} . De igual manera para los experimentos con Violeta S4B se analizaron soluciones acuosas de 50 mgL^{-1} también bajo los tres procesos de degradación a densidades de 20, 50 y 70 mAcm^{-2} , además se evaluaron dos concentraciones diferentes de catalizador de Fe^{2+} (0,2 mM y 0,5 mM).

La producción de radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$ con alto poder oxidante derivado de estos POEA propician la decoloración y degradación efectiva de estos compuestos orgánicos remanentes, en el caso del ACF se obtuvo una eficiencia de degradación de hasta 84.96% por el proceso de FEF y 99% de Violeta S4B por el proceso de FEF con una concentración de catalizador de 0.05mM de Fe^{2+} .

Palabras clave: Paracetamol; Violeta S4B; POA; Electro oxidación, Electro Fenton, Foto Electro Fenton; aguas residuales.

Introducción

El rápido ritmo de la industrialización, procesos y operaciones que lleva a cabo el ser humano día con día ha comprometido el medio ambiente y provocado efectos nocivos en la flora y fauna del planeta. La actual contaminación de cuerpos de agua representa una amenaza para la salud humana ya sea por exposición directa o indirecta, debido a la alta carga de compuestos orgánicos recalcitrantes como fenol, fármacos, colorantes, cianuro, así como metales pesados como Pb y Cd ¹.

En los últimos años, derivado del tratamiento sintomático para COVID-19 incrementó la demanda en el consumo de medicamentos antiinflamatorios, entre ellos el paracetamol (**Figura 1**) ². Los efectos de este contaminante emergente en los organismos vivos están relacionados con varios factores que incluyen el tiempo y medio de exposición, la concentración y la transformación o metabolitos que pudiera generar en el efluente donde se encuentra presente ³.

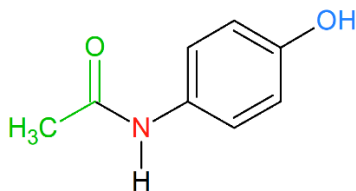


Figura 1. Molécula de paracetamol ($C_8H_9NO_2$), acetaminofén o N- (4-hidroxiifenil) etamida.

Los colorantes representan otro contaminante orgánico de creciente preocupación debido a la toxicidad asociada a su presencia en el ambiente, principalmente en los ecosistemas acuáticos; y a su carácter recalcitrante al momento de ser degradados por medio de procesos convencionales con los que operan las plantas de tratamientos de aguas residuales⁴.

Uno de los efectos de la contaminación de los ecosistemas acuáticos con colorantes es que estos productos químicos impiden la penetración de la luz en el agua, lo cual afecta el proceso de fotosíntesis; además estos son con cada vez más reconocidos por sus propiedades cancerígenas y mutantes en los organismos⁵.

Existen más de 10,000 colorantes sintéticos usados por las industrias como la textil, de cosméticos, papel, curtiembres, farmacéuticas y de alimentos generan grandes cargas de efluentes coloreados, un ejemplo es el colorante Violeta S4B (Figura 2)^{5,6}.

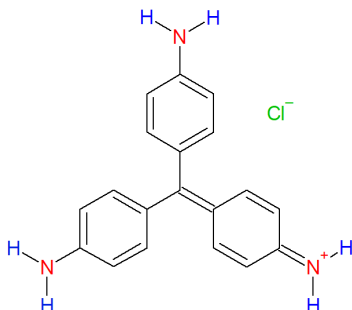


Figura 2. Familia de colorantes trifenilmetano

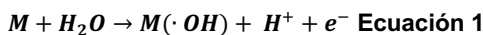
Dada la naturaleza remanente de compuestos orgánicos como el Violeta S4B y el paracetamol ha sido creciente el interés por encontrar métodos eficaces de tratamiento de aguas que sean capaces de destruir y eliminar estos contaminantes de las aguas residuales o al menos, convertirlas en sustancias menos nocivas y de fácil biodegradación antes de su vertido.

Los Procesos de Oxidación Electroquímica Avanzada (PEOA) han recibido cada vez más atención para la eliminación de compuestos orgánicos persistentes debido a la electro generación de especies oxidantes fuertes como el radical libre hidroxilo, iones persulfato o cloro activo capaces de mineralizar compuestos recalcitrantes⁷. Los PEOA representan opciones prometedoras para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con fármacos o colorantes de la industria del curtido debido a su sostenibilidad, rentabilidad y bajo coste^{8,9}.

Procesos de Oxidación Avanzada.

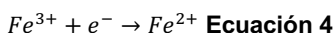
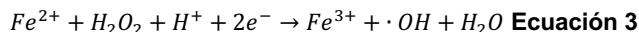
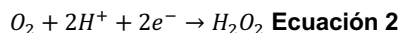
A. Electrooxidación

También denominada *Oxidación Anódica*, es uno de los Procesos de Oxidación Electroquímica Avanzada más sencillos y populares para el tratamiento de aguas residuales, el ánodo es empleado como electrodo de trabajo y permite la descontaminación de efluentes por transferencia directa de electrones o mediante la generación de especies oxidantes intermediarias^{10,11}. La descarga de agua a O_2 con $E^0 = 1.23$ V/SHE implica la formación de radicales hidroxilo fisisorbidos¹².



B. *Fenton (Electro Fenton y Fotoelectro Fenton).*

Las reacciones de Fenton se fundamentan en la mineralización de compuestos orgánicos mediante el ataque con el radical libre hidroxilo ($\cdot OH$) generado electroquímicamente. Un modelo más detallado de reacciones (**Ecuaciones 2-5**) supone la electro generación de peróxido de hidrogeno por la reducción de gas oxígeno en medio ácido que junto a la adición de una pequeña cantidad de ion ferroso potencia la producción de radicales hidroxilo por la oxido-reducción del ion ferroso ¹¹



Metodología

Se montó un sistema de Oxidación Electroquímica Avanzada en un reactor a nivel laboratorio para la degradación del colorante Violeta S4B y el fármaco paracetamol (acetaminofén [ACF]). Se corrieron los experimentos de Electrooxidación (Eox), Electro Fenton (EF) y Fotoelectro Fenton (FEF). A fin de permitir la uniformidad en la transferencia de masa, el sistema consta de un reactor tipo tanque agitado de capacidad de 250 mL a 60 rpm, montado sobre una parrilla de agitación Corning Model PC-32A. La parte superior del reactor encontraba una pieza de PVC con aberturas que permitían el acomodo de los electrodos y libre toma de muestras. Todos los experimentos se corrieron a temperatura ambiente, empleando 0.05 M de Na_2SO_4 como electrolito soporte a pH 3, con distancia interelectrodo de 1.5 cm. Para Eox se emplearon electrodos de Diamante Dopado con Boro (BDD) y grafito como ánodo y cátodo, respectivamente. Para EF y FEF se emplearon dos electrodos de BDD y fue necesaria una previa saturación de O_2 . Para el proceso de FEF las disoluciones además fueron irradiadas con luz UV en una longitud de onda de 254 nm.

Para los experimentos con ACF, se degradaron soluciones de 10 y 20 mgL^{-1} , bajo los tres procesos de degradación a densidades de 40 y 60 $mAcm^{-2}$. De igual manera para los experimentos con Violeta S4B se degradaron soluciones de 50 mgL^{-1} también bajo los tres procesos de degradación a densidades de 20, 50 y 70 $mAcm^{-2}$.

El seguimiento de la degradación fue mediante el análisis del descenso de la absorbancia en el punto de longitud de onda máxima, 245 nm para ACF y 541.55 nm para Violeta S4B. Mediante adaptaciones al método colorimétrico descrito por *Pourkarim* y colaboradores [9] se pudo realizar un seguimiento de la degradación de ACF de manera más selectiva.

Resultados y Discusión

Comparativa de los Procesos de Oxidación Electroquímica Avanzada

En **Figura 3** se ilustra la comparativa en la eficiencia de degradación de soluciones de paracetamol y colorante Violeta S4B bajo diferentes Procesos de Oxidación Electroquímica Avanzada. La **Tabla I** resume el porcentaje de decoloración y constantes cinéticas obtenidas para cada proceso. La tendencia muestra mayores valores de constante cinética para los procesos de Fotoelectro Fenton, debido a la presencia del catalizador Fe^{2+} y el H_2O_2 electro generado, que favorece el ataque de la molécula orgánica objetivo mediante la **Ecuación 3** que junto al efecto de la radiación UV conduce a la fotólisis de posibles complejos de hierro formados, permitiendo la regeneración del catalizador y describiendo así un proceso con mayor generación de radicales libres hidroxilo capaces de oxidar la molécula de estudio.

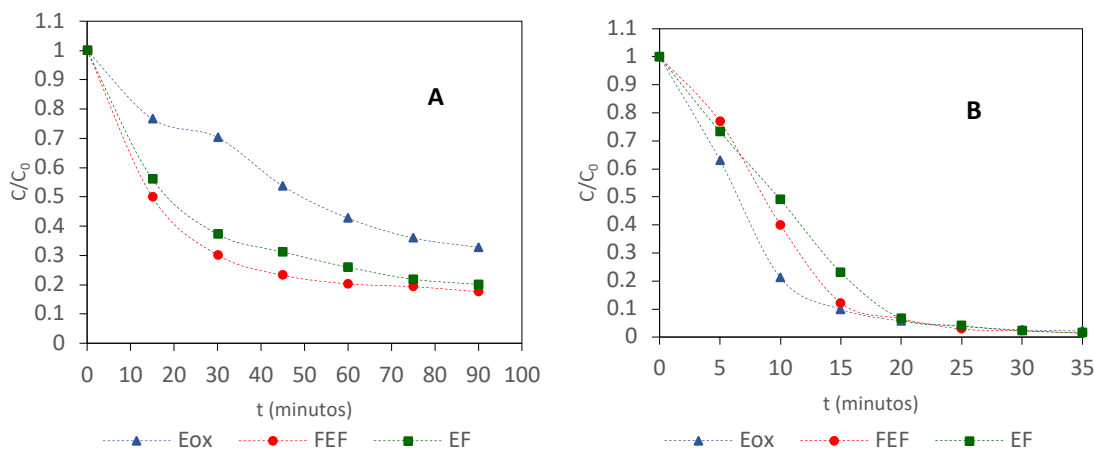


Figura 3. Comparativa de procesos en la eficiencia de degradación mediante Eox (Gráfico-BDD), EF y FEF (BDD), 0.05 mM de Fe^{2+} , pH 3, 0.05 M de Na_2SO_4 , A. ACF, 10 mgL^{-1} , $j=40 mAcm^{-2}$ B. Violeta S4B, 50 mgL^{-1} , $j=50 mAcm^{-2}$.

Tabla 1. Porcentajes de degradación y constantes cinéticas, Eox, EF, FEF.

(ACF) 10 mL^{-1} , $j= 40 mAcm^{-2}$					
Electrooxidación		Electro Fenton		Fotoelectro Fenton	
k	%deg	k	%deg	K	%deg
0.0239	67.23%	0.0435	82.39%	0.0509	83.80%
Violeta S4B 50 mL^{-1} , $j= 50 mAcm^{-2}$ 0.02mM Fe^{3+}					
0.1141	97.7%	0.2315	98%	0.1674	95%

Efecto de las condiciones de electrolisis en la degradación

Otro factor importante para considerar en la eficiencia general de los Procesos de Oxidación Electroquímica Avanzada es la concentración inicial de las moléculas a degradar. Por lo general son preferidas concentraciones bajas dado que concentraciones más elevadas pueden reducir la disponibilidad de radicales libres hidroxilos capaces de degradar la molécula. **Figura 4** muestra la comparativa normalizada del cambio de concentración de paracetamol mediante el procesos de Fotoelectro Fenton, se observa una tendencia a mayor degradación en soluciones más diluidas, con porcentajes de degradación de 84.96% para concentraciones de 10 ppm y 82.29% para una concentración de 20 ppm. **Figura 5**. muestra la comparativa normalizada del cambio de concentración de catalizador mediante el procesos de Fotoelectro Fenton, se observa una eficiencia de degradación a concentraciones de catalizador de Fe^{2+} más bajas a menor tiempo, estabilizándose ambas después de los 25 minutos.

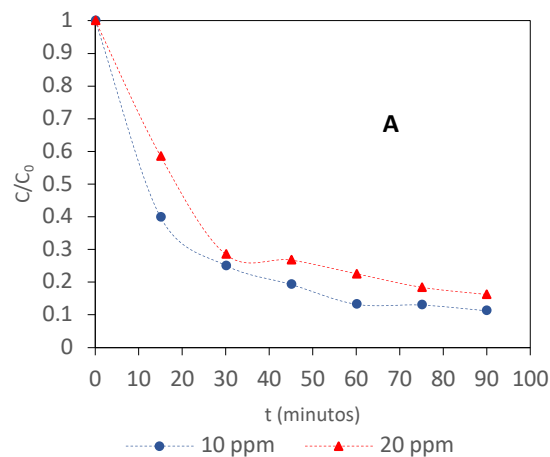


Figura 4. Comparativa del efecto de la concentración de analito en la degradación de soluciones de ACF, 10 y 20 mgL⁻¹, $j = 60 \text{ mAcm}^{-1}$, 0.5 M de Na₂SO₄, mediante FEF (BDD), 0.05 mM de Fe²⁺

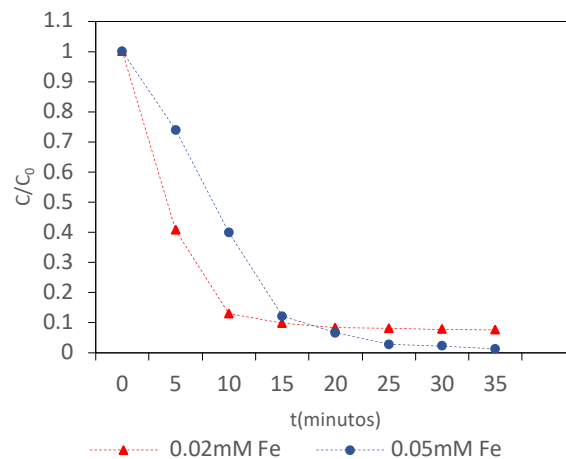


Figura 5. Comparativa del efecto de la concentración de catalizador en la degradación B. Colorante Violeta S4B, 50 mgL⁻¹, 50 mAcm⁻¹, 0.5 M de Na₂SO₄, mediante FEF (BDD), 0.02 y 0.05 mM de Fe²⁺

La densidad de corriente es uno de los parámetros más importantes. **Figura 6**, muestra la reducción de concentración en función del tiempo de electrólisis para el proceso fotoelectro Fenton empleando electrodos de BDD. En **6A** puede observarse un decaimiento de la concentración de paracetamol de hasta 75% en los primeros 30 minutos de tratamiento hasta alcanzar una degradación del 84.96% tras 90 minutos de tratamiento. El incremento en la densidad de corriente aplicada puede relacionarse con un incremento en la degradación derivado de la mayor capacidad del sistema para electro generar radicales libre hidroxilo capaces de oxidar los compuestos estudiados. La corriente por unidad de superficie del electrodo podría ser uno de los términos con mayor influencia en el proceso de mineralización al ser la responsable directa de la velocidad de reacción. En **6B** puede observarse también un decaimiento de la concentración de Violeta S4B de hasta 93.4% en los primeros 20 minutos de tratamiento hasta alcanzar una degradación del 97.8% tras 30 minutos de tratamiento; este resultado es similar tanto en densidad de corriente de 50 y 70 mA/cm² por lo que se considero que el mejor tratamiento para efectuar la degradación puede ser de 50 mA/cm² representando así un ahorro energético observando resultados muy similares.

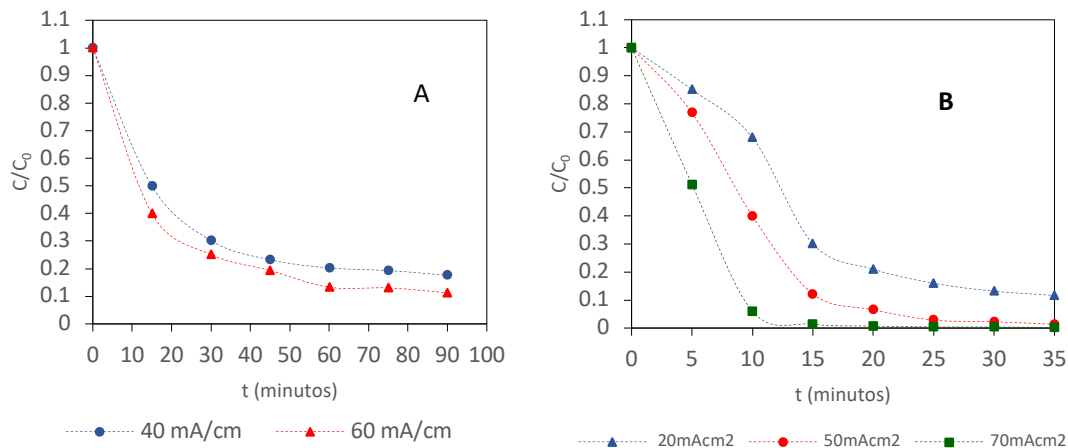


Figura 6. Comparativa del efecto de la densidad de corriente aplicada en la degradación A. ACF, 10 mgL⁻¹, 40 mAcm⁻² y 60 mAcm⁻², 0.5 M de Na₂SO₄, mediante FEF (BDD), 0.05 mM de Fe²⁺ B. Violeta S4B, 50 mgL⁻¹, 20 mAcm⁻², 50 mAcm⁻² y 70 mAcm⁻², 0.5 M de Na₂SO₄, mediante FEF (BDD), 0.05 mM de Fe²⁺.

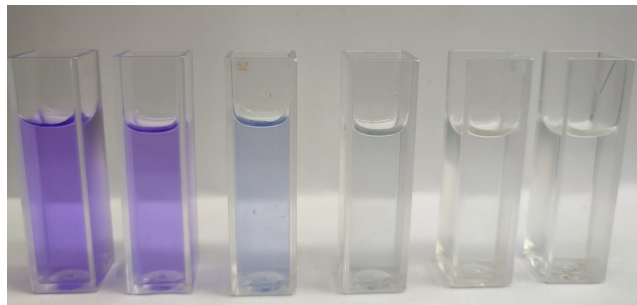


Figura 7. Decoloración de colorante Violeta S4B, 50 mgL⁻¹, 50 mAcm⁻², 0.5 M de Na₂SO₄, mediante FEF (BDD), 0.05 mM de Fe²⁺ (toma de muestra por un periodo de 25min en bloques de 5 min cada uno).

Conclusiones

En el presente trabajo fue posible la decoloración y degradación efectiva de dos compuestos orgánicos recalcitrantes como el colorante Violeta S4B, empleado en la industria de la curtiduría y el fármaco paracetamol, analgésico empleado en el tratamiento sintomático contra COVID-19. Se estudió el efecto de las condiciones de reacción sobre el porcentaje de degradación y constante cinética para los procesos de Electro Oxidación, Electro Fenton y Fotoelectro Fenton, obteniéndose una mayor eficiencia de degradación en orden Eox < EF < FEF, alcanzándose porcentajes de degradación de hasta 84.96% de ACF por el proceso de FEF y 99% de decoloración del Violeta S4B por el proceso de FEF con una concentración de catalizador de 0.05mM de Fe²⁺.

Las velocidades de degradación fueron ajustadas a un modelo de primer y segundo orden. Se comprobó el efecto positivo de la densidad de corriente, concentración de catalizador y concentración de analito en la velocidad de reacción.

Bibliografía/Referencias

- [1] Hanfeng J., Haoming C., Zhenshan D., Zhen H., Kajia W. (2023) *Research progress and trends of biochar in the field of wastewater treatment by electrochemical advanced*

oxidation processes (EAOPs): a bibliometric análisis. Journal of Hazardous Materials Advances 10 100305

- [2] S. Domingo-Echaburu, M. Irazola, A. Prieto, B. Rocano, A. Lopez de Torre-Querejazu, A. Quintana, G. Orive, U. Lertxundi. *Drugs used during the COVID-19 first wave in Vitoria-Gasteiz (Spain) and their presence in the environment.* Science of the Total Environment 820 (2022) 153122.
- [3] Lozano I., Pérez C., Mora A., Mahlknecht J., López C., Cervantes P. (2022) *Pharmaceuticals and personal care products in water streams: Occurrence, detection, and removal by electrochemical advanced oxidation processes* Science of the Total Environment 827 154348
- [4] Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. Sci. Total Environ. 2020, 717, 137222
- [5] Cortazar, A., Coronel, C., Escalante, A., & González, C. Vida Científica Boletín de la Escuela Preparatoria No. 4, 2014.
- [6] Santos, D.H.S., Duarte, J.L.S., Tavares, M.G.R., Tavares, M.G., Friedrich, L.C., Meili, L., Pimentel, W.R.O., Tonholo, J., & Zanta, C.L.P.S. Chem. Eng. Process. 2020, 153, 107940.
- [7] Bensalaha N., Midassib S., Ahmadv M., Bedoui A. (2020) *Degradation of hydroxychloroquine by electrochemical advanced oxidation processes.* Chemical Engineering Journal 402 126279
- [8] Duan Y., Sedlak D. (2021) *An electrochemical advanced oxidation process for the treatment of urban stormwater.* Water Research X 13 100127
- [9] Brillas E. (2021) Recent development of electrochemical advanced oxidation of herbicides. A review on its application to wastewater treatment and soil remediation. Journal of Cleaner Production 290 125841
- [10] Juárez R. (2020) *Procesos de Oxidación Avanzada y Electroquímicos para Remover Edulcorantes Artificiales del Agua.* Cultura Científica y Tecnológica 17 1 20070411
- [11] García-Espinoza J., Robles I., Duran A., Godínez L. (2021) *Photo-assisted electrochemical advanced oxidation processes for the disinfection of aqueous solutions: A review* Chemosphere 274 129957
- [12] Pourkarim F., Rahimpour E., Khoubnasabjafari M., Gharamaleki Y., Gharakhani1 A., Jouyban A. (2021) *Validation of a colorimetric method for determination of paracetamol in exhaled breath condensate.* Chemical Papers 75:2901–2906