

## OXIDACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA PERSISTENTE EN AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES MEDIANTE TRATAMIENTOS ELECTROQUÍMICOS

### OXIDATION OF PERSISTENT ORGANIC MATTER IN INDUSTRIAL WASTEWATER BY ELECTROCHEMICAL TREATMENTS

Ivonne Linares-Hernández<sup>1\*</sup>, Verónica Martínez-Miranda<sup>1</sup>, Carlos Barrera-Díaz<sup>2</sup>, Sergio Pavón-Romero<sup>3</sup>, Lina Bernal-Martínez<sup>2</sup> y Violeta Lugo-Lugo<sup>2</sup>

(1) Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería, Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA), Unidad San Cayetano. Km.14.5 Carretera. Toluca-Atlacomulco, C.P 50200, Toluca, Estado de México - México

(2) Centro de Investigación en Química Sustentable (CIQS), UAEM-UNAM. Km 145 Carretera Toluca-Atlacomulco, Campus San Cayetano, C.P 50200, Toluca, Estado de México - México

(3) Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Paseo Colón intersección Paseo Tollocan s/n, C.P. 50120, Toluca, Estado de México - México

\*autor de contacto (email: ilinaresh@uaemex.mx)

*Recibido: 06/10/2010 - Evaluado: 12/11/2010 - Aceptado: 14/12/2010*

#### RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue implementar un sistema electroquímico, mediante tratamientos de electrocoagulación, empleando electrodos de hierro y oxidación anódica directa (OAD), empleando electrodos de diamante dopados con boro (DDB), para tratar aguas residuales provenientes de una planta de tratamiento que recibe las descargas de 144 empresas de diferentes giros, de la zona industrial Toluca-Lerma, México. Los resultados de estos tratamientos, indicaron una remoción del 99% de la demanda química de oxígeno (DQO), 99% de color y 97% de turbidez, en un tiempo de 2 h. En el sistema acoplado, la electrocoagulación removió las partículas coloidales y suspendidas y la OAD, permitió la degradación de materia orgánica persistente. Se determinó la cantidad de lodos generados en el sistema y se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido y análisis elemental. Se concluye que los métodos electroquímicos resultan ser aplicables y eficientes en la degradación compuestos que no son fácilmente biodegradables.

#### ABSTRACT

The objective of this research was to implement an electrochemical system by electrocoagulation, using iron electrodes and direct anodic oxidation (DAO), using boron-doped diamond (BDD) electrodes from an industrial wastewater treatment plant; this local plant receives the discharge of 144 companies from Toluca-Lerma, México. The results of these treatments, showed a 99% removal of chemical oxygen demand (COD), 99% color and 97% turbidity, in a period of time of 2 hours. In the coupled technique, electrocoagulation quickly coagulated and removed the colloidal and suspended particles, as well as many charged species, and DAO was very effective in breaking down persistent organic matter. The sludge generated in the system was characterized by scanning electron microscopy and elemental analysis. It is concluded electrochemical methods are applicable and efficient in the degradation of compounds, which are not readily biodegradable.

Palabras clave: electrocoagulación; oxidación anódica; agua residual; materia orgánica  
Keywords: electrocoagulation; anodic oxidation; wastewater; organic matter

## INTRODUCCIÓN

En la sociedad actual, un gran número de compuestos químicos son descargados al ambiente. Muchos de ellos reciben un tratamiento previo ya sea físico, químico o biológico y son degradados fácilmente, sin embargo existen algunos compuestos refractarios difíciles de eliminar como los son colorantes, compuestos aromáticos, plaguicidas, los cuales se excluyen de la posibilidad de recibir un tratamiento de tipo convencional, por lo que se requiere el desarrollo de métodos especiales para remover estos contaminantes en aguas residuales. Para solucionar estos problemas se han desarrollado diversas tecnologías como los procesos de oxidación avanzada (POA) para la remoción de materia orgánica. Se ha empleado la ozonación (Buehler et al., 1984), fotodegradación-UV utilizando UV/TiO<sub>2</sub> (Legrini et al., 1993), y UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup> (Janssen y Koene, 2002), entre otros. Estos tratamientos logran en diferente medida la destrucción del color, la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO), del carbono orgánico total (COT) y la remoción de compuestos organoclorados (AOX).

El estudio de los POA se ha incrementado en las últimas dos décadas debido a que son una alternativa eficiente para disminuir la cantidad de materia orgánica y se basa, principalmente, en el uso de agentes oxidantes, tales como el peróxido de hidrógeno, la generación de radicales hidroxil (OH•), entre otros, los cuales facilitan la degradación de materia orgánica y se pueden obtener por diferentes métodos químicos y electroquímicos.

Dentro de los métodos electroquímicos se encuentra la oxidación anódica para la electrogeneración de los radicales OH• producidos por la oxidación del agua en el ánodo (Comninellis y Pulgarin, 1993; Do y Chen, 1994; Comninellis y Nerini, 1995), empleando como ánodos Pt, PbO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, y recientemente los DDB. Los tratamientos electroquímicos son métodos utilizados para remover tanto contaminantes orgánicos, como inorgánicos de aguas residuales de diferente origen, en estos procesos los contaminantes se destruyen por la oxidación anódica directa (OAD) o indirecta (OAI) del proceso.

La OAD empleando DDB se ha aplicado en diferentes tipos de agua residual, por ejemplo en la oxidación electroquímica de un agua residual industrial que contiene cetonas y alcoholes y una alta concentración de compuestos aromáticos logrando la mineralización completa de los contaminantes (Cañizares et al., 2006).

Disminución del color índigo en un 80-90% al utilizar DDB (Bechtold et al., 2006). En la remoción de color y DQO de aguas residuales que contienen azul ácido 22 empleando DDB con una eficiencia del 97% (Panizza y Cerisola, 2005), en la degradación de un agua sintética de curtiduría libre de cloruros (Costa et al., 2010). En la mineralización completa del ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico y de otros compuestos orgánicos (Panizza et al., 2008; Panizza y Cerisola, 2009). Además, las películas de DDB se han encontrado como los materiales anódicos más activos para la degradación de compuestos refractarios como amonio (Tenne et al., 1993), ácido benzoico (Montilla et al., 2002), fenoles (Cañizares et al., 2004a; Zhu et al., 2010), piridinas (Iniesta et al., 2001), triazinas (Polcaro et al., 2006), colorantes (Bechtold et al., 2006; Faouzi et al., 2006; Zhang et al., 2009), surfactantes (Louchichi et al., 2008).

Por otra parte la electrocoagulación es uno de los procesos que ha sido desarrollado comercialmente en plantas de tratamiento de aguas municipales en toda Europa y también algunas ciudades del Reino Unido han adoptado esta tecnología que es conocido como "Harness Targeted Electric Water fusion Technology" o electrocoagulación (Kapalka et al., 2007).

La electrocoagulación es un proceso efectivo para desestabilizar finamente las partículas dispersas en el agua residual, generalmente se utilizan electrodos de hierro o aluminio en este proceso, y cuando se aplica corriente eléctrica los ánodos producen iones de hierro (Fe<sup>2+</sup>) o (Al<sup>3+</sup>). Estos iones generados electroquímicamente son buenos coagulantes y pueden hidrolizarse cerca del ánodo para producir una serie de intermediarios activados que son capaces de desestabilizar las partículas dispersas presentes en el agua, las partículas desestabilizadas se unen para formar flóculos. Al mismo tiempo las pequeñas burbujas de hidrógeno generadas en el cátodo

hacen flotar a los flóculos formados facilitando la separación de partículas del agua residual (Holt et al., 2005; Chen, 2004; Holt et al., 2004; Cañizares et al., 2004b; Chen et al., 2002; Urriaga et al., 2009).

La electrocoagulación ha sido utilizada en el tratamiento de aguas de diferentes contaminantes en donde se utilizan electrodos de aluminio para la decoloración y remoción de compuestos fenólicos en aguas residuales provenientes de la industria aceitunera, sus eficiencias de remoción son 95% en color y 91% en polifenoles (Adhoum y Monser, 2004). Se reporta el uso de electrodos de aluminio para remover colorantes de origen textil, la eficiencia en la decoloración fue hasta del 92.5% con una densidad de corriente de 15 mA/cm<sup>2</sup> (Can et al., 2003).

Otros autores reportan un tratamiento combinado electroquímico y de irradiación para aguas residuales industriales altamente contaminadas y coloreadas, ellos señalan que las mejores eficiencias de remoción, se obtienen con la oxidación electroquímica, removiendo el 86% de color y 78% de DQO y 99.9 de coliformes fecales (Barrera-Díaz et al., 2003).

El objetivo de esta investigación fue implementar un sistema electroquímico para tratar aguas residuales provenientes de una planta de tratamiento que recibe las descargas de empresas de diferentes giros. Esta planta de tratamiento funciona mediante un sistema de lodos activos, sin embargo por la composición del efluente existen compuestos persistentes que son difíciles de biodegradar, provocando ineficiencias en el proceso.

## **METODOLOGÍA**

### Tratamiento electroquímico

Las muestras de agua residual se obtuvieron de una planta de tratamiento de aguas residuales, localizada al final del parque industrial Toluca-Lerma, México. Esta planta de tratamiento recibe una descarga industrial de 144 empresas de diferentes giros: alimenticio, químicos, construcción, automotriz, farmacéuticas, pinturas y plásticos. Las muestras son recolectadas después de recibir tratamiento primario y secundario (cribado, sedimentación primaria y tratamiento biológico), son colocadas en recipientes de plástico y refrigeradas a una temperatura de 4°C, para su análisis posterior.

Para el tratamiento por electrocoagulación, se utilizó una celda electroquímica en batch (Figura 1), empleando ánodo y cátodo de hierro, las dimensiones de los electrodos son 5 cm de largo por 5 cm de ancho, ambos electrodos se colocaron en la celda con un espaciado entre electrodos de 10 mm y se conectaron en modo monopolar a una fuente de poder que suministra corriente directa, se utilizó un multímetro digital para medir la corriente eléctrica. Los experimentos se realizaron con una muestra de 0.05 L de agua residual industrial, las condiciones de operación fueron: densidad de corriente constante de 80 mA/cm<sup>2</sup>, tiempo de tratamiento de 30 min, temperatura ambiente de 20°C y agitación constante. Antes de cada experimento los electrodos fueron pulidos para remover el exceso de óxido y sumergidos en solución de ácido nítrico (5% v/v), finalmente se enjuagaron con agua destilada. El pH de trabajo fue de 7.2, es decir, el pH natural de la muestra. Una vez efectuado el tratamiento por electrocoagulación, se dejó sedimentar la muestra para separar los lodos y se midió la DQO.

En el tratamiento de oxidación anódica directa con DDB, se utilizó una celda tipo batch con una capacidad de 0.35 L, constituida de un ánodo de DDB soportado en un sustrato de titanio, de la marca DIACHEM<sup>®</sup>, con un área de 200 cm<sup>2</sup>, cuenta con un cátodo de hierro de la misma área, los electrodos están conectados a una fuente de poder, que suministra corriente directa. Los experimentos se trabajaron a intensidad de corriente constante probando a 1, 2 y 3 A, se realizaron pruebas a diferentes valores de pH inicial en un intervalo de 2 a 12. El pH de las muestras se ajustó con una solución de ácido sulfúrico o hidróxido de sodio. Antes de efectuar

los experimentos, el electrodo de DDB fue polarizado en una solución de sulfato de sodio a 5000 ppm durante 20 min. a la corriente de trabajo, todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente de 20°C.

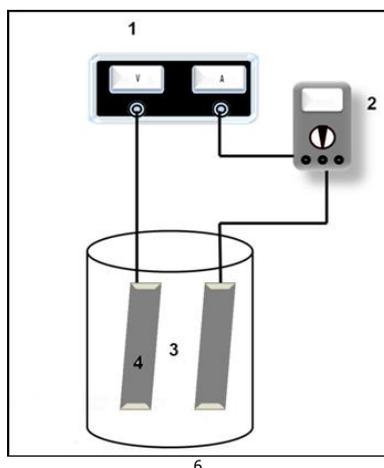


Fig. 1: Equipo experimental para los tratamientos electroquímicos: 1) fuente de poder, 2) multímetro y 3) celda electrolítica, 4) electrodos.

#### Métodos de Análisis

La eficiencia de remoción del sistema es en términos de la DQO, la determinación de los parámetros fisicoquímicos: DQO, DBO<sub>5</sub>, color, turbidez y coliformes totales, se realizaron de acuerdo al Métodos Standard (APHA-AWWA, 1995).

#### Voltametría cíclica

Es una técnica electroanalítica para la determinación de compuestos orgánicos e inorgánicos, los cuales pueden ser oxidados o reducidos electroquímicamente. Se realizaron las voltametrías del agua cruda y tratada empleando un potencióstato Epsilon-BAS, el potencióstato está constituido de tres electrodos: Electrodo de trabajo, es un electrodo circular de pasta de carbón el cual se preparó con una mezcla 1:1 grafito al 99% de pureza (Alfa AESAR) y aceite de nujol (Fluka), la pasta se transfiere en un tubo de PVC y se compacta para eliminar el aire, el electrodo tiene un área superficial de 3.5 mm<sup>2</sup>, la superficie del electrodo se limpia al inicio de cada barrido de potencial. El Electrodo de referencia: es un electrodo de Ag/AgCl. Y el contraelectrodo: está hecho de alambre de platino. El efecto del potencial se estudió en un intervalo de -1.5 a 1.5 V con una velocidad de barrido de 100 mV/s.

#### Espectroscopía UV-VIS

Se realizaron barridos de las muestras de agua cruda y tratada utilizando el espectrofotómetro UV-Vis Perkin-Elmer 25, en un intervalo de longitudes de onda de 200 a 900 nm. Las muestras fueron leídas en celdas de cuarzo de 1 cm de ventana óptica

#### Análisis Termodinámico

Los diagramas de distribución de especies de los complejos de hierro en solución acuosa fueron calculados utilizando el programa MEDUSA (Puigdomenech, 1997; Smith y Martell, 1974).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización Físicoquímica y Microbiológica del agua residual

Las muestras de agua residual, fueron recolectadas de una planta de tratamiento del parque industrial de la zona Toluca-Lerma, México; diariamente se colectan los efluentes de 144 empresas de diferentes giros: alimenticia, curtiduría, farmacéutica, químicos, etc., la planta tratadora cuenta con las siguientes operaciones unitarias: cribado, desarenado, clarificación primaria, tratamiento biológico por lodos activados, clarificación secundaria y cloración.

Se realizó la caracterización físicoquímica y microbiológica, de las muestras de agua residual y los resultados se muestran en la Tabla 1. Puede observarse que la relación  $DBO_5/DQO$  es de 0.3, los valores típicos para la relación  $DBO_5/DQO$  es en un intervalo de 0.3-0.8, si este valor es  $\geq 0.5$ , el agua residual es considerada fácilmente tratable por sistemas biológicos; si la relación está por debajo de 0.3, es probable que el agua contenga compuestos tóxicos, lo que es indicativo de baja biodegradabilidad de la muestra, como es el caso de esta investigación (Metcalf y Eddy, 2003). Bajo estas condiciones el tratamiento actual reduce únicamente el 50% de los contaminantes, por lo que no se cumple con la normatividad de descarga ambiental. Por esta razón es necesario aplicar un tratamiento de oxidación avanzada que permita la oxidación de compuestos orgánicos persistentes y de esta forma mejorar la calidad del efluente.

Tabla 1: Caracterización físicoquímica y microbiológica del agua residual

Parámetro	Valor
Color (U. Pt-Co)	2160
Turbidez (NTU)	926
DQO (mg/L)	889.5
$DBO_5$ (mg/L)	300
Coliformes totales (NMP/mL)	$5.5 \times 10^4$
Sólidos totales (mg/L)	4820
pH	7.2
Cloruros (mg/L)	115
Conductividad (mS/cm)	6.0

### Electrocoagulación

La electrocoagulación consistió en colocar el agua residual en una celda que contiene un ánodo y un cátodo de hierro en forma de placas paralelas, las condiciones de operación son a pH y conductividad natural del efluente (7.2 y 6.0 mS respectivamente), la intensidad de corriente se mantuvo constante en 4 A, con una densidad de corriente de  $80 \text{ mA/cm}^2$  y agitación constante. Los resultados obtenidos por duplicado se graficaron para observar el comportamiento de la DQO con respecto al tiempo, los cuales se muestran en la Figura 2, en donde se observa que se requieren de 15 a 20 min para la remoción del 52% de la DQO, 85% de color y 83% turbidez, esto debido a la formación del hidroxio complejos insolubles de hierro que se forman por la oxidación del ánodo ( $Fe(OH)_2$  y  $Fe(OH)_3$ ). El índice de biodegradabilidad se incrementa a 0.47, esto puede deberse a que algunos de los materiales coloidales y en suspensión fueron removidos mediante el sistema de electrocoagulación, sin embargo la eficiencia es únicamente del 52% lo que puede indicar la presencia de compuestos orgánicos persistentes.

Investigaciones previas reportan (Zaroual et al., 2006), que la DQO disminuye conforme incrementa el tiempo de electrólisis de 485 a 78.5 mg/L con una eficiencia de remoción del 84%, en 8 min, para un efluente de giro textil, estos experimentos se efectuaron a un pH inicial  $> 8$ , empleando electrodos de hierro.

(Zhang et al.,2009) indican eficiencias de remoción del 98% del colorante rojo ácido 2, Este incremento en la eficiencia de remoción podría deberse a que se trata de un agua sintética, mientras que en una mezcla de aguas reales el sistema se vuelve más complejo, además de que pueden existir diversos contaminantes que inhiben el proceso de electrocoagulación, como es la presencia de iones carbonato (Kabdaşlı, 2009).

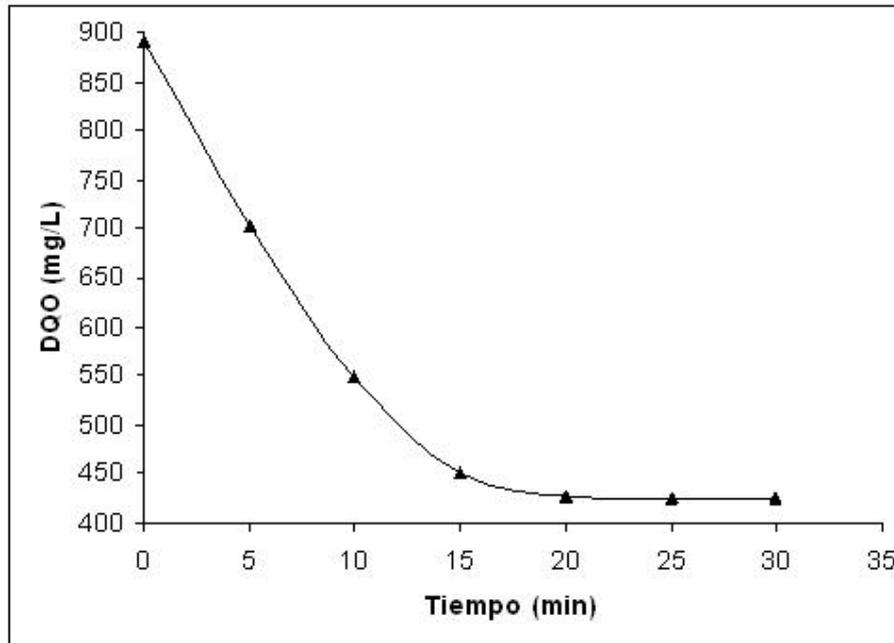


Fig. 2: Disminución de la DQO en función del tiempo durante la electrocoagulación del agua residual a la entrada del reactor biológico, empleando electrodos de hierro.

En la electrocoagulación ocurren una serie de mecanismos que permiten la obtención de especies coagulantes in situ las cuales son capaces de desestabilizar los sólidos suspendidos y materiales coloidales presentes en el agua residual debido a la disolución anódica del electrodo de hierro y a la reducción del agua a OH<sup>-</sup> con la correspondiente formación de hidroxocomplejos como el Fe(OH)<sub>2</sub> y Fe(OH)<sub>3</sub>.

Las reacciones se muestran a continuación:

Reacción anódica: Se lleva a cabo el proceso de oxidación del hierro



Reacción Catódica: Se lleva a cabo el proceso de reducción del agua



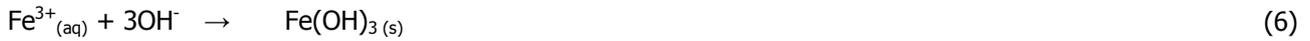
Reacción en solución



Reacción general:



Es posible que por el incremento del pH, la presencia de O<sub>2</sub>, luz y corriente presentes en el medio ocurran las siguientes reacciones:



Es generalmente aceptado que uno de los hidroxocomplejos insolubles de hierro que se forman por la oxidación del ánodo es el Fe(OH)<sub>2</sub> que a su vez se oxida por efectos del pH a Fe(OH)<sub>3</sub>, el cual es la especie predominante (Figura 3) en un amplio intervalo de pH. Estos resultados concuerdan con previas investigaciones (Mollah et al., 2004) que indican que la mayoría de los complejos de hierro (coagulantes) se forman en un intervalo de pH de 7-9, el cual es el intervalo en donde se lleva a cabo la electrocoagulación.

En todos nuestros experimentos y durante la electrólisis, la muestra de agua residual, se torna de color verde y se observan burbujas en el cátodo, después de algunos minutos, el efluente se clarifica y los lodos formados, derivado de la desestabilización coloidal son de color verde y amarillo, esto probablemente puede atribuirse a los hidróxidos de Fe(II) y Fe(III) generados en las reacciones 4 y 6. Los flóculos generados tienen un área superficial grande, por lo que los contaminantes pueden ser removidos por adsorción o atracción electrostática (Zaroual et al., 2006).

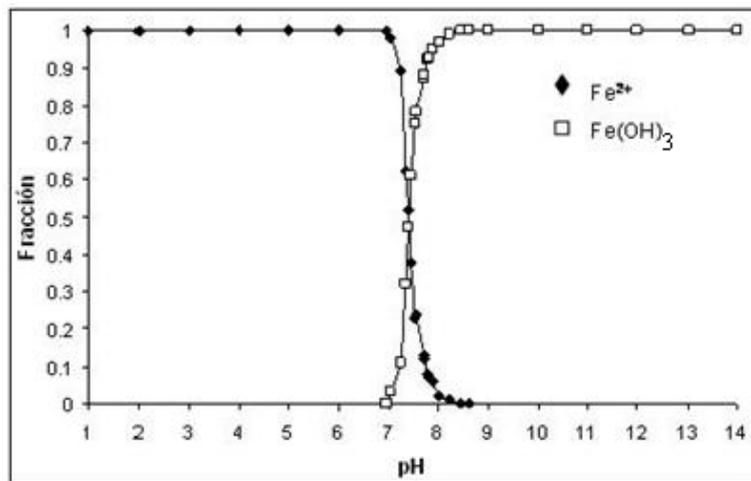


Fig. 3: Diagrama de distribución de especies de Fe(II)

#### Oxidación anódica directa

Efecto del pH: El efecto del pH está directamente relacionado en la velocidad de la reacción, en la Fig. 4 se muestran los resultados a diferentes intervalos de pH; a pH natural de 7.2 y a pH 8 se logra mineralizar parte de los contaminantes en un tiempo de 1 hora, de acuerdo a la concentración final de la DQO < 1, sin embargo para asegurar la mineralización completa sería conveniente realizar la determinación de carbono orgánico total. Conforme se disminuye o se incrementa el valor de pH (de 2-6 y de 10-12) la reacción es más lenta, debido a que a pH alcalinos el potencial oxidativo de los radicales OH<sup>•</sup> disminuye, esto justifica la disminución de la eficiencia y de la velocidad de reacción a pH 10 y 12.

Estos resultados coinciden con investigaciones previas donde reportan una disminución de la DQO menor a 1 mg/L al emplear DDB en la degradación de colorantes, después de un tiempo de tratamiento de 90 min (Hattori et al., 2003).

Cañizares et al. (2003; 2004c), reportan la aplicación de los DDB en aguas residuales que contienen ácidos carboxílicos (fórmico, oxálico y maleico), en todos los casos, sólo se genera dióxido de carbono, sin que otros intermediarios fueran detectados por HPLC

En los procesos electroquímicos también ocurren reacciones secundarias que pueden generar la oxidación indirecta de los contaminantes debido a la presencia de iones cloruro, los cuales se oxidan en el ánodo formando cloro gas, que disuelto en el agua genera hipoclorito, un agente oxidante y desinfectante, lo cual explica la disminución de coliformes presentes en el agua residual. La mayor parte de las aguas contienen suficiente cantidad de iones cloruro para lograr la desinfección Adhoum y Monser, 2004).

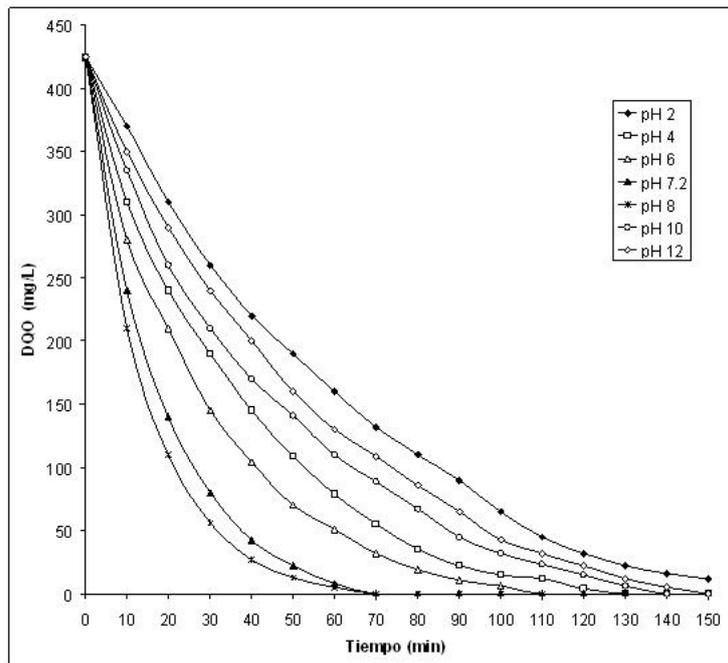
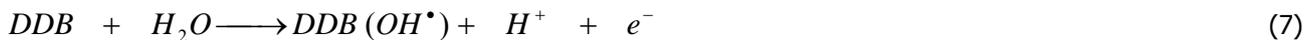
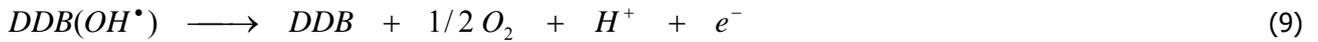


Fig. 4: Disminución de la DQO en función del tiempo evaluando el efecto del pH por medio de electrooxidación anódica directa, empleando electrodos de DDB

Efecto de la intensidad de corriente: La Figura 5 indica el efecto de la intensidad de corriente en la oxidación electroquímica del agua residual en términos de la DQO. Estos experimentos se realizaron en modo galvanostático, se corrieron experimentos a 1, 2, 3 y 4 A, las densidades de corriente respectivas son de 20 a 80 mA/cm<sup>2</sup> y fijando como pH óptimo de 7.2 y 6.3 mS de conductividad natural del agua. Como puede observarse, a 4 A se obtuvo la remoción total de DQO bajo estas condiciones indicando la completa mineralización de contaminantes, en la Figura 5 se observa claramente que conforme se incrementa la intensidad de corriente eléctrica, la eficiencia también incrementa, disminuyendo el tiempo de electrólisis.

Se ha propuesto un mecanismo para la oxidación de compuestos orgánicos con la concomitante evolución de oxígeno el cual indica que tanto la oxidación orgánica y la evolución de oxígeno toman lugar en la superficie del electrodo DDB vía la formación de radicales hidroxilo generados de la descarga de agua (Kapalka et al., 2007).





La ecuación 8 está en competencia con la ecuación 9 que indica la oxidación del radical hidroxilo a oxígeno sin participación alguna de la superficie del ánodo. Los contaminantes orgánicos (R) son primordialmente destruidos por el radical hidroxilo (OH•) electrogenerado, que es la segunda especie de mayor poder oxidante conocida ( $E^0 = 2.80 \text{ V}$ ). La literatura propone que la oxidación electroquímica, con DDB, de la mayoría de los compuestos orgánicos permite primero la formación de ácidos carboxílicos y posteriormente la oxidación de estos ácidos orgánicos a bióxido de carbono (Comninellis y Chen, 2010).

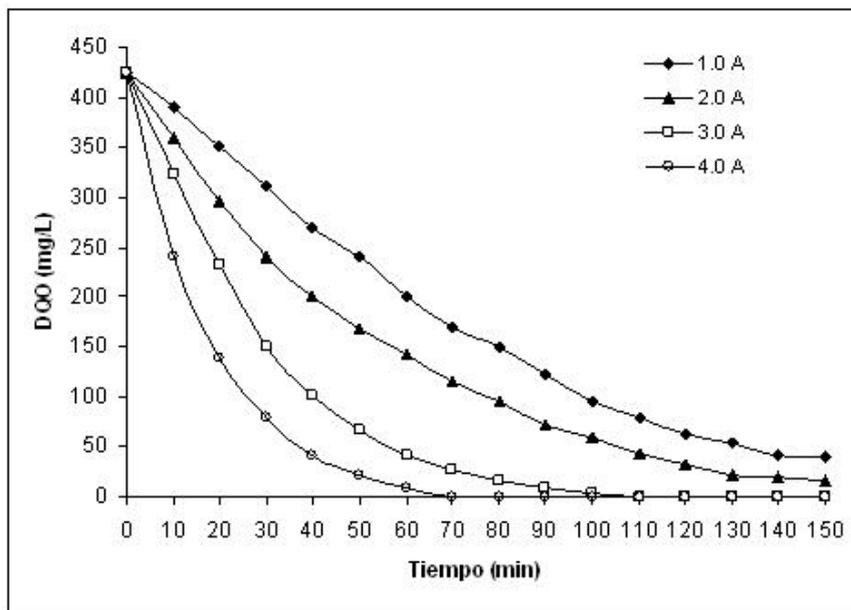


Fig. 5: Efecto de la intensidad de corriente sobre la remoción de DQO por medio de electrooxidación en el agua residual

Resultados generales del tratamiento electrocoagulación-oxidación anódica con DDB de las muestras de agua residual

En la Figura 6, se muestran los resultados generales de los tratamientos electrocoagulación y de electrooxidación anódica con DDB de la muestra en donde la DQO inicial es de 889.5 mg/L y después de un tiempo de tratamiento de 30 min, se disminuye a 425 con una eficiencia del 52% a pH natural de 7.2 e intensidad de corriente de 4 A, se continua con el tratamiento de electrooxidación con ánodo de DDB durante 1.5 horas, tiempo necesario para efectuar la degradación de los contaminantes con una eficiencia > 99%.

En la Tabla 2 se muestran los resultados generales después de los tratamientos por electrocoagulación y oxidación anódica de ambos métodos. Los resultados indican la mineralización completa de los contaminantes con una eficiencia mayor al 99% de DQO, color y turbidez a pH 7.2 e intensidad de corriente de 4 A.

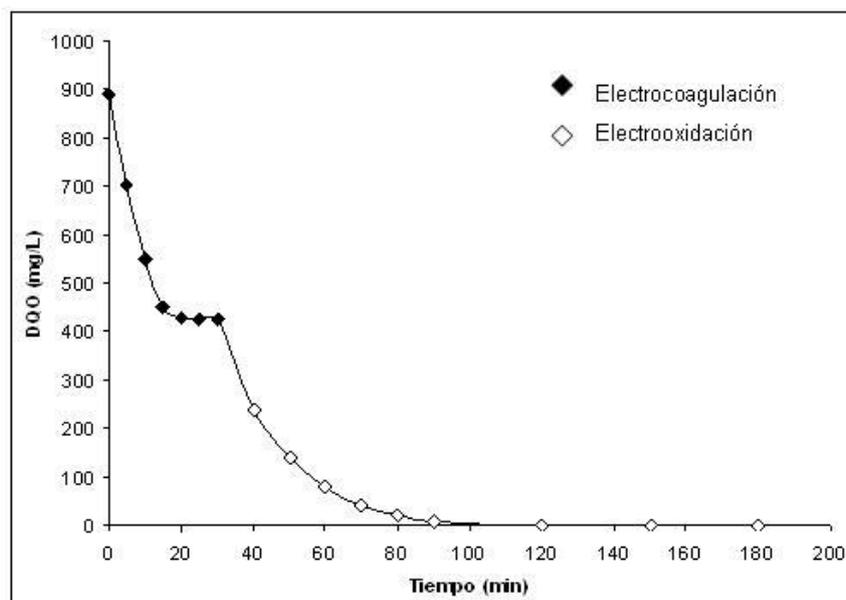


Fig. 6: Resultados del acoplamiento de los tratamientos electrocoagulación-electrooxidación

Tabla 2: Resultados generales después del tratamiento por electrocoagulación y oxidación anódica.

Muestra	Color	Turbidez	DQO	DBO <sub>5</sub>	Coliformes
Cruda	2160	926	889.5	300	5.5x10 <sup>4</sup>
Electrocoagulación	310	150	425	200	<1
Oxidación anódica	0	0	<1	<1	<1
Eficiencia %	100.00	100.00	>99.00	>99	>99.00

Voltametría cíclica de las muestras de agua residual

Otra manera de monitorear la disminución de DQO durante el tratamiento electroquímico fue mediante voltametría cíclica (Figura 7) en la cual se observa la oxidación de los contaminantes conforme se llevan a cabo los tratamientos, la curva más oscura indica la muestra del agua residual cruda, la curva del centro corresponde a la muestra del agua residual después de efectuar el tratamiento por electrocoagulación y la curva más tenue indica el tratamiento por electrooxidación anódica con DDB. Cominellis y Chen (2010), reportan importantes ventajas de los DDB y sus propiedades anódicas, debido a su amplia ventana de potencial favoreciéndose la formación de agentes altamente oxidantes y desinfectantes. Entre 1.3 y 1.5 V, ocurre la formación de O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O y Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>, y entre 1.5-1.9 V, ocurre la producción de O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, esto podría explicar la remoción del 99% de coliformes fecales, además de la degradación de los contaminantes orgánicos persistentes.

UV-Vis de las muestras de agua residual a la EB

Las muestras de agua cruda, tratada por electrocoagulación y electrooxidación se corrieron en UV-Vis de 200-900 nm, en la Figura 8 se observa la disminución de la absorbancia conforme se aplican los tratamientos, después de 2 horas del tratamiento por oxidación electroquímica a pH 8 y 4 A se obtiene el 99% de la decoloración de la solución.

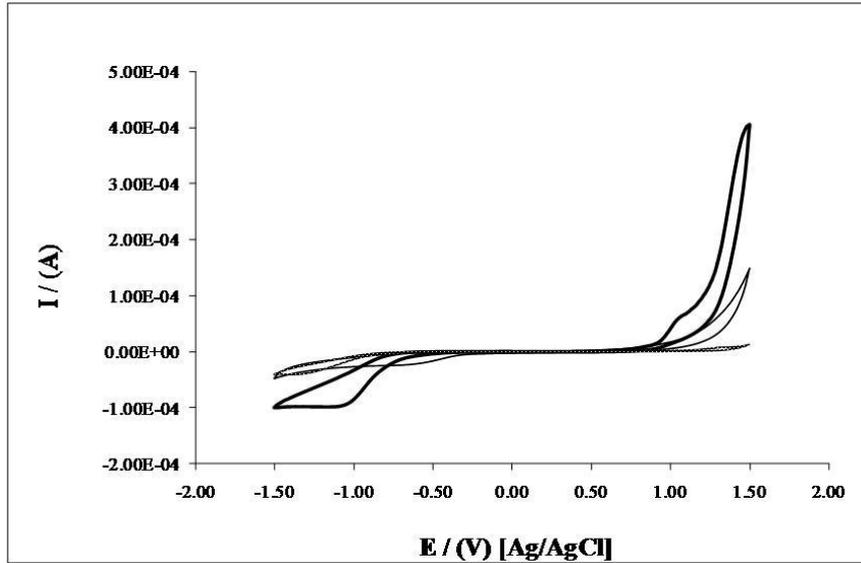


Fig. 7: Voltametría cíclica del agua residual cruda (—), tratada (---) por electrocoagulación y electrooxidación (---)

En la Figura 8, se observa una banda ancha que absorbe entre los 200-300 nm, Esta banda ancha puede deberse a que en fases condensadas en donde el número de constituyentes en un sistema es extremadamente grande y las interacciones entre los componentes son tan fuertes, que los niveles de energía molecular están perturbados por sus vecinos y con frecuencia, solo se observan este tipo de bandas.

Todas las moléculas pueden absorber radiación en la región UV-visible, debido a que contienen electrones, compartidos y sin compartir. Las longitudes de onda en las que ocurre la absorción dependen de la fuerza con la que están unidos los electrones a la molécula. Algunas transiciones electrónicas de moléculas orgánicas entre 200 y 300 nm son:  $\text{CH}_3\text{Br}$  a 204 nm,  $\text{CH}_3\text{I}$  a 258 nm, dobles enlaces  $-(\text{CH}=\text{CH})_2-$  a 217 nm,  $-(\text{CH}=\text{CH})_3-$  a 258 nm,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$  a 263 nm,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$  a 280 nm y  $-(\text{CH}=\text{CH})_4-$  a 300 nm (Day y Underwood, 1989).

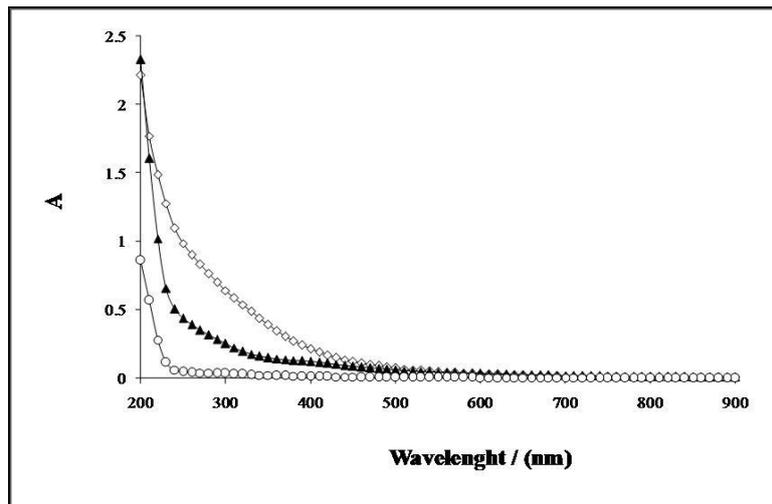


Fig. 8: Espectros de absorción UV-Vis de 200-900 nm del agua cruda ( $\diamond$ ), tratada por electrocoagulación ( $\blacktriangle$ ) y electrooxidación ( $\circ$ )

Generación de lodos residuales durante la electrocoagulación

El lodo producido durante el proceso de electrocoagulación fue secado y cuantificado el peso seco por metro cúbico de agua es de 7 Kg/m<sup>3</sup>, el cual se analizó por análisis elemental por energía dispersiva de electrones (EDS) y microscopía electrónica de barrido (MEB). En la Figura 9. Se muestra la composición semicuantitativa de la muestra del lodo residual.

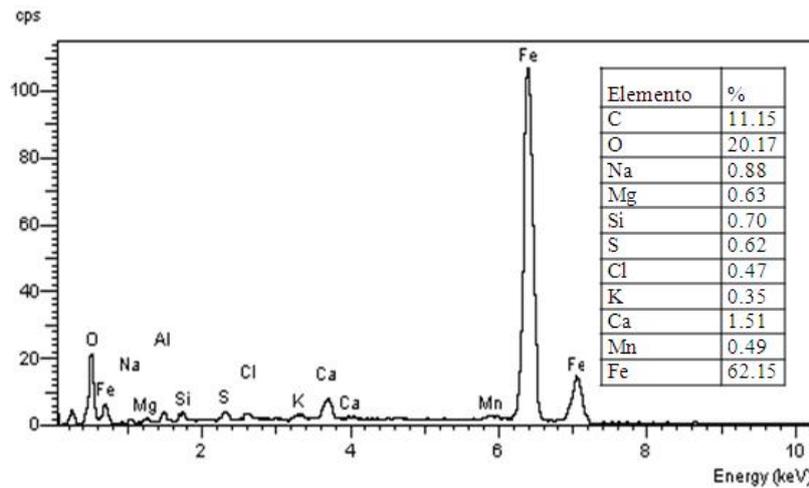


Fig. 9: Análisis elemental del lodo producido en el proceso de electrocoagulación.

Los resultados indican que el lodo generado durante el proceso de electrocoagulación está constituido principalmente por oxígeno, carbono y hierro. El carbono constituye a la materia orgánica que ha sido removida y el hierro se debe a la electrodisolución de los electrodos durante el suministro de corriente eléctrica.

Así mismo se midió por absorción atómica la cantidad de hierro en el agua residual, siendo esta menor a 1 mg/L en solución.

Mediante la microscopía electrónica de barrido (MEB), se puede observar la morfología y estructura del lodo, los flóculos formados, presentan una forma definida, compacta, de apariencia sólida, cuyo diámetro es de alrededor 100 µm (Figura 10).

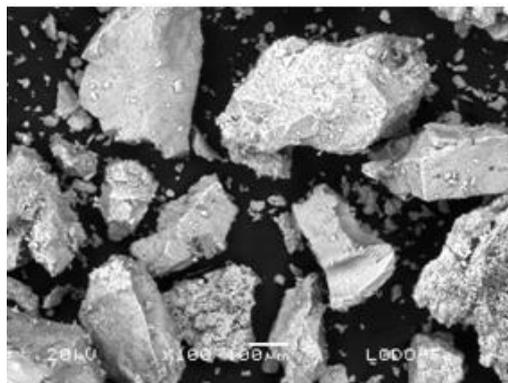


Fig. 10: MEB del lodo producido durante la electrocoagulación

Generación de lodos residuales durante la oxidación anódica directa con DDB

Como es de esperarse en la oxidación anódica directa con DDB es posible la mineralización de los contaminantes por lo que solo se producen CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y algunos minerales como subproductos de este tipo de tratamientos, los lodos mineralizados obtenidos fueron secados y pesados, obteniéndose 0.5 Kg/m<sup>3</sup> y fueron analizados por MEB y análisis elemental.

En la Figura 11 se muestra la composición de los residuos, producto de la mineralización de los contaminantes del agua residual, principalmente se constituye de sodio, potasio, cloro, oxígeno y azufre.

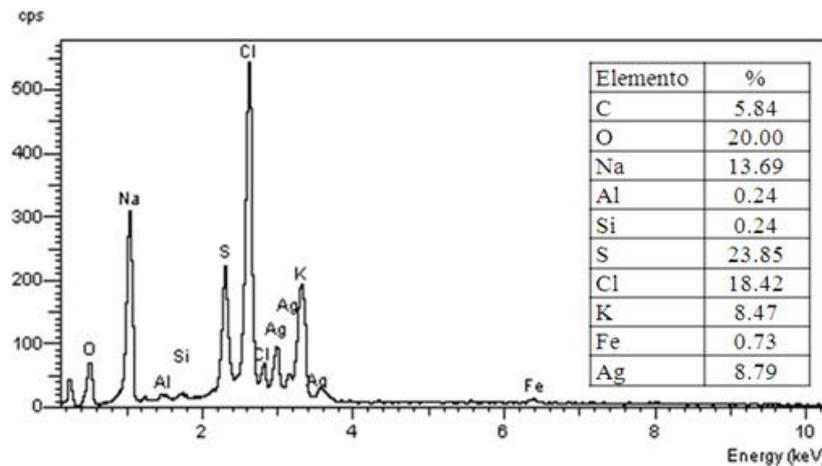


Fig. 11: Composición del lodo producido durante la mineralización de los contaminantes en la electrooxidación anódica directa.

En la Figura 12, se muestra la MEB del lodo residual el cual corresponde a un lodo disgregado, sin forma definida con variación en su tamaño de partícula, en la composición se observan partículas brillantes las cuales indican la presencia de sodio.

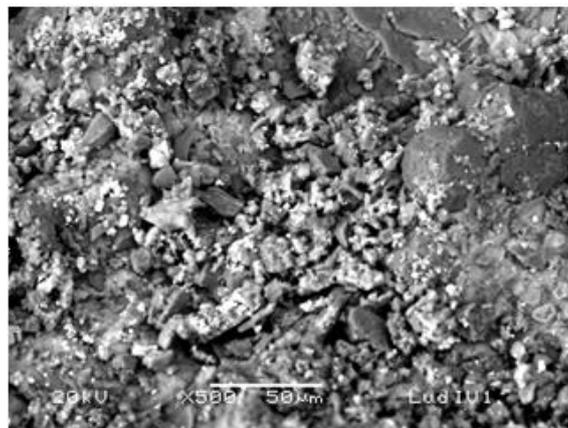


Fig. 12: Microscopía electrónica de barrido del lodo producido durante la oxidación anódica

## CONCLUSIONES

Al utilizar el tratamiento por oxidación electroquímica, fue posible efectuar la combustión electroquímica, mineralizando los contaminantes presentes en las aguas residuales industriales, provenientes del parque industrial Toluca – Lerma, obteniendo una eficiencia mayor al 99% expresado en términos de la Demanda Química de Oxígeno. Por lo que se concluye que los métodos electroquímicos resultan ser aplicables y eficientes en la degradación de materia orgánica persistente, proveniente de un agua residual del parque industrial Toluca-Lerma.

Se determinaron las condiciones de operación en el proceso de oxidación electroquímica, siendo estas: intensidad de corriente constante de 4 A, densidad de corriente de 80 mA/cm<sup>2</sup> y pH cercano al neutro 7.2-8.0.

Las eficiencias del proceso al aplicar los métodos electroquímicos (electrocoagulación-electrooxidación con DDB) fueron 99% de color, 97% de turbidez y 99% de DQO.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo agradecen a CONACYT, por el apoyo otorgado en la convocatoria de Retenciones y Repatriaciones 2009, al CIRA y al CIQS y a la Secretaría de Investigación y Estudios avanzados de la UAEMex.

## REFERENCIAS

- Adhoum, N.; Monser, L. (2004); *Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation*, Chem. Eng. And Process: 43, 1281-1287.
- APHA, AWWA (1995); *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19 ed. Washington, American Public Health Association.
- Barrera-Diaz, C.; Ureña, F.; Campos, E.; Palomar, M.; Romero, M. (2003); *A combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater*. Radiation Physics and Chemistry: 67, 657-663.
- Bechtold, T.; Turcanu, A.; Schrott, W. (2006); *Electrochemical decolourisation of dispersed indigo on boron-doped diamond anodes*. Diamond Related Mater.: 15(10), 1513-1519.
- Buehler, E.; Staehelin, J.; Hoigne, J. (1984); *Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. Perhydroxyl (HO<sub>2</sub>)/hydroperoxide (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) and HO<sub>3</sub>/O<sub>3</sub><sup>-</sup> as intermediates*. J. Phys. Chem.: 88, 2560-2564.
- Can, O.T.; Bayramoglu, M.; Kobya, M. (2003); *Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminium electrodes*. Ind. Eng. Chem. Res.: 42, 3391-3396.
- Comninellis, Ch.; Chen, G. (2010); *Electrochemistry for the environment*. Springer, New York, N.Y
- Chen, X.; Chen, G.; Yue. P.L. (2002); *Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation*. Chemical Engineering Science: 57, 2449-2455.
- Chen, G. (2004); *Electrochemical technologies in wastewater treatment*. Sep. Purif. Tech.: 38, 11-41.
- Cañizares, P.; García-Gómez, J.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. (2003); *Electrochemical oxidation of aqueous carboxylic acid wastes using diamond thin-film electrodes*. Ind, Eng. Chem. Res. 42, 956-960.

- Cañizares, P.; Sáez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. (2004a); *Electrochemical treatment of 2,4-dinitrophenol aqueous wastes using boron-doped diamond anodes*. *Electrochimica Acta*: 49, 4641-4650.
- Cañizares, P.; García-Gómez, J.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. (2004b); *Modelling of wastewater electro-oxidation process Part I. general description and application to inactive electrodes*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 1915-1922.
- Cañizares, P.; García-Gómez, J.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. (2004c); *Modeling of wastewater electro-oxidation processes part II. Application to active electrodes*. *Ind. Eng. Chem. Res.*: 43, 1923-1931.
- Cañizares, P.; Paz, R.; Lobato, J.; Saéz, C.; Rodrigo, M.A. (2006); *Electrochemical treatment of the effluent of a fine chemical manufacturing plant*. *Journal of Hazardous Materials*: 138(1,2), 173-181.
- Comninellis, Ch.; Pulgarin, C. (1993); *Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO<sub>2</sub> anodes*. *Journal of Applied Electrochemistry*: 23(2), 108-112.
- Comninellis, Ch.; Nerini, A. (1995); *Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment*. *Journal of Applied Electrochemistry*: 25(1), 23-28.
- Costa, C.R.; Montilla, F.; Morallón, E.; Olivi, P. (2010); *Electrochemical oxidation of synthetic tannery wastewater in chloride-free aqueous media*. *J. Hazard. Mater.*: 180, 429-435.
- Day, R.A.; Underwood, A.L. (1989); *Química Analítica Cuantitativa*, 5ª edición, Ed. Prentice Hall Hispanoamericana, S.A, México.
- Do, J.; Chen, C. (1994); *In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites*. *Journal of Applied Electrochemistry*: 24(9), 936-942.
- Fauzi, M.; Cañizares, P.; Gadri, A.; Lobato, J.; Nasr, B.; Paz, R.; Rodrigo, M.A.; Saez, C. (2006); *Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes*. *Electrochimica Acta*: 52, 325-331.
- Hattori, S.; Doi, M.; Takahashi, E.; Kurosu, T.; Nara, M.; Nakamatsu, S.; Nishiki, Y.; Furuta, T.; Iida, M. (2003); *Electrolytic decomposition of amaranth dyestuff using diamond electrodes*. *J. Appl. Electrochem.*: 33, 85-91.
- Holt, P.K.; Barton, G.W.; Mitchell, C.A. (2004); *Deciphering the science behind electrocoagulation to remove suspended clay particles from water*. *Wat. Sci. and Tech.*: 50, 177-184.
- Holt, P.K.; Barton, G.W.; Mitchell, C.A. (2005); *The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology*. *Chemosphere*: 59, 355-367.
- Iniesta, J.; Michaud, P.A.; Panizza, M.; Comninellis, Ch. (2001); *Electrochemical oxidation of 3-methylpyridine at a boron doped diamond electrode: application to electroorganic synthesis and wastewater treatment*. *Electrochem. Commun.*: 3, 346-351.
- Janssen, L.; Koene, L. (2002); *The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection*. *Chemical Engineering Journal*: 85(2-3), 137-146.
- Kabdaşlı, I.; Vardar, B.; Arslan-Alaton, I.; Tünay, O. (2009); *Effect of dye auxiliaries on color and COD removal from simulated reactive dye bath effluent by electrocoagulation*. *Chem. Eng. J.*: 148(1), 89-96
- Kapalka, A.; Fóti, G.; Comninellis, C. (2007); *Investigations of electrochemical oxygen transfer reaction on boron-doped diamond electrodes*. *Electrochimica Acta*: 53, 1954-1961.

- Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. (1993); *Photochemical processes for water treatment*. Chemical Reviews: 93(2), 671-698.
- Louhichi, B.; Ahmadi, M.F.; Bensalah, N.; Gadri, A. (2008); *Electrochemical degradation of an anionic surfactant on boron-doped diamond anodes*. Journal of Hazardous Materials: 158(2-3), 430-437.
- Metcalf & Eddy. (2003); *Wastewater Engineering. Treatment and reuse*. Mc Graw Hill, New York, N.Y
- Mollah, M.; Morkovsky, P.; Gomes, J.; Kesmez, M.; Parga, J.; Cocke, D. (2004); *Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation*, Journal of Hazardous Materials: 114, 199-210.
- Montilla, F.; Michaud, P.A.; Morallón, E.; Vázquez, J.L.; Comninellis, Ch. (2002); *Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped Diamond electrodes*. Electrochimica Acta: 47, 3509-3513.
- Panizza, M.; Cerisola, G. (2005); *Application of Diamond electrodes to electrochemical processes*, Electrochim. Acta: 51, 191-199.
- Panizza, M.; Kapalka, A.; Comninellis, Ch. (2008); *Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis*. Electrochimica Acta: 53, 2289-2295.
- Panizza, M.; Cerisola, G. (2009); *Electrochemical degradation of gallic acid on a BDD anode*. Chemosphere: 77, 1060-1064
- Polcaro, A.M.; Ricci, P.C.; Palmas, S.; Ferrara, F.; Anedda, A. (2006); *Characterization of boron doped diamond electrodes during oxidative processes: Relationship between electrochemical activity and ageing time*. Thin solid Films: 515, 2073-2078.
- Puigdomenech, I. (1997); *Hydrochemical Equilibrium Constants Database (MEDUSA)* Royal Institute of Technology, Stockholm.
- Smith R.M.; Martell, A.E. (1974); *Critical Stability 22. Constants*, Vol. 3. Plenum Press, New York .
- Tenne, R.; Patel, K.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. (1993); *Efficient electrochemical reduction of nitrate to ammonia using conductive diamond film electrodes*. J. Electroanal. Chem.: 347, 409-415.
- Urriaga, A.; Rueda, A.; Anglada, A.; Ortiz, I. (2009); *Integrated treatment of landfill leachates including electrooxidation at pilot plant scale*. J. Hazard. Mater. 166, 1530-1534.
- Zaroual, Z.; Azzi, M.; Saib, E.; Chainet, E. (2006); *Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent*. J.Hazard. Mater.: B131, 73-78
- Zhang, X.D.; Hao, J.D.; Li, W.S.; Jin, H.J.; Yang, J.; Huang, Q.M.; Lu, D.S.; Xu, H.K. (2009); *Synergistic effect in treatment of C.I. Acid Red 2 by electrocoagulation and electrooxidation*. J. Hazard. Mater.: 170, 883-887
- Zhu, X.; Ni, J.; Wei, J.; Xing, X.; Li, H.; Jiang, Y. (2010); *Scale-up of BDD anode system for electrochemical oxidation of phenol simulated wastewater in continuous mode*. J. Hazard. Mater.: 184, 493-498.