

## "Electrodos modificados con materiales catalíticos para aplicaciones medioambientales"

Patlán Álvarez Francisco (1), Palafox González Paulina (2), Alvarez Rivera Karla Yuritzi (3), Alatorre Ordaz Martín Alejandro (4)

- 1 [Lic. Química, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [f.patlanalvarez@ugto.mx]
- 2 [Lic. Químico Farmacéutico Biólogo, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [p.palafoxgonzalez@ugto.mx]
- 3 [ENMS Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [ky.alvarezrivera@ugto.mx]
- 4 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [gm.gonzalezguerra@ugto.mx]
- 5 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [alatorre@ugto.mx]

### Resumen

Actualmente en México se registran altos niveles de contaminación debido a efluentes con un elevado contenido de metales pesados. Uno de estos metales es el cromo, el cual en su estado de oxidación VI es altamente tóxico, por lo que se buscan métodos para el tratamiento de esta especie mediante la reducción de Cr (VI) a Cr (III). Anteriormente, en el grupo de trabajo se ha estudiado la electroreducción directa de Cr (VI) como un método atractivo por su alta eficiencia. Sin embargo, se requiere operar a valores de pH específicos, por esta razón el objetivo de este trabajo fue el acoplamiento de un segundo reactor electroquímico para generar los electrolitos ácido y básico necesarios. El sistema se operó con soluciones sintéticas de  $K_2Cr_2O_7$  con concentración inicial de 100 mg L<sup>-1</sup> y  $Na_2SO_4$  0.1M para la preparación del anolito y catolito. Se realizaron tres ciclos consecutivos recirculando el electrolito de  $Na_2SO_4$ . El porcentaje de reducción de Cr (VI) se determinó por medio de espectrofotometría UV-Vis con 1,5-difenilcarbazida. Se obtuvieron porcentajes de reducción de un 95.25%, 83.56% y 75.87% para cada uno de los ciclos, respectivamente. Queda como perspectiva el acoplamiento

to a un sistema fotovoltaico y así cubrir la demanda de energía eléctrica requerida.

### Abstract

Currently, in Mexico there are high levels of pollution due to effluents with a high content of heavy metals. One of these metals is chromium, which in its oxidation state VI is highly toxic, therefore methods are sought for the treatment of this species by reducing Cr( VI) to Cr(III). Previously, in the workgroup the direct electroreduction of Cr (VI) has been studied as an attractive method on account of its high efficiency. However, it is required to operate at specific pH values, for this reason the objective of this work was the connection of a second electrochemical reactor to generate both necessary acid and basic electrolytes. The system was operated with synthetic solutions of  $K_2Cr_2O_7$  with an initial concentration of 100 mg L<sup>-1</sup> and  $Na_2SO_4$  0.1M for the preparation of anolyte and catholyte. Three consecutive cycles were performed by recirculating the  $Na_2SO_4$  electrolyte. The percentage reduction of Cr (VI) was determined by means of UV-Vis spectrophotometry with 1,5-diphenylcarbazine. Reduction percentages of 95.25%, 83.56%, and 75.87% were obtained for each cycle, respecti-

vely. The connection to a photovoltaic system remains as a perspective and thus meet the demand for electrical energy required.

## Introducción

Actualmente en México se han registrado altos niveles de contaminación generada por efluentes industriales, los cuales están contaminados por metales pesados, en particular uno de ellos es el cromo, que en su estado de oxidación VI es altamente tóxico además de poseer características cancerígenas las cuales afectan al organismo de los seres humanos y de igual manera logra contaminar recursos necesarios para la vida tales como el agua, el aire y los suelos.

Existen diferentes alternativas para la reducción de cromo hexavalente a una especie no contaminante ni cancerígena como es el caso del cromo trivalente, esta especie química no posee la capacidad dañina del cromo hexavalente ya que se encuentra dentro del organismo de seres vivos; dichos métodos de tratamiento para efluentes contaminados por cromo son el intercambio iónico, la reducción química, la absorción y la electro-reducción pero aun presentando mayor eficiencia de conversión, en su mayoría los costos de operación son muy elevados, utilizan en gran medida reactivos y siguen generando residuos contaminantes [1].

A pesar de la existencia de un marco normativo regulador para la prevención de la contaminación por cromo hexavalente en México como las siguientes: NOM-001-SEMARNAT-1996 [2], NOM-002-SEMARNAT-1996 [2], NOM-052-SEMARNAT-2005 [3]; las cuales describen los límites máximos permisibles de cromo hexavalente en cuerpos de agua y en residuos generados por el proceso de electro-cromado.

Una alternativa como tratamiento de efluentes contaminadas por Cromo hexavalente es la electro-reducción directa en reactores tipo filtro-prensa, la cual se logró implementar en este proyecto, usando al electrón como reactivo "limpio" y altamente eficiente, además de no involucrar sustancias intermediarias y con un menor uso de reactivos [4].

Este proyecto nace con el objetivo de llevar a cabo un proceso eficiente electro-reducción de cromo hexavalente a cromo trivalente por medio de una alternativa sustentable y así logrando disminuir el impacto ambiental generado por efluentes industriales además de tener

como meta disminuir sus costos de operación para lograr hacer rentable el proceso y atender un gran problema ambiental.

## Metodología

### Reactor 1

Se realizó el ensamble de un Reactor 1, en el cual se lleva a cabo el ajuste de pH de soluciones precursoras del proceso de electroreducción directa. De modo que una primera solución con contenido de Cr (VI) pudiese ser acidificada y una segunda solución fuese basificada. La disposición de los elementos que conforman este reactor se ilustra en la Fig. 1. Este reactor se compone principalmente por un cátodo de acero inoxidable y un ánodo de titanio recubierto con dióxido de iridio, además tiene un sitio central una membrana de Nafion®, la cual separa ambas cámaras correspondientes al anolito y al catolito. Dicha membrana requiere pasar por un proceso de limpieza y activación por medio del siguiente proceso: 1 hora en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3% (V/V) a 80 °C con agitación para remover las impurezas orgánicas, 1 hora en agua desionizada a 80 °C con agitación para hidratar la membrana y disolver las impurezas de la superficie, 1 hora en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M a 80 °C con agitación para remover los contaminantes metálicos, y finalmente 1 hora en agua desionizada a 80 °C con agitación para remover los residuos de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e hidratar.

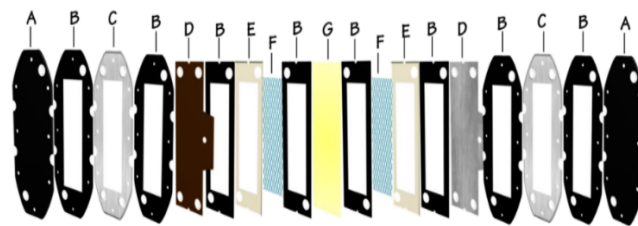


Figura 1: Disposición de los componentes del Reactor 1:  
A) Tapas, B) Empaques, C) Placas metálicas, D) Electrodo: ánodo de Ti/IrO<sub>2</sub>, cátodo de acero inoxidable, E) Placas de teflón, F) Promotores de turbulencia, G) Membrana de Nafion®. [1]

Al interior de este reactor se lleva a cabo la electrólisis del agua, de modo que con la presencia de los iones hidronio e hidroxilos y la interacción con las especies químicas de las soluciones (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) se forma una solución ácida (anolito) con el Cr(VI) a tratar y una solución básica (catolito) para precipitar el Cr(III) como Cr(OH)<sub>3</sub> en la etapa final del proceso.

## Reactor 2

Este reactor fue estudiado anteriormente en el grupo de trabajo por Almaguer Busso G [1] y es en el que lleva a cabo la electroreducción de Cr (VI) a Cr (III). Sus componentes se muestran en Figura II. Se integra principalmente por un cátodo de cobre con arreglo tridimensional en malla y por dos ánodos de plomo. De esta forma, el Reactor 1 fue incorporado al ya ensamblado sistema del Reactor 2 para hacer uso de un proceso integral.

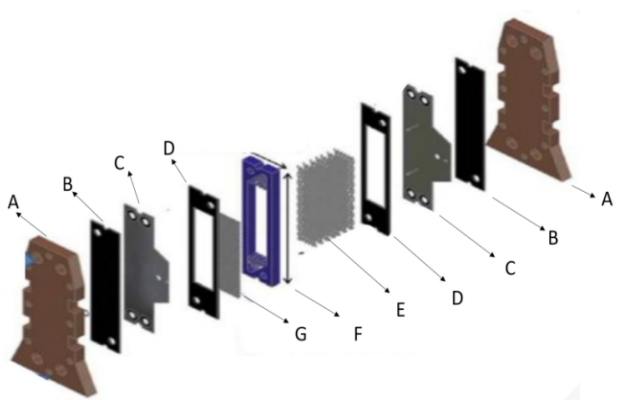


Figura II: Disposición de los componentes del Reactor 2: A) Tapas, B) Empaques, C) Ánodos de plomo, D) Empaques, E) Cátodo de Cu (arreglo en malla), F) Promotor de turbulencia [1]

## Sistema Integral Electroquímico

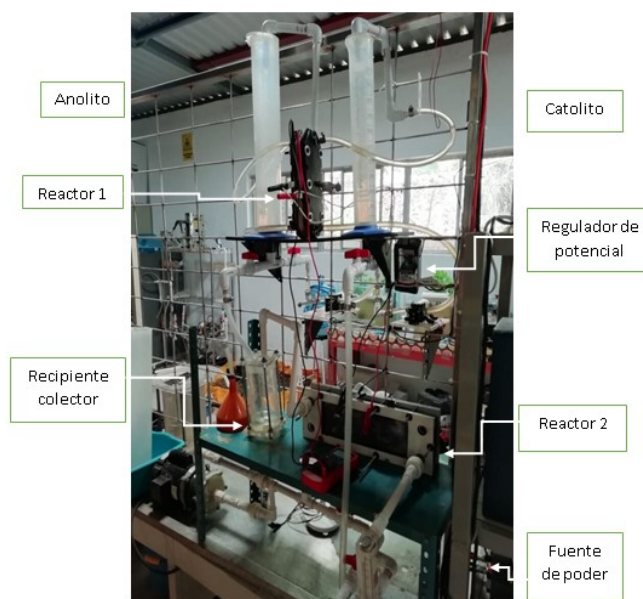
Primeramente, para a puesta en operación del sistema integral se comprobó la ausencia de fugas una vez que fue acoplado el Reactor 1. El sistema se operó con energía eléctrica convencional y sus partes se ilustran en la Fig. II. Como anolito se utilizó una solución sintética de dicromato de potasio,  $K_2Cr_2O_7$  100 mg L<sup>-1</sup>, con el electrolito de sulfato de sodio,  $Na_2SO_4$  0.1 M, en relación 1:1. Por otra parte, el catolito se preparó con sulfato de sodio a la misma concentración.

Iniciando con el proceso, el Reactor 1 se operó a un potencial de 2.5-2.6 V y se alimentó por el lado derecho con el anolito y por el derecho con el catolito hasta obtener pH menor a 3 en el anolito. Se tomaron muestras cada 30 minutos para las respectivas mediciones de pH. El anolito paso al recipiente colector para ser circulado por el Reactor 2, ajustando el potencial a 1.2-1.5 V y así causar la electro-reducción de Cr (VI) a Cr (III). Como procedimiento final en una probeta se vertió esta última solución junto con el católico para la precipitación de Cr (III). Finalmente, se filtraron los cristales de  $Cr(OH)_3$

precipitados y se hizo recircular el electrolito recuperado ( $Na_2SO_4$ ) para otros dos ciclos consecutivos por medio de la misma metodología. En cada ciclo se tomaron muestras a los 15, 30 y 60 minutos de operación.

## Determinación de Cr(VI) por Espectrofotometría UV/Visible

Para este método, se prepararon estándares a diferentes concentraciones de  $K_2Cr_2O_7$  y pH 1.5-2.0, con agua desionizada y ácido sulfúrico; así como la solución de 1,5-difenilcarbazida en acetona al 5%. Se utilizó un volumen de 1,5-difenilcarbazida en una relación 50:1 con respecto a los estándares. Una vez agregado este reactivo y se dejó reposar por 10 minutos antes de tomar la lectura de absorbancia. Para la medición se ajustó el espectrofotómetro a 540 nm y se calibro con la solución blanco. Este mismo procedimiento se realizó para el caso de las muestras ya obtenidas en el Reactor 2.



## Resultados Y Discusión

### Ajuste de pH en Reactor 1

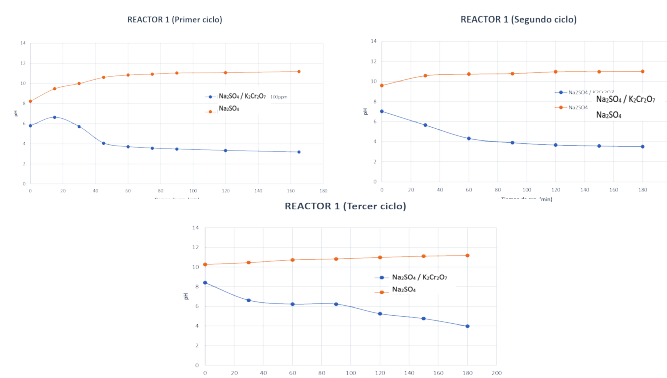


Fig. IV Ajuste de pH en las soluciones del anolito y catolito.

Como es posible apreciar en la Fig. IV, se logró exitosamente el ajuste de pH correspondiente para las soluciones precursoras del proceso de electro-reducción, las cuales debían alcanzar un valor de 11 aproximado para el caso de catolito, mientras se lograba la acidificación del anolito hasta logra un valor de pH mínimo de 3.

Cabe señalar que, tanto en el segundo como en el tercer ciclo, se hizo recircular la solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> resultante de la solución básica en la etapa de precipitación del cromo trivalente recuperado del primer ciclo.

### Electro-reducción de Cr (VI) en Reactor 2

CICLO 1			CICLO 2		
Tiempo (s)	Concentración Cr (VI) (mg / L <sup>-1</sup> )	Porcentaje de conversión (%)	Tiempo (s)	Concentración Cr (VI) (mg / L <sup>-1</sup> )	Porcentaje de conversión (%)
0	34.14	-	0	34.25	-
15	8.321	75.70	15	9.845	71.25
30	5.664	83.46	30	8.880	74.07
60	1.626	95.25	60	5.629	83.56

CICLO 3		
Tiempo (s)	Concentración Cr (VI) (mg / L <sup>-1</sup> )	Porcentaje de conversión (%)
0	34.14	-
15	16.17	52.77
30	10.36	69.72
60	8.264	75.87

Fig. V Porcentaje de conversión de Cr(VI) en tres ciclos consecutivos.

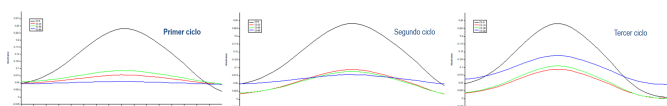


Fig. VI Gráficos absorbancia vs longitud de onda de la espectrofotometría UV-Vis.

Posteriormente con los ajustes de pH respectivos, logrados en el primer reactor, la solución del anolito se transportó al segundo reactor, donde se llevaría a cabo la reacción de electro-reducción directa, en el reactor tipo filtro prensa, y como es posible apreciar en la Fig.V, los tres ciclos marcados como 1, 2 y 3, lograron porcentajes máximos de reducción equivalentes a 95.25%, 83.56% y 75.87% respectivamente. Con estos datos se confirma la efectividad del proceso, se aprueba la recirculación de la solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para la sostenibilidad del método y el correcto aprovechamiento de los recursos o reactivos. Estos resultados se obtuvieron del análisis de los espectros generados en espectrofotometría UV-Vis [ANEXO 1], así como de la respectiva curva de calibración de los datos que permitió el cálculo de la concentración de las especies.

### Conclusiones

Se logró de manera exitosa la implementación de un reactor tipo filtro prensa en un sistema integral electroquímico para la reducción del cromo hexavalente a cromo trivalente, alcanzando un porcentaje máximo de conversión equivalente al 95.25 % utilizando Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como único reactivo sólido, y la respectiva recuperación de una solución de ésta misma especie tras el proceso de precipitación del cromo trivalente; si bien los porcentajes de conversión en dos procesos consecutivos a la primera prueba demuestran la efectividad del proceso y su aplicación potencial en el tratamiento de efluentes industriales contaminados por cromo hexavalente, productos de desecho en el proceso de electro cromado.

La recuperación de la solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en el proceso final de precipitación, representó una gran ventaja sobre otros procesos convencionales para la reducción de la especie contaminante (Cr VI), dado que logra el máximo aprovechamiento de los reactivos y una mínima producción de desechos y/o agentes contaminantes. Así mismo el uso del electrón como reactivo limpio en el proceso le otorga al proceso un común denominador de sustentabilidad en todas sus etapas.

### Agradecimientos

Agradecemos a todas las personas que hicieron posible el desarrollo de esta investigación; profesores, compañeros, estudiantes del Verano de la Ciencia UG; asesores del proyecto, directivos y profesionales encargados de gestionar el conjunto de esfuerzos, que buscan brindar a los estudiantes de la Universidad de Guanajuato y del extranjero, la oportunidad de interactuar en el mundo de la investigación científica y potencializar sus habilidades para la consolidación de las bases que den sustento a un futuro profesional de éxito. Especialmente agradecemos al Dr. Ricardo Navarro Mendoza por su disposición para el uso del equipo de espectrofotometría UV-Vis para el análisis de las muestras.

### Referencias

- [1] Almaguer Busso G. (2008) "Estudio comparativo de la reducción química y electroquímica de cromo hexavalente", Tesis de Maestría, Universidad de Guanajuato. Guanajuato, Guanajuato, Gto., México.
- [2] Comisión nacional del agua. NOM-001-SE-

MARNAT-1996, NOM-002-SEMARNAT-1996. Disponible en: <http://ww.conagua.gob.mx> (20 julio 2019).

[3] Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. NOM-052-SEMARNAT-2005. Disponible en: <http://www.semarnat.gob.mx> (20 julio 2019).

[4] Martínez, G. V., Granados, S. G., Alatorre-Ordaz, A., & Torres, I. R. (2007). “Estudio Comparativo de la Reducción Química y Electroquímica de Cromo Hexavalente en un Reactor Filtro-Prensa”. *Conciencia Tecnológica*, (34), 43-44.