

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
Campus Guanajuato
División de Ciencias Naturales y Exactas
Doctorado en Ciencias Químicas



“Hacia el tratamiento real de las aguas residuales de tenería: control de parámetros de operación y degradación efectiva de colorantes mediante un proceso híbrido de Electrocoagulación y electro-Fenton”

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO:
DOCTOR

Presenta:

MC. Déborah Leticia Villaseñor Basulto

Directores de tesis:

Dr. Juan Manuel Manuel Peralta

Dr. Erick Bandala

Dr. Tzayam Pérez Segura

Guanajuato, Gto., enero de 2023

Índice	2
Agradecimientos	4
Resumen	5
Palabras clave	7
Lista de publicaciones	8
Abreviaciones	9
Capítulo I. Plateamiento del problema	
1.1 Formulación del problema	12
1.2 Hipótesis	13
1.3 Objetivos de la investigación: Generales y específicos	13
1.4 Justificación de la investigación	14
Capítulo II. Antecedentes	
2.1 Introducción	15
2.2 Antecedentes	15
2.2.1 Industria de la tenería	15
2.2.2 Características de los efluentes de la industria de la tenería	20
2.2.3 Industria de la tenería en León, Guanajuato	26
2.2.4 Métodos comunes de tratamiento de aguas residuales de tenerías	28
2.2.5 Métodos electroquímicos (electrocoagulación, POAE y Electro-Fenton)	30
2.2.5.1 Fundamentos de la electrocoagulación con ánodos de hierro	31
2.2.5.1.1 Iones-Coagulantes	32
2.2.5.1.2 Coagulantes-Floculante-Sedimento	33
2.2.5.1.3 Tratamiento de aguas residuales de tenerías con electrocoagulación	36
2.2.5.2 Fundamentos de POAE y Electro-Fenton, un nuevo horizonte	37
2.2.5.2.1 Mecanismo del proceso electro-Fenton	37
Capítulo III. Metodología	
3.1 Procedimientos y montaje experimental	39
3.1.1 Electrocoagulación	39
3.1.1.1 Electrocoagulación de flujo continuo	39
3.1.2 Electro-Fenton	40
3.1.2.1 Planta pre-piloto de Electro-Fenton	40
3.1.2.2 Electro-Fenton en conjunto con electrocoagulación de flujo continuo	41
3.2 Mediciones analíticas	43
3.3 Costos operativos	46
3.4 MEB	48
3.5 Diseño de experimentos	49
3.5.1 Electrocoagulación de flujo continuo con electrodos paralelos	49
3.5.2 Procesos continuo de Electrocoagulación y Electro-Fenton	51
Capítulo IV. Resultados	
4.1 Electrocoagulación de flujo continuo con electrodos paralelos	53
4.1.1 Tratamiento de agua residual sintética	53

4.1.1.1	Análisis del diseño de experimentos (DOE)	53
4.1.1.1.1	Optimización	57
4.1.1.1.2	Comparación con estudios anteriores y extrapolación con los resultados de este estudio	58
4.1.1.2	Efecto de las variables de entrada en la remoción de tinte	61
4.1.1.3	Efecto de las variables de entrada en los costos operacionales, CEN y CEL	63
4.1.1.4	Efecto de las variables de entrada en capacidad de eliminación de tinte por mg de hierro disuelto (q_e)	64
4.1.1.5	Efecto de las variables de entrada en la remoción de SDT	65
4.1.2	Cinética	66
4.1.3	Lodo de agua residual sintética tratada	69
4.1.4	Tratamiento del agua residual de post-curtido	72
4.1.5	Lodo de agua residual de post-curtido tratada	74
4.2	Mineralización por electro-Fenton del colorante diazo Negro NT2 utilizando una planta de flujo pre-piloto	76
4.2.1	Generación electroquímica de H_2O_2	76
4.2.2	Efecto de la concentración inicial de BNT2	77
4.2.3	Estimaciones del uso de la energía	81
4.2.4	Evolución de los ácidos carboxílicos	84
4.3	Proceso continuo de electrocoagulación y Electro-Fenton	85
4.3.1	Análisis estadístico y deseabilidad	86
4.3.2	Efecto de las variables del proceso	88
4.3.3	Tratamiento de aguas residuales de tenerías con el proceso acoplado de EC-EF	90
4.3.4	Análisis cinético	95
4.3.5	Efectos de contribución	97
Capítulo V. Conclusiones y perspectivas para trabajos futuros		
5.1	Conclusiones	100
5.2	Perspectivas para trabajos futuros	102
	Bibliografía	103

Agradecimientos

A Dios

A mi

A mi Familia

A mis asesores y comité

A mis profesores

A mis compañeros de laboratorio y centro

A CONACYT y al Instituto para el Desarrollo y Atención a las Juventudes del Estado de Guanajuato

Y a la Ciencia

Resumen

Debido a la disminución del agua superficial y el cambio climático, la tendencia mundial es el tratamiento y reuso del agua, así como la disminución de impactos ambientales. La industria de la tenería genera aguas residuales complejas y cambiantes, que deben ser tratadas en un periodo corto de tiempo antes de ser desechadas a las aguas municipales. En México la industria de la tenería está concentrada principalmente en León, Guanajuato. Se han hecho intentos de realizar un tratamiento municipal, sin embargo, no ha sido exitoso y existe contaminación a través de los arroyos, ríos y lagos en la cercanía, alcanzando incluso otro estado. Generalmente se recomienda un tratamiento de residuos in situ y en este caso, debido a la variabilidad de la carga de contaminantes en el agua residual de las tenerías, el tratamiento es importante realizarlo en la fábrica. Diversos tratamientos pueden ser utilizados para tratar estos efluentes, pero necesitan espacio, tiempo y/o implican altos costos. Los tratamientos biológicos son comúnmente utilizados en el tratamiento de agua residual, sin embargo, con respecto a las aguas residuales de tenerías representan problemas a los microorganismos utilizados como la cantidad de metales, cromo, biocidas, entre otros. La electrocoagulación es un tratamiento de separación y ha sido muy estudiada en medios sintéticos y reales. Principalmente se utilizan los electrodos de aluminio debido a su estabilidad, sin embargo, este material es más costoso. Por otro lado, el acero al carbón es un material económico, pero no ha sido estudiado ampliamente debido a que hierro es más inestable y normalmente encontramos aguas tratadas con residuos altos de hierro y/o agua con un tono verde. Los estudios estadísticos realizados no han contemplado los parámetros suficientes para poder dilucidar las interacciones entre parámetros que impactan la electrocoagulación con electrodos de acero al carbón, así como tampoco su optimización. Con respecto a electro-Fenton como tratamiento de agua residual, se ha estudiado ampliamente en medios sintéticos, sin embargo, los estudios en medios reales, como las tenerías, han sido pocos. Electro-Fenton es un tratamiento caro desde un punto de vista de inversión inicial, sin embargo, a largo plazo puede ser un sistema atractivo, es por esto que los costos de su aplicación también deben ser analizados dentro de un estudio estadístico.

Esta tesis está enfocada en el tratamiento de agua residual de tenerías/curtiduría con procesos electroquímicos. La electrocoagulación primero fue llevada a cabo en un medio sintético representado por el tinte negro ácido 210 (AB210) para después hacer el tratamiento en aguas residuales reales (Agua residual de post-curtido en tenerías). Para esto se utilizó la metodología de superficie de respuesta basada en el diseño compuesto central (MSR-DCC) para la optimización de las 5 variables de entrada (pH, densidad de corriente, concentración de NaCl, concentración de tinte y flujo de entrada), y por otro lado, el análisis de varianza (ANOVA) para relacionar todos los parámetros de entrada y salida (remoción de tinte, costos operacionales, consumo de energía, el consumo de electrodos, capacidad de remoción de colorante por ánodo de hierro disuelto en mg de colorante y remoción de sólidos disueltos totales). Se analizó la cinética, morfología de los lodos y su aplicación en agua residual del post-curtido con los datos optimizados anteriormente. Las mejores condiciones del proceso se utilizaron para tratar aguas residuales reales de post-curtido y dieron como resultado la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) y de los SDT (23% y 76%, respectivamente), así como un bajo CO (0.84 US\$ m⁻³) y consumo de energía (20.6 kWh m⁻³).

Después, se utilizó con electro-Fenton con un ánodo y cátodo diamante dopado con boro (BDD) en medio sintético (tinte diazo negro) (BNT2) para electrogenerar peróxido de hidrógeno (H₂O₂) in situ y degradar aguas sintéticas. Además, se cuantificó la evolución de algunos ácidos carboxílicos, como el oxálico, el maleico, el succínico, el acético y el fórmico mediante análisis de cromatografía líquida de alta resolución (CLAR). Las mejores condiciones para mineralizar el 100% de carbono orgánico total (COT) se logró con una concentración inicial de BNT2 equivalente a 250 mg L⁻¹ de COT en una solución de 50 mM de Na₂SO₄ utilizando el proceso EF fueron 0.3 mM de Fe(II), pH 3.0, $j = 30 \text{ mA cm}^2$, y $Q = 12 \text{ L min}^{-1}$.

Al final, se realizó el tratamiento de las aguas residuales de la industria del curtido con electrocoagulación (EC) secuenciada con el proceso de electro-Fenton (EF) utilizando BDD para la electrogeneración de H₂O₂. Para el análisis estadístico de EC, se utilizó un diseño factorial 3² para maximizar la eliminación de COT utilizando

dos factores independientes: densidad de corriente aplicada y tiempo de tratamiento. Para EF, se utilizó un diseño factorial multinivel para evaluar el efecto de diferentes factores en la reducción de COT y disminuir el uso de energía. Los factores independientes estudiados fueron la densidad de corriente aplicada (tres niveles), la concentración de hierro (dos niveles) y el tiempo de tratamiento (tres niveles). Se analizó la toxicidad de los lodos, el análisis cinético y los efectos de contribución. En un sistema integrado EC/EF, la reducción de COT fue del 64% utilizando una mayor densidad de corriente (9.7 mA cm^2) en el proceso EC. En estas condiciones, el consumo energético global del tratamiento fue de 22.3 kWh m^{-3} .

Con este estudio se estableció que el tratamiento de agua residual de tenerías puede ser realizado de forma eficiente y económicamente viable con métodos electroquímicos. Las oportunidades de futuros estudios se podrían enfocar en: la reutilización de los lodos, ampliar el estudio estadístico, y seguimiento de la remoción de contaminantes orgánicos persistentes (COP).

Palabras clave

Electrocoagulación con placas paralelas, Electroodos de acero-carbono, MSR, Tratamiento de aguas residuales de tenerías, Degradación con Electro-Fenton.

Lista de publicaciones

Artículos científicos indexados

Villaseñor-Basulto, D. L., Kadier, A., Singh, R., Navarro-Mendoza, R., Bandala, E., & Peralta-Hernández, J. M. (2022). Post-tanning wastewater treatment using electrocoagulation: Optimization, Kinetics, and settlement analysis. *Process Safety and Environmental Protection*, 165, 872–886. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.08.008>

Villaseñor-Basulto, D. L., Picos-Benítez, A., Pacheco-Alvarez, 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>

Villaseñor-Basulto, D., Picos-Benítez, A., Bravo-Yumi, N., Perez-Segura, T., Bandala, E. R., & Peralta-Hernández, J. M. (2021). Electro-Fenton mineralization of diazo dye black NT2 using a pre-pilot flow plant. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 895, 115492. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115492>

Corona-Bautista, M., Picos-Benítez, A., **Villaseñor-Basulto, D.**, Bandala, E., & Peralta-Hernández, J. M. (2021). Discoloration of azo dye brown HT using different advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 267, 129234. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129234>

Bravo-Yumi, N., **Villaseñor-Basulto, D. L.**, Pérez-Segura, T., Pacheco-Álvarez, M. A., Picos-Benitez, A., Rodriguez-Narvaez, O. M., & Peralta-Hernández, J. M. (2021). 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>

Capítulos de libro

Villaseñor-Basulto, D. L., Medina-Orendain, D. A., Karri, R. R., & Rodríguez-Narvaez, O. M. (2022). Electrochemical advanced oxidation processes for the removal of pesticides from water and wastewater. A Review. *Pesticides Remediation Technologies from Water and Wastewater*, 99–126. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-90893-1.00005-2>

Villaseñor-Basulto, D. L., Bandala, E. R., Ramirez, I., & Rodríguez-Narvaez, O. M. (2022). Synthesis and photocatalytic applications of Cu_xO/ZnO in environmental remediation. *Sustainable Nanotechnology for Environmental Remediation*, 397–433. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-824547-7.00026-6>

Abreviaciones

Acrónimo	Significado
AAS	Espectroscopía de absorción atómica
AB210	Tinte negro ácido 210
ANOVA	Análisis de la varianza
ARPC	Aguas residuales post-curtido "post-tanning"
ART	Aguas residuales tratadas
AsB	Detector de electrones retrodispersos de ángulo selecto
BDD	Diamante dopado con boro
BNT2	Tinte diazo Negro NT2
BSE	Electrón retro-dispersado
C	Absorbancia final
C₀	Absorbancia inicial
C_i	Concentración de colorante antes del tratamiento
C_f	Concentración de colorante después del tratamiento
CD	Corriente directa
CE	Corriente eficiente
CEL	Costo del consumo del electrodo
CEN	Consumo de energía eléctrica
CE_{cOT}	Consumo específico de energía
C_{H2O2}	Concentración de H ₂ O ₂
CLAR	Cromatografía líquida de alto rendimiento
CO	Costos operacionales
COT	Carbono orgánico total
COT₀	Concentración inicial de carbono orgánico total
COT_f	Concentración final de carbono orgánico total
COP	Contaminantes orgánicos persistentes
DCC	Diseño compuesto central
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DBO₅	Demanda bioquímica de oxígeno 5 días
DoE	Diseño del experimento
DQO	Demanda química de oxígeno
EC	Electrocoagulación
E_{cell}	Potencial de la celda
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X
E_{EO}	Energía eléctrica por orden
E_{EO}	Energía eléctrica por orden
EF	Electro-Fenton
EO	Electro-oxidación
F	Constante de Faraday
FAAS	Espectroscopía de absorción atómica de flama
FEF	Fotoelectro-Fenton

Abreviaciones cont.

Acrónimo	Significado
IWTO	Organización Internacional de Textiles de Lana
j	Densidad de corriente
k_{app}	Corriente de velocidad aparente
k_{EC}	Constante de velocidad cinética de electrocoagulación
k_{EF}	Constante de velocidad cinética de EF
k_{dec}	Coeficiente volumétrico de transferencia de masa
MBAS	Sustancias activas al azul de metileno
MCE	Eficiencia de corriente de mineralización
MEB	Microscopio electrónico de barrido
M_{exp}	Cantidad experimental de Fe
M_{Fe}	Peso molecular del hierro
MSR	Metodología de superficie de respuesta
M(OH)_x	Hidróxidos metálicos
M_{theo}	Peso teórico
n & z	Número de electrones
NT	Nitrógeno total
OA	Oxidación anódica
OD	Oxígeno disuelto
•OH	Radicales hidroxilos
PCP	Pentaclorofenol
P_{EC}	Cantidad de degradación de contaminantes por el proceso EC
P_{EF}	Cantidad de degradación de contaminantes por el proceso EF
P_{EC-EF}	Cantidad de degradación de contaminantes por el proceso EC y EF
PNC	Grupo de pre-nucleación "pre-nucleation cluster"
POA	Procesos de oxidación avanzada
POAEs	Procesos de oxidación avanzada electroquímicos
Q	Caudal
qe	Eficiencia de eliminación por mg de Fe disuelto
qe_{1cal}	Eficiencia de eliminación calculada por mg de Fe disuelto
qe_{1exp}	Eficiencia experimental de eliminación por mg de Fe disuelto
SDT	Sólidos disueltos totales
SE	Detector de electrones secundarios
SE2	Detector de electrones secundarios
SEEC	Consumo específico de energía eléctrica
ST	Sólidos totales

Abreviaciones cont.

Acrónimo	Significado
SS	Sólidos suspendidos
SST	Sólidos suspendidos totales
$t_{1/2}$	Tiempo de vida media
UNIDO	Organización para el Desarrollo Industrial de las Naciones Unidas
Vs & v	Volumen de la solución
$\Delta(\text{COT})$	Diferencia entre COT_0 y COT_f (mg C L^{-1})
α	Costo unitario de la energía eléctrica
β	Costo del material del electrodo de acero al carbono
s	Conductividad

CAPÍTULO I.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 Formulación del problema

Debido a la disminución del agua superficial y al cambio climático, la tendencia mundial es el tratamiento y reuso del agua, así como la disminución de impactos ambientales. La industria de la tenería genera aguas residuales complejas y cambiantes, que deben ser tratadas en un periodo corto de tiempo antes de ser desechadas a las aguas municipales. En México la industria de tenerías está concentrada principalmente en León, Guanajuato, siendo un giro económicamente importante. Las tenerías en Guanajuato se enfocan en los procesos de curtido, post-curtido y acabado, sin embargo, estos procesos no son realizados al mismo tiempo, sino que se realizan conforme a la demanda, con esto hay un cambio importante en el agua residual generada por día. La piel conservada a veces es importada de otros países debido a la mayor calidad de la piel, con esto el proceso de ribera a veces no es llevado a cabo, sin embargo, existe un lavado de la piel conservada con sal, teniendo agua residual con un alta de conductividad. El uso de métodos electroquímicos para el tratamiento de aguas residuales es costoso debido a los materiales y el consumo eléctrico. El material más utilizado en la electrocoagulación es el aluminio, lo cual aumenta el precio. Por otro lado, el electro-Fenton es un proceso utilizado para la degradación, pero puede llegar a ser costoso utilizado como tratamiento único, y por el uso de electrodos especializados y duraderos. En el proceso de Electrocoagulación utilizando electrodos de hierro, las interacciones dadas en el proceso de coagulación-floculación-sedimentación no son claras en medios con cambios de parámetros como pH y concentración de NaCl. Otro factor importante es la generación de lodos, dado que es un factor crítico en el uso de electrocoagulación debido a su probable toxicidad y su manejo. La sinergia entre los procesos de electrocoagulación y electro-Fenton impactan en la separación y degradación de los contaminantes y pueden ser un método rápido para el tratamiento in situ de agua residual en tenerías.

1.2 Hipótesis

Un tren de tratamiento de aguas residuales industriales utilizando la electrocoagulación y el electro-Fenton puede remover contaminantes del medio para poder ser emitidos en sistemas municipales sin ser un peligro para el medio receptor y con un costo adecuado para la industria.

1.3 Objetivos de la investigación: Generales y específicos

1.3.1 Objetivo General

Identificar y evaluar los parámetros significativos del método de la electrocoagulación con electrodos de hierro y electro-Fenton para aplicar y entender un tren de tratamiento en aguas residuales reales de tenerías.

1.3.1 Objetivos Específicos

- 1.- Distinguir los diferentes procesos de las tenerías y las características de sus aguas residuales.
- 2.- Identificar los parámetros significativos para aplicar un tren de tratamiento electroquímico de aguas residuales de la industria de tenerías.
- 3.- Interpretar la interacción de los factores significativos de entrada y salida utilizados en el funcionamiento de electrocoagulación con electrodos de acero al carbón
- 4.- Optimizar el tratamiento de electrocoagulación con electrodos de acero al carbón y extrapolar al tratamiento de aguas residuales reales de tenería en el proceso de post-curtido.
- 5.- Relacionar parámetros el proceso de electro-Fenton en aguas residuales sintéticas.
- 6.- Analizar y optimizar el tren de tratamiento electrocoagulación/electro-Fenton para el tratamiento de agua residual de tenería.

1.4 Justificación de la investigación

Este estudio aborda la aplicación de tratamientos electroquímicos (electrocoagulación y electro-Fenton) in situ para el tratamiento de agua residual de tenería antes de ser emitidos a aguas residuales municipales. Esto posibilitaría no solo un menor impacto ambiental en los efluentes superficiales de Guanajuato, sino una solución rápida a los tiempos y espacios de las tenerías. Además, se genera una línea de investigación para reutilizar los residuos recuperados en los lodos para tener un proceso más ecológico.

CAPÍTULO II.

ANTECEDENTES

2.1 Introducción

La ciudad de León, Guanajuato alberga 800 tenerías que producen cuero bovino y porcino (Wendoline, 2021). Esta industria lleva 400 años en la zona, impactando con sus descargas sin tratar al arroyo las Mulas y Hondo, contaminando el río Turbio (Cuajimalpa, 2020). Este río desemboca en el río Lerma, donde al final llega al lago de Chapala, por lo tanto no solo afecta al estado de Guanajuato, sino que impacta al estado de Jalisco (Lubetzky, 2020). Sin embargo, las opiniones que reciben acciones de corte ecológico promovidas por instituciones gubernamentales han tenido como referencia que éstas siguen una lógica capitalista y tecnocrática (Guerrero Arroyo, 2018). Aunque existe una planta de tratamiento ECOSYS III que no es suficiente y no responde a las necesidades de la población (Lubetzky, 2020). Para poder resolver este problema se necesita la participación internacional, gobierno, organismos sociales nacionales, empresarios, trabajadores, académicos, investigadores y la población en general. Es necesario contar con monitoreo constantes y análisis en el impacto receptor (Vidaurri Ramírez & Morgan Beltrán, 2011). Los investigadores y académicos ofrecemos diferentes soluciones para poder solucionar este problema y la presente investigación utiliza un tren de tratamiento de separación llamado electrocoagulación con materiales más económicos y la degradación de contaminantes en aguas reales con electro-Fenton.

2.2 Antecedentes

2.2.1 Industria de la tenería en diferentes partes del mundo

Para encontrar recopilar la información disponible con respecto a el agua residual de las tenerías se realizó una búsqueda en diferentes buscadores y bibliotecas digitales (Springer, Web of science, Wiley, Global eJournal Library, EBSCO, Taylor and Francis Journal, Science Direct, Sage Journal, Scopus, Springer Link) en el periodo del 18 al 21 de agosto del 2020. Las palabras claves definidas fueron

“Tannery, wastewater, effluent, treatment, colour, color, stain, pigment, tinge, Paint, colorant, dye”. Con un total de 906 artículos filtrados. Parte de la información pertinente se presenta a continuación.

El cuero es utilizado en muchas industrias debido a que tiene muchas aplicaciones (Shamey & Sawatwarakul, 2014). El tipo de piel varía dado que la industria del cuero utiliza la piel de diferentes animales, sean grandes o pequeños (Saxena et al., 2016). Además, el proceso de cada tipo de piel puede variar teniendo como resultado un cuero con una calidad que depende del tipo de fibras y la ubicación del animal como menciona la International Wool Textile Organisation (IWTO). Es por eso que en el proceso de elaboración de cuero, las proporciones y tipo de químicos usados varían (Figura 1) con la ubicación (UNIDO, 2011), el tipo de cuero y la técnica (Laurenti et al., 2017; Lofrano et al., 2008; Zahid et al., 2006; Zhou et al., 2012).

A continuación, se mencionan los procesos en los que las tenerías están divididas, sabiendo con anterioridad que estos procesos pueden fluctuar dependiendo del enfoque en el procesamiento de la tenería. Las tenerías están divididas en general en ribera, curtido y acabado (Lampard, 2000; Laurenti et al., 2017; Pathe et al., 2004b; Saxena et al., 2016; Van Groenestijn et al., 2002) (Figura 2).

La etapa de ribera o limpieza también puede considerarse como un proceso de pre-curtido que incluye operaciones de remojo y des-pelaje que generan grandes cantidades de agua residual (Figura 2). Para preservar las pieles de la putrefacción se utiliza un método convencional utilizando sal (cloruro de sodio) (Figura 1), que después necesita más tecnologías para ser removido (Lampard, 2000). Contrariamente la piel se descompone debido a especies bacterianas halotolerantes que mejoran sus actividades catabólicas debido a la sal cruda (Caglayan, 2019), es por eso que se utilizan otros compuestos químicos como biocidas (Pentaclorofenol, Metilisotiazolinona y Hexaclorobenceno) para preservar las pieles (Saxena et al., 2016). Después de remojar y descarnar la piel, se pasa a la operación de pelambre con hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) que funciona como un buffer alcalino entre un pH de 12.8-13, esto para hinchar la piel, abriendo las redes

de fibras de colágeno (Hashem et al., 2018). Después con agentes de maduración como sulfuro de sodio (Na_2S) o hidrosulfuro de sodio (NaSH) se rompen los enlaces disulfuro de la cistina (Covington, 2011) (Figura 1). Al final se presenta el proceso de desengrasado, el cual puede ser un proceso utilizado como un proceso de curtido (Figura 1) y su objetivo es eliminar elementos y especies químicas para obtener un desengrasado total de la piel.

En el curtido, las pieles se tratan con agentes curtientes para convertir la piel putrescible en cuero imputrescible (Lampard, 2000) (Dixit et al., 2015), esta etapa genera menor cantidad de agua residual comparada con la etapa de ribera, pero contiene una mayor cantidad de sustancias químicas. Se clasifica con base en los curtientes utilizados, y entre los más utilizados son vegetales o cromo (Mannucci et al., 2010) y las características finales del cuero, el costo y el tiempo son muy diferentes entre estos dos procesos de curtido (G. Saxena et al., 2016). Algunos productos químicos aplicados son sales de curtido (sulfato básico de cromo, $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$) (Alvarez Cisneros, 2020) y aditivos durante el curtido (Antraceno) (G. Saxena et al., 2016). Es importante conocer que las sales de cromo tienen poca absorción (50–70 %) en el curtido de cromo (Dixit et al., 2015), lo cual da una oportunidad de reciclar las sales o encontrar otro proceso más eficiente.

En el proceso de acabado se encuentran inicialmente los procesos de re-curtido, teñido, blanqueamiento y engrase, después vienen los procesos de secado, recubrimiento y recorte. Saxena y col. resumieron los compuestos químicos utilizados en diversos procesos de post-curtido y acabado y que se encuentran en el agua residual de este proceso, incluyendo su toxicidad y LD50 (Saxena et al., 2016). Otros autores indicaron otros compuestos químicos utilizados como taninos y resinas (Lofrano et al., 2013), grasas y aceites (Kalyanaraman et al., 2013) y tintes (Işik & Sponza, 2004). Debido a la variedad de las materias primas, procesos, compuestos químicos, consumo de agua, etc., la carga química y residuos reportados cambian mucho y se debe interpretar cuidadosamente.

Etapas Generales de Tenerías

Sustancias químicas

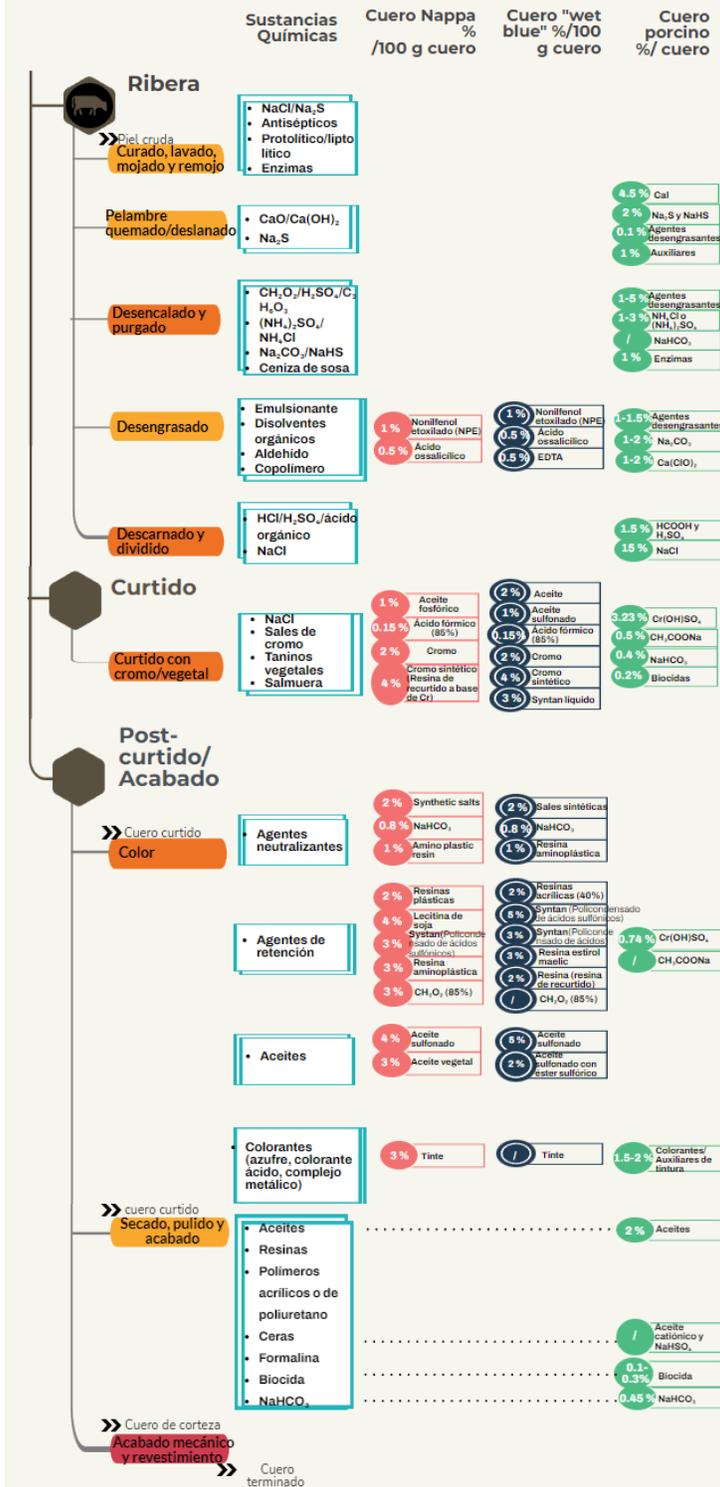


Figura 1. Productos químicos utilizados en diferentes tipos de curtidos como el cuero Nappa, el cuero azul y el cuero de cerdo. Adaptado (Laurenti et al., 2017; Lofrano et al., 2008; Zahid et al., 2006; Zhou et al., 2012).

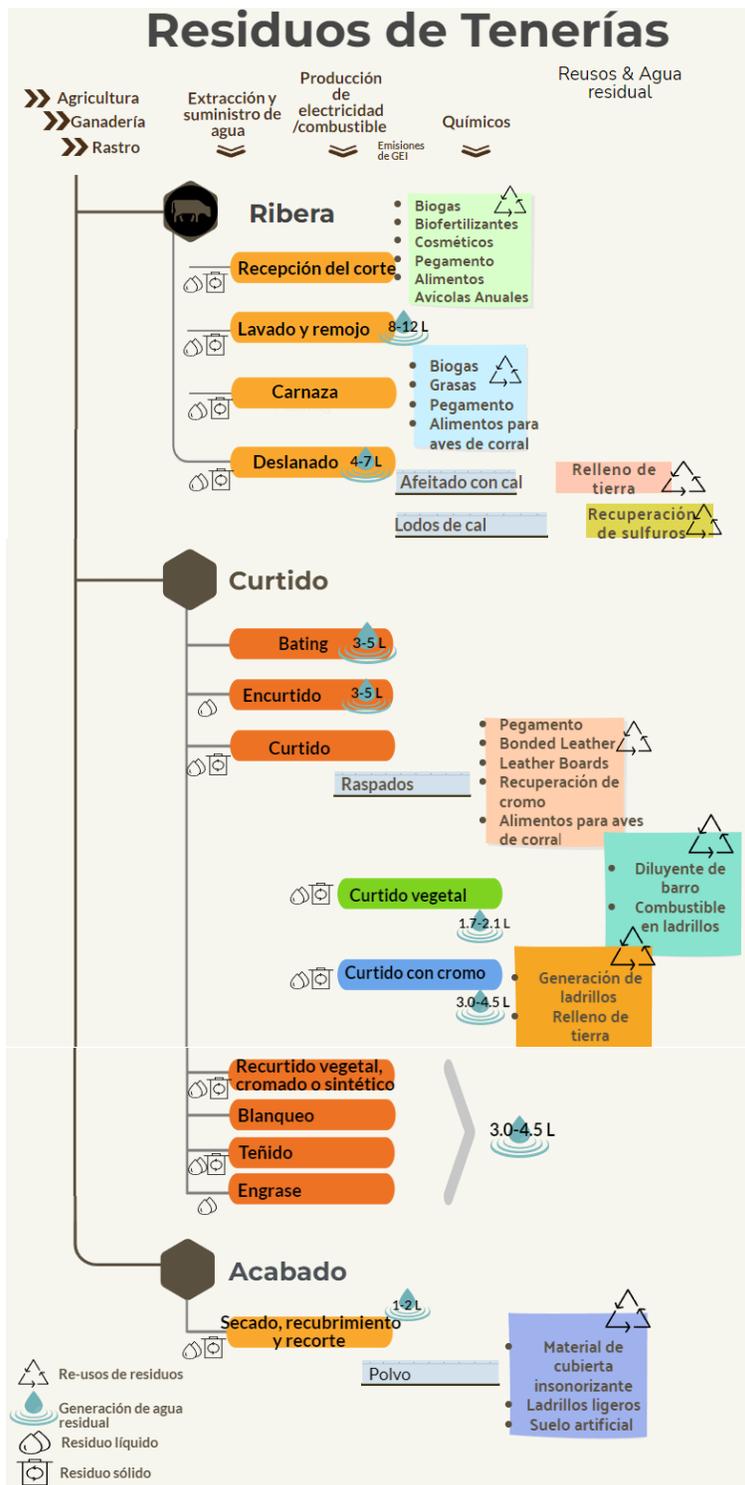


Figura 2. Residuos generados en el proceso de tenerías y sus reusos. Adaptado (Lampard, 2000; Laurenti et al., 2017; Pathe et al., 2004b; G. Saxena et al., 2016; Van Groenestijn et al., 2002).

2.2.2 Características de los efluentes de la industria de la tenería

Existe una caracterización general del agua residual de las tenerías establecida por Organización para el Desarrollo Industrial de las Naciones (UNIDO) en el año 2011, donde las características del efluente son comparadas con los límites típicos de cada parámetro, esto basado en $45 \text{ m}^3 \text{ T}^{-1}$ y carga contaminante en el proceso convencional kg T^{-1} (Tabla 1). También existen diversas publicaciones basadas en diferentes tenerías alrededor del mundo (Tabla 2) (Ali et al., 2013; Bharagava et al., 2018; Chandra et al., 2009; Chowdhury et al., 2015; dos Santos Moysés et al., 2017; Islam Rafiqul et al., 2015; Islam et al., 2016; Mendes et al., 2017; Mijaylova Nacheva et al., 2004; Raghava Rao et al., 2003; Rocha & De Oliveira, 2017; Shafiq et al., 2017; T. Verma et al., 2008; Zhou et al., 2012). Algo que es común es que se ha determinado que el agua residual no es apropiada para la irrigación en la agricultura sin tratamiento previo (Islam Rafiqul et al., 2015). Como se puede observar en la Tabla 2, estos efluentes tienen diferentes valores de pH y conductividad (σ), incluso varían los rangos de valores de los sólidos totales (ST), demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), carbono orgánico total (COT), aun estando ya tratados los efluentes.

Tabla 1. Carga contaminante total media - concentración en el efluente bruto del proceso convencional combinado. Consumo de agua 45 m³Ton⁻¹ y carga contaminante en el proceso convencional (UNIDO, 2011).

Parámetro	Unidad	Promedio de contaminación total	Límites de aguas superficiales	Carga contaminante típica, proceso convencional, Kg Ton ⁻¹ por día
DBO ₅	mg O ₂ L ⁻¹	2,000	30-40	90
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	4,000	125-250	180
Sólidos suspendidos (SS)	mg L ⁻¹	2,000	35-100	90
Cr(III)	mg Cr L ⁻¹	150	1.5-2.0	7
S ²⁻	mg S L ⁻¹	160	1.0-2.0	7.5
Nitrógeno total (NT)	mg N L ⁻¹	160	100	7.5
Cl ⁻	mg Cl L ⁻¹	5,000	Específicos del lugar	225
SO ₄ ²⁻	mg SO ₄ L ⁻¹	1,400	Específicos del lugar	63
Aceite y grasa	mg L ⁻¹	130	Específicos del lugar	6
SDT*	mg L ⁻¹	10,000	Específicos del lugar	450
pH		6-9	5.5-9.5	6-9

* Los principales componentes del SDT son los cloruros (Cl⁻ y sulfatos (SO₄²⁻)

Otra característica del agua residual de las tenerías (ART) es el alto contenido de nitrógeno (nitrógeno orgánico), y limitado contenido de fósforo (Durai & Rajasimman, 2011). Sin embargo, se puede observar en la Tabla 2 que la concentración de fosfatos varía mucho en cada agua residual de las tenerías, al igual que los sulfatos, bicarbonatos y cloruros, y por otro lado los valores de nitrógeno total, amoníaco y nitrato son estables o varían muy poco. También la concentración de grasas y aceites tienen cambios considerables.

Basándose en todo lo mencionado anteriormente y como fue mencionado por UNIDO, hay una necesidad de separar las aguas residuales de los diferentes procesos de las tenerías debido a que los valores de los contaminantes presentes en estas aguas son fluctuantes. Dando soporte a lo anteriormente comentado,

donde existen diferentes caracterizaciones de los diferentes procesos (Tabla 3) (Chowdhury et al., 2015; Mijaylova Nacheva et al., 2004; Mlaik et al., 2014; Raghava Rao et al., 2003; Zhou et al., 2012), los cuales serán discutidos a continuación.

Los valores de la temperatura, el color y conductividad (σ) (Tabla 3) parecen tener diferentes características en los diferentes procesos de las tenerías, pero una comparación no puede ser realizada debido a la falta de información. Por otro lado, el valor del pH parece ser igual en cada tipo de proceso (Tabla 3), incluso comparándolos con otros sitios. Además, existe una gran variación de sólidos suspendidos totales (SST), sólidos disueltos suspendidos (SDT) y sólidos totales (ST), incluso dentro del mismo proceso. Aunque el valor de DQO y DBO cambian, se puede observar que en el proceso de deslanado los valores son altos, e incluso la proporción entre DQO y DBO es de 0.5. La concentración de sulfatos parece ser baja en la mayoría de los procesos, a excepción del proceso de deslanado.

Aunque las grasas y aceites están presentes en la mayoría de los procesos de las tenerías, se puede observar un mayor valor en el proceso de desengrase, como se puede esperar; por otro lado, el amoníaco se observa en mayor cantidad en el proceso de desencalado.

Después del proceso de desencalado viene el proceso de curtido que presenta altos valores de cloruro en el agua residual, pero también el proceso de desengrase y deslanado presentan altas concentraciones. Las aguas residuales provenientes del proceso de curtido (con cromo) contiene altas concentraciones de cromo y este puede presentarse incluso en las aguas residuales de los siguientes procesos re-curtido y engrase. En la caracterización de cromo en agua residual se debe dar un seguimiento al cromo total, Cr(III) y Cr(VI) debido a que este último puede resultar de la probable oxidación de Cr(III) en el medio.

Aunque las características de las aguas residuales observadas de forma separada con base en el tipo de proceso de las tenerías pueden tener similitudes entre los

parámetros, se puede observar que la ubicación donde está la fábrica es un factor importante en cuanto a las características del agua residual final de las tenerías.

Y como se mencionó anteriormente, el tipo de piel influye en el proceso de tenería y por lo tanto en las características del agua residual, como un ejemplo el método de procesamiento de la piel porcina es diferente a la de las ovejas y bovinos. Las características principales de los efluentes de las tenerías del cuero porcino es que contienen alta salinidad, así como altas cantidades de nitrógeno amoniacal, grasas y aceites, además de mayores cantidades de consumo de agua. También las aguas residuales del cuero de puerco contiene menores cantidades de sulfuros, cromo y SST comparada con las de las ovejas y bovinos (Zhou et al., 2012).

Por otro lado, las aguas residuales tratadas (ART) han presentado algunos alcoholes, fenoles, aminas, contaminantes orgánicos persistentes (COP) y estructuras aromáticas, estas últimas pueden ser por la presencia de los tintes azo usados en el teñido de las pieles (Bharagava et al., 2018).

Como se mencionó anteriormente el proceso de post-curtido cambia el cuero azul a un cuero suave, estable y con color utilizando diversos procesos (Laurenti et al., 2017; Lofrano et al., 2008; Zahid et al., 2006; Zhou et al., 2012) produciendo 3-4.5 L de agua residual por kg de cuero (Lampard, 2000; Laurenti et al., 2017; Pathe et al., 2004b; G. Saxena et al., 2016; Van Groenestijn et al., 2002). La conductividad y el pH de las aguas residuales de procesos de post-curtido y acabado son relativamente bajos 2.3-8.2 mS cm⁻¹, pH = 4.0) (Chowdhury et al., 2015; Paltahé et al., 2019) comparados con ribera y curtido con cromo (8-295 mS cm⁻¹). Los tintes utilizados varían dependiendo de la demanda diaria y del color de tinte solicitado en la producción de cuero. Esto impacta en las características del día a día en las aguas residuales del proceso de post-curtido (Venkata Mohan et al., 2007). Así mismo, puede aumentar la toxicidad del agua residual debido a la capacidad de los tintes para unirse a los iones presentes en el efluente (Daniel et al., 2004; Tigini et al., 2011).

Tabla 2. Caracterización de las aguas residuales finales y tratadas de las tenerías en algunas partes del mundo

	Unnao, India	Unnao, India.	Unnao, India	Dhaka city, Bangladesh	Restinga, São Paulo, Brazil.	Dhaka city, Bangladesh	Punjab, Pakistan	Bangladesh	Goiás State, Brazil	Sialkot, Pakistan	India	Mexico	China	Rio Grande do Sul state, Southern Brazil
	ART				Agua residual final									
Parameters	(T. Verma et al., 2008)	(Bharagava et al., 2018)	(Chandra et al., 2009)	(Islam et al., 2016)	(Rocha & De Oliveira, 2017)	(Islam Rafiqul et al., 2015)	(Shafiq et al., 2017)	(Chowdhury et al., 2015)*	(Mendes et al., 2017)	(Ali et al., 2013)	(Raghava Rao et al., 2003)	(Mijaylova Nacheva et al., 2004)	(Zhou et al., 2012)	(dos Santos Moysés et al., 2017)
Color		Café oscuro						Café claro						
Olor		Objetable						Mal olor						
Temperatura (°C)		32±0.57			24.2			25-34	25					
pH	8.85	8.2±0.05	8.3±0.2		12.46	9.04±0.01	8.30±0.53	7.04-7.5	3.93	3.40-8.90 (6.69)	7.0-9.0	ND	8.55-9.51	7
C (mS cm ⁻¹)		11.65±0.08	12.08±1.62	0.0066		94900±1000	19100±3300	10-20.65	51900	10.23				
SST (mg L ⁻¹)	258	2216±2.64	90.92±4.2	860 (130-2100)				1260-6880			2000-4000	3080	413-1525	
SDT (mg L ⁻¹)	2219	4064±3.46	113.12±11.01	7500(1500-15000)			9550±120		438000	920-25800 (7039.23)	13000-21000	ND	7068-9500	
ST (mg L ⁻¹)	2477	6280±3.60		8400(1800-16000)						15000-25000				10469
DQO (mg L ⁻¹)	458	1428±5.56	14216±406		26500		3400.00±68.0	32003980		200-13100 (2480)	25-8000	9320	1230-2384	320**
DBO ₅ (mg L ⁻¹)								905-920				7220	600-1350	
DBO (mg L ⁻¹)	267	436±4.58	3650±1235		21600		550.00±4.12			80-5240 (992)	1000-3000			240
COT (mg L ⁻¹)										238-1021 (610)				
Sulfato (mg L ⁻¹)	2400	6.75±0.27	1519.98±26.5					2001-4000		133-757 (379.93)	200	442	25.8-65	
Fosfato (mg L ⁻¹)	5.5	119.66±5.03	432.14±10.06							0.07-2.70 (0.83)				
Potasio (mg L ⁻¹)			256.26±9.36											
Cloruro (mg L ⁻¹)	354		37.98±5.02				2100.00±16.66	2280-5000		89.46-7753.20 (2176.40)	6000-9500		1000-11000	3650
NT (mg L ⁻¹)	229.04		287.92±24.5											180
PC (mg L ⁻¹)			38.32±3.24											
Alcalinidad(mg L ⁻¹)	729							720-1900		52-1300 (381.54)				
OD (mg L ⁻¹)	2.8							1-2.6						
Nitrato (mg L ⁻¹)	12.08	14.05±0.16								1.40-308.45 (66.47)				
Fenol (mg L ⁻¹)	10.5	8.68±0.04												
Aceite y grasa (mg L ⁻¹)	17										ND	152	16.5-334	
Cenizas (mg L ⁻¹)				4900(910-10000)										
NH ₄ ⁺ -N (mg L ⁻¹)						12.17±0.010						ND	88-206	90***
CO ₃ ²⁻ (mg L ⁻¹)						1560±60	ND							
HCO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)						7870±210	35.50±3.16							
SAR (meq L ⁻¹)						175±0.33								
SSP (meq L ⁻¹)						93±0.03								

*Mas concentrado en el primero compuesto

**mgO₂ L⁻¹

***NH₃⁺

ND: No detectado

Tabla 3. Caracterización de diferentes aguas residuales de procesos de curtido en algunas partes del mundo

Parámetros	Ribera											Curtido										Acabado		
	Remojo	Desengrasado	Pelambre				Desenlacado y purgado				Curtido				Re-curtido		Neutralización	Engrase						
	(Chowdhury et al., 2015)	(Zhou et al., 2012)	(Chowdhury et al., 2015)	(Zhou et al., 2012)	(Raghava Rao et al., 2003)	(Mijaylova Nacheva et al., 2004)	(Mlaik et al., 2014)	(Chowdhury et al., 2015)*	(Zhou et al., 2012)	(Raghava Rao et al., 2003)	(Mijaylova Nacheva et al., 2004)	(Chowdhury et al., 2015)**	(Zhou et al., 2012)	(Raghava Rao et al., 2003)	(Mijaylova Nacheva et al., 2004)	(Chowdhury et al., 2015)	(Zhou et al., 2012)	(Mijaylova Nacheva et al., 2004)	(Zhou et al., 2012)	(Chowdhury et al., 2015)	(Zhou et al., 2012)***	(Raghava Rao et al., 2003)**	(Mijaylova Nacheva et al., 2004)	(Chowdhury et al., 2015)
Color	Café oscuro		Blanco					Blanco lechoso				Azul oscuro				Negro				Gris				Negro
Temperatura (°C)	27+-1		25+-0.5					35+-1.2				25+-0.67				40+-2.5				50+-3.5				30+-0.5
pH	8.18+-0.5	10.4-11	12.5+-0.5	13	10.0-12.8	12.9	11-13	6.5+-0.6	9.24-13.0	7.0-9.0	8.2	3.8+-0.2	3.63-4.00	2.5-3.0	4.3	4.02+-0.5	3.68-3.85	4.68	6.37-6.62	4.01+-0.5	4.08-5.08	3.5-4.5	4.59	4.2+-0.6
C (mS cm ⁻¹)	19+-1		13+-1.2					12+-1.0				295+-15				142+-10				94+-10				8.2+-1.2
SST (mg L ⁻¹)	6080+-10	3240-4790	11000+-4.5	3018-5018	5000-10000	25310	4900-12,000	11000+-10	410-2275	1500-4000	1613	1000+-20	270-1200	1000-2500	1200	850+-20	207-239	960	19-55	820+-90	20-88	600-1000	598	1240+-40
SDT (mg L ⁻¹)	14500+-	18170-32446	12500+-5.5	3144-5162	20000-25000	ND		12000+-25	360-9518	1500-4000	ND	156700+-50	299-45406	24000-57500	ND	50950+-10	350-64783	ND	1399-3076	4100+-100	1436-5612	2400-7000	ND	8100+-50
ST (g L ⁻¹)	20580+-10.5		23300+-5.5				10.60-28.00	22800+-25				157700+-50				51800+-50				4920+-100				9340+-70
DQO (mg L ⁻¹)	10560+-5.5	12972-15240	4800+-4.5	1565-3500	10000-25000	29600	14.00-30.00	4200+-10.5	181-3848	2500-7000	8800	49000+-40	500-1898	1000-2500	11400	71040+-40	960-42506	5151	54.7-136.1	17000+-70	538.2-9591	2500-7000	7810	7200+-20
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	1200+-5.5	6485-7620	700+-7.5	7245-1750	5000-10000	10780	3200-7600	700+-10	850-1850	1000-3000	4200	2000+-10	230-865	350-800	5700	2400+-70	431-1300	2230	30-80	1900+-10	258-5000	1000-2000	3062	1000+-50
Sulfato (mg L ⁻¹)		ND		1101-8497	ND	3660	120-250		158-463	ND	430		ND	ND	30		ND	171	ND		ND	ND	145	
Aceite y grasa (mg L ⁻¹)		311-1748		92.9-283	ND	828	60-650		102-273	ND	199		86.1-136	ND	412		ND	0	ND		86.9-204	ND	157	
NH ₄ ⁺ -N (mg L ⁻¹)		ND		75-172	ND	742			390-1500	ND	1210		59-104	ND	719		24-35	255	320-1107		87-697	ND	164.5	
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)		4267-7452		2170-8391	4000-8000	ND			2-12060	1000-2000	ND		667-16176	15000-25000	ND		460-510	ND	ND		15-49.3	500-1000	ND	
Cromo total (mg L ⁻¹)		ND		ND	ND				ND	ND	ND		950-1003	2000-5000			58-975		ND			40-100		
Cr(III) (mg L ⁻¹)						ND															ND		1.5	

*Más concentrado en el primer compuesto
 *incluye lavado
 **incluye recurtido
 ***incluye teñido
 ND: No detectado

2.2.3 Industria de la tenería en León, Guanajuato

Existen 800 tenerías en la ciudad de León, siendo el 80 % del total de tenerías del estado Guanajuato, estas se dedican a producir cuero de ganado de res, bovino y porcino (Wendoline, 2021). La crisis hídrica que existe en Guanajuato se ve impactada por las descargas sin tratar de la industria de la curtiduría de 400 años de antigüedad en esta zona, al arroyo las Mulas y Hondo, contaminando el río Turbio. Existe una planta de tratamiento del Ejido Santa Rosa Plan de Ayala (ECOSYS III) por parte de SAPAL, sin embargo, los habitantes del ejido se han quejado sobre la calidad del agua y se han enfermado. Aun así, SAPAL no garantiza una toma de decisiones que asegure el bien común de la población por un posible conflicto de intereses (Cuajimalpa, 2020).

Existen diversas noticias que exponen problemas ambientales, de salud y accidentes a persona como se menciona a continuación. Gracias a una queja de la población por una emisión de olores de una curtiduría cerrada, se encontró agua de lluvia mezcladas con químicos usados en la industria con un pH básico, esta noticia termina invitando amablemente a las industrias para acercarse a la Procuraduría Ambiental y de Ordenamiento Territorial para informarse de la normativa (Gobierno de Guanajuato, 2020). Por otro lado, el 13 de noviembre de 2020 fallecieron 5 trabajadores en la planta de tratamiento de aguas residuales, dado las consecuencias de las descargas irregulares provenientes de la curtiduría (Juárez, 2021). Los mantos acuíferos ya están contaminados con cromo debido a la industria de la curtiduría (Wendoline, 2021). Una problemática muy local en el municipio de León y en el río se debe a la presencia de compuestos azufrados, mayormente sulfuros y sulfatos. La transformación bioquímica más importante de estos compuestos por su alto impacto ambiental y a la salud es la reducción del sulfato (SO_4^{2-}) para producir ácido sulfhídrico (H_2S) (Baltazar Campos et al., 2020). Todo esto no solamente afecta a Guanajuato sino que impacta a Jalisco, esto debido a que del río Turbio, mencionado anteriormente, pasa al río Lerma y así mismo llega al lago de Chapala, importante para Jalisco; la planta de tratamiento ECOSYS III no es suficiente y no responde a las necesidades de la población (Lubetzky, 2020).

Poco después SAPAL publicó su fortalecimiento en el saneamiento del agua en León, sin embargo no se dió una solución inmediata al tratamiento de aguas residuales, más bien se enfocó en la gestión y medición de consumo y descargas de forma generalizada (SAPAL, 2021).

De acuerdo a la manifestación de impacto ambiental de SAPAL, el deterioro ambiental es evidente en la comunidad Guadalupe Victoria del Municipio de León, Guanajuato, esto debido a que se tiene un proyecto para sanear (SEMARNAT, 2019). Sin embargo, las opiniones que reciben acciones de corte ecológico promovidas por instituciones gubernamentales han tenido como referencia que éstas siguen una lógica capitalista y tecnocrática (Guerrero Arroyo, 2018).

Se han realizado diferentes investigaciones con respecto al tratamiento del agua residual de tenerías y sus impactos ambientales dado que se necesitan 30 L de agua para un kilogramo de piel (Wendoline, 2021), generando una alta cantidad de agua residual. Un muestreo de 4 tenerías demostró que la conductividad es mayor a 10 mS cm^{-1} y un contenido alto de compuestos persistentes, además de variaciones importantes en DBO_5 y pH, donde el problema principal son los compuestos salinos para poder hacer una fitorremediación (Alvarez et al., 2004). Por otro lado, las columnas con adsorción química con energía solar resultaron eficientes para tratar el agua residual de tenerías, sin embargo, no se especificó de que proceso de la tenería proviene el agua residual (Vallejo Blancas et al., 2017). Así también se habla de la caracterización de agua residual de tenerías en estas investigaciones, sin embargo, la medición de DQO no está incluida en la normativa pertinente de efluentes a aguas residuales municipales (NOM-002-SEMARNAT-1996). Dado a que, el Cr(III) está arriba de su concentración aceptada, donde en contacto con oxidante se puede oxidar a Cr(VI), se puede suponer que esta agua residual estudiada proviene del proceso de curtido (Vallejo Blancas et al., 2017).

Para poder resolver este problema se necesita la participación internacional, gobierno, organismos sociales nacionales, empresarios, trabajadores, académicos,

investigadores y la población en general. Es necesario contar con el monitoreo constante y análisis en el impacto receptor (Vidaurre Ramírez & Morgan Beltrán, 2011). Dado que la curtiduría es una actividad productiva primordial para León, Guanajuato y varios sectores se ven envueltos en esta actividad, la proyección debe estar dirigida al tratamiento del agua residual de esta industria, esperando tener un proceso más amigable para el medio ambiente (Carrillo González et al., 2017). Mientras la investigación llega a un proceso con un nulo uso de agua, la tendencia social nos da la respuesta a una colaboración entre estos sectores, donde la creciente industria de marcas internacionales de zapatos y ropa pueden apoyar con patrocinios al tratamiento del agua residual de la tenería y su investigación con respecto al tratamiento de esta agua residual.

2.2.4 Métodos comunes de tratamiento de aguas residuales de tenerías

En resumen, las opciones actuales de tratamiento de aguas residuales son físicas (flotación, adsorción, y filtración por membranas), químicas (procesos electroquímicos, oxidación química y procesos de oxidación avanzada) y biológicas (biodegradación, bio-floculación y tratamientos anaeróbicos), entre los procesos combinados publicados son la oxidación Fenton/tratamiento biológico; ozonación/tratamiento biológico; química o electro-coagulación/tratamiento biológico; o incluso tratamiento químico-físico-biológico (Al-Khalid et al., 2020).

El tratamiento más comúnmente utilizado para el tratamiento de las aguas residuales de las tenerías es el biológico y esto conlleva algunos problemas. Existe diversos microorganismos que se han utilizado e identificado en el tratamiento biológico anteriormente: *Gordona spp*, *Nostocoida limicola* II, *Microthrix parvicella* (Övez & Orhon, 2005). Sin embargo, ahora se han encontrado más especies apropiadas para el tratamiento de ART. Recientemente, más cepas bacterianas alcalófilas han sido encontradas como resistentes al cromo – *Bacillus cohnii* SR2, *Bacillus licheniformis* SR3 (Kumaresan Sarankumar et al., 2020) y *Staphylococcus sciuri* (Elahi & Rehman, 2019), pero también se han encontrado bacterias resistentes a los metales pesados –*Pseudomonas putida* S4– (Nokman et al., 2019). Por otro lado, se han encontrado una diversidad de microbios que degradan

contaminantes en los residuos sólidos de tenerías –*Bacillus*, *Clostridium*, *Halanaerobium* and *Pseudomonas*– (Verma & Sharma, 2020). Sin embargo, debido a que los efluentes tratados de las tenerías son emitidos al medio ambiente, las bacterias, los metales pesados y otros compuestos químicos mencionados pueden incrementar la carga de contaminantes y otros peligros para la salud. Por lo tanto, se deben de hacer esfuerzos de las agencias regulatorias y departamentos de salud pública para controlar la calidad de agua (Hakim et al., 2016). La bacteria resistente a los metales pesados *Pseudomonas putida* S4, mencionada anteriormente, es sensible a los antibióticos (Nokman et al., 2019), es por eso que en el tratamiento biológico quedan muchos puntos a determinar, debido a que en el proceso de tenerías se utilizan biocidas, como se mencionó en la sección 2.2.1. Esto debido no solo a que ciertas bacterias pueden ser resistentes a los metales pesados, pero no a los biocidas, sino que se pueden desarrollar resistencia bacteriológica que al entrar en contacto con el ambiente, podría afectar al medio ambiente o a la salud humana.

Los métodos de bio-remediación pueden ser una buena alternativa a los métodos fisicoquímicos pero conllevan mucho tiempo y monitoreo (Saxena et al., 2020), sin embargo el tiempo es un factor clave. Por lo que es importante encontrar tratamientos que sean eficientes, rápidos y que el costo no sea considerable, esto aunado a que se pueda ajustar fácilmente el tratamiento a los cambios de características del agua residual de tenerías.

Como se mencionó anteriormente, existen diferentes tratamientos químicos y enfocándonos en métodos electroquímicos; la electrocoagulación y los procesos de oxidación avanzada electroquímicos (POAE) son métodos eficientes, en donde el primero se enfoca en la separación y remoción; el segundo en la degradación o mineralización. Sin embargo, su aplicación es desfavorecida por los costos observados hasta el momento, sobre todo con respecto a los POAE. Estos métodos se explicarán a más detalle en la sección 2.2.5.

En términos de optimización y segregación de ART, De la Luz-Pedro y su grupo utilizaron la electrocoagulación con una buena eficiencia de remoción de la turbiedad y cromo (100%) en diversos tipos de ART -Ribera, curtido, re-curtido, y mezcla-, donde la remoción depende de la combinación del material de los electrodos –aluminio o hierro– y del tipo de agua residual tratada (De La Luz-Pedro et al., 2019).

Comúnmente un tratamiento no es suficiente, es por eso que Pathe y su equipo realizó un tratamiento con diversas unidades de operación y tratamiento como balsa de compensación, mezclador flash, clarifloculador (cámara de floculación y clarificador), filtro anaeróbico, zanja de oxidación y clarificador secundario obteniendo buenos resultados. La concentración de SDT, cloruros, sulfuros, y cromo en las aguas residuales de las tenerías pueden ser controladas por la segregación del agua residual de remojo, sulfuros y cromo desde la fuente (Pathe et al., 2004a).

2.2.5 Métodos electroquímicos (electrocoagulación, POAE y Electro-Fenton)

Dentro de los principios de la ley ambiental existe el principio de la precaución y está enfocado en parte a la disminución de los residuos tóxicos, además también existe otro principio llamado “el que contamina paga”. Por estos dos principios se insta a un tratamiento de residuos in situ y en este caso, debido a la variabilidad de la carga de contaminantes en el agua residual de las tenerías, el tratamiento es importante realizarlo en la fábrica. Diversos tratamientos pueden ser utilizados para tratar estos efluentes, pero necesitan espacio, tiempo y/o implican altos costos. La electrocoagulación es un tratamiento de separación y ha sido muy estudiada en medios sintéticos (Anantha Singh & Ramesh, 2013) y reales (Mousazadeh et al., 2021). Principalmente se utilizan los electrodos de aluminio en el tratamiento de aguas residuales de tenerías (Mousazadeh et al., 2021) debido a su estabilidad, sin embargo, este material es más caro. Por otro lado, el acero al carbón es un material económico, pero no ha sido estudiado ampliamente debido a que el hierro es más

inestable y normalmente encontramos aguas tratadas con residuos altos de hierro y/o agua con un tono verde.

Existen diferentes arreglos en el uso de la electrocoagulación, principalmente están los de batch y flujo continuo, además sus electrodos pueden ser utilizados en modo monopolar y bipolar (Mousazadeh et al., 2021). La electrocoagulación es ideal para el tratamiento de agua residual de tenerías debido a su alta conductividad, sin embargo existen algunas desventajas establecidas y son el costo de la electricidad utilizada, el comportamiento en las condiciones en medio sintético no siempre pueden ser extrapoladas en condiciones reales y el EC es dependiente del pH (Anantha Singh & Ramesh, 2013). Los estudios estadísticos realizados no han contemplado los parámetros suficientes para poder dilucidar las interacciones entre parámetros que impactan la electrocoagulación con electrodos de acero al carbón, así como tampoco su optimización, este tema será abordado en la sección 4.1.1.1.2. Con respecto a electro-Fenton como tratamiento de agua residual, se ha estudiado ampliamente en medios sintéticos, sin embargo, la cantidad de estudios en medios reales, como las tenerías, es menor (Marlina & Purwanto, 2019; Shokri & Fard, 2022). En realidad, dentro de los procesos PEOA la oxidación avanzada ha sido más estudiada en el tratamiento de agua residual de tenerías (Zhao et al., 2022). La aplicación del electro-Fenton en el tratamiento de agua residual de tenerías es limitada (Dombi et al., 2022) y también se han realizado con una mezcla de todas las aguas residuales de la tenerías en batch (Kurt et al., 2007). Los mecanismos de acción de electro-Fenton se desarrollarán en la sección 2.2.5.2.

La secuencia de electrocoagulación y electro-Fenton para el tratamiento de agua residual de tenerías ha sido analizada anteriormente, sin embargo los costos no fueron incluidos y el electro-Fenton resulta la mejor opción (Varank et al., 2016).

2.2.5.1 Fundamentos de la electrocoagulación con ánodos de hierro

La electrocoagulación es un proceso electroquímico, donde los coagulantes se generan "*in situ*" aplicando una diferencia de potencial para generar especies que son capaces de remover los contaminantes por medio de coagulación-floculación (Abbasi et al., 2020) (ver sección 2.2.5.1.1). Este proceso tiene diferentes tipos de

reacciones; donde al principio la migración y la corriente electroforética hacen que los iones se muevan entre el ánodo y el cátodo, y al mismo tiempo la evolución de hidrógeno/pH en el cátodo modifica los hidróxidos metálicos presentes (Moreno C. et al., 2009). A continuación, los enlaces de hidrógeno y la presencia de Fe(III) afectan a la generación de oxi-hidróxidos (olación-oxolación) (Scheck et al., 2016) y óxido verde. Por último, las combinaciones de hidróxidos u oxihidróxidos, es decir, el óxido verde generado en el cátodo, dan lugar a la generación de minerales como hematita, maghemita, magnetita, goethita, lepidocrocita y óxidos de hierro (Mitra et al., 2020a; Moreno C. et al., 2009; Scheck et al., 2016) (ver sección 2.2.5.1.2).

2.2.5.1.1 Iones-Coagulantes

El material que se utiliza como ánodo y cátodo son metales, donde en el cátodo se generan hidróxidos y en el ánodo se generan cationes del metal. Obteniendo al final hidróxidos de metal $M(OH)_x$ como coagulantes. Cuando se utiliza aluminio como ánodo se obtiene Al(III) debido a la estabilidad en los diferentes valores de pH (diagrama de Pourbaix). Sin embargo, cuando utilizamos hierro como ánodo se obtiene dos estados de oxidación Fe(II) y Fe(III) o dos reacciones de oxidación (Ec. (1 y 2)); esto impacta en la estabilidad de los hidróxidos de hierro que se pueden formar en el medio dependiendo del pH (Figura 3).



La migración de aniones y cationes en solución depende del pH, del voltaje aplicado y de la presencia de ácidos fuertes (Moreno C. et al., 2009), además del electrolito. En el ánodo, la velocidad de oxidación de Fe(II) a Fe(III) depende del valor del pH, del oxígeno disuelto (OD) (Hakizimana et al., 2017), y el potencial del electrodo (Figura 4(1★, ■, ▲)). En medio ácido (Figura 4(1■)), los cationes Fe(II) se oxidan muy lentamente en contacto con el OD (Ec. 3), mientras que la reacción es inmediata en condiciones neutras o alcalinas (Ec. 4), seguida de una rápida oxidación (Figura 4(1▲)) a hidróxido férrico por OD (Ec. 5) (Hakizimana et al., 2017).



Sin embargo, la formación del hidróxido de hierro (Ec. (5)) es una descripción general debido a que se pueden formar diferentes especies monoméricas y poliméricas cuyas proporciones dependen de la concentración de iones férricos y el pH (Figura 3) (Hakizimana et al., 2017).

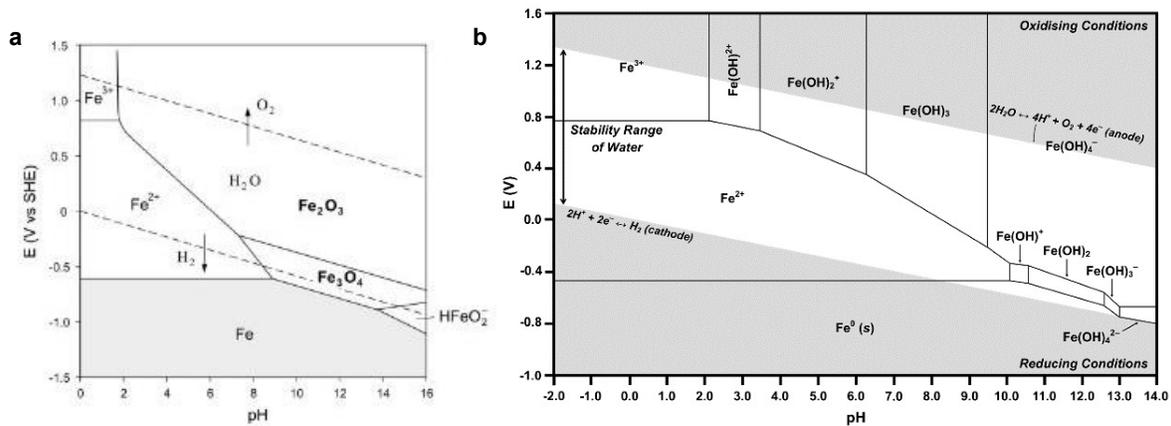


Figura 3. Diagrama de Pourbaix para el hierro en el agua: a) Productos sólidos (Fe, Fe₃O₄, Fe₂O₃ con concentración de hierro de 10⁻⁶ mol L⁻¹ y 25°C -pasividad de acero- (Abbas Abdulsada, 2021); b) En solución (Channei et al., 2017).

2.2.5.1.2 Coagulantes-Floculante-Sedimento

Ahora el proceso de coagulación, floculación y sedimentación (Figura 4) son procesos que se describen en el proceso químico llamado comúnmente coagulación-floculación, donde se utilizan sustancias químicas como FeCl₃. Algunos autores afirmaron que la evolución del oxígeno no es importante en este proceso (Moreno C. et al., 2009), y normalmente, en la electrocoagulación no hay una fuente de oxígeno externa. El pH entre el ánodo y el cátodo es cambiante y se comporta de forma diferente en cada momento de la evolución. Este valor dependerá también de la evolución del hidrógeno que es impactado por el voltaje aplicado (Figura 4(1)) (Moreno C. et al., 2009). En primer lugar, si el valor inicial del pH es ácido, el Fe(III) puede interactuar con el Cl⁻ del ácido fuerte (HCl) y con el electrolito (NaCl) (Figura 4(1) (●, ●)). El Fe(III) será atraído al cátodo, donde se

produce la hidrólisis y una neutralización del ácido generando Fe(OH)^{2+} , Fe(OH)_2^+ , y Fe(OH)_3 . De éstos, Fe(OH)_2^+ parece ser más estable y, por eso está presente en mayores concentraciones (pH neutro) (Moreno C. et al., 2009) (Figura 4(1■)). Por otro lado si el pH comienza a aumentar, Fe(OH)_2^+ formará $\text{Fe(OH)}_{2(\text{aq})}$ y al final $\text{Fe(OH)}_{2(\text{s})}$ o Fe(OH)_3^- (Figura 4(1▲)). Este último, en presencia de una mayor evolución del hidrógeno, se trasladaría al ánodo y tendríamos $\text{Fe(OH)}_{3(\text{aq})}$ en la solución (Moreno C. et al., 2009). Sin embargo, también se ha informado de diferentes especies monoméricas y poliméricas, por ejemplo Fe(OH)^{2+} , Fe(OH)_2^+ , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, Fe(OH)_4^- , $\text{Fe(H}_2\text{O)}_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe(H}_2\text{O)}_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe(H}_2\text{O)}_8(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O)}_6(\text{OH})_4^{2+}$, Fe(OH)_3 que puede formarse dependiendo de la concentración de iones férricos, el pH (Hakizimana et al., 2017), y la evolución del hidrógeno y el oxígeno.

Con respecto a la floculación, el grupo de pre-nucleación (PNC), proceso de oxidación-oxidación (Scheck et al., 2016), la policondensación y la formación de óxido verde se ven afectadas por el pH de la solución. Específicamente se observa que el PNC es un paso limitante a valores de pH muy ácidos (Figura 4(2■)), y a valores altos de pH se favorece la generación de óxido verde (Figura 4(2▲)). Sin embargo, con base al PNC y el proceso de oxidación-oxidación las investigaciones están enfocadas en valores de pH inferiores a 3, debido a que hay una alta velocidad de reacción por encima de pH 3 (Scheck et al., 2016). Finalmente, se observa la formación de minerales como hematita, maghemita, óxido de hierro, magnetita, goethita, lepidocrocita, ferrihidrita, y otros (Mittra et al., 2020a; Moreno C. et al., 2009; Scheck et al., 2016). Estos se encuentran como subproductos al final del proceso de electrocoagulación (Figura 4(3)). Sin embargo, tampoco hay información sobre el impacto de los parámetros del proceso EC de acero-carbón en la generación de estos subproductos, aunque la presencia de estos subproductos no se ve afectada por las condiciones de mezcla o turbulencia (Moreno C. et al., 2009).

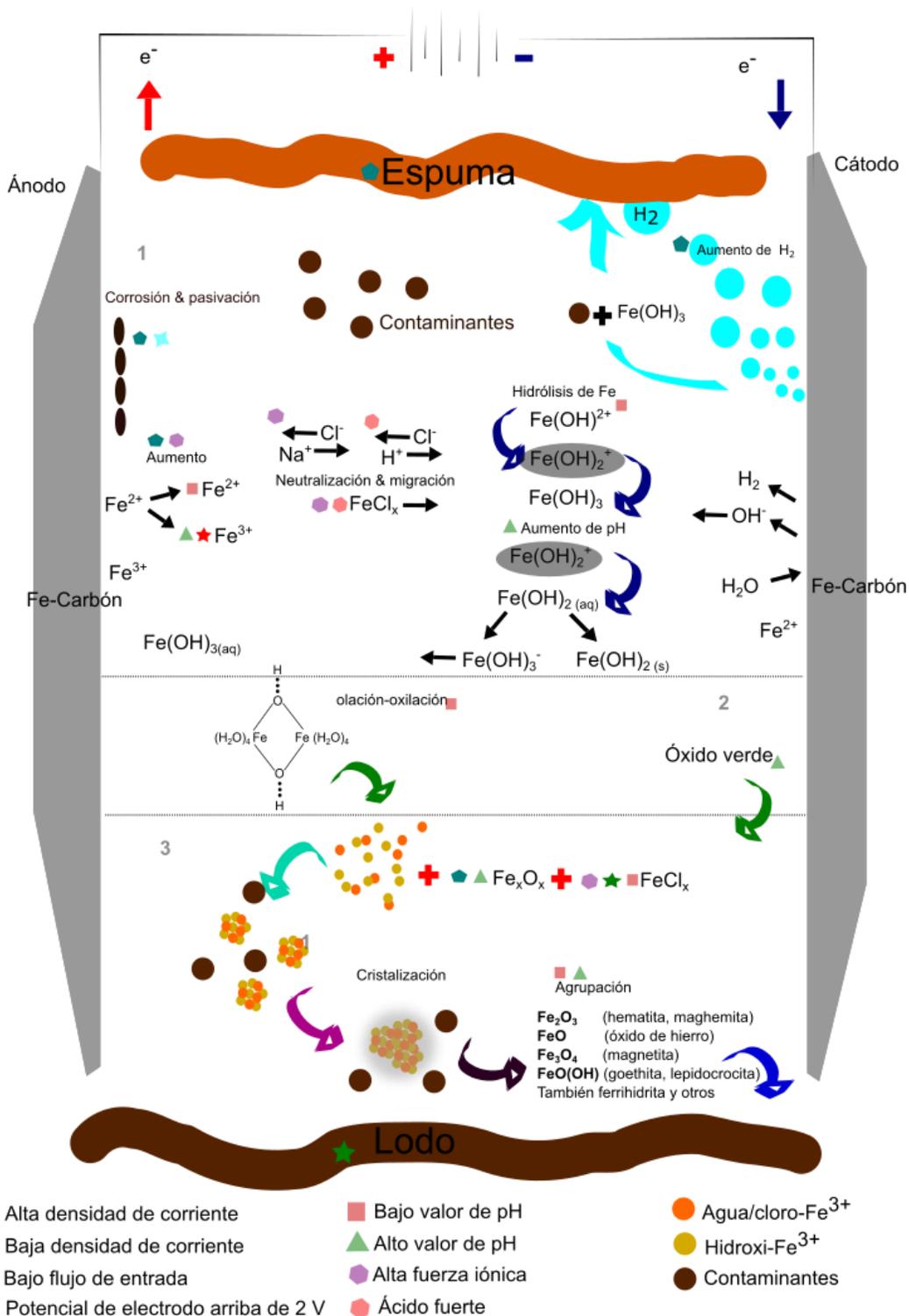


Figura 4. Proceso de coagulación (1), floculación (2) y sedimentación (3). Adaptado con la información de (Heffron et al., 2016; Hoang & Holze, 2021; López-Guzmán et al., 2021; Mitra et al., 2020a; Moreno C. et al., 2009; Scheck et al., 2016).

2.2.5.1.3 Tratamiento de aguas residuales de tenerías con electrocoagulación

Algunos investigadores han tratado el agua residual de tenerías con electrocoagulación (Aguilar-Ascon et al., 2020; Alam et al., 2022; Bingul et al., 2022; Bingül et al., 2021a; Bingül et al., 2021b; De La Luz-Pedro et al., 2019; Márquez et al., 2022; Muchlis et al., 2021). El acero es una aleación de hierro y carbono sin recubrimiento para evitar la corrosión, este material es económico. Su aplicación en EC no ha sido explotada debido a que el hierro tiene dos iones (Fe(II) y Fe(III)) que cambian con el valor de pH, al contrario del aluminio que solo tiene un ion (Al(III)). Este cambio de especies con respecto al valor de pH y otras características del medio, modifica el comportamiento de sedimentación.

Algunas investigaciones se han enfocado en la remoción de tinte como modelo utilizando electrodos de acero, y enfocándose en mejorar la hidrodinámica del sistema (Márquez et al., 2022). Otros se han enfocado en la optimización tomando en cuenta grandes cantidades de sales en el agua residual, debido a que esto aumenta la disolución anódica (Alam et al., 2022). El efecto de algunos parámetros de entrada como densidad de corriente fueron analizados con electrodos de hierro y aluminio (Bingul et al., 2022; Bingül, Irdemez, Kul, et al., 2021) y tasa de agitación (Bingul et al., 2022), donde el incremento de la densidad de corriente no incrementa la eficiencia de tratamiento. Otros han analizado las variaciones de voltaje y consumo de energía con electrodos de hierro (Muchlis et al., 2021). Incluso controlando el pH, donde el pH 3 ha resultado la mejor opción en aguas de desecho reales de tenerías (Bingül, Irdemez, & Demircioğlu, 2021), en contraste a lo que el medio sintético nos ha mostrado. Además, se realizó un análisis en un diseño estadístico Box-Behnken tomando en cuenta parámetros de entrada como la densidad de corriente, tiempo de tratamiento, el valor de pH, y utilizando electrodos de aluminio (Aguilar-Ascon et al., 2020). Aunque se han realizados varios estudios, es importante recordar que el tipo de agua residual de proceso dentro de las tenerías es el factor más importante para la eficiencia del tratamiento de electrocoagulación (De La Luz-Pedro et al., 2019). Y dado que las características del agua residual de las tenerías varían ampliamente, es importante tener un

sistema de tratamiento que se ajuste a estos cambios. La electrocoagulación es un proceso de separación y por esta razón el agua tratada contiene todavía partículas orgánicas e inorgánicas, las cuales pueden ser removidas por los procesos de oxidación avanzada electroquímica.

2.2.5.2 Fundamentos de POAE y Electro-Fenton, un nuevo horizonte

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) han sido exitosos en la degradación de los tintes azo en fase acuosa (El-Ghenymy et al., 2015). Algunos procesos incluyen la ozonación o procesos electroquímicos. La mayor característica de POAs es la producción *“in situ”* de los radicales libres hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) capaces de atacar no selectivamente los contaminantes orgánicos, los cuales son degradados y en muchos casos alcanzan su completa mineralización a CO_2 y H_2O (Aguilar et al., 2018; Bedolla-Guzman et al., 2016; Flox et al., 2009). En este contexto, los procesos de oxidación avanzada electroquímicos (POAE) han llamado mucho el interés, aunque algunos de los puntos contraproducentes son los costos cuando son extrapolados a un sistema real de tratamiento. Los POAEs destacados son la oxidación anódica (OA), en donde la generación heterogénea de $\bullet\text{OH}$ sucede en la superficie del ánodo. Por otro lado, en electro-Fenton (EF) y fotoelectro-Fenton (FEF) se generan los $\bullet\text{OH}$ de forma homogénea en la matriz de la solución y reaccionan con la mayoría de los componentes orgánicos (Aguilar et al., 2018; Bedolla-Guzman et al., 2016).

2.2.5.2.1 Mecanismo del proceso electro-Fenton

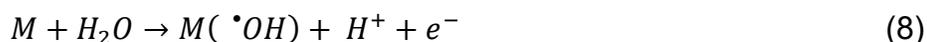
El mecanismo del proceso EF combina los métodos electroquímicos con la reacción Fenton a un pH cerca de 3 (Kaur et al., 2018; Ridruejo et al., 2018) para poder electrogenerar *“in situ”* peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a través de la reducción catódica de oxígeno, la cual depende de la intensidad de corriente aplicada y la cantidad de oxígeno disuelto (Solano et al., 2016) (Ec. 6).



La generación de radicales hidroxilo vía la reacción Fenton es dada por la interacción entre los iones ferrosos y la electrogeneración de H₂O₂ (Ec. 7) (Cornejo et al., 2020; Solano et al., 2016). Estos iones ferrosos son agregados a la solución.



La razón principal para combinar la generación in situ del H₂O₂ y la reacción de Fenton (Ec. 7) es la mejora de las habilidades de oxidación de los dos procesos, creando un sistema sinérgico de EF. Cuando este proceso se lleva a cabo en una celda sin división, los compuestos orgánicos son eliminados por dos medios: Por la generación de •OH en la matriz de la solución por medio de la reacción Fenton (Ec. 7) y la fisisorción del •OH originada en el ánodo por la oxidación del agua (Ec. 8) (Garcia-Segura et al., 2016).



El electrodo de diamante dopado con boro (BDD) es un ánodo no activo con un poder de oxidación más alto, su uso favorece la degradación electroquímica debido a una mayor generación de radicales BDD(•OH) acumulados en la proximidad de su superficie (Marselli et al., 2003; Panizza et al., 2008).

Se ha informado que la superficie del diamante dopado con boro (BDD) es un material catódico que favorece la producción de H₂O₂ porque es un electrodo anódico de sobretensión de oxígeno (Lei et al., 2010) que fisisorbe •OH en su superficie (Ec. 9) (Arellano et al., 2020),



Utilizando un ánodo y un cátodo BDD, es posible la producción simultánea de •OH en la superficie del ánodo y a través de los procesos de electro-Fenton en la solución (Arellano et al., 2020).

CAPÍTULO III.

METODOLOGÍA

3.1 Procedimientos y montaje experimental

3.1.1 Electrocoagulación

3.1.1.1 Electrocoagulación de flujo continuo

El reactor EC de flujo continuo a escala piloto (volumen efectivo de 800 mL, Figura 5), constaba de dos cámaras (13 cm×4.5 cm×5.8 cm) separadas por una lámina de poliacrílico y funcionaba en modo monopolar. El agua residual (sintética o real post-curtido) se bombeó mediante una bomba peristáltica de dosificación ajustable a la cámara electroquímica (28-175 mL min⁻¹), donde se asignaron 8 electrodos de acero al carbono igualmente espaciados (0.4 cm) con 240 cm² de área superficial activa efectiva (3.75 cm × 4 cm × 0.2 cm). En la segunda cámara, se utilizaron divisores de floculación para mejorarla, seguidos del tanque de sedimentación (cono Imhoff). Se utilizó una potencia regulada de CD (BK 1665) para suministrar corriente en el rango de 0.0-10 A. Las placas de los electrodos de carbono-hierro se lavaron a fondo al principio de cada serie, inicialmente con una solución de HCl al 10 % para eliminar las capas oxidadas y después con una solución de acetona pura para evitar la pasivación (Ya et al., 2019). Las diferencias en el peso del electrodo se registraron en una balanza de precisión, antes/después del tratamiento con EC, para evaluar la cantidad experimental de Fe liberado en la solución por oxidación electrolítica (M_{exp}), mientras que la cantidad teórica (M_{theo}) se estimó a partir de la ley de Faraday utilizando la Ecuación 10:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{V_e \cdot F} \quad (10)$$

donde m es la cantidad de Fe disuelto (g), I la corriente (A), t el tiempo de electrocoagulación (s), M el peso molecular del Fe (55.845 g mol⁻¹), V_e el número de electrones que intervienen en la reacción (Ecuación 2) y F la constante de Faraday (96,500 C por mol de electrones).

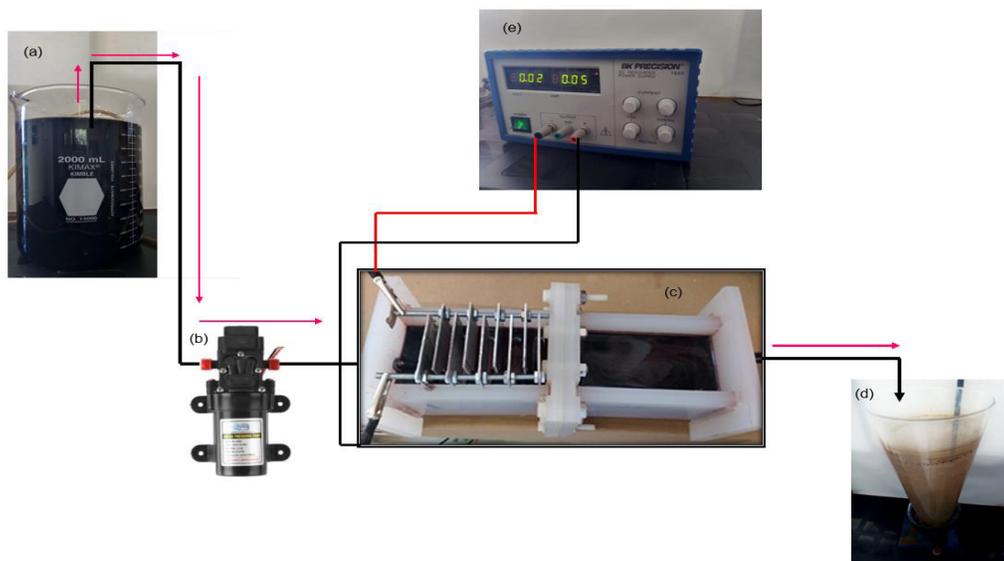


Figura 5. Reactor de electrocoagulación; (a) reservorio de 2 L, (b) bomba peristáltica, (c) reactor de electrocoagulación, (d) cono Imhoff, (e) fuente de poder.

En la Figura 5 se muestra la configuración del reactor de EC para la reducción de DQO (DQO inicial = $2,060 \text{ mg L}^{-1}$). Todos los ensayos se llevaron a cabo en un contenedor de 4 L abierto y sin divisiones. El recipiente estaba compuesto por una celda acrílica, con 4 placas de ánodo/cátodo de hierro conectadas a una fuente de alimentación de BK Precision (modelo 1900) con conexión bipolar. El área geométrica de todos los electrodos en contacto con la solución era de 60 cm^2 . Para evaluar la eficacia del proceso en el estudio estadístico de EC en medio sintético (AB210), se recogieron múltiples muestras (100 mL) cada 10 minutos. Las pruebas de EC se realizaron utilizando valores de densidad de corriente (j) iguales a 2.7 , 5.5 y 9.7 mA cm^{-2} . Las muestras tratadas con EC se filtraron antes del análisis con filtros de jeringa de PTFE de $0.45 \mu\text{m}$ (Whatman).

3.1.2 Electro-Fenton

3.1.2.1 Planta pre-piloto de Electro-Fenton

Las pruebas de degradación electroquímica se llevaron a cabo en un prototipo pre-piloto de 4 L utilizando un caudal (Q) de 12 L min^{-1} ($Re = 2,188$). Se utilizaron dos películas finas de BDD comerciales sobre sustrato de niobio (de MetakemTM). Los

dos electrodos BDD utilizados tenían un área geométrica de 64 cm^2 y se colocaron a una distancia de separación entre electrodos de 0.5 cm . El oxígeno (O_2) se suministró al reactor mediante una bomba de aire; el caudal de aire utilizado fue de 1 L h^{-1} (Elite 799). Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo de forma galvanostática a una densidad de corriente (j) fija y aplicada utilizando una fuente de alimentación de CC BK precisión 1627 A (Figura 6). Antes de los ensayos experimentales, el ánodo y el cátodo de BDD se activaron utilizando $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 30 minutos en 0.1 mM de HClO_4 .

Las condiciones del proceso EF se generaron añadiendo 0.3 mM de Fe^{2+} como catalizador y se llevaron a cabo a $\text{pH} = 3$ (ajustado con 1 M de H_2SO_4) y probando tres valores de j (por ejemplo, 7.0 , 15.0 , and 30.0 mA cm^{-2}) y tres concentraciones iniciales de BNT2 (medidas como COT, 100 , 175 y 250 mg L^{-1}).

3.1.2.2 Electro-Fenton en conjunto con electrocoagulación de flujo continuo

Para las pruebas de EF en conjunto con electrocoagulación de flujo continuo, se trataron 3 L de agua clarificada obtenida del proceso de EC utilizando un reactor de filtro prensa piloto a un caudal (Q) de 12 L min^{-1} . Este reactor de filtro prensa piloto estaba equipado con dos electrodos BDD (ánodo/cátodo con 64 cm^2) colocados a una distancia de separación entre electrodos de 0.5 cm (Figura 7). Antes de los ensayos experimentales, el ánodo y el cátodo BDD se activaron utilizando HClO_4 0.1 mM y $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 30 min . Se suministró oxígeno (O_2) a la solución mediante una bomba de aire (Elite 799), el caudal de aire utilizado fue de 1 L h^{-1} . Las determinaciones electroquímicas se realizaron utilizando el modo galvanostático a valores de j fijos, utilizando corriente directa de una fuente de alimentación de precisión BK 1627 A (Figura 7a). Las condiciones del proceso EF se generaron añadiendo Fe(II) (por ejemplo, 0.5 , 1.0 , 1.5 y 2.0 mM) como catalizador a $\text{pH} = 3$ (ajustado con 1 M de H_2SO_4) probando tres valores de j (por ejemplo, 39 , 47 y 70 mA cm^{-2}). La concentración inicial de COT fue de $1,286 \text{ mg L}^{-1}$, determinada al final del proceso de EC. Las muestras obtenidas durante el ensayo de EF se ajustaron a $\text{pH}=8$ para inhibir el proceso de oxidación y se filtraron con filtros de jeringa de PTFE de $0.45 \mu\text{m}$ antes del análisis.

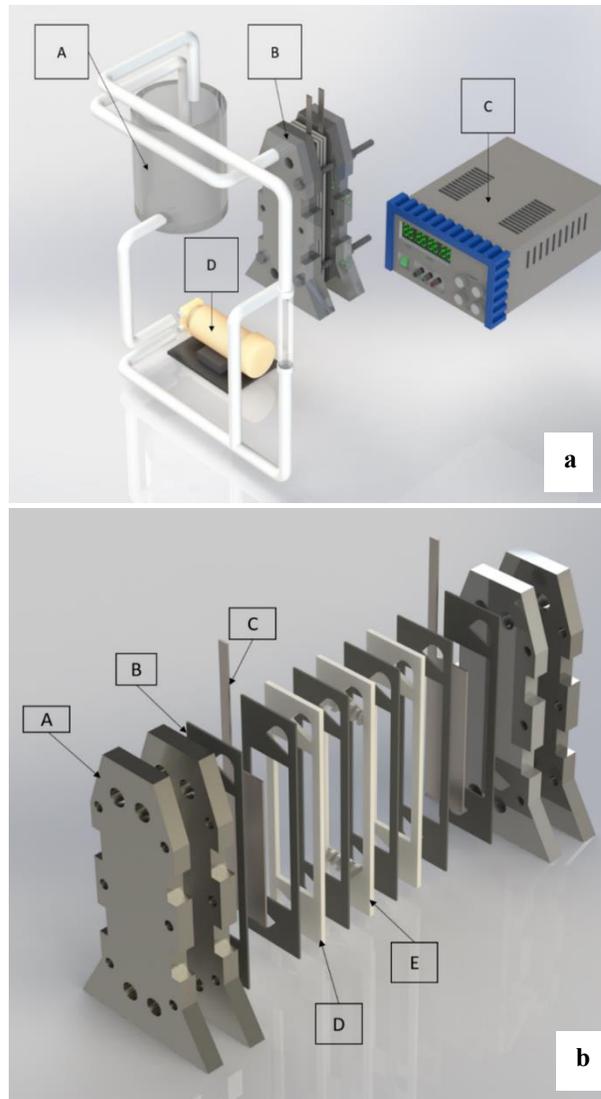


Figura 6. a) Montaje experimental de la planta de flujo pre-piloto utilizada para la mineralización del colorante diazo BNT2 bajo el proceso electro-Fenton (EF/BDD): (A) depósito, (B) planta de flujo pre-piloto, (C) fuente de alimentación, y (D) bomba peristáltica. b) Esquema de la planta de flujo pre-piloto: (A) placa final, (B) junta, (C) ánodo de diamante dopado con boro (BDD) de 64 cm², (D) compartimento de líquido, y (E) entrada de líquido.

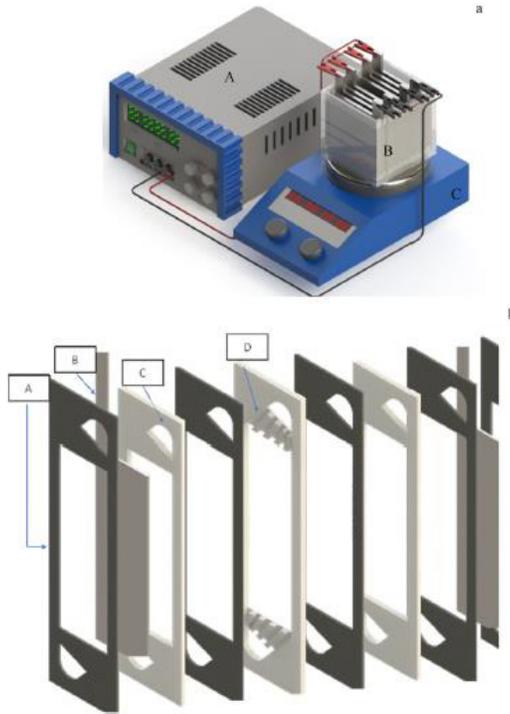


Figura 7. a) Proceso de electrocoagulación de 4 L para el tratamiento de agua reales de tenerías: A) fuente de poder, B) reactor de electrocoagulación, C) placa de agitación. b) Reactor piloto de filtro prensa para el proceso de electro-Fenton: A) separador de teflón, B) electrodo BDD, C) separador de teflón, D) flujo.

3.2 Mediciones analíticas

Para las pruebas de electrocoagulación con flujo continuo en medio sintético, la concentración del colorante comercial Negro Sella® Sólido WB (que contiene Negro ácido 210) en la solución se midió en un espectrofotómetro Cintra 1010 UV-Vis (400-700 nm) utilizando celdas de cuarzo y absorbancia 606.5 nm (pH 3.0), 615 nm (pH 7.0) y 611 nm (pH 11.0). Se prepararon diferentes curvas de calibración utilizando 5, 15, 25, 50, 100 mg L⁻¹ de Negro Sella® Sólido WB a diferentes valores de pH (3.0, 7.0 y 11.0). La eficiencia de eliminación del colorante se determinó según la ecuación 11

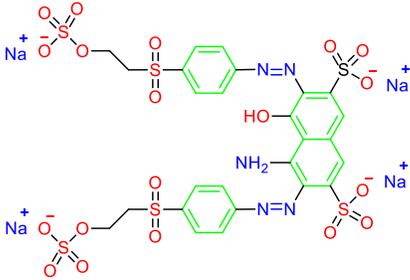
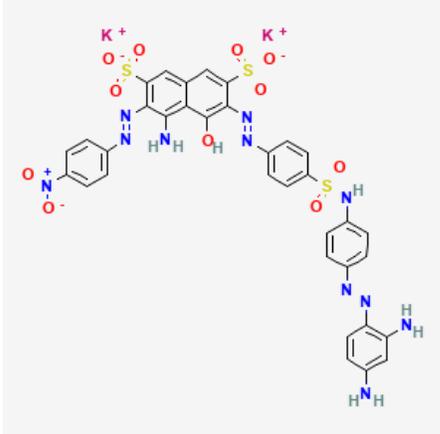
$$\text{Eficiencia de remoción (\%)} = 100 * \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \quad (11)$$

donde C₀ y C son la absorbancia inicial y final del colorante.

Se utilizó el colorante Negro ácido 210 (Tabla 4) y el NaCl (Tabla 5) para preparar el agua residual del colorante sintético para el análisis estadístico. Como práctica estandarizada, se prepararon soluciones de trabajo a partir de una solución madre de 1 g L^{-1} de colorante preparada semanalmente. Las aguas residuales sintéticas se prepararon disolviendo el colorante en agua destilada y se diluyeron según la concentración deseada, luego se disolvió la cantidad deseada de NaCl (ver sección 3.5.1). El pH se ajustó con NaOH o HCl utilizando un EcotestrTM pH 2 Oakton® y un medidor portátil MCP® para medir el pH junto con la temperatura, la conductividad eléctrica y los sólidos totales disueltos (SDT). La demanda química de oxígeno (DQO) se midió según los métodos estándar (método 5220D) (APHA/AWWA/WEF). El ácido sulfúrico grado analítico (H_2SO_4) y el sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) fueron obtenidos de J.T. Baker. El hidróxido de sodio (NaOH) se suministró de Karal. La caracterización del agua residual de tenerías y el lodo después del tratamiento de electrocoagulación se realizó por medio de un laboratorio certificado.

Para las pruebas de electro-Fenton en medio sintético, el tinte diazo Negro NT2 (BNT2) se adquirió de PCL., León México, con una pureza de $> 90\%$ (Tabla 4). En los experimentos se utilizó sulfato de sodio (Na_2SO_4) de grado analítico y sulfato de hierro (II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), adquiridos de KaralTM. Se utilizaron ácidos carboxílicos primarios (pureza $>99\%$) de Sigma-Aldrich como estándares analíticos (es decir, ácidos oxálico, maleico, succínico, acético y fórmico). Todas las soluciones se prepararon utilizando agua ultrapura de un sistema Milli-Q de Millipore con resistividad $>18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 4. Estructura molecular del colorante diazo BNT2 y Negro ácido 210, típicamente utilizado en la industria del curtido.

Tinte	Peso Molecular (g mol ⁻¹)	Fórmula molecular	Estructura Química
Negro NT2	991.82	C ₂₆ H ₂₁ O ₁₉ N ₅ S ₆ Na ₄	
Negro ácido 210	938	C ₃₄ H ₂₅ K ₂ N ₁₁ O ₁₁ S ₃	

La degradación del BNT2 se midió utilizando el carbono orgánico total (COT) en solución, que se evaluó utilizando el equipo TOC-VCPN de Shimadzu. El porcentaje de eliminación de COT se calculó utilizando la ecuación 12 (K. Cruz-González et al., 2010).

$$\% \text{COT} = \frac{\text{COT}_0 - \text{COT}_f}{\text{COT}_0} \times 100 \quad (12)$$

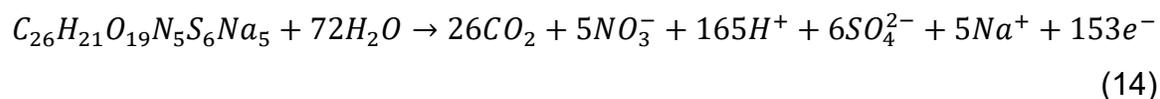
donde COT₀ y COT_f son las concentraciones inicial y final de carbono orgánico total (mg C L⁻¹), respectivamente.

La cuantificación de los subproductos de la reacción (los ácidos carboxílicos) se llevó a cabo utilizando un cromatógrafo de líquidos de alto rendimiento (CLAR) con

exclusión iónica, con una columna Bio-Rad Aminex HPX 87H (300 mm × 7.8 mm) a 35 °C y un detector UV ajustado a $\lambda=210$ nm. La fase móvil fue H_2SO_4 4 mM y se utilizó una velocidad de flujo de 0.6 mL min^{-1} . La corriente eficiente de mineralización para los procesos se calculó utilizando la ecuación 13 (García et al., 2013):

$$\%MCE = \frac{nFV_s\Delta(COT)}{mt} \times 100 \quad (13)$$

donde V_s es el volumen de la solución (L), $\Delta(COT)$ es la diferencia entre COT_0 y COT_f (mg C L^{-1}), m es el número de átomos de carbono en la molécula de BNT2 ($m = 26$), y t es el tiempo de reacción (h). Cuando se considera la mineralización teórica y total del BNT2, el número de electrones (n) se estima utilizando la ecuación 14 como 153 (Sirés & Brillas, 2021):



La concentración de H_2O_2 acumulada durante los experimentos de electrólisis se determinó por valoración UV-Vis con oxisulfato de titanio (IV) $[Ti(SO_4)_2]$ a $\lambda=407$ nm. La corriente eficiente (CE) asociada a la generación del H_2O_2 acumulado siguió la ley de Faraday, descrita por la ecuación 15 (Rodríguez-Narváez et al., 2018).

$$\%CE_{H_2O_2} = \frac{2FC_{H_2O_2}V_s}{It} \times 100 \quad (15)$$

donde 2 corresponde al número de electrones necesarios para la reducción del O_2 hacia la producción de H_2O_2 , F es la constante de Faraday ($96,487 \text{ C mol}^{-1}$), $C_{H_2O_2}$ es la concentración de H_2O_2 (mol L^{-1}), V_s es el volumen de la solución (L), I es la intensidad de corriente aplicada (A) y t es el tiempo de reacción (s).

3.3 Costos operativos

El costo de operacionales (CO, Ec. 16), el consumo de energía (CEN) y el consumo de electrodos (CEL) son cruciales para el escalamiento de la EC (Hendaoui et al., 2018). En este estudio, se consideraron el CEN (Ec. 17) y el CEL (Ec. 18) para evaluar el CO total. El CEN se calculó utilizando la energía eléctrica de la potencia regulada por CC y el consumo de energía de la bomba peristáltica.

$$CO(US\$/m^3) = \alpha(CEN) + \beta(CEL) \quad (16)$$

$$CEN(KWh/m^3) = \frac{U \times i \times t_{EC}}{v} \quad (17)$$

$$CEL(kg/m^3) = \frac{i \times t_{EC} \times M_{Fe}}{z \times F \times v} \quad (18)$$

donde i es la corriente (A), t_{EC} el tiempo de operación (min), U es el voltaje de la celda (V), M_{Fe} es el peso molecular (55.86 g mol⁻¹), z es el número de electrones que intervienen en la oxidación/reducción (Ec. 2), F es la constante de Faraday (96,487 C mol⁻¹) y v es el volumen de la solución (L) (Sik et al., 2017). El costo unitario de la energía eléctrica (α) y el costo del material del electrodo de acero al carbono (β) se obtuvieron para el mercado mexicano en enero de 2020 y se estimaron 0.04 USD\$ kWh⁻¹ y 0.027 USD\$ kg⁻¹ (e-commerce Alibaba) para α y β , respectivamente.

Se consideró como respuesta del sistema la capacidad de remoción de colorante por ánodo de hierro disuelto en mg de colorante (mg tinte L⁻¹ C⁻¹, Ec. 19)

$$q_e = \frac{C_i - C_f}{F \times t_{EC}} \quad (19)$$

donde C_i y C_f son la concentración de colorante antes y después del tratamiento. El consumo específico de energía eléctrica (SEEC), el consumo de energía para producir iones de Fe, se calculó en función del peso de los electrodos de hierro/consumo de energía durante la EC en kW h kg⁻¹ Fe utilizando la Ecuación 20 (Daneshvar et al., 2007) usando los valores medios de tensión de la celda (Zodi et al., 2013).

$$SEEC(kWh/kg Fe) = \frac{nFU}{3.6 \times 10^3 M \emptyset} \quad (20)$$

La eficiencia de la corriente \emptyset del proceso de EC se calculó utilizando la ley de Faraday (Zodi et al., 2013), Ecuación 21.

$$\emptyset = \frac{\Delta M_{exp}}{\Delta M_{theo}} \times 100 \quad (21)$$

En los experimentos con agua sintética para determinar la cinética de la reacción por lotes sin caudal de entrada, se realizaron algunos cálculos para hacer una

comparación de la evaluación de la energía eléctrica por orden (E_{EO}) utilizando una ecuación simplificada (22) (Hamad et al., 2018),

$$E_{EO}(\text{kW h m}^{-1} \text{ orden}^{-1}) = \frac{38.4 \times P}{V \times k_{app}} \quad (22)$$

donde P es la suma de la potencia de entrada (kW), V es el volumen tratado de la solución (L), k_{app} es la corriente de velocidad aparente (min^{-1}). Para el caso de las reacciones de primer orden, k_{app} se calcula mediante la ecuación 23, donde C_0 es la concentración inicial de colorante y C es el valor de la concentración de colorante en el tiempo t de la electrólisis (h) (Hamad et al., 2018).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app}t \quad (23)$$

Se estimó el consumo específico de energía (EC_{COT} , en $\text{kWh}(\text{g}(\text{COT})^{-1})$), utilizando la (Ec. 24):

$$EC_{COT}(\text{kWh}(\text{gCOT})^{-1}) = \frac{2.7 \times 10^{-7} E_{cell} I t}{V_s \Delta COT} \quad (24)$$

donde E_{cell} es el potencial de la celda (voltios) y 2.7×10^{-7} corresponde al factor de conversión de la unidad (kWh Ws^{-1}).

3.4 Microscopio electrónico de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) permite analizar la morfología de los electrodos o superficies, y conocer la distribución elemental de los componentes. El principio del sistema MEB consiste en la incidencia de un haz de electrones finamente enfocados sobre la muestra, generando una señal que puede registrarse en una pantalla. Esta técnica se acopla a diferentes espectroscopías como la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), la cual permite determinar la composición elemental de una muestra, así como obtener perfiles y mapas de distribución elemental (Zhu et al., 2018). En este estudio se presentan imágenes obtenidas con el detector de electrones secundarios (SE) y con el detector de electrones retrodispersados de ángulo selecto (AsB). El primero proporciona

información morfológica de la superficie de los materiales, mientras que el segundo presenta además información sobre la orientación cristalina y el contraste composicional, mostrando imágenes más brillantes en las zonas con elementos de alto número atómico (Aoyama et al., 2010).

Para la caracterización de la morfología de la superficie del lodo generado por el tratamiento de las aguas residuales de tenería con electrocoagulación se utilizó MEB con dos voltajes de aceleramiento 2 kV y 10 kV. Se analizaron muestras del lodo sin un tratamiento previo, solo el secado a temperatura ambiente y recubriéndolas con una fina capa de oro para evitar problemas de acumulación de carga durante su observación. El recubrimiento se realizó mediante pulverización catódica (sputtering) utilizando un equipo denominado Fine Coat Ion Sputter Jeol JFC-1100. Las observaciones se realizaron con el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de alta resolución Zeiss, Sigma HD VP (Alemania), el cual se utilizó con un detector de electrones secundarios (SE) a alto vacío y un detector de electrones retrodispersos de ángulo selecto (AsB), generando información como contraste de número atómico (Z-contrast) y análisis de composición cualitativo. Las magnificaciones fueron realizadas en los rangos de 0.3-60 kX.

3.5 Diseño de experimentos

Se realizaron diferentes diseños de experimentos para los diferentes procesos de electrocoagulación de flujo continuo con electrodos paralelos; proceso continuo de electrocoagulación y electro-Fenton. Se utilizaron los softwares Design Expert y Statgraphics para la generación del diseño con respuesta de superficie.

3.5.1 Electrocoagulación de flujo continuo con electrodos paralelos

Se utilizó la metodología de superficie de respuesta (MSR) para la optimización de la eliminación de AB210 con EC continua y utilizando una ecuación polinómica, obtenida mediante un análisis de respuesta y regresión multifactorial. Se utilizó el método de diseño compuesto central (DCC) para optimizar la superficie de

respuesta e identificar las interacciones entre los factores, reduciendo al mismo tiempo el número de experimentos (N) (Ec. (25)) (Hendaoui et al., 2018). Se analizaron cinco variables independientes (Tabla 5) con un diseño de 2^5 con diferentes objetivos, impacto y sensibilidad, como se indica en la Tabla 6. Los factores y niveles se determinaron con base en los artículos encontrados en dos búsquedas. La primera llevada a cabo en Scopus del 18 al 21 de agosto del año 2021 con las siguientes palabras claves “Tannery wastewater, Tannery effluent, electrocoagulation, colour, color, stain, pigment, tinge, Paint, colorant, dye, aniline”. La segunda búsqueda en el mismo buscador el 11 de mayo del 2021 con las siguientes palabras claves “Electrocoagulation, tannery wastewater, electroflotation”. Después se realizó un resumen de los estudios más relevantes que serán abordados más ampliamente en la sección 4.1.1.1.2. El comportamiento del sistema, fue explicado por una interacción de segundo orden entre los factores (Ec. (26)), lo cual se encontró adecuado para su aplicación en MSR (Asaithambi et al., 2016; Das & Dewanjee, 2018).

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad (25)$$

donde N es el número de experimentos, k es el número de factores y n_0 es las corridas centrales

$$Y_i = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (26)$$

Donde Y_i es el valor de la variable dependiente, b_0 es un coeficiente constante, b_i son coeficientes lineales, b_{ii} son coeficientes cuadráticos, b_{ij} son coeficientes de interacción, y x_i , x_j son los valores del factor codificado (Georgiou et al., 2014). El número total de experimentos se estimó entonces mediante la ecuación 25. En el análisis de la varianza se realizaron 44 experimentos para estimar los coeficientes del modelo. Se utilizó el análisis de la varianza (ANOVA) para obtener y analizar las interacciones entre los factores independientes y los seis factores dependientes o respuestas, incluyendo la eliminación del tinte, los costes de operacionales (CO), el consumo de energía eléctrica (CEN), el costo del consumo de hierro (CEL), la eficiencia de eliminación por mg de Fe disuelto (q_e) y la eliminación de sólidos disueltos totales (SDT).

Tabla 5. Factores y niveles del diseño compuesto central

Variable independiente (factor)	Unidad	Nivel del factor			Símbolo codificado
		-1	0	1	
pH		3	7	11	A
Densidad de corriente	mA cm ⁻²	4.2	8.3	12.5	B
Concentración inicial de tinte	mg L ⁻¹	50	90	125	C
Concentración de electrolito	mg L ⁻¹	200	500	1000	D
Flujo de entrada	mL min ⁻¹	28.57	96.15	175.74	E

Tabla 6. Respuestas, objetivos, impacto y sensibilidad.

Código	Nombre	Unidad	Objetivo	Impacto	Sensibilidad
Y ₁	Remoción de tinte	%	Maximizar	5	Media
Y ₂	CO	US\$ m ⁻³	Minimizar	5	Media
Y ₃	CEN	kWh m ⁻³	Minimizar	1	Media
Y ₄	CEL	kg m ⁻³	Minimizar	1	Media
Y ₅	<i>qe</i>	mg L ⁻¹ C ⁻¹	Maximizar	3	Media
Y ₆	Remoción de SDT	%	Maximizar	5	Media

Los experimentos fueron realizados por la misma persona y los mismos equipos. Las soluciones fueron preparadas en stock y renovadas cada dos semanas. Los 44 experimentos fueron realizados durante el año 2020. Las muestras fueron tomadas en el cono Imhoff y analizadas en el momento.

3.5.2 Proceso continuo de Electrocoagulación y Electro-Fenton

Este estudio se divide en dos partes: primero se aplicó la EC para la máxima eliminación de COT; luego se utilizó la EF acoplada secuencialmente después de la EC para minimizar los costos operativos y maximizar la eliminación de COT. El diseño experimental y el análisis de los datos se llevaron a cabo utilizando la metodología de superficie de respuesta (MSR) (Samarghandi et al., 2020) para optimizar el proceso y determinar la interacción entre las variables independientes y reducir los ensayos experimentales. El modelo global empleado se describe

mediante la ecuación 26. Se utilizó un diseño de experimento factorial para el análisis con diferentes niveles para estimar el efecto de los factores sobre las diferentes respuestas.

Para el análisis estadístico de la EC, se utilizó una disposición factorial de 3^2 para maximizar la eliminación de COT utilizando dos factores independientes (densidad de corriente aplicada y tiempo de tratamiento), y tres niveles (Tabla 5). Para la EF, se utilizó un diseño factorial multinivel para evaluar el efecto de los diferentes factores en la reducción del COT y la disminución del consumo de energía. Los factores independientes estudiados fueron la densidad de corriente aplicada (tres niveles), la concentración de Fe(II) (dos niveles) y el tiempo de tratamiento (tres niveles) (Tabla 7). Se realizó un análisis de la varianza (ANOVA) (Tabla 8) con un nivel de confianza del 95%, en el que la precisión y la calidad se establecieron mediante la relación de los coeficientes R^2 y $\text{adj-}R^2$.

Tabla 7. Niveles de factores independientes de la electrocoagulación

Factor independiente	Unidad	Nivel del factor		
		-1	0	1
Densidad de corriente	mA cm^{-2}	2.7	5.5	9.7
Tiempo	min	20	40	60

* Punto centrado

P-value<0.05

Table 8. Niveles de factores independientes de Electro-Fenton

Factor independiente	Unidad	Nivel del factor			
		-1	-0.333333	0.333333	1
Densidad de corriente	mA cm^{-2}	39		47*	70
Concentración de Fe	mM	0.5	1	1.5	2
Tiempo	min	65	125	185	285

* Punto centrado

p-value<0.05

CAPÍTULO IV.

RESULTADOS

4.1 Electrocoagulación de flujo continuo con electrodos paralelos

4.1.1 Tratamiento de agua residual sintética

El agua residual real de las tenerías es muy variable y sus características depende de diversas variables como se comentó anteriormente. Para poder tener un análisis estadístico reproducible, se realizó el análisis con agua sintética como se menciona en la metodología. Para después ser aplicado en agua residual real, como se ve en la sección 4.1.4.

4.1.1.1 Análisis del diseño de experimentos (DOE)

El efecto de las variables y sus interacciones (Tabla 5) sobre las seis respuestas del proceso (Tabla 6) se investigó mediante ANOVA, y los resultados se resumen en la Tabla 9. La relación entre R^2 y $\text{adj. } R^2$ mostró que este último era ligeramente inferior al primero (Tabla 9). Todos los valores de R^2 fueron superiores a 0.84 (Tabla 9), lo que sugiere que el proceso de EC puede ser descrito a través de todas las respuestas (Tabla 6).

Tabla 9. Análisis de la varianza (ANOVA) para el modelado del DCC y los resultados de la optimización del proceso.

Modelo Estadístico	Remoción de tinte	CO	CEN	CEL	qe	Remoción SDT
R ²	83.8	92.3	92	99	93.	92.
R ² adj.	70	85.7	85.4	98	87.4	85.6
P-valor	0	0	0	0	0	0
Modelo d.f.	20	20	20	20	20	20
Stnd. error	10.6	0.05	1.2	0.01	0.37	9.6
Parámetros estadísticos						
P-value						
A:pH	0.0031	0.5591	0.563	0.0213	0.0973	0
B:Densidad de corriente	0	0	0	0	0.0003	0.1095
C:Concentración inicial de tinte	0.9184	0.3318	0.3315	0.321	0	0.4022
D:Concentración de electrolito	0.001	0.0035	0.0032	0.018	0.0212	0.1031
E:Flujo de entrada	0	0	0	0	0	0.0029
AA	0.9079	0.7721	0.7733	0.8138	0.3425	0.0527
AB	0.0515	0.815	0.8204	0.018	0.1786	0.0847
AC	0.4203	0.5313	0.5345	0.2786	0.4782	0.4351
AD	0.0875	0.2429	0.241	0.3074	0.2965	0.1096
AE	0.9032	0.8718	0.8783	0.9832	0.6745	0.0028
BB	0.4573	0.9293	0.9272	0.8138	0.5581	0.5831
BC	0.5062	0.889	0.8871	0.3067	0.4635	0.1615
BD	0.2443	0.9579	0.9808	0.0229	0.6003	0.7499
BE	0.0153	0	0	0	0.6843	0.0547
CC	0.6013	0.3008	0.3006	0.8138	0.8568	0.5831
CD	0.5516	0.3733	0.3682	0.6511	0.5074	0.1778
CE	0.1672	0.4247	0.4217	0.8194	0.0172	0.8252
DD	0.641	0.9117	0.9176	0.2963	0.5819	0.5831
DE	0.9115	0.5012	0.4861	0.1696	0.9088	0.4407
EE	0.9754	0.0205	0.0223	0	0.6888	0.5831
Proceso de optimización						
Deseabilidad	0.75					
Factor	Valor	Unidad				
A	3					
B	6.4	mA cm ⁻²				
C	125	mg L ⁻¹				
D	1000	mg L ⁻¹				
E	176	mL min ⁻¹				
Eficiencia	72	0.054	1.32	0.05	3.13	49

No todos los parámetros resultaron significativos en cada respuesta (Tabla 9). Por ejemplo, la eliminación del tinte se vio afectada significativamente por el pH, la densidad de corriente, la concentración de electrolito y el flujo de entrada. La interacción entre la densidad de corriente y el flujo de entrada resultó significativa, según un valor P inferior a 0.05 (Tabla 9). Sin embargo, el pH y todas las demás interacciones entre parámetros no resultaron significativas ($P > 0.05$). Para comprobar la capacidad del modelo para predecir la eficiencia, observar el error constante y la distribución uniforme de los residuos, se ha observado el trazado de los datos predichos, así como los residuos estudiados frente a los valores predichos; y se realizó la normalización de los residuos, como se muestra en la Figura 8, 9 y 10, respectivamente.

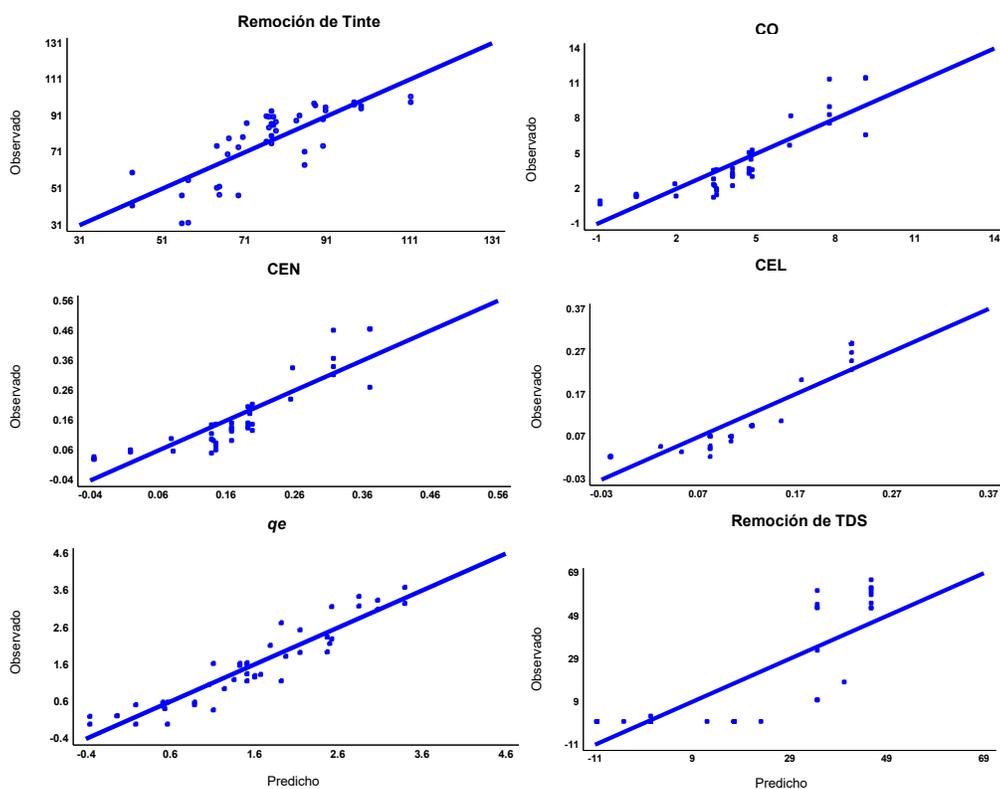


Figura 8. Gráfica de respuestas predicho vs observado: Remoción de Tinte, CO, CEN, CEL, q_e , Remoción de TDS.

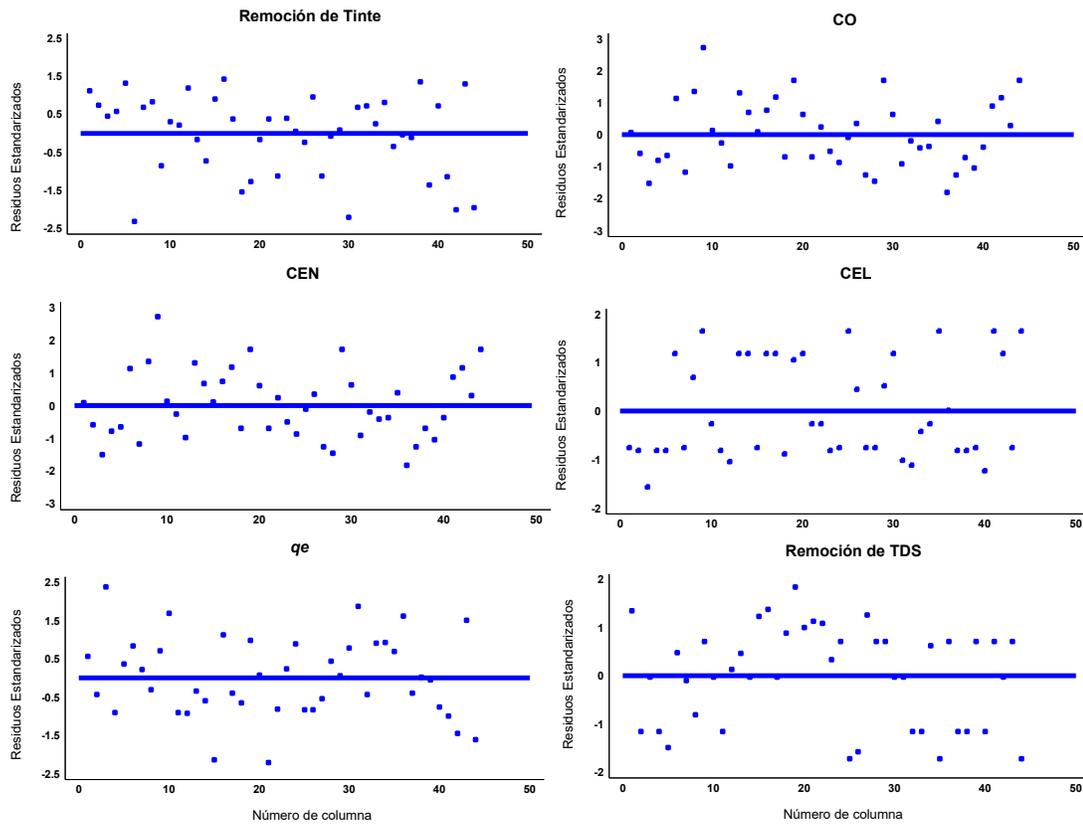


Figura 9. Gráfica de respuestas de residuos estandarizados vs número de columna: Remoción de Tinte, CO, CEN, CEL, q_e , Remoción de TDS.

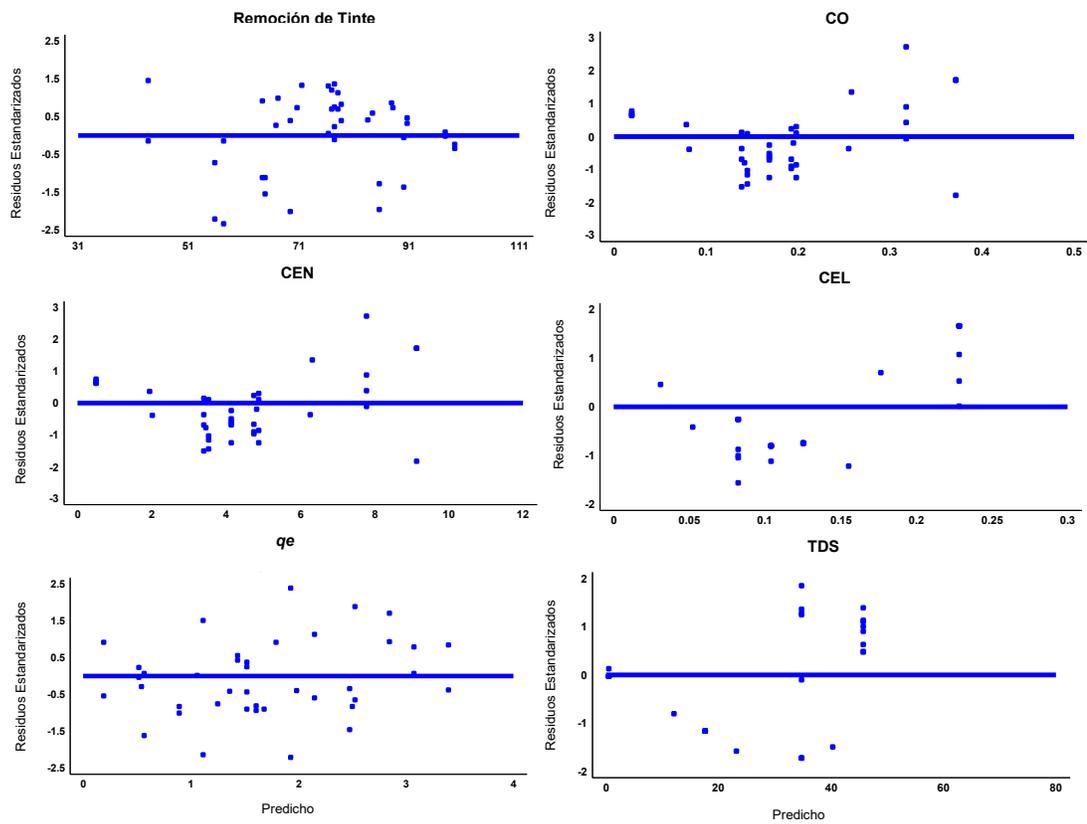


Figura 10. Gráfica de respuestas Residuos estandarizados vs predicho: Remoción de Tinte, CO, CEN, CEL, q_e , Remoción de TDS.

4.1.1.1.1 Optimización

Se investigó la optimización de los parámetros dentro de sus rangos (Tabla 5) a partir de todas las respuestas (Tabla 6), basándose en la deseabilidad, donde la máxima deseabilidad se fijó arbitrariamente en 1, y la menor en 0 (Figura 11). El resultado del modelo estableció la eficiencia en conjunto. Para comprobar la fiabilidad del modelo DCC, se desarrolló el modelo de predicción en el laboratorio. Se comprobó que la eficiencia predicha del modelo DCC era similar a los resultados de laboratorio, lo que significa que este modelo describe la relación entre los parámetros independientes y las respuestas, como se explica más adelante. Sobre la base de los valores óptimos de todos los parámetros y la eficiencia, el programa

estadístico encontró que la máxima deseabilidad es 0.75 (Tabla 9), con remoción de tinte (72 %), CO (0.054 US\$ m⁻³), CEN (1.32 kWh m⁻³), CEL (0.05 kg m⁻³), q_e (3.13 mg tinte L⁻¹ C⁻¹), y remoción de SDT (49 %). Este valor fue obtenido a un valor de pH 3.0, densidad de corriente (6.4 mA m⁻²), concentración inicial de tinte (125 mg L⁻²), concentración de NaCl (1,000 mg L⁻¹) y flujo de entrada (176 mL min⁻¹). Como se ha mencionado, para comprobar la fiabilidad del modelo DCC, se realizaron experimentos utilizando la condición óptima, lo que dio como resultado una eficiencia de eliminación de tinte (71 %), CO (0.05 US\$ m⁻³), CEN (1.3 kWh m⁻³), CEL (0.04 kg m⁻³), q_e (4.3 mg tinte L⁻¹ C⁻¹) y remoción de SDT (43.5 %). Los resultados de laboratorio son muy similares a la eficiencia prevista por el modelo DCC.

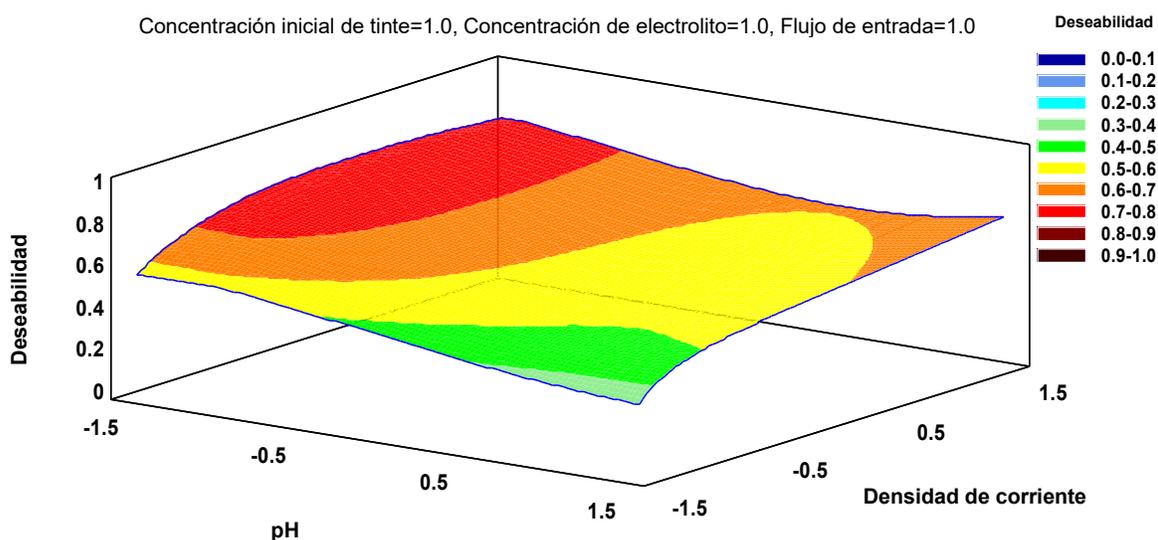


Figura 11. Gráfico de deseabilidad que representa los valores óptimos de los factores de eficiencia de eliminación de colorantes, SEEC, CO, CEN, CEL, q_e , SDT.

4.1.1.1.2 Comparación con estudios anteriores y extrapolación con los resultados de este estudio

La aplicación de MSR en el tratamiento de la EC, utilizando electrodos de hierro para eliminar los contaminantes también se ha realizado anteriormente, algunos estudios llevaron a cabo la MSR para realizar la optimización y ANOVA para comprender la interacción entre factores. Se ha utilizado la EC con factores de entrada como el valor inicial del pH, la densidad de corriente y el tiempo de

electrólisis (Deghles & Kurt, 2016; Houssini et al., 2021; Mariah & Pak, 2020); además, se incluye la concentración de electrolitos (Houssini et al., 2021). Dos de estos estudios fueron optimizados, basándose en la eliminación de tinte y el consumo de energía (Houssini et al., 2021; Mariah & Pak, 2020). Por otro lado, se ha optimizado la eliminación de las aguas residuales crudas de la curtiduría y se analizó en función de la DQO, el cromo total y la eliminación del color (Deghles & Kurt, 2016), pero no se analizó el consumo de energía. Un estudio reciente afirma que la densidad de corriente es el factor dominante para el consumo de energía y los costes de funcionamiento, en comparación con el tiempo de electrólisis y el consumo de los electrodos (Wagle et al., 2020).

También se analizó la electrocoagulación de flujo continuo mediante MSR con diseño compuesto central, utilizando factores como: pH inicial, flujo de entrada, concentración inicial de colorante y voltaje (Hendaoui et al., 2021). Otro estudio abordado fue utilizando el tiempo de electrólisis, la densidad de corriente, la concentración de NaCl y las revoluciones por minuto (rpm) (Abbasi et al., 2020). El primer estudio con base en valores fijos de conductividad; la optimización se hizo en función de la eliminación del tinte y del coste del tratamiento (Hendaoui et al., 2021). En el segundo estudio, aumentaron el valor de NaCl; la optimización se realizó con base en remoción de color, DQO, turbidez y alcalinidad (Abbasi et al., 2020). Hendaoui y col. 2018 lograron un análisis MSR robusto, teniendo como factores de entrada el pH inicial, el caudal y el voltaje, optimizando con base a la decoloración, la remoción de DQO, conductividad y los costes totales. Observaron que al incluir la eliminación de conductividad como una salida podría cambiar las condiciones óptimas.

Como se puede deducir, todos los estudios mencionados utilizan diferentes factores de entrada y salida. En el presente estudio, se utilizaron cinco variables de entrada (Tabla 5), y se analizaron seis respuestas de salidas (Tabla 6) para tener una visión más amplia del proceso de EC con electrodos de acero al carbón. Previamente, se incluyeron en el análisis la eliminación de conductividad, el consumo específico de energía eléctrica (SEEC) y el incremento de pH al final del tratamiento, pero la

eliminación de conductividad se comportó de forma similar a la eliminación de SDT. El SEEC y el incremento de pH, a pesar de ser estadísticamente significativos, no se ajustaron adecuadamente a R^2 ; por lo tanto, se descartaron del modelo. Estas combinaciones de parámetros y resultados se analizaron en conjunto por primera vez en el tratamiento de la EC con electrodos de acero al carbón. Por lo tanto, para comparar los resultados mencionados anteriormente en la sección 4.1.1.1.1, se realizaron optimizaciones cambiando el número de resultados de nuestros datos, basándose en los estudios publicados de MSR mencionados anteriormente. Para ello, el "Modelo 1" se refiere a tener en cuenta 6 respuestas o salidas (Tabla 6). El "Modelo 2" se refiere a tener en cuenta sólo dos respuestas: la eliminación del tinte y los costes operativos (Tabla 6). El "Modelo 3" se refiere a la consideración de una sola respuesta: la eliminación del tinte (Tabla 6). Estos tres modelos tienen los mismos datos, pero diferentes respuestas-salidas para la optimización. Además, estos tres modelos se desarrollaron en laboratorio, y la Figura 12 resume todos los resultados del modelo 1 (▲), modelo 2 (■) y modelo 3 (▲), teniendo resultados muy diferentes. Por lo tanto, hay que tener precaución al tener en cuenta los resultados en los modelos estadísticos de optimización para describir adecuadamente el proceso de EC. La solución con valor bajo de pH, mayor concentración de electrolito y alto caudal de entrada es mejor en términos de deseabilidad-rendimiento dentro de este estudio.

Nuestros resultados de remoción de tinte y CO en el tratamiento de aguas residuales sintéticas son mejores en comparación de la publicación anterior de Hendaoui y col. 2018 (Hendaoui et al., 2018), donde obtuvo una eliminación del tinte índigo del 89.2% con un CO de 0.527 US\$ m⁻³, aunque se trataron medios más complejos. Estos resultados confirman que el SDT debe ser analizado, ya que el tratamiento se basa en un sentido en la conductividad. Además, es importante observar q_e como concentración de contaminante; si no, se corre el riesgo de sacarlo del modelo, como se puede observar en la Tabla 9.

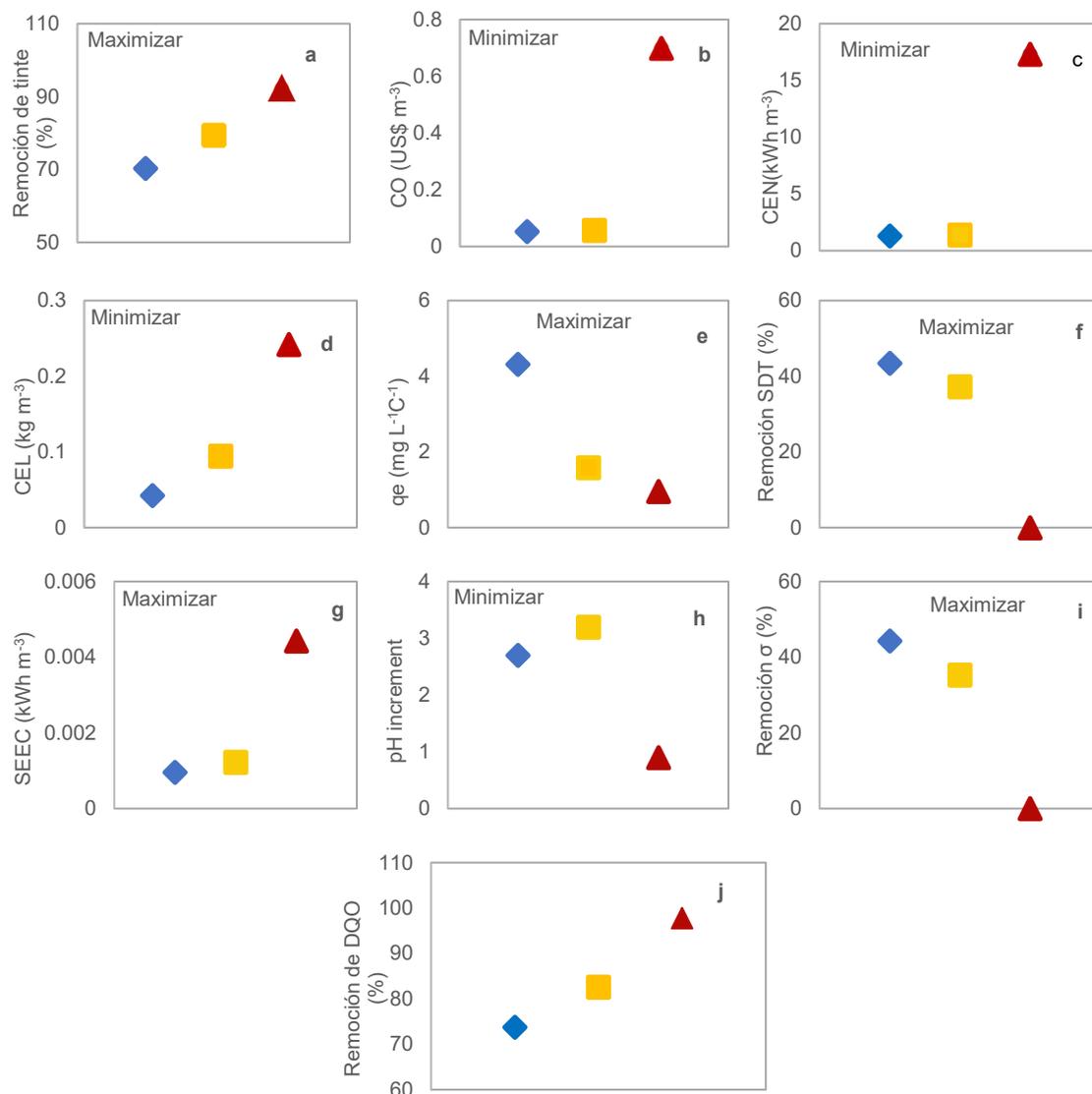


Figura 12. Diferencias en parámetros basado en modelos con diferentes respuestas; (a) Remoción de tinte, (b) Costos operacionales (CO), (c) Consumo de energía (CEN), (d) Consumo del electrodo, (e) Capacidad de remoción de tinte por mg de hierro del ánodo disuelto, (f) Remoción de los sólidos disueltos totales, (g) Remoción de conductividad, (h) Consumo de energía específica eléctrica, (i) Incremento de pH, y (j) Remoción de DQO y sus resultados experimentales; (◆) modelo de 9 respuestas, (■) modelo de 2 respuestas, y (▲) modelo de 1 respuesta.

4.1.1.2 Efecto de las variables de entrada en la remoción de tinte

La Figura 13(a) muestra que la remoción del tinte depende de la generación de hidróxidos metálicos durante el tratamiento con EC para un rango de pH entre 3.0 y 11.0 a temperatura ambiente. La disminución del pH inicial generó una reducción

de la eficiencia de remoción, mostrando la menor eliminación (77%) a pH=3.0. La menor eficiencia de remoción a un pH inicial bajo se racionalizó por la formación de hidróxidos al aumentar el valor del pH, disminuyendo la disponibilidad de los hidróxidos metálicos al faltar el equilibrio de formación de hierro/hidróxido. Además, se forma menos $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y más $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a un pH más bajo, mientras que los valores de pH neutro y alto han demostrado generar más $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Damaraju et al., 2020; Sorayyaei et al., 2021). Otros autores mencionan que debido a los valores de pH en la cercanía del cátodo los $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (s) son generados en mayor cantidad con incremento del pH (Figura 4(▲ y ■)); a pesar de lo anterior estos hidróxidos se desarrollan posteriormente en diferentes floculantes-policondensación que no están totalmente estudiados (Scheck et al., 2016).

El efecto de la densidad de corriente sobre la remoción de tinte (Figura 13(b)) mostró que mejoraba a medida que la densidad de corriente aumentaba de 4.2 mA cm^{-2} (72%) a 12.5 mA cm^{-2} (92%), lo que se correlaciona con una mayor producción de Fe^{2+} en el ánodo para formar hidróxidos de hierro (véase la Figura 4(◆)) (Abbasi et al., 2020; Damaraju et al., 2020; Hendaoui et al., 2021; Sorayyaei et al., 2021). Se comprobó que la concentración inicial de NaCl aumentaba la remoción de tinte (ver Figura 13(a)) desde 200 mg L^{-1} (73%) hasta $1,000 \text{ mg L}^{-1}$ (94%), debido al efecto de la fuerza iónica que favorece la migración en la electrocoagulación (ver Figura 4(◆)) (Heffron et al., 2016). La disminución del caudal de entrada afectó a la remoción del tinte (ver Figura 13(a)), ya que los valores más bajos ($28.57 \text{ mL min}^{-1}$) generaron una mayor remoción de tinte (96%). Esto en comparación con los valores de caudal más altos ($175.74 \text{ mL min}^{-1}$) con una eliminación del tinte significativamente reducida (78%). La turbulencia está relacionada con la actividad del floculante, donde la turbulencia es necesaria para producir mejores flóculos (Figura 4), debido a que el proceso está limitado por la difusión (Tegladza et al., 2021), sin embargo una alta turbulencia rompe estos flóculos evitando su sedimentación. Por último, se comprobó que la concentración inicial de tinte tenía un efecto menor (véase la Figura 13(a)), en comparación con otras variables descritas anteriormente.

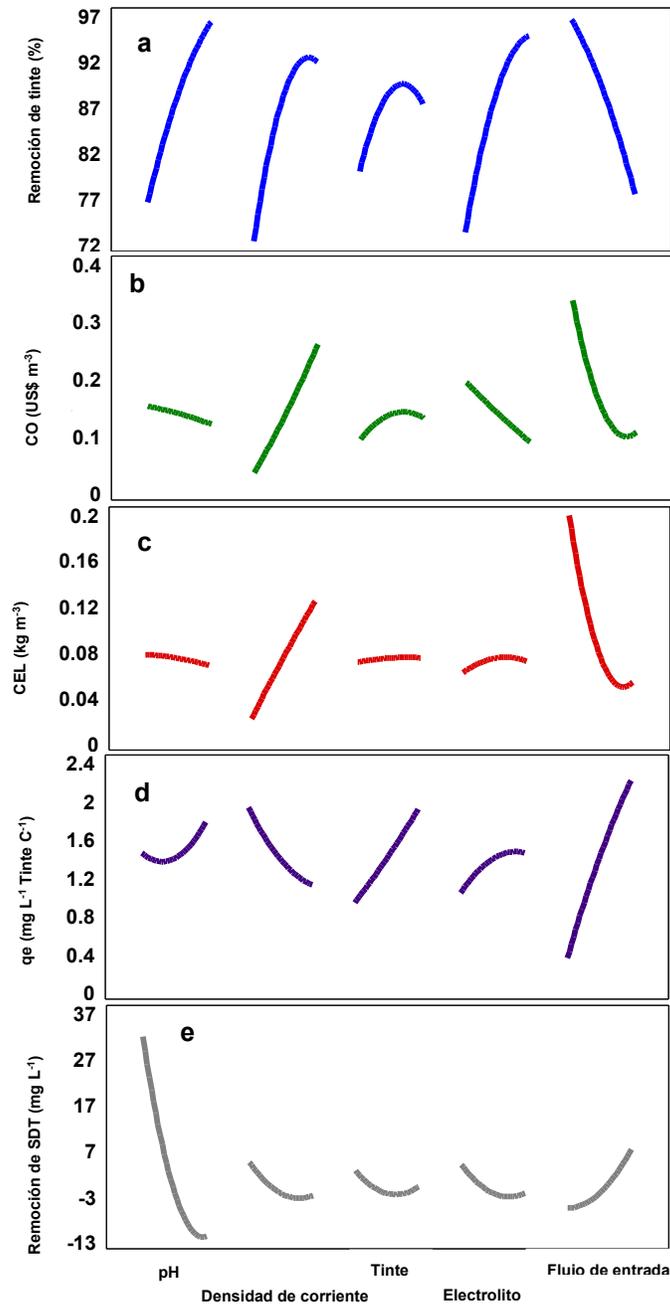


Figura 13. Gráfico de efectos principales; (a) Eliminación de tinte, (b) Costes Operativos, (c) Consumo de Electrodo, (d) Capacidad de eliminación de tinte por ánodo de hierro disuelto en mg (q_e), (e) Eliminación de Sólidos Disueltos Totales.

4.1.1.3 Efecto de las variables de entrada en los costos operacionales, CEN y CEL

El valor de pH y la concentración iniciales de tinte no influyeron en el costo operativo, CEN y CEL (Figura 13(b)). Los costos operativos son el resultado de CEN y CEL,

donde CEN representa el consumo de energía del reactor EC y de la bomba peristáltica. CEL representa el costo del consumo del electrodo de acero-carbono. El CEN tiene costos más elevados que el CEL; por lo tanto, el CEN dirige y representa más costos operativos que el CEL, y así, el CEN y el CO se comportan de forma similar.

La Figura 13 (b y c) muestra el efecto de la densidad de corriente sobre el CO y el CEL. Como se muestra, el CO y el CEL aumentan cuando se incrementa la densidad de corriente, porque se necesita más energía para suministrar la mayor densidad de corriente. Al aumentar el caudal de entrada se observó una disminución del CO de 0.35 USD\$ m⁻³ (28 mL min⁻¹) a 0.1 USD\$ m⁻³ (175.75 mL min⁻¹) (Figura 13(b)) y del CEL de 0.2 USD\$ m⁻³ a 0.6 USD\$ m⁻³ (Figura 13(c)). Estos resultados coinciden con los de otros estudios, en los que se observó que una baja densidad de corriente y un alto caudal de entrada reducían los valores de CO (Chen et al., 2019). También se ha comprobado que la concentración inicial de electrolito (NaCl) puede reducir la CO en un 50% (de 0.2 USD\$ m⁻³ a 0.1 USD\$ m⁻³), al aumentar la concentración de electrolito de 200 mg L⁻² a 1,000 mg L⁻¹ (Figura 12(b)) (Abbasi et al., 2020).

4.1.1.4 Efecto de las variables de entrada en capacidad de remoción de tinte por mg de hierro disuelto (q_e)

Se comprobó que el caudal de entrada aumentaba la capacidad de remoción de tinte (por mg de hierro disuelto) de 0.4 mg tinte L⁻¹ C⁻¹ a 2.3 mg tinte L⁻¹ C⁻¹ (Figura 13(d)), debido a que la turbulencia afecta en el proceso, creando una capa menor de óxido en el electrodo, y por lo tanto, existe una menor pasivación (López-Guzmán et al., 2021) (Figura 4(🔵)). En comparación con otras respuestas, la concentración inicial de tinte se determinó de alta importancia y capaz de mejorar la q_e de 0.9 mg tinte L⁻¹ C⁻¹ (50 mg L⁻¹) a 1.9 mg tinte L⁻¹ C⁻¹ (125 mg L⁻¹) debido a las mayores posibilidades de colisión molecular (Hendaoui et al., 2021).

El aumento de la densidad de corriente produjo una disminución del 50% en q_e (de 2 mg tinte L⁻¹ C⁻¹ a 1 mg tinte L⁻¹ C⁻¹, Figura 13(d)) relacionada con la producción de hidróxido de metal porque se espera que la pasivación se produzca a una mayor

densidad de corriente (Figura 4(◆)), ya que los electrodos son de acero al carbono sin protección contra la corrosión, en comparación con otros materiales (López-Guzmán et al., 2021). El aumento de la concentración inicial de NaCl (de 200 mg L⁻¹ a 1.000 mg L⁻¹, Figura 13(d)) aumentó el valor de q_e , porque es proporcional al hierro efectivo disuelto (Yoosefian et al., 2017). Sin embargo, se obtiene el punto máximo de capacidad de eliminación de tinte por mg de hierro disuelto, ya que la concentración de NaCl disminuye ligeramente en este valor máximo, afectado por la pasivación.

4.1.1.5 Efecto de las variables de entrada en la remoción de SDT

Los valores iniciales de pH se probaron entre 3.0 y 11.0. La mayor eliminación de SDT (32%) se observó con un pH inicial de 3.0, mientras que la menor remoción de SDT (13%) se encontró con un pH inicial de 11.0, probablemente relacionado con la pasivación del electrodo (López-Guzmán et al., 2021). El aumento observado de la remoción de SDT está probablemente relacionado con los cationes de hierro, que permanecen disueltos después del tratamiento con EC a bajo pH y que interactúan de acuerdo con los iones Cl⁻ en solución según las ecuaciones 27-30 (Hoang & Holze, 2021) (Figure 3(●)).



Además, puede haber una ruta alternativa para la eliminación de SDT, particularmente en el valor inicial del pH, donde la oxidación del Fe²⁺ en iones Fe³⁺ conduce hasta el final en la formación de lepidocrocita, akageneita o magnetita, dependiendo del pH, la concentración y la tasa de oxidación (Mitra et al., 2020b) (Figura 4(■, ◆ y ▲)). El aumento del flujo de entrada de 28.57 mL min⁻¹ a 175.74 mL min⁻¹ aumentó la remoción de SDT hasta un 7% (Figura 12(e)) debido al aumento de la turbulencia que afecta al transporte de masa y a la interacción de especies (López-Guzmán et al., 2021).

4.1.2 Cinética

Se analizó la remoción del tinte a diferentes valores iniciales de pH, densidad de corriente, concentración de NaCl y concentración inicial de colorante, sin tomar en cuenta el flujo de entrada. Los resultados sugieren que el pH inicial (11.0), la densidad de corriente (12.5 mA cm^{-2}), la concentración de NaCl (1.000 mg L^{-1}) y la concentración inicial de tinte (125 mg L^{-1}) generaron una mayor remoción de tinte (97 %) después de tres minutos (Figura 14(◀)), debido a la mayor presencia de complejos de hidróxido de hierro producidos por la EC. Cuando se probaron valores bajos de las variables, la eliminación del tinte fue menor (Figura 14 (▶)), logrando un 74% de remoción de tinte, cuando se utiliza el pH (3.0), la densidad de corriente (4.2 mA cm^{-2}), la concentración inicial de tinte (125 mg L^{-1}) y la concentración de NaCl (200 mg L^{-1}) debido a la formación de diferentes complejos de hierro, la menor generación de iones de hierro y la difusión (Linares-Hernández et al., 2009).

La tasa de adsorción del tinte se evaluó utilizando modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden. Los parámetros de los modelos y los coeficientes de correlación (R^2) se muestran en la Tabla 10. A pesar de que ambos modelos se ajustaron bastante a los datos experimentales, se seleccionó el modelo de pseudo primer orden, basado en una mejor relación entre la cantidad calculada de soluto adsorbido en equilibrio (q_{e1cal}) y el soluto adsorbido experimental en equilibrio (q_{e1exp}) (Tabla 10), y sus residuos a través de la pendiente (Simonin, 2016). Los valores de la constante de velocidad (k) obtenidos a partir del modelo de pseudo-primer orden para diferentes valores de pH inicial, densidad de corriente, concentración inicial de tinte y concentración de NaCl se muestran en la Tabla 10. Se observó un valor de k más alto (1.1 min^{-1}) cuando todos los parámetros se ajustaron a sus valores más altos (Tabla 10). Se observa que la densidad de corriente y la concentración de NaCl impactan en alcanzar valores más altos de velocidad de reacción. La concentración inicial de tinte afectó a la velocidad de reacción cuando se probó la mayor concentración de colorante, mientras que el pH inicial no mostró ningún efecto en la velocidad de reacción (Tabla 10), y esto está de acuerdo con la condensación infinita sin barrera por encima de pH 3 (Scheck et al., 2016).

Se observó un patrón en el que los valores más bajos de pH inicial, densidad de corriente y concentración inicial de NaCl dieron lugar a los valores más bajos de k , principalmente porque la concentración de NaCl y la densidad de corriente impactan en la menor cantidad de hidróxidos metálicos generados y por lo tanto, menor oportunidad de interactuar debido a las nulas propiedades de la mezcla (Scheck et al., 2016), que afecta al proceso de floculación (policondensación).

La compatibilidad entre q_e experimental (q_{e1exp}) y q_e calculada (q_{e1cal}) (Tabla 10) fue otro de los criterios utilizados para estimar las precisiones y la fiabilidad de los valores k_1 en lugar de los k_2 . El valor de q_{e1exp} se calculó sobre la base de la cantidad máxima de remoción de tinte lograda después de 10 minutos. Los experimentos como el 27(▼) en la Figura 14 se comportan de forma diferente y los complejos tienen una sedimentación lenta. Necesitan ser centrifugados para separarlos de la matriz de agua, como se observa en la comparación del porcentaje de remoción de tinte en la Tabla 10 entre la sedimentación y la centrifugación.

Un modelo de pseudo-primer orden implica que la difusión es el paso limitante de la tasa de cantidad de adsorción de sólidos en el tiempo (Agbovi & Wilson, 2021). Como se muestra en la Tabla 10, los valores más altos de q_{e1cal} (111 mg g^{-1}) se encontraron para valores más altos de concentración inicial de tinte (Tabla 4), en concordancia con nuestros resultados estadísticos. Además, el pH 11 parece poseer un ligero impacto, aunque el mayor q_{eexp} y q_{ecal} se obtuvo a un pH inicial de 3.0 (Tabla 10). Esto está relacionado con el proceso de cristalización-agregación (Figura 4). La densidad de corriente y la concentración de NaCl no parecieron tener impacto en el proceso de adsorción de tinte (Tabla 10). Por lo tanto, la mayor velocidad de reacción se obtuvo para valores de densidad de corriente y concentración de NaCl más elevados. Por otro lado, se encontró que la concentración inicial de tinte afectaba a la eficiencia de remoción tinte por gramo de adsorbente, lo que confirma los resultados estadísticos obtenidos en este estudio.

La evaluación de la energía eléctrica por orden (Tabla 10) es proporcional a la combinación de la densidad de corriente y la concentración del electrolito, donde cuanto menor es la concentración, mayor es el consumo de energía $13 \text{ kW h m}^{-1} \text{ orden}^{-1}$ con un consumo mínimo de energía de $1 \text{ kW h m}^{-1} \text{ orden}^{-1}$ con un mayor $k=1.14 \text{ min}^{-1}$. Esto no toma en cuenta la influencia de la turbulencia o la hidrodinámica. Estos resultados muestran un mejor rendimiento que la oxidación anódica y la electrocoagulación por lote (Hamad et al., 2018), teniendo en cuenta que en EC hay tiempo de sedimentación.

Table 10. Modelo cinético de pseudo-primer orden.

Exp.	pH	Densidad de corriente	Concentración inicial de tinte	Concentración inicial de NaCl	Modelo cinético de pseudo-primer orden		No centrifugado		k	q _{e,cal}	q _{e,exp}	E _{EO}
		mA cm ⁻²	ppm	ppm	Equation	R ²	Remoción%	Remoción%				
41	11	12.5	125	1000	y = -1.1465x + 4.714	R ² = 0.99	98	96	1.14	111	107	1.0
25	3	12.5	125	1000	y = -0.6321x + 5.0932	R ² = 0.90	96	96	0.63	163	111	1.6
43	11	4.2	125	200	y = -0.6273x + 5.0808	R ² = 0.90	91	95	0.62	161	111	1.1
8	7	8.3	90	500	y = -0.4436x + 4.2809	R ² = 0.90	97.8	100	0.44	72	41	2.5
29	11	12.5	125	200	y = -0.1903x + 4.9952	R ² = 0.97	98	86.7	0.19	147	105	13
39	11	4.2	50	1000	y = -0.1747x + 3.9832	R ² = 0.97	74.7	100	0.17	53	38	1.2
24	11	4.2	50	200	y = -0.1471x + 3.9462	R ² = 0.98	76.9	79.6	0.14	51	35	2.3
27	3	4.2	50	200	y = -0.1173x + 3.9372	R ² = 0.91	0	100	0.11	51	-5	3.2

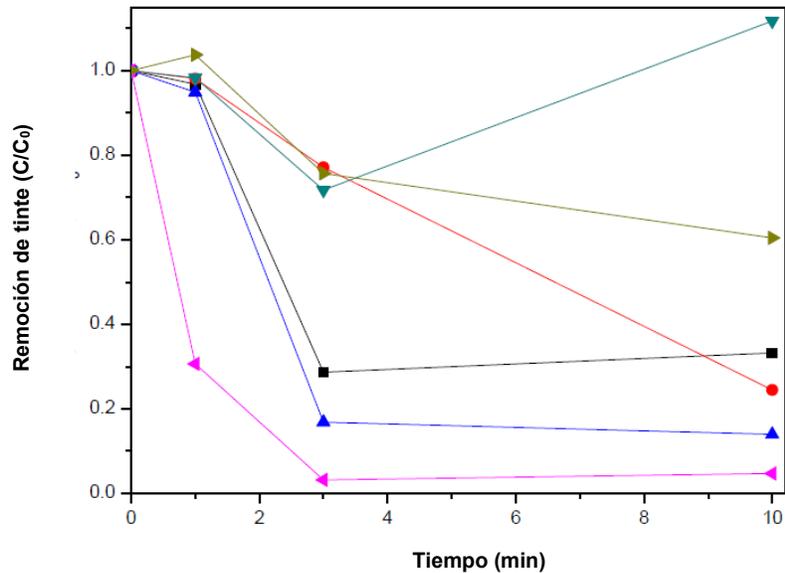


Figure 13. Remoción de tinte a través del tiempo en experimentos 8(■), 24(●), 25(▲), 27(▼), 41(◄), 15(►).

4.1.3 Lodo del agua residual sintética tratada

La Figura 15 muestra la morfología de los lodos formados con los experimentos optimizados. La Figura 15(a) muestra diferentes perspectivas de los lodos generados en este estudio (modelo 1). La Figura 15(b y c) pertenece al modelo 2 y el modelo 3 que se mencionó en la sección 4.1.1.1.2. No obstante, los lodos formados del modelo 2 presentaban propiedades magnéticas; por lo tanto, se llevaron a cabo nuevas investigaciones utilizando el MEB con un voltaje de aceleración más alto y el detector AsB para resaltar los metales. Se encontraron diferentes morfologías; en el caso del modelo 1, existen formaciones similares y alargadas con nanopartículas metálicas en su estructura, éstas presentan bajas cualidades magnéticas (Figura 15(a.4)). En el caso del modelo 2, tenemos estructuras alargadas y delgadas con nanopartículas metálicas en su morfología; para éste tenemos cualidades magnéticas que son tres veces superiores a las mencionadas anteriormente (Figura 15(b.3)). Finalmente, en el modelo 3, tenemos diversas estructuras, desde alargadas hasta circulares, ésta presenta una calidad magnética igual al modelo 1 (Figura 15(c.4)).

Este notable descubrimiento puede explicarse con base a la investigación de Nurlilasari y col. (2020), donde las nanopartículas magnéticas -magnetita- se generaron sólo en un rango de pH 7-10 en un reactor electroquímico (Nurlilasari et al., 2020). La Figura 16 muestra que una de las principales diferencias son las morfologías, en las que se encuentran las nanopartículas, donde se observaron partículas magnéticas en el modelo 2 (Figura 16(b)). Se sabe que los óxidos de hierro (oxihidruros e hidróxidos) son materiales ferromagnéticos, excepto el FeO (Höche et al., 2016) y se forman aumentando la concentración de Fe(III) (Mitra et al., 2020a), y debido a los cambios de Fe(II) a Fe(III) en la solución alcalina según el diagrama de Pourbaix (Huang & Rondinelli, 2019), la posibilidad de tener óxidos de hierro en la solución alcalina es mayor. No obstante, el desarrollo del cluster de prenucleación PNC (Scheck et al., 2016) o policondensación y la generación de minerales-agregación (Mitra et al., 2020a; Scheck et al., 2016) también es importante (Figura 4), donde la magnetita también podría estar presente. En el caso de las partículas formadas en el modelo 1 y 3 (Figura 16(a y c)), se puede seguir una ruta diferente (Figura 4) impactada más por la formación de Agua/cloro-Fe(III) (Scheck et al., 2016) y con menos contenido de óxidos de hierro (Figura 4).

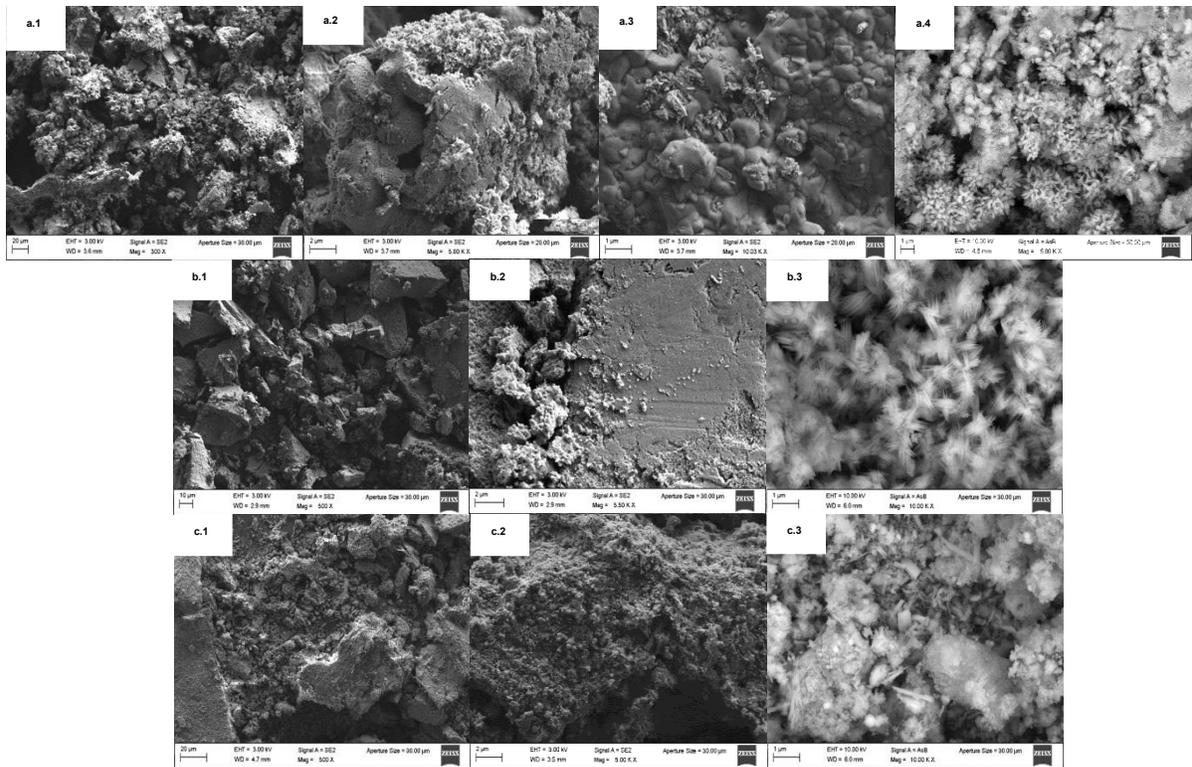


Figura 15. Formación de lodos SE2 y AsB; (a) Modelo de lodos 1, (b) Modelo de lodos 2, (c) Modelo de lodos 3.

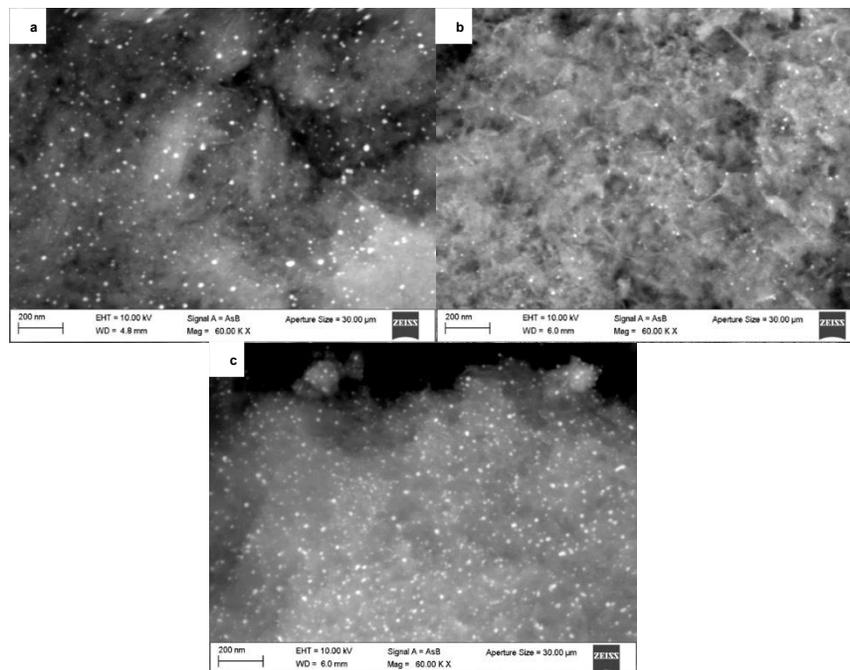


Figura 16. Señal MEB AsB con aumento 60 K X de formación de lodos; (a) Modelo de lodos 1, (b) Modelo de lodos 2, (c) Modelo de lodos 3

4.1.4 Tratamiento de agua residual de post-curtido

Se realizaron experimentos para el tratamiento de las aguas residuales reales de post-curtido (ARPC). Las características de la muestra de agua residual antes del tratamiento fueron DQO ($14,001 \text{ mg L}^{-1}$), pH 4.0, conductividad eléctrica (10 mS cm^{-1}) y SDT ($6,000 \text{ mg L}^{-1}$). En la muestra de ARPC, SDT y conductividad (Tabla 11) eran altos; por lo tanto, se utilizaron los resultados optimizados, que funcionan con los niveles más altos de conductividad y SDT. Cuando la concentración/conductividad del electrolito era alta, se utilizó una densidad de corriente más baja (0.5 mA cm^{-2}), que se fue incrementando a medida que la concentración/conductividad del electrolito disminuía a lo largo del proceso, hasta llegar a 6.4 mA cm^{-2} . Este proceso se realizó con base a lo encontrado en el medio sintético con respecto a la importancia de la conductividad y el electrolito, y sus interacciones con los demás parámetros. La EC se utilizó en modo de recirculación con intercambio de polaridades para minimizar la pasivación del electrodo. Los resultados se situaron en etapas de 0 a 5, siendo cero el agua residual inicial y 5 el final del tratamiento, como se muestra en la Figura 17. Entre estas etapas, se dejó un tiempo suficiente para completar la sedimentación. En la última etapa, se aplicó un aumento de la corriente manteniendo una diferencia del 10% del valor de la tensión. Se observó una mejora en las etapas S0-S5 (Figura 17), que se confirmó con mediciones de DQO (■), conductividad eléctrica (●) y SDT (▲), logrando la máxima remoción en la etapa 3. La remoción final fue del 23.5% de DQO, 76% de SDT y 72% de conductividad; esto se consiguió con 20.6 kWh m^{-3} (Tabla 11).

Se realizó otro experimento aplicando una mayor densidad de corriente (42 mA cm^{-2}), pero en este caso, el reactor funcionaba en modo de flotación con excesiva espuma, lo que no es adecuado para este tipo de reactor.

Se ha publicado una optimización similar de tratamientos de aguas residuales reales. Damaraju y col. consiguieron eliminar entre 76-83% del carbono orgánico total (COT) y del fósforo total (FT) con un consumo energético de 10.5 kWh m^{-3} (Damaraju et al., 2020). También se consiguió un 82.50% de eliminación de DQO

con un consumo de energía de 6.35 kWh m^{-3} , aunque en este caso se utilizó un proceso de electrocoagulación asistido por ozono (Asaithambi et al., 2016). Finalmente, la eliminación de aceite y el consumo de energía previstos fueron del 96.94% y 3.51 kWh m^{-3} , respectivamente (Chen et al., 2019). En este estudio, los CO son de $0.84 \text{ US\$ m}^{-3}$ y el consumo de energía es de 20.6 kWh m^{-3} . Estos valores son superiores a los de los estudios anteriores, ya que no se tuvo en cuenta el consumo de la bomba, de lo contrario esos valores podrían ser comparables a nuestros resultados. Nuestro experimento logró una eliminación del 76% de los SDT y del 26% de la DQO, pero tampoco puede compararse con los anteriores, ya que no se tuvo en cuenta la naturaleza de las aguas residuales reales ni los SDT. Por lo tanto, hay una oportunidad de investigación utilizando una filtración inicial para mejorar en términos de reducción de costos.

Tabla 11. Características del agua residual de tenerías

Tipo	Unidad	Valor inicial	Valor final	Remoción
DQO	mg L^{-1}	14002	10710.6 1	23.5 %
CO	$\text{US\$ m}^{-3}$	NA	0.84	NA
CEN	kWh m^{-3}	NA	20.6	NA
CEL	kg m^{-3}	NA	0.68	NA
qe	$\text{mg L}^{-1}\text{C}^{-1}$	NA	3.3	NA
SDT	mg L^{-1}	6000	1431	76%
Conductividad	$\mu\text{S cm}^{-1}$	10000	2764	72%
SEEC	kWh kg Fe^{-3}	NA	0.00005 3	NA
Incremento de pH		4	5.4	1.4

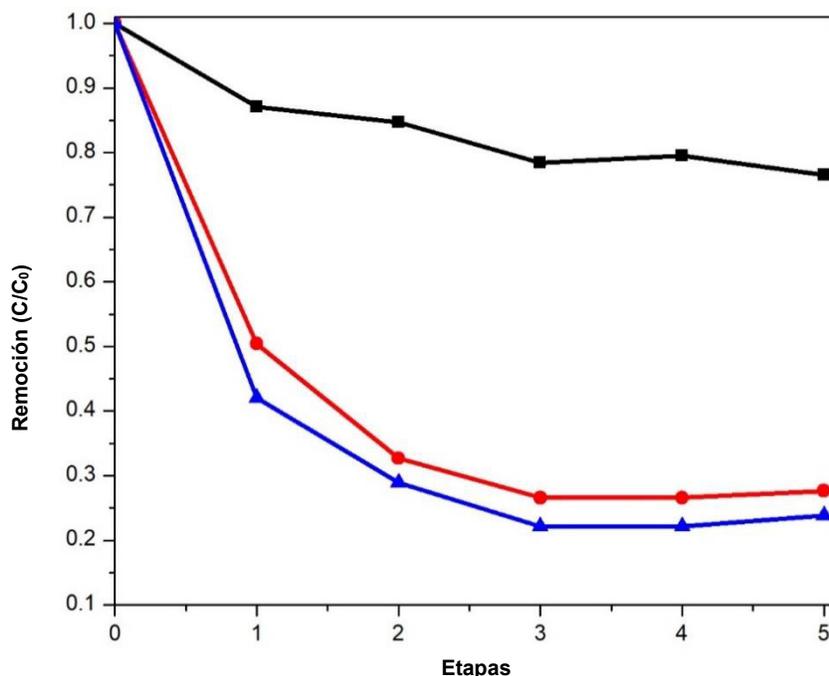


Figura 17. Agua residual real después del curtido mediante electrocoagulación continua DQO (mg L⁻¹) (■), y remoción de Conductividad (mS cm⁻¹) (●), y SDT (mg L⁻¹) (▲)

4.1.5 Lodo de agua residual de post-curtido tratada

También se analizó la morfología de los lodos procedentes del tratamiento real de las aguas residuales después del curtido tratadas con electrocoagulación. Los sedimentos cambian en cada tratamiento y etapa (Figura 18). Cuando el tratamiento se realizó con alta densidad de corriente (42 mA cm⁻²), se puede observar la ausencia de fibras en el lodo (Figura 18(a)), en comparación con la espuma (Figura 18(b)). Esto indica que efectivamente, en este modo de trabajo hay flotación, eliminando los contaminantes por este medio. Por otro lado, en la modalidad optimizada, mencionada en el apartado 4.1.1.1.1, se puede observar dentro de los lodos, que en la primera etapa hay gran número de fibras procedentes del mismo proceso de ARPC (Figura 18(c)), confirmando el proceso de coagulación-floculación. También, en las etapas continuas, se observan lodos similares a las aguas residuales sintéticas analizadas en la sección 4.1.3 (Figura 18(d) y (e)).

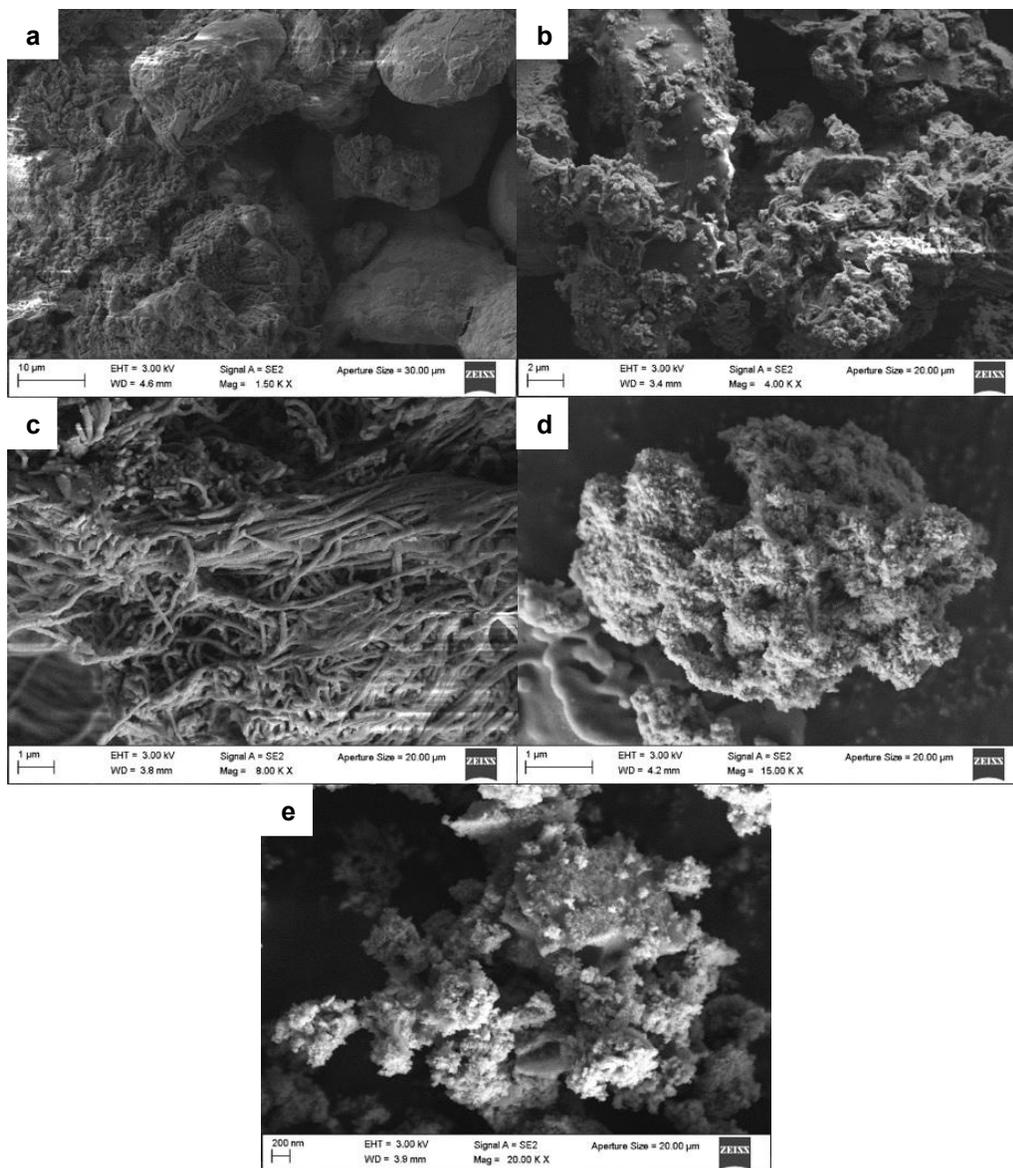


Figura 18. (a) Lodo del tratamiento de agua residual del post-curtido con EC continuo a alta densidad de corriente (42 mA cm^{-2}); (b) Espuma del tratamiento de agua residual del post-curtido con EC continuo a alta densidad de corriente (42 mA cm^{-2}), (c) Etapa 1: optimización de tratamiento de agua residual del post-curtido ($0.5\text{-}6.46 \text{ mA cm}^{-2}$), (d) Etapa 2: optimización de tratamiento de agua residual del post-curtido ($0.5\text{-}6.46 \text{ mA cm}^{-2}$), (e) Etapa 3: optimización de tratamiento de agua residual del post-curtido ($0.5\text{-}6.46 \text{ mA cm}^{-2}$).

Con los resultados anteriores podemos determinar que es posible utilizar electrodos de acero al carbón en el proceso de electrocoagulación para tratar aguas residuales de post-curtido, disminuyendo el costo y aumentando la eficiencia. Hasta el

momento se tenía el hierro como un material no tan eficiente para la EC en comparación con el aluminio, sin embargo, es importante entender que son procesos que se desarrollan de forma distinta y es importante diferenciarlos.

4.2 Mineralización por electro-Fenton del colorante diazo Negro NT2 utilizando una planta de flujo pre-piloto

4.2.1 Generación electroquímica de H₂O₂

En la Figura 19(a) se muestra la generación de H₂O₂ electroquímicamente tras 60 min en el sistema a pH 3.0 utilizando diferentes densidades de corriente (7, 15 y 30 mA cm⁻²) y un flujo constante de Q=12 L min⁻¹. Además, en esta figura se observó una acumulación progresiva de H₂O₂ por generación electroquímica constante a través de la reducción de oxígeno (Ec. 2), hasta que se alcanzó una meseta después de 30 min de electrólisis.

Esta tendencia se asoció con la degradación simultánea del H₂O₂ acumulado a través de su oxidación en el ánodo o su posterior reducción a agua en el cátodo, lo que llevó a una concentración pseudo estable en la mezcla de reacción. Los valores de acumulación de H₂O₂ observados fueron: 1.4 mmol L⁻¹ con 7 mA cm⁻² (■) y 1.6 mmol L⁻¹ con 15 mA cm⁻² (●). La mayor acumulación de H₂O₂ (1.7 mmol L⁻¹) se observó para la mayor intensidad de corriente probada, 30 mA cm⁻² (▲) (Nakamura et al., 2019).

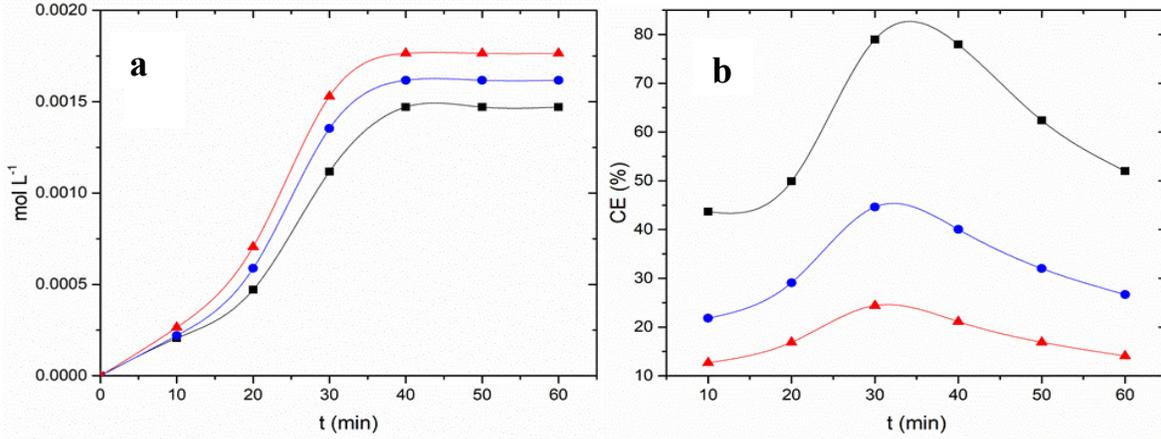
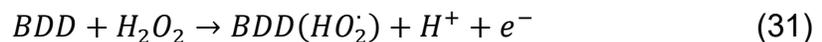


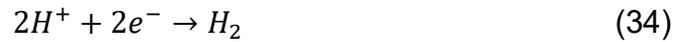
Figura 19. a) Evolución temporal de la concentración de H₂O₂ a una densidad de corriente de: (■) 7 mA cm⁻², (●) 15 mA cm⁻², y (▲) 30 mA cm⁻². b) Eficiencia del H₂O₂ a lo largo del tiempo.

La evaluación de la eficiencia faradaica ofrece una comprensión viable del impacto de la eliminación del oxidante dentro de la solución. Los resultados de la Figura 19(b) coinciden con otros estudios (Rodríguez-Narvaez et al., 2020), en el que se ha sugerido una disminución gradual de la eficiencia global de la generación electroquímica de H₂O₂ en el tiempo cuando se utiliza la superficie BDD, relacionada con reacciones parásitas (Ec. 31-32) (dos Santos et al., 2021; Peralta-Hernández & Godínez, 2014; Steter et al., 2016).



Los valores de CE obtenidos fueron del 52% utilizando 7 mA cm⁻² (■), 26.7% para 15 mA cm⁻² (●), y 14 % para 30 mA cm⁻² (▲). La disminución de CE que se observó a mayores densidades de corriente (j) sugiere un aumento de las reacciones de reducción paralelas en el cátodo BDD, incluyendo la reducción de 4 electrones de O₂ a OH⁻ a través de (Ec. 35) y la reducción directa de protones a H₂, como sugiere (Ec. 36) (Martínez & Bahena, 2009; Rodríguez-Narvaez et al., 2020).





4.2.2 Efecto de la concentración inicial de BNT2

La Figura 20(a) muestra la reducción del COT para el proceso EF utilizando diferentes intensidades de corriente y 100 mg L⁻¹ de colorante diazo BNT2. Como se muestra, el BNT2 se mineralizó gradualmente utilizando $j = 7 \text{ mA cm}^{-2}$ (■) hasta conseguir un 92% de eliminación de COT después de 120 minutos, mientras que el 99% de reducción de COT se observó utilizando $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$ (●) y aplicando una densidad de corriente de 30 mA cm^{-2} (▲), tan sólo se observó una ligera mejora de la mineralización del 99.7%. Se asumió que el EF descrito en ecuaciones 1 y 2, produjo la mineralización BNT2 (Held et al., 1978).

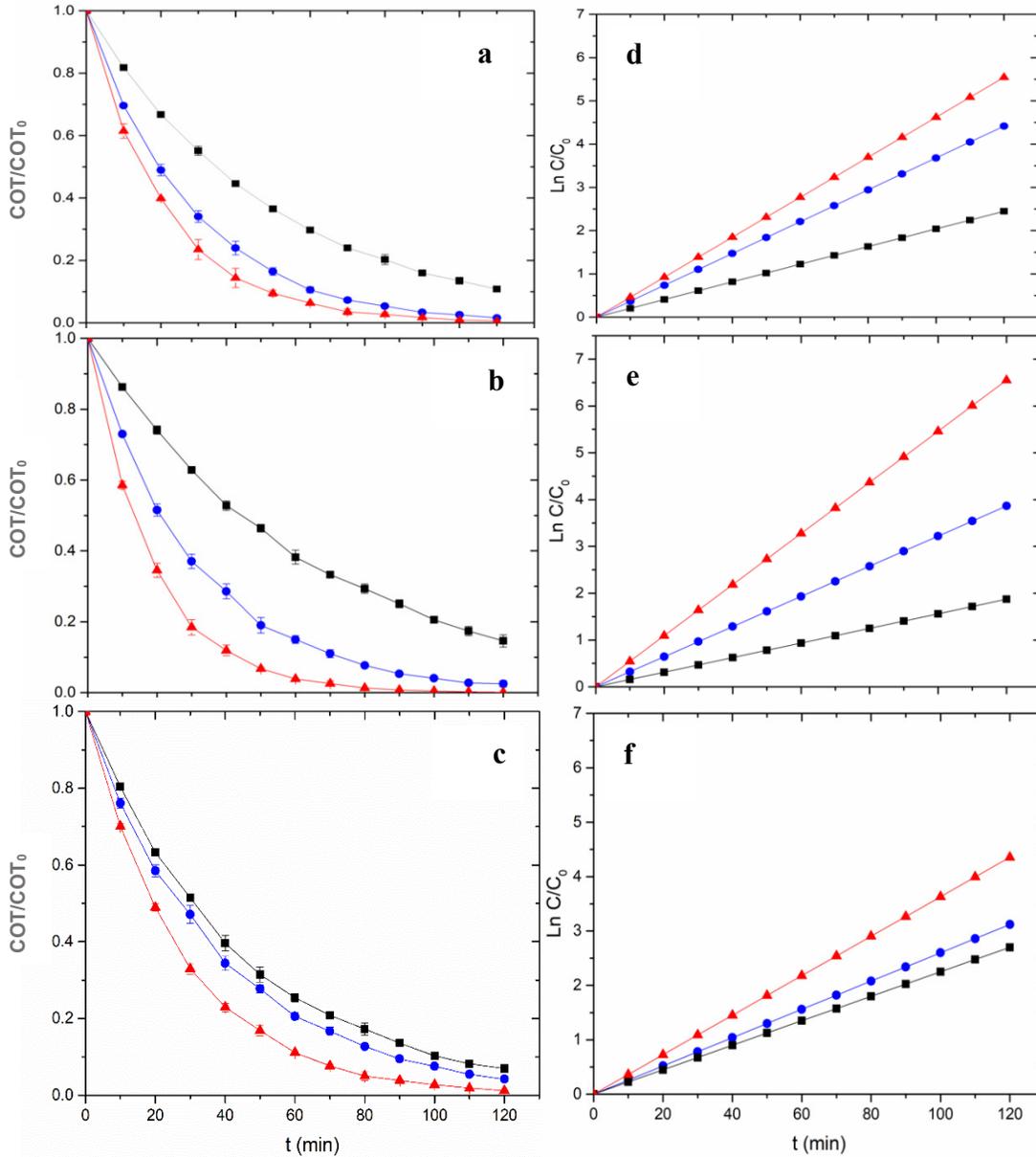


Figura 20. Influencia de la densidad de corriente aplicada (\blacksquare) 7 mA cm^{-2} , (\bullet) 15 mA cm^{-2} , y (\blacktriangle) 30 mA cm^{-2} en el porcentaje de eficiencia de eliminación del color frente al tiempo de electrólisis para la degradación de 4 L de soluciones BNT2 a) 100 mg L^{-1} BNT2, b) 175 mg L^{-1} BNT2, y c) 250 mg L^{-1} en 0.05 M de Na_2SO_4 a un pH 3.0 y 0.3 mM de Fe(II) tratadas en la planta de flujo pre-piloto mediante oxidación por proceso electro-Fenton con un ánodo y un cátodo BDD a temperatura ambiente y un caudal de líquido de 12 L min^{-1} ; (d-f) corresponden a los comportamientos cinéticos.

Se comprobó que la reducción del COT en estas condiciones se ajustaba ($R^2 \geq 0.99$) a un modelo de pseudo primer orden. El aumento de los valores k_{dec} y del tiempo

de vida media ($t_{1/2}$) obtenidos para los datos de la Figura 20 fueron 0.0204 min^{-1} y 28.87 min para 7 mA cm^{-2} , 0.0368 min^{-1} y 18.83 min para $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$, y 0.0462 min^{-1} y 15.0 min para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$.

La Figura 20(b) muestra la reducción del COT cuando la concentración inicial de BNT2 se aumentó a 175 mg L^{-1} utilizando pH 3 y añadiendo 0.3 mM of Fe^{2+} en los diferentes valores de densidad de corriente probados. Como se muestra, el BNT2 se degradó lentamente durante los primeros 120 minutos, produciendo un 84% de degradación cuando 7 mA cm^{-1} (■) fue utilizado. La aplicación de 15 mA cm^{-2} (●) llevó a una degradación de 98% de BNT2, y se observó una degradación del 100% de BNT2 aplicando $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ (▲) después de 120 minutos de tratamiento (Thiam et al., 2015). Los valores obtenidos de k_{dec} y $t_{1/2}$ para $j = 7, 15, \text{ y } 30 \text{ mA cm}^{-2}$ fueron 0.0156 min^{-1} y 44.42 min , 0.0322 min^{-1} y 21.52 min , y finalmente 0.0546 min^{-1} y 12.69 min , respectivamente.

Esto sugiere una cantidad significativa de $\bullet\text{OH}$ con una capacidad de oxidación mucho mayor para eliminar el colorante azoico y sus productos coloreados mediante la mineralización del EF. La mineralización total se logró en aproximadamente 60 minutos para todos los valores de j , como se muestra en la Figura 20(c), cuando se utilizaron 250 mg L^{-1} de la concentración inicial de BNT2. La mineralización fue más rápida con valores crecientes de j desde 7 mA cm^{-2} (■) a 14 mA cm^{-2} (●) hasta 30 mA cm^{-2} (▲) después de 60 min como muestran los valores de la constante de velocidad de reacción. En este contexto, las eficiencias de reducción del COT con sus respectivos análisis cinéticos (Figura 20(f)) fueron las siguientes 95% ($k_{\text{dec}} 0.0225 \text{ min}^{-1}$ y $t_{1/2} = 30.80 \text{ min}$), 93% ($k_{\text{dec}} 0.0260 \text{ min}^{-1}$ y $t_{1/2} = 26.65 \text{ min}$), y 99% ($k_{\text{dec}} 0.0363 \text{ min}^{-1}$ y $t_{1/2} = 19.09 \text{ min}$) para 7 mA cm^{-2} , 14 mA cm^{-2} , y 30 mA cm^{-2} , respectivamente (Cruz-Rizo et al., 2017).

Para comparar la eficiencia de la EF, se realizaron experimentos utilizando el proceso de electro-oxidación (EO) como línea de base. Las pruebas de EO consistieron en utilizar 250 mg L^{-1} de la concentración inicial de BNT2 en 0.05 M de

Na₂SO₄ (pH 3.0 en ausencia de Fe) y $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ a temperatura ambiente. La Figura 21 muestra el proceso de reducción del COT, que alcanza el 62% de eficacia tras 60 minutos de tratamiento ($K_{\text{dec}} 0.0164 \text{ min}^{-1}$ y $t_{1/2} = 42.26 \text{ min}$), lo que sugiere que para la mineralización de BNT2, el proceso EF fue significativamente mejor que el proceso EO con un valor a k_{dec} que fue 2.2 veces mayor.

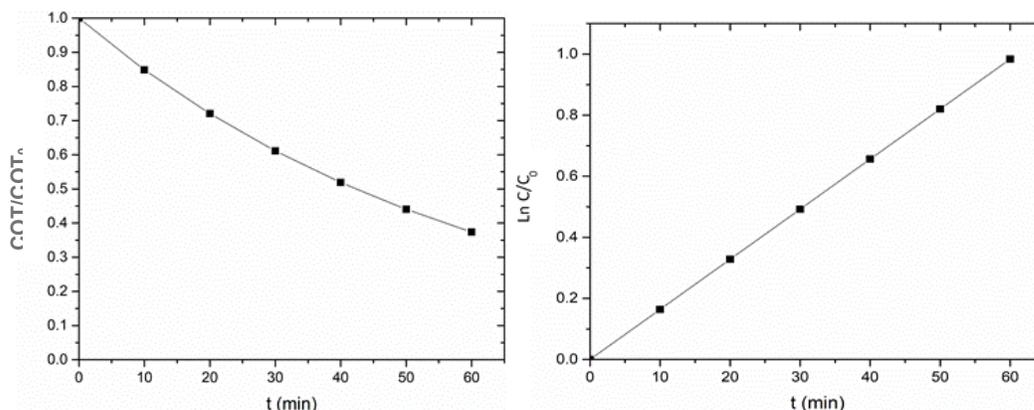


Figura 21. Comportamientos cinéticos: a) Degradación para la electro-oxidación de BNT2 ($C_0 = 250 \text{ mg L}^{-1}$) en una solución de $0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ a un pH 3.0 con 30 mA cm^{-2} vs tiempo; b) LN (C/C_0) vs tiempo (min), que representa la fracción de concentración de tinte removida.

4.2.3 Estimaciones del uso de la energía

Basándose en el análisis del COT (Figura 22), MCE y el consumo de energía (EC_{TOC} , in $\text{kWh}(\text{g}(\text{COT})^{-1})$) se estimaron mediante las (Ec. 6 y 8), respectivamente. La Figura 22(b) muestra los valores de MCE estimados por la (Ec. 6), para los cuales el valor máximo de MCE se alcanzó después de 10 min, posteriormente decayó hasta el 70% después de 120 min de electrólisis. La disminución observada de los valores de MCE puede deberse a una menor concentración de materia orgánica en la solución. La tendencia mostrada por los valores de EC_{COT} (Figura 22(a)) fue la opuesta mostrada en la Figura 22(b), donde el EC_{COT} aumentó progresivamente hasta alcanzar $0.1088 \text{ kWh} (\text{g}(\text{COT})^{-1})$ en un tiempo de 120 min, que es el valor más bajo de eficiencia actual.

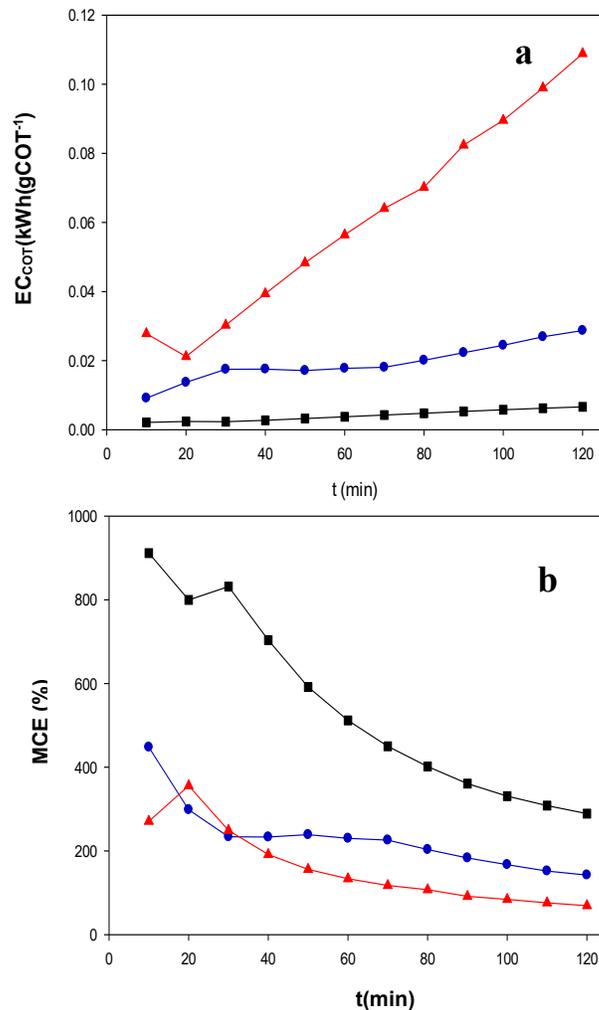


Figura 22. a) Eficiencia de la corriente de mineralización calculada a partir de la (Ecuación 6) frente al tiempo de electrólisis para los experimentos mostrados en la Figura 20(c) bajo diferentes intensidades de corriente: (■) 7 mA cm⁻², (●) 30 mA cm⁻², y (▲) 30 mA cm⁻². b) Consumo de energía.

Como se ha dicho en estudios anteriores, este consumo de energía es aceptable porque se ha conseguido una eliminación del 100% del COT en un tiempo admisible (Burgos-Castillo et al., 2018; Clematis & Panizza, 2021; Alexandro Jhones dos Santos et al., 2020; Thiam et al., 2020). Ambas Figuras 22(a) y (b) están de acuerdo con la tendencia observada en la Figura 20(c), para la cual los valores más altos de

MCE y los valores más bajos de EC_{COT} se obtuvieron cuando la densidad de corriente aumentó a 30 mA cm^{-2} . En otras palabras, la energía aplicada para eliminar COT es menor y más eficiente aplicando la menor densidad de corriente dado que se obtiene mayor mineralización con respecto a la energía aplicada (MCE%) Figura 20(a).

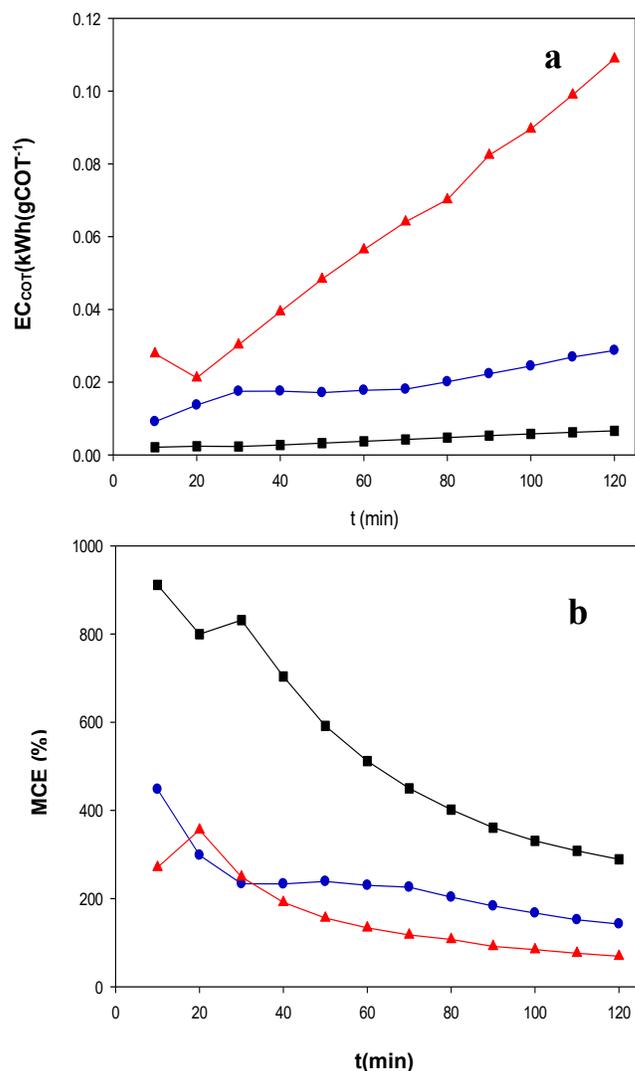


Figura 22. a) Eficiencia de la corriente de mineralización calculada a partir de la (Ecuación 6) frente al tiempo de electrólisis para los experimentos mostrados en la Figura 20(c) bajo diferentes intensidades de corriente: (■) 7 mA cm^{-2} , (●) 30 mA cm^{-2} , y (▲) 30 mA cm^{-2} . b) Consumo de energía.

4.2.4 Evolución de los ácidos carboxílicos

La eliminación de colorantes azoicos mediante el proceso EF es bien conocida por producir ácidos carboxílicos antes de completar la conversión completa a CO_2 (Corona-Bautista et al., 2021). La evolución de los ácidos carboxílicos simples se comprobó mediante el seguimiento de la solución de colorante azoico después de utilizar el proceso EF durante 300 min. Se observaron bajas concentraciones de ácidos maleico (●), fumárico (▼), glioxílico (◄), oxálico (■), fórmico (◆), glicólico (▼), y málico (▲). La Figura 23 muestra la producción de hasta 2.05 mM de ácido maleico, 0.98 mM de ácido fumárico, 1.02 mM de ácido glioxílico, 9.80 mM de ácido oxálico, 1.16 mM de ácido fórmico, 5.02 mM de ácido glicólico y 10.80 mM de ácido málico cuando se utiliza $j = 31 \text{ mA cm}^{-2}$. En el caso del ácido málico, se produce una rápida acumulación a los 175 minutos de reacción. Este comportamiento puede explicarse por la rápida oxidación de la solución en masa generada por los radicales $\bullet\text{OH}$ y la superficie del BDD durante la reacción de Fenton (Corona-Bautista et al., 2021; Thiam et al., 2020).

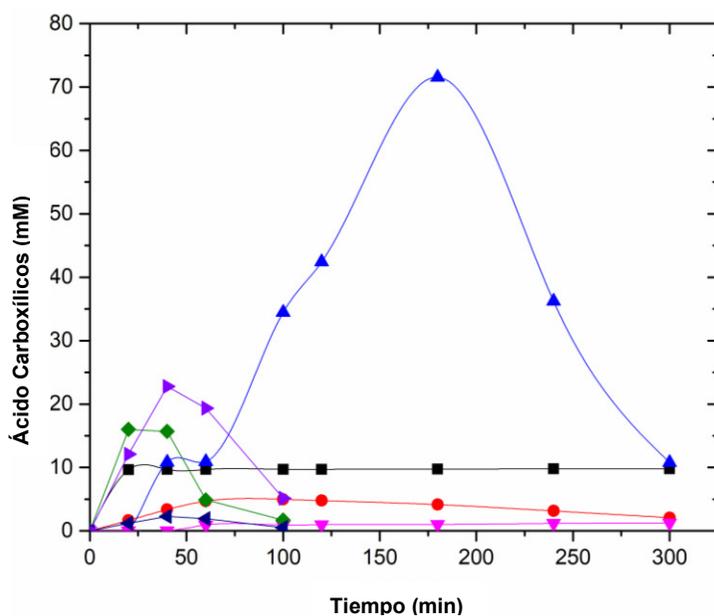


Figura 23. Presencia a lo largo del tiempo de ácido maleico (●), fumárico (▼), glioxílico (◄), oxálico (■), fórmico (◆), glicólico (▼), y málico (▲) en la degradación de la solución de colorante diazo usando una planta de flujo pre-piloto bajo EF con Fe(II) (0.3 mM) a 30 mA cm^{-2} .

Con este estudio podemos observar que la planta pre piloto de Electro-Fenton tiene un excelente funcionamiento para degradar efectivamente aguas sintéticas con compuestos orgánicos, teniendo un %MCE mejor en densidad de corriente más alta 30 mA cm^{-2} y una mineralización del 99%, dicho resultado superó a la Electro-Oxidación.

4.3 Proceso continuo de electrocoagulación y Electro-Fenton

La muestra de agua residual de curtiduría analizada en este estudio proviene de una industria local de Guanajuato (Tabla 13). Las aguas residuales se recogieron tras un tratamiento primario, en el que se consiguió una reducción significativa de los sólidos suspendidos totales (SST). La muestra del efluente se caracterizó con carbono orgánico total (COT), los sólidos suspendidos totales (SST), la conductividad eléctrica y el pH. El pH se determinó utilizando un medidor de pH Oakton EcoTester™ pH 2+Pocket. El análisis del COT se realizó con un analizador Shimadzu TOC-L. La precisión de estas mediciones fue de $\pm 1\%$ inyectando alícuotas de $50 \mu\text{L}$ en el analizador.

Tabla 13. Características del agua residual de tenerías

Parámetro	Valor
DQO (mg L^{-1})	9900–10080
DBO ₅ (mg L^{-1})	550
COT (mg L^{-1})	1950–2060
Sólidos sedimentables (mg L^{-1})	50
SST (mg L^{-1})	445–535
NT (mg L^{-1})	850
Aceites y grasas (mg L^{-1})	11.7–75
Conductividad (mS cm^{-1})	6.1–9.7
pH	3.7–4.3
Potencial Redox ($\pm 1 \text{ mV}$)/SCE	79.86
Temperatura ($\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$)	22.5–25.8
MBAS (mg L^{-1})	35.5
Fósforo total (mg L^{-1})	786
Sulfuro (mg L^{-1})	< 28.9
Cr(VI) (mg L^{-1})	< 0.11
Cloruro (mg L^{-1})	1239

4.3.1 Análisis estadístico y deseabilidad

Se realizó un análisis de la varianza (ANOVA) con un nivel de confianza del 95%, en el que se estableció la precisión mediante una relación de coeficientes R^2 y $\text{adj-}R^2$ (Tabla 14). El ANOVA para los procesos EC y EF mostró significancia para los dos modelos. En el caso de la EC, se observó que el COT lograba una mayor eliminación a medida que aumentaba el tiempo de reacción (60 min) y densidad de corriente (9.7 mA cm^{-2}) (Figura 24). La densidad de corriente, sin embargo, resultó ser más significativa ($P= 0.000$) que el tiempo de reacción ($P= 0.0111$) con un $R^2= 97.4\%$ en ambos casos. El consumo final de energía utilizando estas condiciones óptimas de EC fue de sólo 3.3 kWh m^{-3} .

Tabla 14. Análisis de varianza del proceso de electrocoagulación y electro-Fenton

Modelo	Electrocoagulación	Electro-Fenton	
	Remoción de COT	Remoción COT	Consumo de energía
P-value	0.0001	0	0
Std. error	2.84289	1.81851	0.00639207
R^2	97.41	97.2	98.98
Adjusted R^2	95.25	96.53	98.74

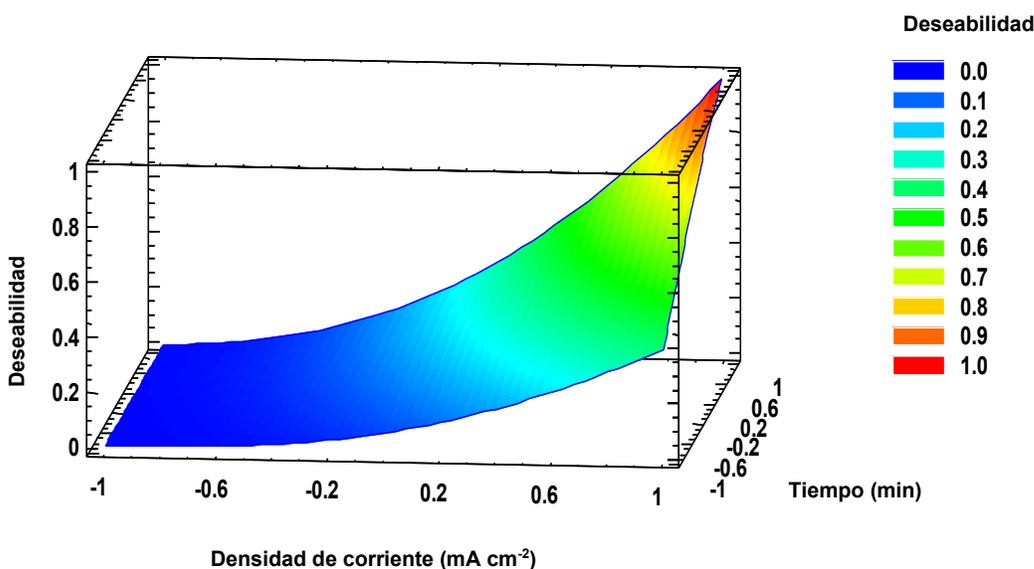


Figura 24. Deseabilidad: Optimización de electrocoagulación

En la EF, se contabilizaron dos factores dependientes: La eliminación de COT y el consumo de energía. De acuerdo con la Tabla 15, estos dos factores se consideraron significativos porque el EF es un método que consume energía. Los valores óptimos del proceso EF fueron $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Fe(II)}] = 2 \text{ mM}$, y tiempo de reacción 217 min (Figura 25) con un consumo de energía final de 19 kWh m^{-3} . La Figura 25 muestra que con una mayor concentración inicial de Fe(II) mejoró el rendimiento del proceso, aunque sigue siendo baja (0.66 mM L^{-1}) para ser aplicada en tratamientos industriales.

Tabla 15. Ecuación modificada con factores significativos para las variables dependientes.

Variable dependiente	Ecuación modificada con factores significativos
Remoción de COT	$R = + 50.3476 + 4.95977 \cdot \text{concentración Fe} + 5.40003 \cdot \text{Densidad de corriente}$
Consumo de energía*	$EC = 0.817276 + 0.0343842 \cdot \text{Densidad de corriente} + 0.0451484 \cdot \text{Tiempo}$

*Transformación Box Cox

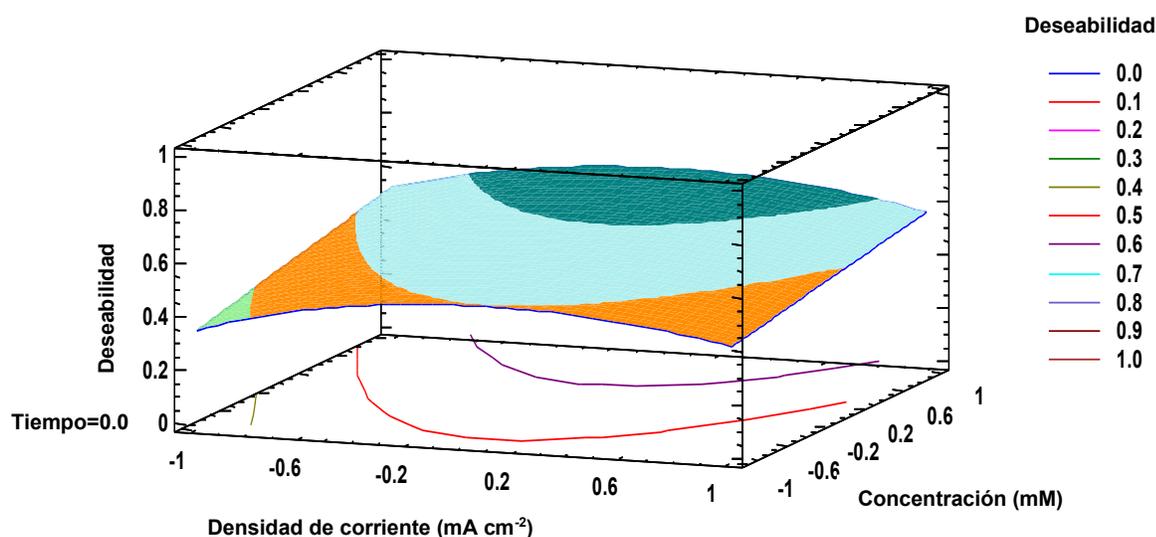


Figura 25. Deseabilidad: Optimización de Electro-Fenton.

En la Figura 26 se puede observar la comparación entre los datos observados y los previstos para cada variable de respuesta en EF. Para estas condiciones, se

encontraron valores de R^2 tan altos como el 85.6 % para la eliminación de COT (Figura 26(a)) y el 98.5 % para el consumo de energía (Figura 26(b)). Estos valores sugieren que las respuestas calculadas concuerdan bastante con los datos experimentales.

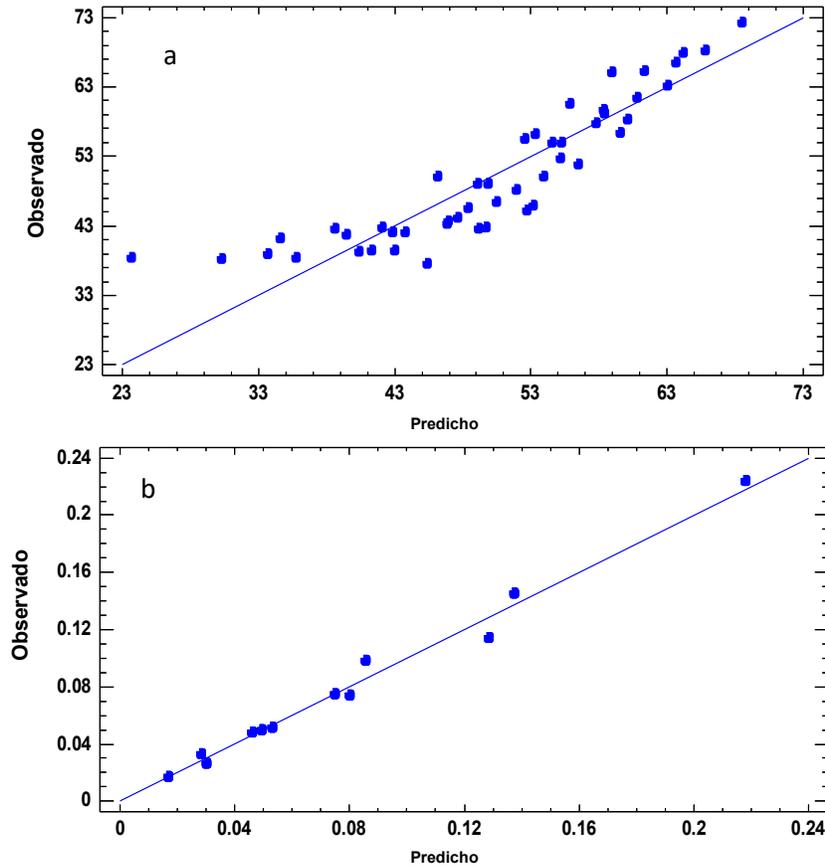


Figura 26. Correlación entre lo observado vs predicho de (a) Remoción COT y (b) Consumo de energía.

4.3.2 Efecto de las variables del proceso

La densidad de corriente aplicada para la EC suele considerarse un factor importante que afecta a la eficiencia del proceso. En este trabajo se encontró que la interacción entre la densidad de corriente y el tiempo de reacción tiene mayor importancia en la eliminación global de COT ($P = 0.3999$), que la densidad de corriente por sí sola. Este hallazgo puede racionalizarse considerando los efectos individuales de la densidad de corriente y el tiempo de reacción en el rendimiento

de la EC. La densidad de corriente genera las especies químicas que intervienen como coagulantes, mientras que el tiempo de reacción permite que se produzca la floculación y la sedimentación.

En el caso de EF, la eliminación de COT se vio significativamente afectada por la densidad de corriente, la concentración inicial de Fe(II) y el tiempo de reacción ($P = 0.000$). Las interacciones entre estos tres parámetros también resultaron significativas ($P = 0.000$), pero fueron menores para la interacción entre la densidad de corriente y la concentración inicial de Fe(II) ($P = 0.0047$). Estos resultados sugieren que la densidad de corriente y el tiempo de reacción tienen un efecto sinérgico para una mayor eliminación de COT y lo mismo puede decirse de la interacción entre el tiempo de reacción y la concentración inicial de Fe(II).

La interacción entre la concentración inicial de Fe(II) y la densidad de corriente se encontró con un efecto menor en comparación con las otras variables. Este resultado se racionaliza teniendo en cuenta las ecuaciones (6 y 7), donde la densidad de corriente está relacionada con la producción de O_2 y, por tanto, de H_2O_2 . Mientras que la concentración de Fe(II) está relacionada con la disponibilidad de iones de hierro, pero juntas están relacionadas con la producción de radicales hidroxilos. Este resultado estadístico indica que se necesita un mayor tiempo de reacción para la eliminación del COT, lo que implica reacciones más complejas y hace que el proceso sea más lento, de acuerdo con los resultados cinéticos. Además, la eliminación de COT se estabilizó cuando se utilizaron valores de densidad de corriente más elevados para el EF (Figura 27(a)), alcanzando una eficiencia máxima del 56%, lo que sugiere que no es necesario aumentar la densidad de corriente más allá de 70 mA cm^{-2} .

El consumo de energía en el proceso sólo se vio afectado por la densidad de corriente y el tiempo de reacción ($P = 0.000$). La Figura 27(b) muestra que a medida que disminuyen los valores de densidad de corriente y tiempo de reacción, el consumo de energía disminuye proporcionalmente. Finalmente, la densidad de

corriente alcanza un valor umbral en el que el consumo de energía se modifica ligeramente (Figura 27(b)), lo que puede ser un signo de que hay menos efectos parásitos a valores de densidad de corriente más bajos.

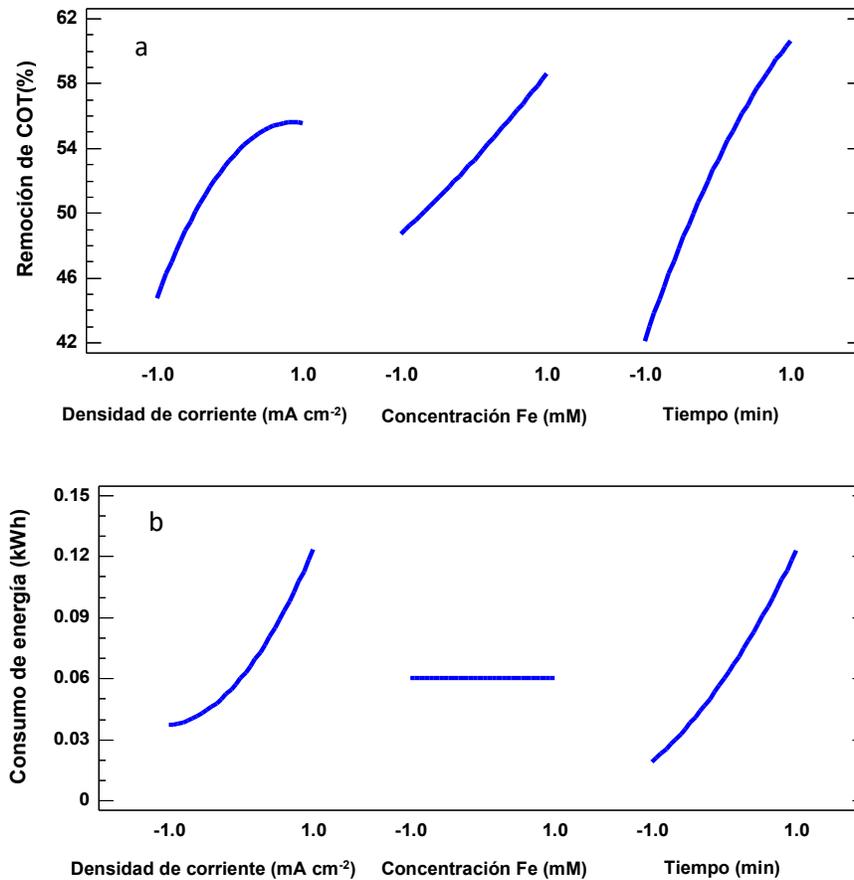


Figura 27. Efectos principales para (a) Remoción COT y (b) consumo de energía.

4.3.3 Tratamiento de aguas residuales de tenerías con el proceso acoplado de EC-EF

La viabilidad de los procesos de tratamiento acoplados EC-EF para reducir el COT de las aguas residuales de curtido se confirmó mediante el análisis MSR (Palo et al., 2014). Se llevó a cabo una primera serie de pruebas para evaluar la EC. La reducción del COT fue posible aplicando EC que redujo la carga de COT en un 37.5% para 9.7 mA cm⁻². Una reducción menor del COT (27.6% y 2%) se consiguió con 5.55 y 2.7 mA cm⁻², respectivamente. Esta tendencia puede explicarse por el

aumento de la concentración de Fe^{+2} en la solución (Ec. 1) que favorece la formación de complejos de los contaminantes orgánicos con las especies de hierro, como se vio en la sección 2.2.5.1.2. Por último, el aumento del pH observado para la EC se atribuyó a los iones hidroxilo formados en el cátodo, junto con la evolución de H_2 . No se esperaba que se generaran iones hidroxilo en el ánodo porque la evolución de O_2 está muy desfavorecida en comparación con la Ecuación (1).

Utilizando la EC, la turbidez de las aguas residuales de la curtiduría disminuyó drásticamente con el tiempo de electrólisis hasta clarificarse completamente al final del tratamiento, lo que sugiere que la EC es capaz de desestabilizar las especies coloidales y modificar su potencial zeta aumentando la aglomeración y la precipitación (Espinoza-Quiñones et al., 2009). La generación de lodos durante la EC es uno de los principales inconvenientes debido al riesgo potencial asociado debido a su probable toxicidad. Para evaluar el riesgo, se analizaron los lodos recogidos tras 60 minutos de EC utilizando $j = 9.7 \text{ mA cm}^{-2}$ para determinar las características de los materiales peligrosos (Isarain-Chávez et al., 2014). Los resultados de la caracterización se muestran en la Tabla 16, cabe destacar que los lodos no eran corrosivos, ni reactivos, y no se detectó ningún rastro de toxicidad ambiental. Por consiguiente, es razonable considerar que los residuos no suponen una amenaza para el medio ambiente.

Tabla 16. Caracterización de los lodos obtenidos después de 220 min de tratamiento EC de 260 mL del efluente de la tenería a 9.7 mA cm^{-2} de acuerdo a la NOM-052-SEMARNAT-2005 y NOM-053-SEMARNAT-1993 de la Norma Oficial Mexicana.

Parámetro	Resultado	Datos	Límite máximo permitido
Corrosión	No corrosivo	pH 7.01 ± 0.46 $0.25 \pm 0.05 \text{ mg HCN Kg}^{-1}$	$2.3 \leq \text{pH} \leq 12.35$ 250 mg HCN Kg^{-1}
Reactividad	No reactivo	$51.57 \pm 0.01 \text{ mg H}_2\text{S Kg}^{-1}$	500 mg $\text{H}_2\text{S Kg}^{-1}$
Toxicidad ambiental	No tóxico	No hay metales peligrosos ni orgánicos detectados por GCMS	

Se aplicó EF en el agua clarificada obtenida después de la EC para una mayor reducción de la carga de COT. La influencia de la concentración inicial de Fe(II) (e.j., 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 mM) y los valores aplicados de j (39, 47 y 70 mA cm⁻²) se evaluó manteniendo un pH = 3.0. Como se muestra en la Figura 28(a), cuando se aplica 39 mA cm⁻² con (●) 0.5 mM Fe(II) resulta en la remoción de COT de 42.75 %; (▲) 1.0 mM Fe(II) produce remoción de COT de 45.97 %; (■) 1.5 mM Fe(II) en 51.89%; y (◆) 2.0 mM en 56.31 % después de 240 min. La baja oxidación alcanzada por EF en estas condiciones podría estar asociada a la inhibición de la interacción entre el Fe(II) añadido y el H₂O₂ para actuar en la reacción de Fenton (Ec. 7) (Kurt et al., 2007). Estos resultados sugieren la viabilidad de EF para llevar a cabo el tratamiento de los efluentes del curtido. Sin embargo, el resultado final no fue satisfactorio, por lo que se aumentó la densidad de corriente (47 mA cm⁻²) (Figura 28(b)). Utilizando $j = 47$ mA cm⁻², 52.66 % de reducción del COT se consiguió con 0.5 mM (●); 59.75 % de remoción de COT se consiguió con 1.0 mM Fe(II) (▲); 65.29 % con 1.5 mM Fe(II) (■); y 67.96 % con 2.0 mM Fe(II) (◆). Cuando la densidad de corriente se incrementó a 70 mA cm⁻², se observó una tendencia diferente como se muestra en la Figura 28(c). Para estas condiciones, la reducción del COT aumentó como sigue: 58.34 % con 0.5 mM Fe(II) (●), 63.15 % con 1.0 mM Fe(II) (▲), 68.20 % con 1.5 mM Fe(II) (■), y 72.33 % con 2.0 mM Fe(II) (◆).

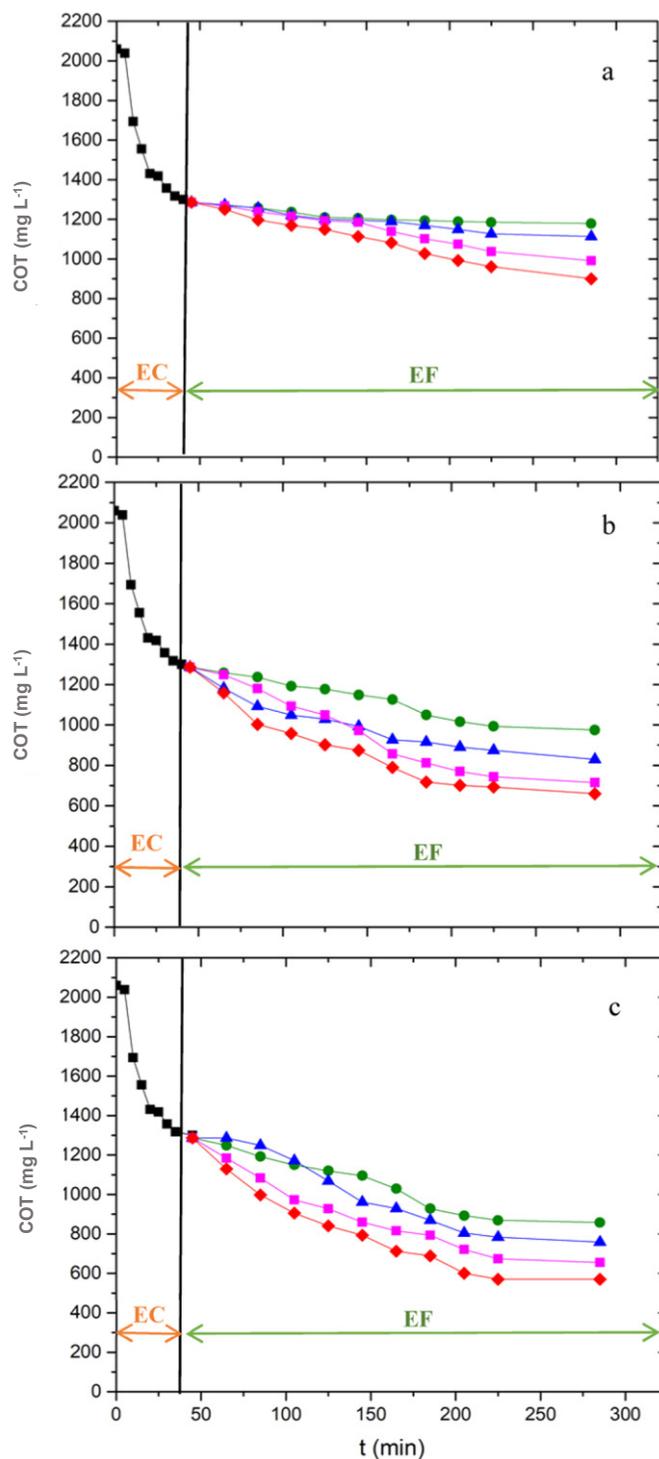


Figura 28. Variación de COT con tiempo de electrolisis para la degradación de 3 L de agua residual real de tenería bajo un proceso de EC-EF, EC por 45 min seguido por EF por 240 min. Densidad de corriente: a) 39 mA cm⁻², b) 47 mA cm⁻², and c) 70 mA cm⁻² bajo concentraciones de Fe(II): (●) 0.5 mM, (▲) 1.0 mM, (■) 1.5 mM, and (◆) 2 mM.

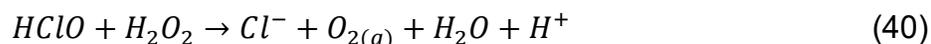
La menor capacidad de oxidación de EF a una baja concentración inicial de Fe(II) podría estar relacionada con la pérdida de especies oxidantes por la acción inhibidora del Fe(II) añadido y el H₂O₂ generado. Así, el contenido de Fe(II) libre para actuar en la reacción de Fenton (Ec. 7) puede reducirse en gran medida debido a la formación de complejos de FeS (Ec. 35-37) y Cl⁻ (C A Martínez-Huitle et al., 2009).



La generación de una menor concentración de Cl⁻ eventualmente transportada al ánodo de la BDD puede producir menores cantidades de HClO (Ec. 38-39).



El H₂O₂ electrogenerado en el cátodo de BDD puede destruir la formación de HClO (Ec. 41) y [•]OH en la solución por medio de la reacción Fenton (Ec. 7) y también pueden ser eliminados por el Cl⁻, dando lugar a especies de cloro activas más débiles, como ClOH⁻, Cl[•], Cl²⁻ y Cl₂ (Ec. 40-45) (Cruz-González et al., 2012; De Laat et al., 2004; Grebel et al., 2010; Kwon et al., 2020; Martínez-Huitle & Brillas, 2009).



Cuando se utilizó 3.0 mM Fe(II) para EF, la cantidad de Fe(II) libre fue lo suficientemente alta para reaccionar eficientemente con H₂O₂ generado produciendo cantidades suficientes de radicales •OH por medio de la reacción Fenton (Ec. 7), lo cual aumenta la oxidación de COT. El aumento de la remoción de COT con el incremento de *j* en EF puede estar asociado a las grandes cantidades de BDD(•OH), HClO en el ánodo de BDD, y de •OH dentro de la solución por el incremento de la producción H₂O₂ como se sugiere en la Ec. 6 (Chuang et al., 2017; Martínez-Huitle & Brillas, 2009). Aunque altos valores de remoción de COT se pueden alcanzar por el incremento de los valores de *j* y la reacción de tiempo en EF, entonces el proceso de optimización resulta valido debido a que valores bajos de *j* son más eficientes en términos de consumo de energía comparado con el tiempo de reacción (Figura 28(b)).

4.3.4 Análisis cinético

Los datos de la Figura 28 se ajustaron utilizando un modelo cinético predictivo como se muestra en la Figura 29(a), el mejor ajuste se encontró utilizando una cinética de sexto orden para el experimento de la EC obteniendo una constante de velocidad cinética $1.4 \times 10^{-18} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}^{-5} \text{ min}^{-1}$ ($R^2=0.9874$) (Jansson, 1980). La línea continua de la Figura 29(a) muestra el ajuste teórico de Ec. 46:

$$C = \frac{C_0}{\sqrt[5]{5C_0^5 k_{EC} t + 1}} \quad (46)$$

donde C es la concentración de COT en el tiempo t, C₀ es la concentración inicial de COT y k_{EC} es la constante de velocidad cinética de electrocoagulación. La Figura 29(b) muestra el ajuste de tercer orden para los experimentos de EF a 47 mA cm⁻² donde el ajuste teórico viene dado por:

$$C = \frac{C_0}{\sqrt[2]{2C_0^2 k_{EF} t + 1}} \quad (47)$$

donde k_{EF} es la constante de velocidad cinética de EF. Como se muestra en la Tabla 8, los valores de la constante de velocidad cinética aumentaron con el incremento de la densidad de corriente aplicada y la concentración inicial de Fe(II), de acuerdo

con las tendencias mostradas en la Figura 28. Además, la cinética de sexto orden para el proceso EC confirma una rápida reducción del COT, mayor que la cinética de tercer orden del proceso EF. No obstante, cabe destacar que los datos experimentales no mostraron un ajuste perfecto debido a la naturaleza y complejidad del efluente. Sin embargo, esta información podría ser útil como punto de partida para futuros estudios con aguas residuales reales para dilucidar el complejo mecanismo de eliminación de contaminantes o la modelización y simulación.

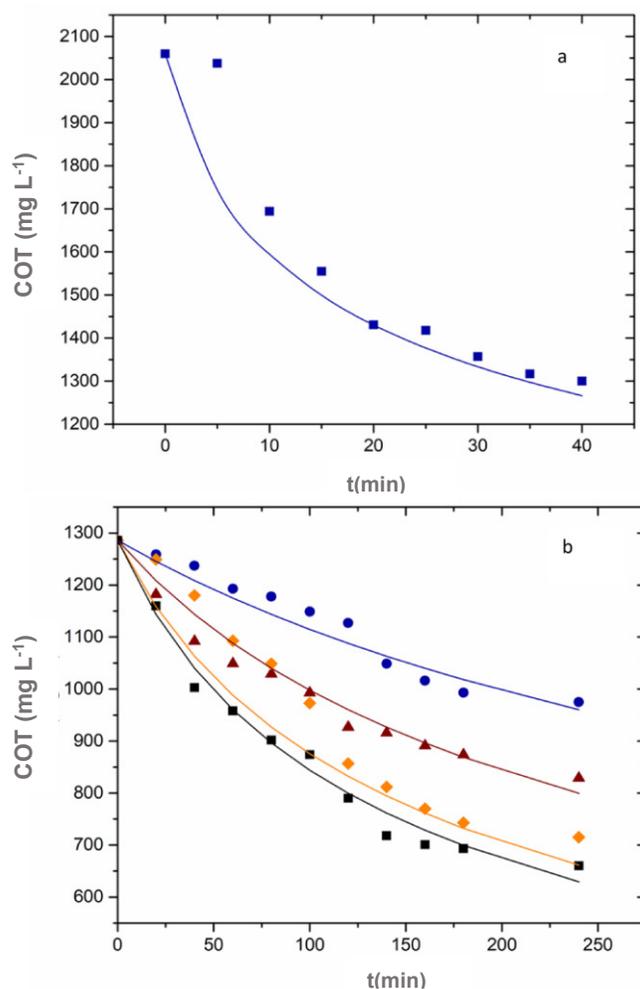


Figura 29. Comportamiento cinético basado en el proceso de Electro-Fenton de: a) modelo cinético predictivo y b) Ajuste de tercer orden para los experimentos de EF a 47 mA cm⁻².

Tabla 17. Constantes cinéticas de tercer orden de EF obtenidas del análisis de los experimentos de EF.

[Fe(II)]	kEF (mg L ⁻¹) ⁻² min ⁻¹		
0.5 mM	39 mA cm ⁻²	47 mA cm ⁻²	70 mA cm ⁻²
	2.5 × 10 ⁻¹⁰	1 × 10 ⁻⁹	2 × 10 ⁻⁹
	R ² = 0.8713	R ² = 0.9504	R ² = 0.9320
1 mM	4.5 × 10 ⁻¹⁰	2 × 10 ⁻⁹	3 × 10 ⁻⁹
	R ² = 0.9739	R ² = 0.9760	R ² = 0.9534
	1 × 10 ⁻⁹	3.5 × 10 ⁻⁹	4 × 10 ⁻⁹
1.5 mM	R ² = 0.9734	R ² = 0.9578	R ² = 0.9759
	1.5 × 10 ⁻⁹	4 × 10 ⁻⁹	0.5 × 10 ⁻⁸
	R ² = 0.9833	R ² = 0.9601	R ² = 0.9486

4.3.5 Efectos de contribución

Se observó un efecto sinérgico entre EC y EF, ya que el proceso acoplado mostró una mejora en la degradación de contaminantes en comparación con los procesos individuales (Berberidou et al., 2007; Frangos et al., 2016). Dado que el efecto sinérgico es una contribución de los dos procesos, la contribución de todos los factores individuales puede estimarse mediante las ecuaciones 48 y 49.

$$\%EC = \left(\frac{P_{EC}}{P_{EC-EF}} \right) * 100 \quad (48)$$

$$\%EF = \left(\frac{P_{EF}}{P_{EC-EF}} \right) * 100 \quad (49)$$

donde P_{EC}, P_{EF} y P_{EC-EF} son la cantidad de degradación de contaminantes por el proceso EC, EF y EC-EF, respectivamente, tras 280 minutos de tratamiento. Según la Figura 30, el mejor rendimiento de EC-EF se observó utilizando 70 mA cm⁻² y 2 mM de Fe(II) (Figura 30(a)), lo que sugiere que los efectos sinérgicos significativos de EC junto con el proceso de EF probablemente están relacionados con el aumento de la producción de radicales hidroxilos debido a los diferentes mecanismos de generación de •OH en los procesos combinados, o la mejora de la transferencia de masa de orgánicos entre el líquido y la superficie de los electrodos.

Los resultados del efecto de contribución confirman que el proceso acoplado EC-EF mejora en gran medida la degradación de los contaminantes y su optimización basada en el análisis estadístico mostró que pueden obtenerse varias combinaciones en función del resultado deseado. Por ejemplo, si se pretende reducir el consumo de energía sin comprometer los altos valores de eliminación de COT (Figura 30(c)), aumentar el tiempo de reacción para la EC y disminuirlo para la EF es probablemente la mejor estrategia.

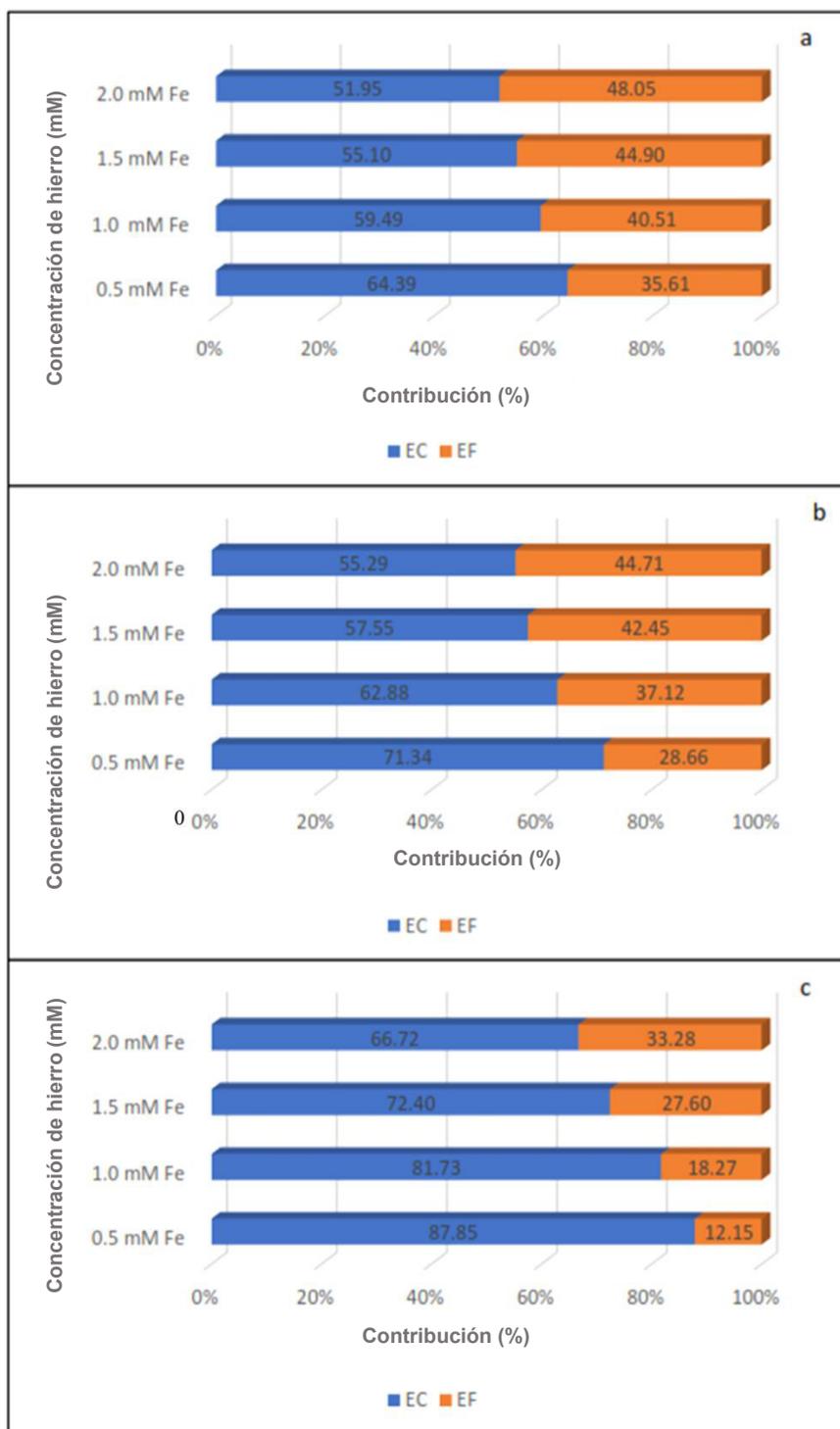


Figura 30. Porcentaje de contribución de los procesos EC-EF: a) 70 mA cm⁻², b) 47 mA cm⁻², y c) 39 mA cm⁻².

CAPÍTULO V.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS PARA TRABAJOS FUTUROS

5.1 Conclusiones

En el presente estudio, se optimizó los procesos de electrocoagulación, Electro-Fenton, y sus interacciones sinérgicas para el tratamiento de aguas sintéticas y aguas residuales reales, para entender el proceso. Las conclusiones son las siguientes:

- Los resultados de las pruebas ANOVA revelaron que todos los parámetros afectan a la eliminación del colorante, CO, CEN, CEL, q_e y eliminación de SDT.
- La mayor deseabilidad para todas las respuestas se obtiene con los parámetros de la EC: pH (3), densidad de corriente (6.4 mA m^{-2}), concentración inicial de colorante (125 mg L^{-1}), concentración de NaCl (1000 mg L^{-1}) y caudal de entrada (176 mL min^{-1}).
- Cuando se utilizan menos respuestas en el modelo estadístico repercute en resultados óptimos. Por ejemplo, el CO aumenta de 0.053 a $0.7 \text{ US\$ m}^{-3}$ sólo para obtener un aumento de la remoción del colorante del 71% al 95%. Con esto también aumenta el SDT en el agua tratada.
- La cinética de adsorción se ajusta mejor al modelo de pseudo-primer orden, donde la velocidad de reacción es proporcional a la densidad de corriente y a la concentración de NaCl; $q_{e_{exp}}$ a la concentración inicial de tinte; y mayor k 1.14 min^{-1} a un mínimo de $1 \text{ kW h m}^{-1} \text{ orden}^{-1}$.
- El tratamiento real de ARPC, basado en los resultados optimizados, obtuvo una eliminación de SDT del 76% y una eliminación de DQO del 23.5%, con un coste de $0.84 \text{ US\$ m}^{-3}$ y 20.6 KWh m^{-3} de consumo energético.
- Dentro de la formación de lodos, se confirmó una generación de nanopartículas de hierro que cambian sus cualidades, dependiendo de los parámetros iniciales (input) utilizados.
- El H_2O_2 puede generarse y acumularse electroquímicamente a flujos de hasta $Q = 12 \text{ L min}^{-1}$, que se incrementa con el aumento de la corriente

aplicada, alcanzando una acumulación de $0.0017 \text{ mol L}^{-1}$ cuando se aplica una densidad de corriente de 30 mA cm^{-2} .

- La reacción de Electro-Fenton promovió mayores tasas de degradación (1.6 veces más que el proceso EO- H_2O_2) debido a la mayor cantidad de radicales HO^\cdot generados.
- Cuando se aplicó el proceso EO- H_2O_2 utilizando las mismas condiciones experimentales que el proceso EF, la tasa cinética de mineralización disminuyó de 0.0363 s^{-1} a 0.0164 s^{-1} debido a la mayor competencia por la misma cantidad de oxidantes de las especies intermedias generadas en el proceso.
- Las mejores condiciones de funcionamiento de la planta pre-piloto para utilizar el proceso EF para tratar el efluente de aguas residuales de curtiduría simulado fueron: densidad de corriente = 30 mA cm^{-2} , pH = 3 y concentración inicial de colorante diazo BNT2 de 250 mg L^{-1} . Estas condiciones produjeron un EC_{COT} de $0.01088 \text{ kWh (g COT)}^{-1}$.
- Es posible la electrogeneración de H_2O_2 en el tratamiento de EF utilizando electrodos BDD para aguas residuales reales de curtiduría.
- El análisis estadístico, la optimización y el efecto sinérgico del proceso acoplado EC-EF ofrece la comprensión de las estrategias para llevar a cabo el tratamiento de aguas residuales reales utilizando un bajo consumo de energía (22.3 kWh m^{-3}) y logrando una mineralización superior al 60%.
- En el proceso EC-EF, la densidad de corriente y el tiempo de reacción resultaron estadísticamente significativos.
- El proceso de EC logró una reducción de la carga de COT cercana al 40% después de 60 minutos, donde la interacción de la densidad de corriente y el tiempo de reacción se encontraron estrechamente vinculados al proceso de coagulación y floculación.
- Cuando se aplicó EC-EF, se logró más del 70% de remoción de COT y mineralización utilizando 2.0 mM de Fe(II) y 70 mA cm^{-2} de densidad de corriente. Sin embargo, los valores óptimos desde el punto de vista

económico se encontraron utilizando una densidad de corriente de 40 mA cm⁻² y 217 minutos, con un consumo de energía tan bajo como 19 kWh m⁻³.

- El tratamiento EC fue más rápido (cinética de sexto orden), comparado con el tratamiento EF (cinética de tercer orden).

5.2 Trabajos futuros

Los puntos destacados en este trabajo dan las bases para mejorar los procesos de electrocoagulación y EF para poder ser aplicados en ambientes reales. Con base a los puntos encontrados, los trabajos futuros pueden ser:

- Ampliar el estudio estadístico con los factores y respuestas estudiadas a agua residual real.
- Ampliar el estudio de floculación-coagulación utilizando acero al carbón y otros materiales para con el objetivo de comparar los mecanismos.
- Aprovechar el aumento de los iones de hierro después del tratamiento de electrocoagulación para aplicar EF.
- Ampliar el estudio en el lodo generado de la EC para poder reutilizar los lodos.
- Extender el estudio a los demás tipos de agua residual de tenerías.
- Seguimiento de la remoción de contaminantes orgánicos persistentes (COP) en aguas residuales reales.
- Aplicar un sistema completo hasta su potabilización.

Bibliografía

- Abbas Abdulsada, S. (2021). *Improved Corrosion Resistance for Reinforced Concrete Using Environmentally Friendly Inhibitors*. <https://doi.org/10.14750/ME.2021.040>
- Abbasi, S., Mirghorayshi, M., Zinadini, S., & Zinatizadeh, A. A. (2020). A novel single continuous electrocoagulation process for treatment of licorice processing wastewater: Optimization of operating factors using RSM. *Process Safety and Environmental Protection*, 134, 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.005>
- Agbovi, H. K., & Wilson, L. D. (2021). Adsorption processes in biopolymer systems: fundamentals to practical applications. In *Natural Polymers-Based Green Adsorbents for Water Treatment* (pp. 1–51). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820541-9.00011-9>
- Aguilar-Ascon, E., Marrufo-Saldana, L., & Neyra-Ascon, W. (2020). Efficiency of Electrocoagulation Method to Reduce COD, BOD and TSS in Tannery Industry Wastewater: Application of the Box-Behnken Design. *Leather and Footwear Journal*, 20(3), 217–228. <https://doi.org/10.24264/lfj.20.3.1>
- Aguilar, Z. G., Brillas, E., Salazar, M., Nava, J. L., Sirés, I., Alcocer, S., Picos, A., Uribe, A. R., Pérez, T., & Peralta-Hernández, J. M. (2018). Comparative study for degradation of industrial dyes by electrochemical advanced oxidation processes with BDD anode in a laboratory stirred tank reactor. *Chemosphere*, 205, 682–689. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.155>
- Al-Khalid, T., Surkatti, R., & El-Naas, M. H. (2020). Organic Contaminants in Industrial Wastewater: Prospects of Waste Management by Integrated Approaches. In *Combined Application of Physico-Chemical & Microbiological Processes for Industrial Effluent Treatment Plant* (pp. 205–235). Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-15-0497-6_10
- Alam, R., Khan, S. U., Usman, M., Asif, M., & Farooqi, I. H. (2022). A critical review on treatment of saline wastewater with emphasis on electrochemical based approaches. *Process Safety and Environmental Protection*, 158, 625–643. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.11.054>
- Ali, Z., Malik, R. N., & Qadir, A. (2013). Heavy metals distribution and risk assessment in soils affected by tannery effluents. *Chemistry and Ecology*, 29(8), 676–692. <https://doi.org/10.1080/02757540.2013.810728>
- Alvarez Cisneros, D. (2020). *Factores determinantes entre el uso de sal de cromo en polvo y sal de cromo líquido a nivel industrial* [Universitat de Lleida]. <http://ciatec.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1019/145>
- Alvarez, S. G., Maldonado, M., Gerth, A., & Kuschik, P. (2004). Caracterización de Agua Residual de Curtiduría y Estudio del Lirio Acuático en la Recuperación de Cromo. *Información Tecnológica*, 15(3), 75–80. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642004000300012>

- Anantha Singh, T. S., & Ramesh, S. T. (2013). New Trends in Electrocoagulation for the Removal of Dyes from Wastewater: A Review. *Environmental Engineering Science*, 30(7), 333–349. <https://doi.org/10.1089/ees.2012.0417>
- Aoyama, T., Nagoshi, M., Nagano, H., Sato, K., & Tachibana, S. (2010). Selective Backscattered Electron Imaging of Material and Channeling Contrasts in Microstructures of Scale on Low Carbon Steel Controlled by Accelerating Voltage and Take-off Angle. *Tetsu-to-Hagane*, 96(11), 654–658. <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.96.654>
- Arellano, M., Oturan, N., Oturan, M. A., Pazos, M., Sanromán, M. Á., & González-Romero, E. (2020). Differential pulse voltammetry as a powerful tool to monitor the electro-Fenton process. *Electrochimica Acta*, 354, 136740. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136740>
- Asaithambi, P., Aziz, A. R. A., & Daud, W. M. A. B. W. (2016). Integrated ozone—electrocoagulation process for the removal of pollutant from industrial effluent: Optimization through response surface methodology. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 105, 92–102. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.03.013>
- Baltazar Campos, H., Orona Tamayo, D., Kato Miranda, E., & Arcibar Orozco, J. A. (2020). Remediación de la contaminación del agua del río turbio mediante humedales artificiales. *MISCELÁNEA CIENTÍFICA EN MÉXICO*, 13–25. <http://ciatec.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1019/217>
- Bedolla-Guzman, A., Sirés, I., Thiam, A., Peralta-Hernández, J. M., Gutiérrez-Granados, S., & Brillas, E. (2016). Application of anodic oxidation, electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton to decolorize and mineralize acidic solutions of Reactive Yellow 160 azo dye. *Electrochimica Acta*, 206, 307–316. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.166>
- Berberidou, C., Poullos, I., Xekoukoulotakis, N. P., & Mantzavinos, D. (2007). Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74(1–2), 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.01.013>
- Bharagava, R. N., Saxena, G., Mulla, S. I., & Patel, D. K. (2018). Characterization and Identification of Recalcitrant Organic Pollutants (ROPs) in Tannery Wastewater and Its Phytotoxicity Evaluation for Environmental Safety. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 75(2), 259–272. <https://doi.org/10.1007/s00244-017-0490-x>
- Bingül, Z., Irdemez, Ş., & Demircioğlu, N. (2021a). Effect of controlled and uncontrolled pH on tannery wastewater treatment by the electrocoagulation process. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1–16. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1925261>
- Bingül, Z., Irdemez, Ş., Kul, S., Ekmekyapar Torun, F., & Demircioğlu, N. (2021b). Investigation of organic and inorganic matters removal from tannery wastewater

- using iron plate electrode by electrocoagulation process. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1–14. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1953002>
- Bingul, Z., Irdemez, S., Yildiz, Y. Ş., & Demircioglu, N. (2022). Organic and inorganic matter removal from tannery wastewater using the electrocoagulation process. *International Journal of Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04144-5>
- Burgos-Castillo, R. C., Sirés, I., Sillanpää, M., & Brillas, E. (2018). Application of electrochemical advanced oxidation to bisphenol A degradation in water. Effect of sulfate and chloride ions. *Chemosphere*, 194, 812–820. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.014>
- Caglayan, P. (2019). Enzymatic Reactions and Phylogenetic Analysis of Haloversatile Bacteria Isolated from Çamaltı Saltern Salt Samples used in the Leather Industry. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 114(12), 450–461. <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/1572>
- Carrillo González, G., Azamar Alonso, A., & Cervantes Torre-Marín, G. (2017). Innovación tecnológica y curtiduría en el estado de Guanajuato. *Economía Informa*, 402(1), 66–79. <http://www.economia.unam.mx/assets/pdfs/econinfo/402/06CarrilloAzamarCervantes.pdf>
- Chandra, R., Bharagava, R. N., Yadav, S., & Mohan, D. (2009). Accumulation and distribution of toxic metals in wheat (*Triticum aestivum* L.) and Indian mustard (*Brassica campestris* L.) irrigated with distillery and tannery effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 1514–1521. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.040>
- Channei, D., Phanichphant, S., Nakaruk, A., Mofarah, S., Koshy, P., & Sorrell, C. (2017). Aqueous and Surface Chemistries of Photocatalytic Fe-Doped CeO₂ Nanoparticles. *Catalysts*, 7(12), 45. <https://doi.org/10.3390/catal7020045>
- Chen, Y., Jiang, W., Liu, Y., Chen, M., He, Y., Edem, M. A., Wang, T., & Chen, J. (2019). Optimization of an integrated electrocoagulation/sedimentation unit for purification of polymer-flooding sewage. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 842(April), 193–202. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.04.049>
- Chowdhury, M., Mostafa, M. G., Biswas, T. K., Mandal, A., & Saha, A. K. (2015). Characterization of the Effluents from Leather Processing Industries. *Environmental Processes*, 2(1), 173–187. <https://doi.org/10.1007/s40710-015-0065-7>
- Chuang, Y.-H., Chen, S., Chinn, C. J., & Mitch, W. A. (2017). Comparing the UV/Monochloramine and UV/Free Chlorine Advanced Oxidation Processes (AOPs) to the UV/Hydrogen Peroxide AOP Under Scenarios Relevant to Potable Reuse. *Environmental Science & Technology*, 51(23), 13859–13868. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03570>

- Clematis, D., & Panizza, M. (2021). Electrochemical oxidation of organic pollutants in low conductive solutions. *Current Opinion in Electrochemistry*, 26, 100665. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100665>
- Cornejo, O. M., Murrieta, M. F., Castañeda, L. F., & Nava, J. L. (2020). Characterization of the reaction environment in flow reactors fitted with BDD electrodes for use in electrochemical advanced oxidation processes: A critical review. *Electrochimica Acta*, 331, 135373. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135373>
- Corona-Bautista, M., Picos-Benítez, A., Villaseñor-Basulto, D., Bandala, E., & Peralta-Hernández, J. M. (2021). Discoloration of azo dye Brown HT using different advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 267, 129234. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129234>
- Covington, A. D. (2011). *Tanning Chemistry: The Science of Leather* (first). The Royal Society of Chemistry.
- Cruz-González, K., Torres-López, O., García-León, A., Guzmán-Mar, J. L., Reyes, L. H., Hernández-Ramírez, A., & Peralta-Hernández, J. M. (2010). Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode. *Chemical Engineering Journal*, 160(1), 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.043>
- Cruz-González, Karla, Torres-Lopez, O., García-León, A. M., Brillas, E., Hernández-Ramírez, A., & Peralta-Hernández, J. M. (2012). Optimization of electro-Fenton/BDD process for decolorization of a model azo dye wastewater by means of response surface methodology. *Desalination*, 286, 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.005>
- Cruz-Rizo, A., Gutiérrez-Granados, S., Salazar, R., & Peralta-Hernández, J. M. (2017). Application of electro-Fenton/BDD process for treating tannery wastewaters with industrial dyes. *Separation and Purification Technology*, 172, 296–302. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.029>
- Cuajimalpa, U. (2020, September 3). Más que Turbio, el río que cruza León es un mar de porquería por culpa de curtidores: colectivo. *Miscelanea*. [http://www.cua.uam.mx/news/miscelanea/mas-que-turbio-el-rio-que-cruza-leon-es-un-mar-de-porqueria-por-culpa-de-curtidores-colectivo#:~:text=Sep 2020%2F Miscelanea-,MÁS que Turbio%2C el río que cruza León es un,por culpa de curtidores%3A colectivo&text=Ciu](http://www.cua.uam.mx/news/miscelanea/mas-que-turbio-el-rio-que-cruza-leon-es-un-mar-de-porqueria-por-culpa-de-curtidores-colectivo#:~:text=Sep%2020%2F%20Miscelanea-,M%C3%A1s%20que%20Turbio%2C%20el%20r%C3%ADo%20que%20cruza%20Le%C3%B3n%20es%20un%2C%20por%20culpa%20de%20curtidores%3A%20colectivo&text=Ciu)
- Damaraju, M., Bhattacharyya, D., Panda, T. K., & Kurilla, K. K. (2020). Marigold wastewater treatment in a lab-scale and a field-scale continuous bipolar-mode electrocoagulation system. *Journal of Cleaner Production*, 245, 118693. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118693>
- Daneshvar, N., Khataee, A. R., Amani Ghadim, A. R., & Rasoulifard, M. H. (2007). Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process:

- Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), 566–572. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.028>
- Daniel, M., Sharpe, A., Driver, J., Knight, A. W., Keenan, P. O., Walmsley, M. M., Robinson, A., Zhang, T., & Rawson, D. (2004). Results of a technology demonstration project to compare rapid aquatic toxicity screening tests in the analysis of industrial effluents. *Journal of Environmental Monitoring*, 6(11), 855–865. <https://doi.org/10.1039/b408939a>
- Das, A. K., & Dewanjee, S. (2018). Optimization of Extraction Using Mathematical Models and Computation. In *Computational Phytochemistry*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812364-5.00003-1>
- De La Luz-Pedro, A., Martínez Prior, E. F., López-Araiza, M. H., Jaime-Ferrer, S., Estrada-Monje, A., & Bañuelos, J. A. (2019). Pollutant Removal from Wastewater at Different Stages of the Tanning Process by Electrocoagulation. *Journal of Chemistry*, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/8162931>
- De Laat, J., Truong Le, G., & Legube, B. (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere*, 55(5), 715–723. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.021>
- Deghles, A., & Kurt, U. (2016). Treatment of raw tannery wastewater by electrocoagulation technique: optimization of effective parameters using Taguchi method. *Desalination and Water Treatment*, 57(32), 14798–14809. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1074622>
- Dixit, S., Yadav, A., Dwivedi, P. D., & Das, M. (2015). Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: A review. *Journal of Cleaner Production*, 87(C), 39–49. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.017>
- dos Santos, Alexandro J., Fajardo, A. S., Kronka, M. S., Garcia-Segura, S., & Lanza, M. R. V. (2021). Effect of electrochemically-driven technologies on the treatment of endocrine disruptors in synthetic and real urban wastewater. *Electrochimica Acta*, 376, 138034. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138034>
- dos Santos, Alexandro Jhones, Sirés, I., Alves, A. P. M., Martínez-Huitle, C. A., & Brillas, E. (2020). Vermiculite as heterogeneous catalyst in electrochemical Fenton-based processes: Application to the oxidation of Ponceau SS dye. *Chemosphere*, 240, 124838. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124838>
- dos Santos Moysés, F., Bertoldi, K., Elsner, V. R., Cechinel, L. R., Basso, C., Stülp, S., Rodrigues, M. A. S., & Siqueira, I. R. (2017). Effect of tannery effluent on oxidative status of brain structures and liver of rodents. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(18), 15689–15699. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9149-4>

- Doumbi, R. T., Bertrand Noumi, G., Ngobtchok, B., & Domga. (2022). Tannery wastewater treatment by electro-Fenton and electro-persulfate processes using graphite from used batteries as free-cost electrode materials. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 5, 100190. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100190>
- Durai, G., & Rajasimman, M. (2011). Biological treatment of tannery wastewater - A review. In *Journal of Environmental Science and Technology* (Vol. 4, Issue 1, pp. 1–17). <https://doi.org/10.3923/jest.2011.1.17>
- El-Ghenymy, A., Centellas, F., Rodríguez, R. M., Cabot, P. L., Garrido, J. A., Sirés, I., & Brillas, E. (2015). Comparative use of anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton with Pt or boron-doped diamond anode to decolorize and mineralize Malachite Green oxalate dye. *Electrochimica Acta*, 182, 247–256. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.078>
- Elahi, A., & Rehman, A. (2019). Multiple metal resistance and Cr6+ reduction by bacterium, *Staphylococcus sciuri* A-HS1, isolated from untreated tannery effluent. *Journal of King Saud University - Science*, 31(4), 1005–1013. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2018.07.016>
- Espinoza-Quiñones, F. R., Fornari, M. M. T., Módenes, A. N., Palácio, S. M., da Silva, F. G., Szymanski, N., Kroumov, A. D., & Trigueros, D. E. G. (2009). Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*, 151(1–3), 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.043>
- Flox, C., Arias, C., Brillas, E., Savall, A., & Groenen-Serrano, K. (2009). Electrochemical incineration of cresols: A comparative study between PbO₂ and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere*, 74(10), 1340–1347. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.050>
- Frangos, P., Wang, H., Shen, W., Yu, G., Deng, S., Huang, J., Wang, B., & Wang, Y. (2016). A novel photoelectro-peroxone process for the degradation and mineralization of substituted benzenes in water. *Chemical Engineering Journal*, 286, 239–248. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.096>
- Garcia-Segura, S., Lima, Á. S., Cavalcanti, E. B., & Brillas, E. (2016). Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradations of pyridinium- and imidazolium-based ionic liquids in waters using a BDD/air-diffusion cell. *Electrochimica Acta*, 198, 268–279. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.057>
- García, O., Isarain-Chávez, E., Garcia-Segura, S., Brillas, E., & Peralta-Hernández, J. M. (2013). Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid by Electro-oxidation and Electro-Fenton/BDD Processes Using a Pre-pilot Plant. *Electrocatalysis*, 4(4), 224–234. <https://doi.org/10.1007/s12678-013-0135-4>
- Georgiou, S. D., Stylianou, S., & Aggarwal, M. (2014). A class of composite designs for response surface methodology. *Computational Statistics and Data Analysis*,

71, 1124–1133. <https://doi.org/10.1016/j.csda.2013.03.010>

Gobierno de Guanajuato. (2020, August 24). PAOT inspeccionó tenería de León. *Guanajuato, Gobierno Del Estado De*. <https://boletines.guanajuato.gob.mx/2020/08/24/paot-inspecciono-teneria-de-leon/>

Grebel, J. E., Pignatello, J. J., & Mitch, W. A. (2010). Effect of Halide Ions and Carbonates on Organic Contaminant Degradation by Hydroxyl Radical-Based Advanced Oxidation Processes in Saline Waters. *Environmental Science & Technology*, *44*(17), 6822–6828. <https://doi.org/10.1021/es1010225>

Guerrero Arroyo, V. (2018). Labor curtidora de León. Las flaquezas en su regulación ambiental. *Agua, Ciudades y Poder. V Congreso de La Red de Investigaciones Sociales Sobre El Agua (Red-ISSA)*, 1–11.

Hakim, A., Hoque, S., & Ullah, S. (2016). Isolation, Characterization, and Identification of Bacterial Population from Textile and Tannery Effluents of Bangladesh. *Bangladesh Journal of Microbiology*, *29*(2), 84–88. <https://doi.org/10.3329/bjm.v29i2.28441>

Hakizimana, J. N., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P., & Naja, J. (2017). Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination*, *404*, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.011>

Hamad, H., Bassyouni, D., El-Ashtoukhy, E. S., Amin, N., & Abd El-Latif, M. (2018). Electrocatalytic degradation and minimization of specific energy consumption of synthetic azo dye from wastewater by anodic oxidation process with an emphasis on enhancing economic efficiency and reaction mechanism. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *148*(October 2017), 501–512. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.10.061>

Hashem, M. A., Nur-A-Tomal, M. S., Ahsan, A., & Bushra, S. A. (2018). Hair burning liming in tanneries: a potential sulfide source to the environment. *Sustainable Water Resources Management*, *4*(4), 1117–1121. <https://doi.org/10.1007/s40899-018-0270-4>

Heffron, J., Marhefke, M., & Mayer, B. K. (2016). Removal of trace metal contaminants from potable water by electrocoagulation. *Scientific Reports*, *6*(1), 28478. <https://doi.org/10.1038/srep28478>

Held, A. M., Halko, D. J., & Hurst, J. K. (1978). Mechanisms of chlorine oxidation of hydrogen peroxide. *Journal of the American Chemical Society*, *100*(18), 5732–5740. <https://doi.org/10.1021/ja00486a025>

Hendaoui, K., Ayari, F., Rayana, I. Ben, Amar, R. Ben, Darragi, F., & Trabelsi-Ayadi, M. (2018). Real indigo dyeing effluent decontamination using continuous electrocoagulation cell: Study and optimization using Response Surface Methodology. *Process Safety and Environmental Protection*, *116*, 578–589. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.03.007>

- Hendaoui, K., Trabelsi-Ayadi, M., & Ayari, F. (2021). Optimization and mechanisms analysis of indigo dye removal using continuous electrocoagulation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 29, 242–252. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.07.065>
- Hoang, N. T., & Holze, R. (2021). Degradation of pesticide Cartap in Padan 95SP by combined advanced oxidation and electro-Fenton process. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 25(1), 73–84. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04581-7>
- Höche, D., Blawert, C., Lamaka, S. V., Scharnagl, N., Mendis, C., & Zheludkevich, M. L. (2016). The effect of iron re-deposition on the corrosion of impurity-containing magnesium. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(2), 1279–1291. <https://doi.org/10.1039/C5CP05577F>
- Houssini, N. S., Essadki, A., & Elqars, E. (2021). Removal of reactive blue and disperse red dyes from synthetic textile effluent by electrocoagulation process using Al-Al and Fe-Fe electrodes: parametric optimization by response surface methodology. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 223, 363–379. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27111>
- Huang, L.-F., & Rondinelli, J. M. (2019). Reliable electrochemical phase diagrams of magnetic transition metals and related compounds from high-throughput ab initio calculations. *Npj Materials Degradation*, 3(1), 26. <https://doi.org/10.1038/s41529-019-0088-z>
- Isarain-Chávez, E., de la Rosa, C., Godínez, L. A., Brillas, E., & Peralta-Hernández, J. M. (2014). Comparative study of electrochemical water treatment processes for a tannery wastewater effluent. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 713, 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.11.016>
- Işik, M., & Sponza, D. T. (2004). Monitoring of toxicity and intermediates of C.I. Direct Black 38 azo dye through decolorization in an anaerobic/aerobic sequential reactor system. *Journal of Hazardous Materials*, 114(1–3), 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.06.011>
- Islam Rafiqul, M., Mustafizur Rahman, G. K. M., Sirajul Karim, A. J. M., Giasuddin Miah, M., & Abu Saleque, M. (2015). Quality Assessment of Different Industrial Effluents for Irrigation in Agriculture. *Journal of Earth Science and Engineering*, 5, 134–145. <https://doi.org/10.17265/2159-581X/2015>
- Islam, S., Islam, S., Al-Mamun, H., Islam, S. A., & Eaton, D. W. (2016). Total and dissolved metals in the industrial wastewater: A case study from Dhaka Metropolitan, Bangladesh. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 5, 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2016.04.001>
- Jansson, R. E. W. (1980). Electrochemical reaction engineering. In *Chemical Engineering Science* (Vol. 35, Issue 9). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(80\)80138-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(80)80138-2)
- Juárez, M. (2021, May 15). Desechos de curtiduría y la planta de tratamiento de

- Sapal, el riesgo acumulado. *Perimetral*. <https://perimetral.press/desechos-de-curtiduria-y-la-planta-de-tratamiento-de-sapal-el-riesgo-acumulado/>
- Kalyanaraman, C., Sri Bala Kameswari, K., Sudharsan Varma, V., Tagra, S., & Raghava Rao, J. (2013). Studies on biodegradation of vegetable-based fat liquor-containing wastewater from tanneries. *Clean Technologies and Environmental Policy*, *15*(4), 633–642. <https://doi.org/10.1007/s10098-012-0551-9>
- Kaur, P., Kushwaha, J. P., & Sangal, V. K. (2018). Transformation products and degradation pathway of textile industry wastewater pollutants in Electro-Fenton process. *Chemosphere*, *207*, 690–698. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.114>
- Kumaresan Sarankumar, R., Arulprakash, A., Devanesan, S., Selvi, A., AlSalhi, M. S., Rajasekar, A., & Ahamed, A. (2020). Bioreduction of hexavalent chromium by chromium resistant alkalophilic bacteria isolated from tannery effluent. *Journal of King Saud University - Science*, *32*(3), 1969–1977. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2020.02.010>
- Kurt, U., Apaydin, O., & Gonullu, M. T. (2007). Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, *143*(1–2), 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.065>
- Kwon, M., Royce, A., Gong, Y., Ishida, K. P., & Stefan, M. I. (2020). UV/chlorine: Vs. UV/H₂O₂ for water reuse at Orange County Water District, CA: A pilot study. In *Environmental Science: Water Research and Technology* (Vol. 6, Issue 9). <https://doi.org/10.1039/d0ew00316f>
- Lampard, G. (2000). *Mineral Tanning Mechanisms - A Fundamental Study*. Leicester University.
- Laurenti, R., Redwood, M., Puig, R., & Frostell, B. (2017). Measuring the Environmental Footprint of Leather Processing Technologies. *Journal of Industrial Ecology*, *21*(5), 1180–1187. <https://doi.org/10.1111/jiec.12504>
- Lei, H., Li, H., Li, Z., Li, Z., Chen, K., Zhang, X., & Wang, H. (2010). Electro-Fenton degradation of cationic red X-GRL using an activated carbon fiber cathode. *Process Safety and Environmental Protection*, *88*(6), 431–438. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2010.06.005>
- Linares-Hernández, I., Barrera-Díaz, C., Roa-Morales, G., Bilyeu, B., & Ureña-Núñez, F. (2009). Influence of the anodic material on electrocoagulation performance. *Chemical Engineering Journal*, *148*(1), 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.08.007>
- Lofrano, G., Aydin, E., Russo, F., Guida, M., Belgiorno, V., & Meric, S. (2008). Characterization, fluxes and toxicity of leather tanning bath chemicals in a large tanning district area (IT). *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, *8*(5–6), 529–542. <https://doi.org/10.1007/s11267-008-9177-7>

- Lofrano, G., Meriç, S., Zengin, G. E., & Orhon, D. (2013). Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. *Science of the Total Environment*, 461–462, 265–281. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.004>
- López-Guzmán, M., Flores-Hidalgo, M. A., & Reynoso-Cuevas, L. (2021). Electrocoagulation Process: An Approach to Continuous Processes, Reactors Design, Pharmaceuticals Removal, and Hybrid Systems—A Review. *Processes*, 9(10), 1831. <https://doi.org/10.3390/pr9101831>
- Lubetzky, A. M. (2020, August 6). El Sistema de Agua de León vierte tóxicos industriales en arroyos y ríos. *Pie de Página*. <https://piedepagina.mx/el-sistema-de-agua-de-leon-guanajuato-vierte-toxicos-industriales-en-arroyos-y-rios/>
- Mannucci, A., Munz, G., Mori, G., & Lubello, C. (2010). Anaerobic treatment of vegetable tannery wastewaters: A review. *Desalination*, 264(1–2), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.021>
- Mariah, G. K., & Pak, K. S. (2020). Removal of brilliant green dye from aqueous solution by electrocoagulation using response surface methodology. *Materials Today: Proceedings*, 20, 488–492. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.09.175>
- Marlina, E., & Purwanto. (2019). Electro-Fenton for Industrial Wastewater Treatment: A Review. *E3S Web of Conferences*, 125, 03003. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201912503003>
- Márquez, A. A., Coreño, O., & Nava, J. L. (2022). Removal of brilliant green tannery dye by electrocoagulation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 911, 116223. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116223>
- Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, P.-A., Rodrigo, M. A., & Comninellis, C. (2003). Electrogenation of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(3), D79. <https://doi.org/10.1149/1.1553790>
- Martínez-Huitle, C A, Brillas, E., & Martí, C. A. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3–4), 105–145. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.017>
- Martínez-Huitle, Carlos A., & Brillas, E. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3–4), 105–145. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.017>
- Martínez, S. S., & Bahena, C. L. (2009). Chlorbromuron urea herbicide removal by electro-Fenton reaction in aqueous effluents. *Water Research*, 43(1), 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.09.036>
- Mendes, B. de O., Rabelo, L. M., e Silva, B. C., de Souza, J. M., da Silva Castro, A. L., da Silva, A. R., de Lima Rodrigues, A. S., & Malafaia, G. (2017). Mice

- exposure to tannery effluents changes their olfactory capacity, and their response to predators and to the inhibitory avoidance test. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(23), 19234–19248. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9504-5>
- Mijaylova Nacheva, P., Moeller Chávez, G., & Juárez Herrera, M. (2004). Alternative treatment strategy for tannery water reuse and material recovery. *Water Science and Technology*, 50(2), 121–130. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0105>
- Mitra, K., Moreland, E., & Catalano, J. (2020a). Capacity of Chlorate to Oxidize Ferrous Iron: Implications for Iron Oxide Formation on Mars. *Minerals*, 10(9), 729. <https://doi.org/10.3390/min10090729>
- Mitra, K., Moreland, E. L., & Catalano, G. (2020b). *Capacity of Chlorate to Oxidize Ferrous Iron: Implications for Iron Oxide Formation on Mars. II*, 1–19. <https://doi.org/10.3390/min10090729>
- Mlaik, N., Bakonyi, J., Borsodi, A., Woodward, S., Belbahri, L., & Mechichi, T. (2014). Microbial Diversity in Tanning Wastewaters Treatment Reactors. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(2), 401–410. <https://doi.org/10.1002/ep>
- Moreno C., H. A., Cocke, D. L., Gomes, J. A. G., Morkovsky, P., Parga, J. R., Peterson, E., & Garcia, C. (2009). Electrochemical Reactions for Electrocoagulation Using Iron Electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(4), 2275–2282. <https://doi.org/10.1021/ie8013007>
- Mousazadeh, M., Niaragh, E. K., Usman, M., Khan, S. U., Sandoval, M. A., Al-Qodah, Z., Khalid, Z. Bin, Gilhotra, V., & Emamjomeh, M. M. (2021). A critical review of state-of-the-art electrocoagulation technique applied to COD-rich industrial wastewaters. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(32), 43143–43172. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14631-w>
- Muchlis, Sari, A. A., Widyarani, Sutarlan, E., Nursanto, E. B., & Fasa, N. (2021). Cost optimization of tannery wastewater treatment by electrocoagulation process with iron electrode under various DC voltage and electricity consumption. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 623(1), 012079. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/623/1/012079>
- Nakamura, K. C., Guimarães, L. S., Magdalena, A. G., Angelo, A. C. D., De Andrade, A. R., Garcia-Segura, S., & Pipi, A. R. F. (2019). Electrochemically-driven mineralization of Reactive Blue 4 cotton dye: On the role of in situ generated oxidants. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 840(April), 415–422. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.04.016>
- Nokman, W., Benlurvankar, V., Maria Packiam, S., & Vincent, S. (2019). Screening and molecular identification of heavy metal resistant *Pseudomonas putida* S4 in tannery effluent wastewater. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 18(January), 101052. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101052>
- Nurlilasari, P., Widiyastuti, W., & Setyawan, H. (2020). Novel monopolar

- arrangement of multiple iron electrodes for the large-scale production of magnetite nanoparticles for electrochemical reactors. *Advanced Powder Technology*, 31(3), 1160–1168. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.12.043>
- Övez, S., & Orhon, D. (2005). Microbial Ecology of Bulking and Foaming Activated Sludge Treating Tannery Wastewater. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 40(2), 409–422. <https://doi.org/10.1081/ESE-200045635>
- Palo, P., Dominguez, J. R., Sánchez-Martín, J., & González, T. (2014). Electrochemical Degradation of Carbamazepine in Aqueous Solutions - Optimization of Kinetic Aspects by Design of Experiments. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 42(11), 1534–1540. <https://doi.org/10.1002/clen.201300707>
- Paltahe, A., Cornelius, T., Sambo, B., Christian, D., Téri, T., Rallet, D., & Wahabou, A. (2019). Physico-Chemical Characterization of Local Tannery Waste Water Before and After Flocculation Treatment. *International Journal of Chemistry*, 11(2), 77. <https://doi.org/10.5539/ijc.v11n2p77>
- Panizza, M., Brillas, E., & Comninellis, C. (2008). Application of Boron-Doped Diamond Electrodes for Wastewater Treatment. *J. Environ. Eng. Manage.*, 18(3), 139–153.
- Pathe, P. P., Suresh Kumar, M., Kharwade, & Kaul, S. N. (2004a). Common Effluent Treatment Plant (CEPT) for Wastewater Management from a Cluster of Small Scale Tanneries. *Environmental Technology*, 25(5), 555–563. <https://doi.org/10.1080/09593332608618562c>
- Pathe, P. P., Suresh Kumar, M., Kharwade, M. R., & Kaul, S. N. (2004b). Common Effluent Treatment Plant (CEPT) for wastewater management from a cluster of small scale tanneries. *Environmental Technology*, 25(5), 555–563. <https://doi.org/10.1080/09593332608618562c>
- Peralta-Hernández, J. M., & Godínez, L. A. (2014). Electrochemical hydrogen peroxide production in acidic medium using a tubular photo-reactor: Application in advanced oxidation processes. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 58(3), 348–355. <https://doi.org/10.29356/jmcs.v58i3.144>
- Raghava Rao, J., Chandrababu, N. K., Muralidharan, C., Nair, B. U., Rao, P. G., & Ramasami, T. (2003). Recouping the wastewater: A way forward for cleaner leather processing. *Journal of Cleaner Production*, 11(5), 591–599. [https://doi.org/10.1016/S0959-6526\(02\)00095-1](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(02)00095-1)
- Ridruejo, C., Centellas, F., Cabot, P. L., Sirés, I., & Brillas, E. (2018). Electrochemical Fenton-based treatment of tetracaine in synthetic and urban wastewater using active and non-active anodes. *Water Research*, 128, 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.048>
- Rocha, O. P., & De Oliveira, D. P. (2017). Investigation of a Brazilian tannery effluent by means of zebra fish (*Danio rerio*) embryo acute toxicity (FET) test. *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues*, 80(19–21), 1078–1085. <https://doi.org/10.1080/15287394.2017.1357356>

- Rodríguez-Narvaez, O. M., Rajapaksha, R. D., Ranasinghe, M. I., Bai, X., Peralta-Hernández, J. M., & Bandala, E. R. (2020). Peroxymonosulfate decomposition by homogeneous and heterogeneous Co: Kinetics and application for the degradation of acetaminophen. *Journal of Environmental Sciences*, 93, 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.03.002>
- Rodríguez-Narváez, O. M., Serrano-Torres, O., Wrobel, K., Brillas, E., & Peralta-Hernandez, J. M. (2018). Production of free radicals by the Co²⁺/Oxone system to carry out diclofenac degradation in aqueous medium. *Water Science and Technology*, 78(10), 2131–2140. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.489>
- Samarghandi, M. R., Dargahi, A., Shabanloo, A., Nasab, H. Z., Vaziri, Y., & Ansari, A. (2020). Electrochemical degradation of methylene blue dye using a graphite doped PbO₂ anode: Optimization of operational parameters, degradation pathway and improving the biodegradability of textile wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(8), 6847–6864. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.038>
- SAPAL. (2021, February 22). Fortalecen saneamiento del agua en León. 007/2021. <https://www.sapal.gob.mx/noticia/618>
- Saxena, G., Chandra, R., & Bharagava, R. . (2016). Environmental Pollution, Toxicity Profile and Treatment Approaches for Tannery Wastewater and Its Chemical Pollutants. In de Voogt P. (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 240. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology (Continuation of Residue Reviews), vol 240* (pp. 31–69). Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/398_2015_5009
- Saxena, Gaurav, Purchase, D., & Bharagava, R. N. (2020). Environmental Hazards and Toxicity Profile of Organic and Inorganic Pollutants of Tannery Wastewater and Bioremediation Approaches. In *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety* (pp. 381–398). Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-13-1891-7_17
- Scheck, J., Wu, B., Drechsler, M., Rosenberg, R., Van Driessche, A. E. S., Stawski, T. M., & Gebauer, D. (2016). The Molecular Mechanism of Iron(III) Oxide Nucleation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(16), 3123–3130. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b01237>
- SEMARNAT. (2019). *Manifestación de impacto ambiental: Modelidad específica (sector hidráulico)-Proyecto ejecutivo del colector sanitario de la comunidad de Guadalupe Victoria del municipio de León Gto.* <https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgiraDocs/documentos/gto/estudios/2019/11GU2019UD133.pdf>
- Shafiq, M., Shaukat, T., Nazir, A., & Bareaen, F. e. (2017). Modeling of Cr contamination in the agricultural lands of three villages near the leather industry in Kasur, Pakistan, using statistical and GIS techniques. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189(8). <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6126-9>

- Shamey, R., & Sawatwarakul, W. (2014). Innovative critical solutions in the dyeing of protein textile materials. *Textile Progress*, 46(4), 323–450. <https://doi.org/10.1080/00405167.2014.980639>
- Shokri, A., & Fard, M. S. (2022). *Electro-Fenton Process with Emphasis on its Challenges and Future Prospects for Wastewater Treatment: A review*. 1–42. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1699883/v1>
- Simonin, J. P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>
- Sirés, I., & Brillas, E. (2021). Upgrading and expanding the electro-Fenton and related processes. *Current Opinion in Electrochemistry*, 27, 100686. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100686>
- Sık, E., Kobya, M., Demirbas, E., Gengec, E., & Oncel, M. S. (2017). Combined effects of co-existing anions on the removal of arsenic from groundwater by electrocoagulation process: Optimization through response surface methodology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), 3792–3802. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.004>
- Solano, A. M. S., Martínez-Huitle, C. A., Garcia-Segura, S., El-Ghenymy, A., & Brillas, E. (2016). Application of electrochemical advanced oxidation processes with a boron-doped diamond anode to degrade acidic solutions of Reactive Blue 15 (Turquoise Blue) dye. *Electrochimica Acta*, 197, 210–220. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.052>
- Sorayyaei, S., Raji, F., Rahbar-Kelishami, A., & Ashrafizadeh, S. N. (2021). Combination of electrocoagulation and adsorption processes to remove methyl orange from aqueous solution. *Environmental Technology and Innovation*, 24, 102018. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102018>
- Steter, J. R., Brillas, E., & Sirés, I. (2016). On the selection of the anode material for the electrochemical removal of methylparaben from different aqueous media. *Electrochimica Acta*, 222, 1464–1474. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.125>
- Tegladza, I. D., Xu, Q., Xu, K., Lv, G., & Lu, J. (2021). Electrocoagulation processes: A general review about role of electro-generated flocs in pollutant removal. *Process Safety and Environmental Protection*, 146, 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.048>
- Thiam, A., Salazar, R., Brillas, E., & Sirés, I. (2020). In-situ dosage of Fe²⁺ catalyst using natural pyrite for thiamphenicol mineralization by photoelectro-Fenton process. *Journal of Environmental Management*, 270, 110835. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110835>
- Thiam, A., Sirés, I., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., & Brillas, E. (2015). Effect of anions on electrochemical degradation of azo dye Carmoisine (Acid Red 14) using a BDD anode and air-diffusion cathode. *Separation and Purification*

Technology, 140, 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.11.012>

- Tigini, V., Giansanti, P., Mangiavillano, A., Pannocchia, A., & Varese, G. C. (2011). Evaluation of toxicity, genotoxicity and environmental risk of simulated textile and tannery wastewaters with a battery of biotests. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(4), 866–873. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.12.001>
- UNIDO. (2011). *Introduction To Treatment Of Tannery Effluents*. Reduction of Environmental Threats and Increase of Exportability of Bangladeshi Leather Products. https://www.unido.org/sites/default/files/2011-11/Introduction_to_treatment_of_tannery_effluents_0.pdf
- Vallejo Blancas, D., Martínez García, M. T., & del Ángel Soto, J. (2017). Sistema experimental para tratar aguas residuales de la curtiduría empleando columnas con adsorción química asistida con energía solar. *Jóvenes En La Ciencia*, 3(2), 2108–2112.
- Van Groenestijn, J. W., Langerwerf, J. S. A., & Lucas, M. (2002). Reducing environmental emissions in tanneries. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 37(4), 737–743. <https://doi.org/10.1081/ESE-120003251>
- Varank, G., Yazici Guvenc, S., Gurbuz, G., & Onkal Engin, G. (2016). Statistical optimization of process parameters for tannery wastewater treatment by electrocoagulation and electro-Fenton techniques. *Desalination and Water Treatment*, 57(53), 25460–25473. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1157042>
- Venkata Mohan, S., Rao, N. C., & Sarma, P. N. (2007). Simulated acid azo dye (Acid black 210) wastewater treatment by periodic discontinuous batch mode operation under anoxic-aerobic-anoxic microenvironment conditions. *Ecological Engineering*, 31(4), 242–250. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2007.07.003>
- Verma, S. K., & Sharma, P. C. (2020). NGS-based characterization of microbial diversity and functional profiling of solid tannery waste metagenomes. *Genomics*, 112(4), 2903–2913. <https://doi.org/10.1016/j.ygeno.2020.04.002>
- Verma, T., Ramteke, P. W., & Garg, S. K. (2008). Quality assessment of treated tannery wastewater with special emphasis on pathogenic E. coli detection through serotyping. *Environmental Monitoring and Assessment*, 145(1–3), 243–249. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-0033-4>
- Vidaurri Ramírez, J. F., & Morgan Beltrán, J. (2011). La sustentabilidad en la industria de la curtiduría y su relación con el entorno urbano. El caso de León, Guanajuato, México. *Investigación y Ciencia*, 19(51), 25–32. <https://www.redalyc.org/pdf/674/67418397004.pdf>
- Wagle, D., Lin, C.-J., Nawaz, T., & Shipley, H. J. (2020). Evaluation and optimization of electrocoagulation for treating Kraft paper mill wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1), 103595.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103595>

- Wendoline, A. (2021, May 18). Amenaza crisis de agua en León a industria curtidora. *Milenio*. <https://www.milenio.com/politica/comunidad/crisis-agua-leon-amenaza-industria-curtidora>
- Ya, V., Martin, N., Choo, K. H., Chou, Y. H., Lee, S. J., Le, N. C., & Li, C. W. (2019). High-pressure electrocoagulation system with periodic air replenishment for efficient dye wastewater treatment: Reaction dynamics and cost evaluation. *Journal of Cleaner Production*, 213, 1127–1134. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.249>
- Yoosefian, M., Ahmadzadeh, S., Aghasi, M., & Dolatabadi, M. (2017). Optimization of electrocoagulation process for efficient removal of ciprofloxacin antibiotic using iron electrode; kinetic and isotherm studies of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 225, 544–553. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.093>
- Zahid, A., Balke, K. D., Hassan, M. Q., & Flegr, M. (2006). Evaluation of aquifer environment under Hazaribagh leather processing zone of Dhaka city. *Environmental Geology*, 50(4), 495–504. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0225-1>
- Zhao, J., Wu, Q., Tang, Y., Zhou, J., & Guo, H. (2022). Tannery wastewater treatment: conventional and promising processes, an updated 20-year review. *Journal of Leather Science and Engineering*, 4(1), 10. <https://doi.org/10.1186/s42825-022-00082-7>
- Zhou, H., Tan, Z., & Li, X. (2012). Assessment of wastewater pollution in pig leather industry in China. *Water and Environment Journal*, 26(4), 521–529. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2012.00312.x>
- Zhu, Y., Rong, J., Zhang, T., Xu, J., Dai, Y., & Qiu, F. (2018). Facile and Controlled Fabrication of Cu–Al Layered Double Hydroxide Nanosheets/Laccase Hybrid Films: A Route to Efficient Biocatalytic Removal of Congo Red from Aqueous Solutions. *ACS Applied Nano Materials*, 1(1), 284–292. <https://doi.org/10.1021/acsanm.7b00149>
- Zodi, S., Merzouk, B., Potier, O., Lopicque, F., & Leclerc, J. P. (2013). Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor. *Separation and Purification Technology*, 108, 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.01.052>