

## REMOCIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS EN EFLUENTES PAPELEROS POR TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO UTILIZANDO ÁNODOS DE ESTAÑO/PLOMO

Zambrano-Herrera Werner<sup>1</sup>; Méndez María<sup>2</sup>; González Aura<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química. Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda. Complejo «El Sabino», Punto Fijo 4102, Venezuela.

<sup>2</sup> Laboratorio de Transferencia de Masa, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes, La Hechicera, Mérida 5101, Venezuela.

Recibido: 14-11-06

**Resumen.** Se estudió la disminución de la concentración de los compuestos fenólicos en el «licor negro (LN)», por medio de tratamiento electroquímico. La electrólisis se llevó a cabo por Voltametría Cíclica (VC), utilizando un alambre de aleación de Sn/Pb como electrodo de trabajo. El rango de potencial utilizado fue de 0,6V - 1,5V con velocidad de barrido de 100 mV/s y ciclos desde 50 hasta 1600 los cuales corresponden a tiempos de 15 min hasta 8h respectivamente. A pesar que la técnica empleada es poco convencional, este tipo de electrodos puede resultar muy económico. En el caso de estudio, en 5 horas la concentración de los compuestos fenólicos y de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) se redujo hasta 49,65% y 26,07% respectivamente, lo cual es relevante en efluentes con alto contenido de compuestos fenólicos como el licor negro (>17000mg/l). **Palabras Claves:** Tratamiento electroquímico, ánodos estaño/plomo, voltametría cíclica, licor negro, compuestos fenólicos, efluentes industriales, contaminación.

### REMOTION OF PHENOLIC COMPOUNDS FROM THE PULP SEWAGE BY ELECTROCHEMICAL TREATMENT USING TIN/LEAD ANODES

**Abstract.** The decreasing of the phenolic compounds concentration in the «Black Liquor» by means of electrochemical treatment was studied. Electrolysis was carried out by Cyclic Voltammetry (CV), we employed a wire of Sn/Pb alloy as working electrode. The potential rank was of 0,6V- 1,5V, sweeping rate of 100 mV/s and cycles from 50 to 1600, they correspond from 15 minutes until 8 hours respectively. In spite of the fact that Cyclic Voltammetry is a rarely conventional technique for this case; the concentration of phenolic compounds and Chemical Oxygen Demand (COD) was finally reduced to 49,65% and 26,07% in 5 h, respectively. These results are relevant in waste water systems with high content of phenolic compounds such as black liquor (>17000mg / l). **Key words:** Electrochemical Treatment, tin/lead anode, Cyclic Voltametry, Black Liquor, Phenolic Compounds, waste water, Pollution.

### INTRODUCCIÓN

«El licor negro» (LN) proveniente del proceso de pulpeo Kraft o al sulfato de la madera, contiene cantidades significativamente grandes de fenoles y otros compuestos altamente contaminantes. Aunque en la mayoría de las plantas de celulosa del mundo el LN no representa un efluente directo ni un problema como tal, en nuestro país éste efluente recibe poco tratamiento a excepción de una empresa que lo procesa. En algunos casos los efluentes de las plantas de pulpa y papel en nuestro país, se llegaron a descargar de alguna manera al lago de Valencia, estado Carabobo debido a su proximidad geográfica.

Una de las características principales del LN es su alta concentración en compuestos fenólicos, algunos de los cuales son germicidas y tóxicos, por lo que en muchos casos alteran el ecosistema ó simplemente pueden dañar un sistema de tratamiento biológico de residuos al estar presentes. Se hace necesario, entonces, removerlos hasta niveles permisibles, no sólo en este tipo de efluentes sino también en aquellos de otros tipos de industrias con características similares. Existe una gran diversidad de técnicas para disminuir la concentración de compuestos fenólicos, sin embargo, muchas de ellas son aplicadas bajo ciertas condiciones especiales y hasta pueden darse combinaciones entre ellas<sup>1, 2, 6</sup>.

Una de las principales características del tratamiento de efluentes con métodos electroquímicos, es que todos los compuestos orgánicos pueden ser oxidados por ésta vía, con mayor o menor dificultad, existiendo dos objetivos

fundamentales. En el proceso de electro-oxidación de compuestos orgánicos, al mismo tiempo que se generan radicales ·OH por medio de la descomposición del agua hacia la evolución de oxígeno, la materia orgánica, fenol entre otros, tiende a reaccionar con dichos radicales adsorbidos sobre el electrodo, para producir dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y agua, en el caso de combustión electroquímica; ó simplemente los orgánicos no biocompatibles son transformados para ser posteriormente tratados en un sistema biológico, caso de «conversión electroquímica»<sup>3</sup>.

**Tabla I.** Poder relativo de oxidación de algunas especies.

Especie	Poder Relativo de Oxidación
Flúor	2,23
Radical Hidroxilo (·OH)	2,06
Oxígeno atómico	1,78
Ozono	1,52
Peróxido de Hidrógeno	1,31
Radical perhidroxilo (·OOH)	1,25
Cloro	1,00

Una de las características importantes de los radicales ·OH es su alto poder oxidativo como puede observarse de la tabla I, en comparación con otros reactivos tradicionales. Además, una de las principales ventajas de utilizar tratamiento electroquímico son: i) Los equipos empleados en las tecnologías electroquímicas son relativamente sencillos; ii) Amigables al ambiente; iii) Pueden operar a altas concentraciones de contaminantes sobre el efluente a tratar<sup>3-5, 8, 10, 11</sup>.

En el presente trabajo se empleó el tratamiento electroquímico para la remoción de fenoles del licor negro utilizando como electrodo de trabajo un alambre de aleación Sn/ Pb, tomando en cuenta lo económico que puede resultar el uso de este tipo de material y la efectividad del mismo así como la versatilidad de la técnica para remover estos contaminantes<sup>3, 8, 10, 11</sup>. La investigación pretende contribuir con el manejo adecuado de este tipo de efluente y con aquellos que contengan fenoles como contaminante entre otros.

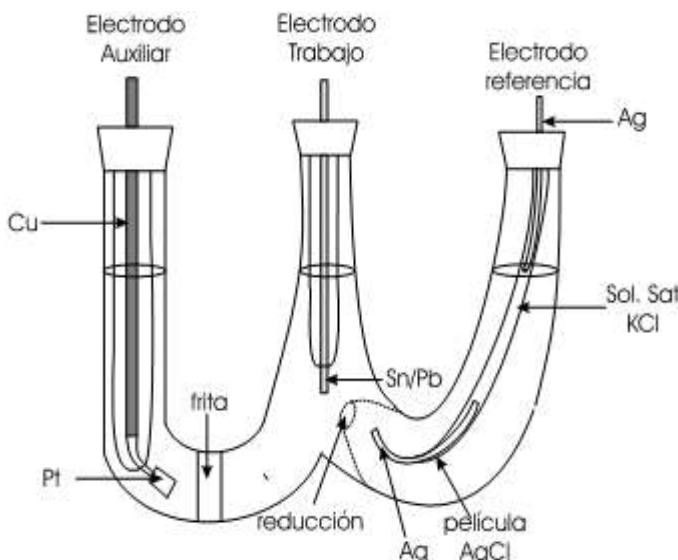
## MATERIALES Y MÉTODOS

El proceso se realiza en tres etapas: 1) inicialmente se caracteriza el efluente, 2) se aplica tratamiento electroquímico, y por último 3) se determinan las variaciones de concentraciones de las especies químicas de interés en función del tiempo.

El tratamiento electroquímico es aplicado a través de la voltametría cíclica, una técnica poco convencional para este tipo de casos, con la cual se determina inicialmente las características electroquímicas fundamentales del sistema como rango de oxidación. Una vez determinado el rango de potencial de oxidación del efluente, se fija un determinado número de ciclos sobre una muestra de efluente; éste número de ciclos representará un tiempo finito determinado de tratamiento. Finalmente, ésta será sometida a análisis para determinar los cambios de las concentraciones de los componentes de interés.

### Equipos

Para el tratamiento electroquímico se emplea una celda similar a la representada en la figura 1.



**Figura 1.** Diagrama representativo de la celda para tratamiento electroquímico empleada sin conexiones.

Consiste de tres compartimientos en los cuales se sitúan los electrodos correspondientes previa inclusión de la solución a tratar. Se utiliza un electrodo de Ag/AgCl no comercial como electrodo de referencia. El contra electrodo o electrodo auxiliar es una placa de platino (Pt)

de dimensiones 0,5 cm x 0,5cm, que se encuentra unida por un alambre de cobre (Cu) cuya sección no se expone en ningún momento a la solución tratante. Por último, el electrodo de trabajo consta de un alambre de la aleación Sn/Pb comercial de 63% peso de estaño y 0,7 mm de espesor, empleado para soldaduras electrónicas. Los terminales de cada uno de los electrodos están debidamente conectados a un potencióstato M273 con software de M270, el cual provee el rango de potencial de trabajo a la velocidad de barrido deseada.

### Voltametría Cíclica

Inicialmente se prepara un efluente sintético, con concentración de ión cloruro, fenoles y pH correspondientes al del licor negro. Se pretende con ello correlacionar las posibles oxidaciones que ocurran en este medio con las oxidaciones que se obtengan en la voltametría del licor negro (LN); además de establecer el rango de potencial de oxidación del fenol bajo condiciones similares al licor.

La señal de excitación de potencial que barre el potencial del electrodo se establece entre 0.6 V - 1.5 V, este rango se basa en los trabajos anteriormente realizados con electrodos similares para remoción de fenoles<sup>4, 5, 8, 10</sup>; en donde es importante la generación de radicales  $\cdot\text{OH}$  por descomposición electroquímica del agua hacia la evolución del oxígeno; la velocidad de barrido se fijó 100 mV/s.

De manera similar que al anterior se hace con el efluente. Se toman 9 ml de muestra (fluido de coloración marrón oscura) proveniente de plantas de pulpeo Kraft de maderas de pino Caribe y Eucalipto, el cual contiene 30% sólidos y denominado «licor negro» (LN). La porción del efluente es vertida en la misma celda usada para estudio del blanco (ver figura 1); posteriormente se le aplica potenciales variables entre 0,6 V - 1,5V con velocidad de barrido de 100 mV/s. La repetición cíclica de potenciales conlleva a tiempos entre 15 min y 8h de tratamiento sobre el efluente seleccionado.

### Caracterización de los efluentes

Una vez realizado el tratamiento electroquímico, se procede a medir las concentraciones de las especies de interés en el LN.

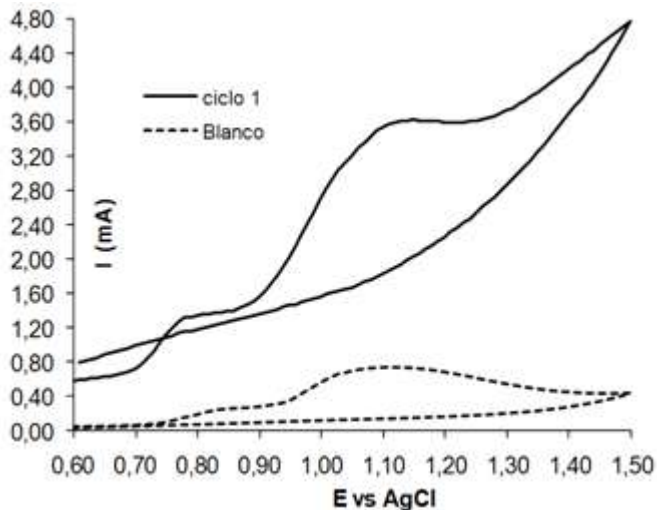
**Tabla II.** Características iniciales del licor negro

Demanda química de oxígeno (DQO)	72698 mg/l
Fenoles	17135 mg/l
Ión Cloruro (Cl <sup>-</sup> )	837 mg/l
Lignina	50655 mg/l
pH	12,25
Conductividad eléctrica	10,2 mS

Los parámetros de interés como la concentración de fenol se determina por medio del reactivo folin-ciocalteau (método de la AOAC) con muestras diluidas y posteriormente analizadas en un espectrómetro HACH DR/2500 a 765 nm. La Demanda Química de Oxígeno (DQO) se determina por medio de la norma ASTM 1254-88; lon cloruro por método «Argentométrico»; y la lignina por análisis espectrofotométrico en muestras diluidas a longitud de onda de 280 nm.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

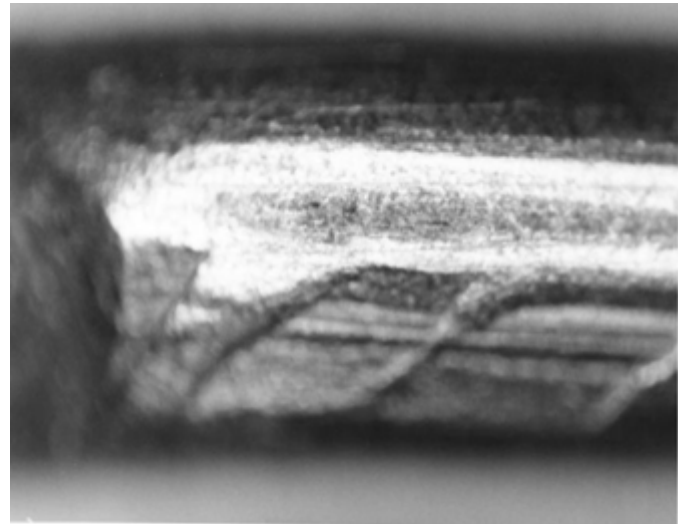
Con el fin de establecer el rango de oxidación electroquímica del licor negro (LN), cuyas características se presentan en la tabla II, se aplica un barrido voltamperométrico entre 0,6 V - 1,5 V. La figura 2, presenta el voltamperograma correspondiente al LN y a un efluente sintético preparado en el laboratorio con cantidad de fenol equivalente al valor de los fenoles presente en el efluente papelerero.



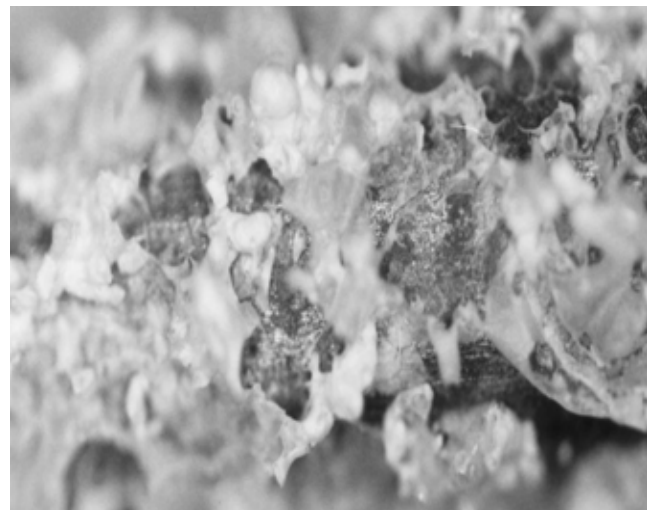
**Figura 2.** Voltamperograma del licor negro y blanco a velocidad de barrido de 100 mV/s.

Se observa cierta similitud entre ambos, sin embargo, debido a que el LN es una mezcla multicomponente, es difícil establecer la correspondencia de los puntos de inflexión debido a la existencia de múltiples reacciones competitivas en la oxidación electroquímica del mismo. A pesar de ello, existen cambios que ocurren a potenciales muy similares al de la oxidación del fenol (aprox. >0.9V), cuyo grupo es uno de los principales constituyentes en este tipo de efluente. Además, debido a las características de pH del mismo y a los potenciales aplicados, ocurre transformación del estaño y plomo presente en el electrodo de trabajo a formas oxidadas de interés. Se conoce de experiencias previas<sup>3, 14</sup> la alta capacidad que tienen especialmente los óxidos de estaño para remover materia orgánica desde el punto de vista electroquímico, razón por la cual se han empleado como electrodos de trabajo en remoción de contaminantes de efluentes.

En la figura 3, se aprecia el alambre de la aleación Sn/Pb empleado como electrodo de trabajo antes de aplicar tratamiento electroquímico, se notan algunas irregularidades e imperfecciones de la superficie. Una vez que éste es sometido en el efluente sintético a potenciales descritos anteriormente, se forma una capa sobre éste (ver figura 4) la cual se cree son óxidos de estaños y/o plomo debido a las características de pH y potencial al cual es sometido el material que constituye el electrodo de trabajo.



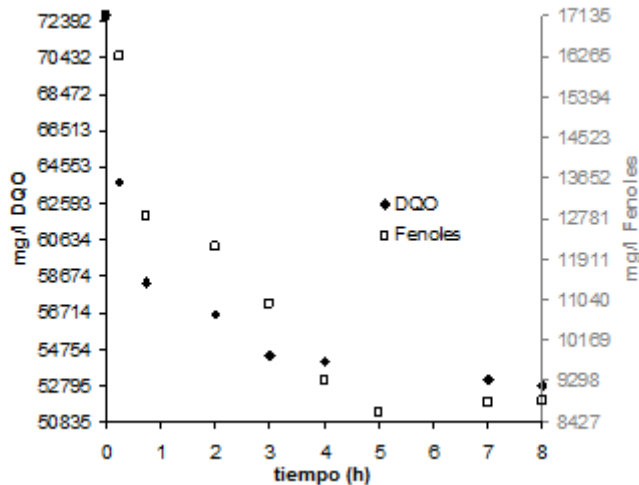
**Figura 3.** Fotografía a 50X de zoom de alambre de Sn/Pb antes del tratamiento electroquímico.



**Figura 4.** Fotografía a 50X de zoom de un sector medio del electrodo de alambre de Sn/Pb, después de 15 min de tratamiento electroquímico sobre el efluente sintético.

Una vez que se comprueba el rango de potenciales a los cuales se produce la oxidación electroquímica del LN, se someten distintas muestras del efluente a distintos ciclos, promoviendo un tratamiento electroquímico sobre éste. El tiempo del mismo estará relacionado entre el número de ciclos sobre la velocidad de barrido empleada de 100mV/s. Por otra parte, para poder establecer el

poder de oxidación electroquímica en función del tiempo sobre el LN, se evalúan parámetros de concentración de fenoles, DQO, lignina y pH, para tiempos estipulados entre 0,25 h y 8h, los resultados para cada muestra tratada de LN se presentan en la figuras 5, 8 y 9 donde se puede apreciar los cambios de estos parámetros en función del tiempo de tratamiento electroquímico.



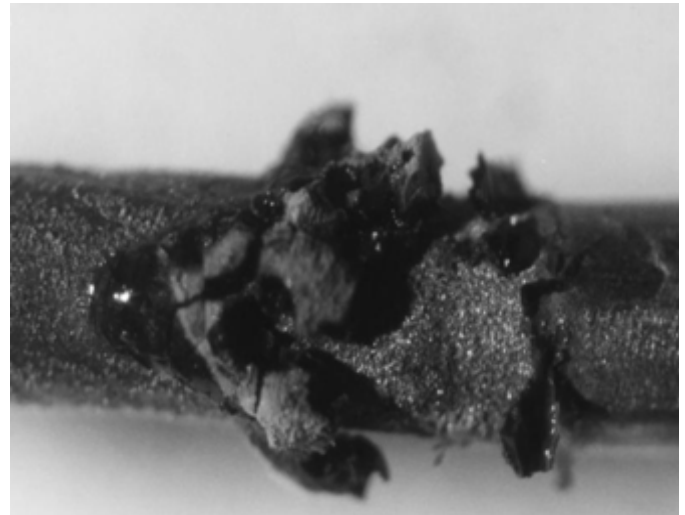
**Figura 5.** Variación de la concentración de Fenoles y DQO en el LN en función del tiempo de tratamiento electroquímico.

En la figura 5, se puede observar que durante la primera hora se remueve mayor cantidad de fenoles debido a una buena actividad del electrodo. Sin embargo, el proceso de remoción disminuye progresivamente por incremento de la formación de una capa polimérica sobre el electrodo de trabajo (ver figuras 6 y 7). Se presenta una mínima concentración de fenoles en el LN a 5h de iniciarse el proceso, lo que implica un máximo en la remoción de fenoles. Este aumento de la concentración de fenoles a tiempos superiores de 5 h, se debe probablemente a la presencia de efectos como: La existencia de un proceso de generación de aromáticos fenólicos + ésteres aril + estilbenos + lignina de peso molecular menor por parte de la degradación de la lignina<sup>7</sup>, lo que implica que durante la degradación de esta última (ver figura 4) habrá muy probablemente producción de fenoles.

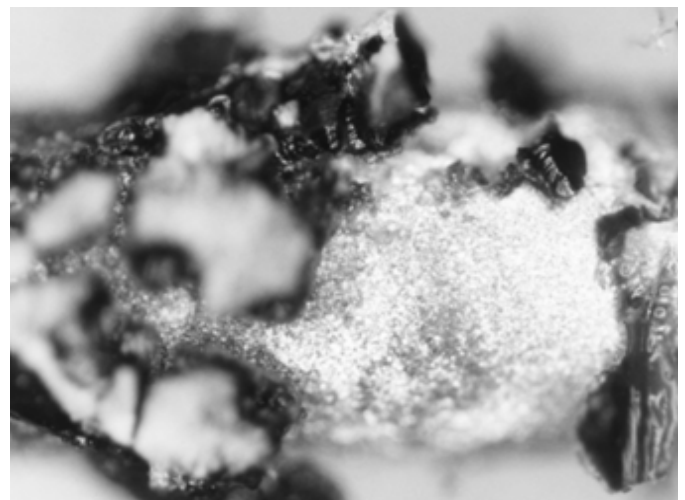
Se puede entonces inferir que para períodos de tiempo menores a 5h, la velocidad de oxidación electroquímica de fenoles es mayor que la generación de los mismos por degradación de la lignina, por lo cual se presenta una reducción en la concentración de fenoles. Sin embargo, después de 4 h el efecto disminuye, y en 5h la capacidad de remoción de fenoles por el proceso llega a su máximo, lo que implica un mínimo en su concentración. Posteriormente a este tiempo, el proceso se invierte, y la concentración de fenoles comienza a incrementarse. También se debe tener en cuenta el efecto de desactivación del electrodo por formación continua de la capa polimérica sobre el mismo, y la posibilidad de que grupos aromáticos sean oxidados para dar lugar a aromáticos fenólicos<sup>9</sup>.

Además, el LN posee componentes orgánicos producidos por degradación de la celulosa, hemicelulosa, y extractivos de la madera que pasan a solución en el proceso de pulpeo, compuestos como: mezclas benceno-etanol, polisacáridos, entre otros<sup>12</sup>; pudieran ser susceptibles a oxidarse y/o generar aromáticos fenólicos, entre otras especies.

En la figura 6 y 7 se puede observar la parte más blanquecina corresponde probablemente a los óxidos de estaño y/o plomo ubicada debajo de la capa polimérica oscura presentada hacia la derecha de las figuras.



**Figura 6.** Fotografía a 25X de zoom del electrodo de alambre de Sn/Pb después de sometido a 15 min de tratamiento electroquímico sobre el LN.

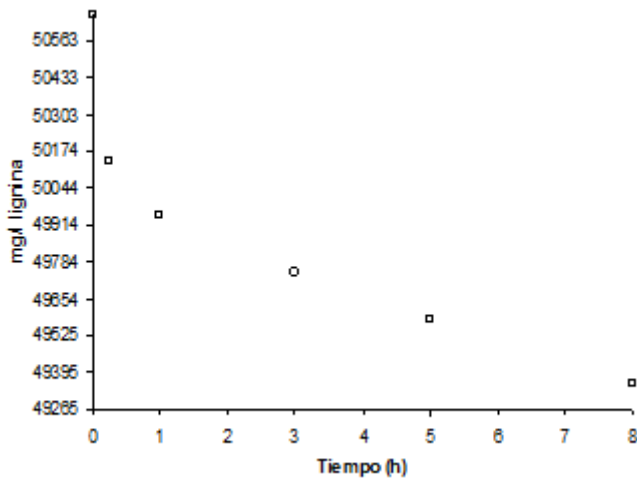


**Figura 7.** Fotografía a 50X de zoom del electrodo de alambre de Sn/Pb después de sometido a 15 min de tratamiento electroquímico sobre el LN.

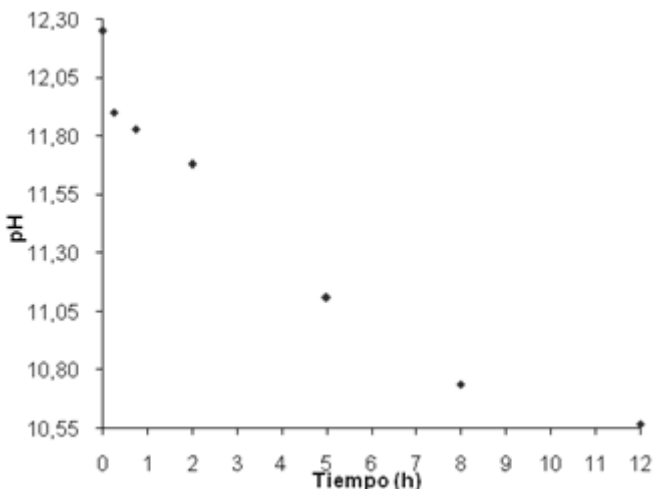
Otro parámetro de estudio importante en la caracterización de efluentes que se puede observar de la figura 5 es la demanda química de oxígeno (DQO). La tendencia de éste es hacia la disminución de manera continua, sin embargo al pasar de 3 horas el efecto se hace menor casi hasta mantenerse constante,

debilitándose la oxidación y remoción de compuestos en el LN.

Al igual que para el caso del fenol y la DQO, la lignina también experimenta una fuerte degradación en la primera hora (ver figura 8), los grupos más susceptibles de degradación dentro de esta macromolécula son los aromáticos fenólicos<sup>15</sup>, sin embargo, los efectos anteriormente comentados de desactivación del electrodo y mayor dificultad de degradación del resto de grupos orgánicos presentes en la lignina contribuyen posteriormente a la disminución de la velocidad de remoción de este compuesto.



**Figura 8.** Variación de la concentración de lignina en el LN en función del tiempo de tratamiento electroquímico.



**Figura 9.** Variación del pH del LN en función del tiempo de tratamiento electroquímico.

Por último, en la figura 9 se observa como el pH cambia en función del tiempo de tratamiento electroquímico empleado, éste es importante para seguir alguna transformación probable del electrodo bien sea por los metales implicados o por la misma formación de la capa polimérica sobre el electrodo. Durante todo el proceso el pH disminuye progresivamente, esto se debe a la

aparición de grupos ácidos carboxílicos por efecto de la electro-oxidación de los fenoles y materia orgánicas<sup>6,13</sup>.

## CONCLUSIONES

En general, se puede decir que la aleación de Sn/Pb puede emplearse como electrodo de trabajo para la remoción de compuestos fenólicos en efluentes papeleros. Para el caso de estudio con variación de potenciales desde 0,6 V - 1,5V, la remoción alcanzó 49,65% en un efluente con alta concentración; el tiempo para alcanzar tal valor no debe exceder de 5 horas, produciendo una disminución de la DQO en 26,07%.

También, se pudo apreciar la inactivación del electrodo por formación de una capa polimérica, y efectos contra-productos sobre la remoción de compuestos fenólicos, los cuales tienden a aumentar ligeramente su concentración. Sin embargo, las primeras horas de tratamiento presentan en general la mayor capacidad para remover no sólo fenoles sino también resto de materia orgánica e inorgánica, presente en el efluente.

## REFERENCIAS

1. **Belaustegi Y, Valle B., Torrecilla J.** Depuración electroquímica de efluentes de la fabricación de blanqueantes ópticos. *Ing. Qca*, **380**: 121-124, 2001.
2. **Beltran de Heredia, Domínguez J. R.** «Eliminación de compuestos fenólicos por oxidación avanzada» *Ing. Qca*, **386**: 142-146, 2002.
3. **Chomminelis Ch, Pulgarin C.** Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO<sub>2</sub> anodes. *J. Appl. Electrochem.* **23**: 108-112, 1993
4. **Chomminelis Ch, Pulgarin C.** Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. *J. Appl. Electrochem.*, **21**: 703-708, 1991.
5. **Chomminelis Ch.** Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimia Acta*, **39**: 1857-1862, 1994.
6. **Coz A., J. Villaseñor.** Tratamientos de efluentes fenólicos de la industria de la celulosa *Ing. Qca*, (397): 104-109; 2003.
7. **Dutta S, Garver T. M, Sarkanen S.** Modes of association between kraft lignin components. *Acs Symposium Series*, **397**: 155-176, 1989.
8. **Ezerskis Z, Jusys.** Electropolymerization of chlorinated phenols on a Pt electrode in alkaline solution. *J. Appl. Electrochem.*, **31**: 1117-1124. 2001.
9. **Fleszar B, Ploszynska J.** An attempt to define benzene and phenol electrochemical oxidation mechanism. *Electrochimia Acta*, **30**: 31-42. 1985.
10. **Idbelkas B, Takky D.** Traitement Électrochimique D'eaux usées charées de phénol: Étude comparative sur des Électrodes de Dioxyde de plomb et de Platine. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **26**: 33-44, 2001.

11. **Kira D. W, Sharifian H.** Electrochemical oxidation of phenol. *J. Electrochem. Soc.*, **133** : 921-924, 1986.
12. **MacDonald R.** The pulping of wood. Mc Graw Hill. New York, 1969, pp. 361 - 375.
13. **Rodgers J, Jedral and Bunce N.** Electrochemical oxidation of chlorinated Phenols. *Environ. Sci. Technol.*, **33**:1453-1457, 1999.
14. **Stucki S., Kötzt R, Carcer B., Suter W.** Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. *J. Appl. Electrochem.*, **21**: 99-104, 1991.
15. **Kishimoto T., Kadla J. F., Chang H., Jameel H.** The reaction of lignin model compounds with hydrogen peroxide at low pH. *Holzforschung.*, **57**: 54-58, 2003.

**Correspondencia:** Werner Zambrano-Herrera,  
Departamento de Química. Universidad Nacional  
Experimental Francisco de Miranda. Complejo «El  
Sabino», Punto Fijo 4102. Venezuela.  
Correo electrónico: [zwernerdavis@ula.ve](mailto:zwernerdavis@ula.ve)