

Oxidación Electroquímica de di(2-etilhexil)ftalato

García-Espinoza J. D.^a, Drogui P.^b, Zolfaghari M.^b, Orta-Ledesma M.T.^c, Buelna G.^d, Gortáres-Moroyoqui P.^e, Mijaylova P.^{f*}

^a Facultad de Ingeniería Campus Morelos, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Paseo Cuauhnahuac 8532, Col. Progreso, Jiutepec, Mor. C.P. 62550, México.

^b Institut national de la recherche scientifique (INRS-Eau Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9.

^c Instituto de Ingeniería, UNAM, Cd. Universitaria, 04510 D.F., México.

^d Industrial research center of Quebec, 333 rue Franquet, Québec, QC, Canada, G1P 4C7.

^e Instituto Tecnológico de Sonora (ITSON), Departamento de Biotecnología y Ciencias Alimentarias, 5 de Febrero 818 Sur C.P. 85000 Ciudad Obregón, Sonora, México.

^f Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), Paseo Cuauhnahuac 8532, Progreso, Jiutepec, Mor. C.P. 62550, México.

*E-mail: petiam@tlaloc.imta.mx

Recibido 18 de mayo 2015, Aceptado 22 de junio 2015

Resumen

El compuesto di(2-etilhexil)ftalato (DEHP) es uno de los microcontaminantes más frecuentemente detectados en aguas residuales y en lixiviados alrededor del mundo, debido a su utilización durante décadas en la producción de plásticos. El objetivo de esta investigación fue determinar la viabilidad de la remoción del DEHP por medio del proceso de oxidación electroquímica, elucidando el efecto de diferentes variables como el tipo de electrolito soporte, la intensidad de corriente, el material del ánodo y el tiempo de reacción. Se evaluaron cuatro electrolitos (NaBr, NaNO₃, Na₂SO₄, NaCl), tres tipos de materiales para los ánodos (Ti/IrO₂, Ti/IrO₂-RuO₂ y Nb/BDD), diferentes intensidades de la corriente (0.2-3.0 A) y tiempos de reacción hasta 120 min. La mayor remoción del DEHP, de 87%, se obtuvo con el electrodo Nb/BDD usando como electrolito el Na₂SO₄ y aplicando una intensidad de la corriente de 0.5 A durante 120 min. El tiempo de vida media en estas condiciones fue de 51 min. Además, los resultados obtenidos indicaron que el material del ánodo influye sobre su desempeño en el proceso de electrooxidación y que es posible lograr altas remociones del DEHP usando bajas intensidades de corriente (0.2-0.5 A). El consumo energético fue calculado entre 0.43 y 1.5 kWh/m³. Se determinó el costo del tratamiento con base en el consumo energético y de electrolito soporte.

Palabras clave: di(2-etilhexil)ftalato (DEHP), electrooxidación, Nb/BDD

1. Introducción

Debido a su utilización durante décadas, principalmente como plastificante, el compuesto di(2-etilhexil) ftalato (DEHP) es uno de los microcontaminantes más frecuentemente detectados en agua residual y en lixiviados alrededor del mundo. Este compuesto tiene alta hidrofobicidad (Log Kow = 7.5) por lo tanto, puede ser usado como modelo en estudios del destino y comportamiento de compuestos hidrofóbicos en los procesos de tratamiento de agua [1, 2]. Algunas de las principales causas por las cuales el DEHP es encontrado en el agua residual, en los efluentes de las plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) y de manera general en el ambiente son: su producción desde hace varios años como materia prima para la producción de polímeros como el policloruro de vinilo (PVC), su amplia utilización, su gradual desprendimiento de los productos de plástico, su alta adsorción en lodos y su baja biodegradación en plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) y en el ambiente [2]. Las investigaciones acerca de la remoción de este compuesto por medio de procesos biológicos convencionales reportan una baja eficiencia [3], por consiguiente, los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) son una alternativa para su degradación. Estos procesos producen

especies químicas altamente oxidantes, tales como el radical hidroxilo (OH•), O₂• y HO₂•, que permiten remover los contaminantes emergentes bio-recalcitrantes [4]. Dentro de los POA se encuentra la oxidación electroquímica, la cual presenta dos mecanismos de degradación: la oxidación directa de los compuestos por medio del OH• y por la transferencia de electrones en la superficie del ánodo; y la oxidación indirecta, la cual se lleva a cabo por la generación electroquímica de especies oxidantes como HClO, HBrO, H₂O₂, H₂S₂O₈ y otras [5]. Hasta hoy en día, no hay reportes de estudios realizados sobre la remoción del DEHP por medio de oxidación electroquímica. En esta investigación se estudió la viabilidad de la remoción del DEHP por medio del proceso de oxidación electroquímica, elucidando el efecto de diferentes variables como la intensidad de corriente, material del ánodo, tiempo de reacción y electrolito soporte.

2. Parte experimental

Los reactivos utilizados en esta investigación, incluyendo NaBr, NaNO₃, Na₂SO₄, NaCl, Metanol (MeOH) para la solución madre y diclorometano (DCM) para la extracción líquido-líquido, fueron grado analítico con una pureza de 99.8 %, proveídos por Fisher Scientific, ON, Canadá. Debido a la baja solubilidad en

agua (3 µg/L) del DEHP, se preparó una solución madre disolviendo 5 g/L de DEHP en MeOH. En todos los experimentos, se utilizó una solución sintética de DEHP con una concentración de 100 µg/L, la cual se preparó agregando cierta cantidad de la solución madre a 4 L de agua destilada. La concentración de la solución sintética simula la concentración típica a la cual este compuesto se encuentra en los efluentes de agua residual y en los lixiviados de vertederos. Con la finalidad de incrementar la conductividad en la solución, se agregó 1 g/L de Na₂SO₄. El volumen de agua sintética tratado en cada experimento fue de 4 L, el pH del agua fue neutro y la temperatura del ambiente fue alrededor de 20°C.

El esquema del sistema experimental utilizado para realizar el estudio se presenta en la Fig.1. El reactor electroquímico se operó en condiciones tipo batch con recirculación. Dentro del reactor, fueron instalados de manera horizontal cuatro electrodos circulares tipo malla (65 cm² de área), dos ánodos y dos cátodos con una distancia entre sí de 1 cm. El cátodo estaba hecho de Titanio (Ti), mientras que como ánodo se probaron tres materiales: 1) titanio recubierto de óxido de iridio, Ti/IrO₂, 2) titanio recubierto de óxido de iridio y de óxido de rutenio, Ti/IrO₂-RuO₂, 3) niobio recubierto de diamante dopado con boro, Nb/BDD. Este último ánodo se eligió ya que tiene bajas propiedades de adsorción en su superficie, es estable a la corrosión y necesita un voltaje alto para la producción de oxígeno [6]. Con la finalidad de evaluar la eficiencia de la oxidación directa

e indirecta en la remoción del DEHP, primeramente se cuantificó la producción de oxidantes totales en 60 min usando diferentes sales de sodio, además de la remoción del compuesto después de 120 min. Posteriormente se valoró el efecto de la intensidad de corriente (de 0.2 a 3.0 A) y del tiempo (0 a 120 min) para diferentes materiales de ánodos (Ti/IrO₂, Ti/IrO₂-RuO₂ y Nb/BDD) y se obtuvieron las condiciones óptimas para el tratamiento electroquímico de agua contaminada con DEHP en presencia de Na₂SO₄ en concentraciones de 100 µg/L y 1 g/L respectivamente. La concentración inicial y residual del DEHP fue determinada por medio de la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas (GC/MS). Para la extracción líquido-líquido, en cada experimento se tomaron 1 L de solución inicial y final el cual fue mezclada vigorosamente con DCM en un embudo de separación. Posteriormente, se concentró el DEHP extraído en el DCM usando un rotovapor (Büchi Rotavapor R-215, Rico Instrument Co). El DEHP se cuantificó usando un cromatógrafo (Clarus 500, PerkinElmer) con una columna HP-5 MS (30 m longitud, 0.25 mm diámetro y 0.25 µm grosor) acoplado a un espectrómetro de masas el cual operó en un rango de 45 a 300 m/z. El gas de arrastre fue helio a con flujo de 1.0 mL/min y una temperatura de inyección de 280 °C. Para la cuantificación de la producción total de especies oxidantes en el proceso de electrooxidación se utilizó el método iodométrico que mide los iones de yoduro oxidados por las especies oxidantes.

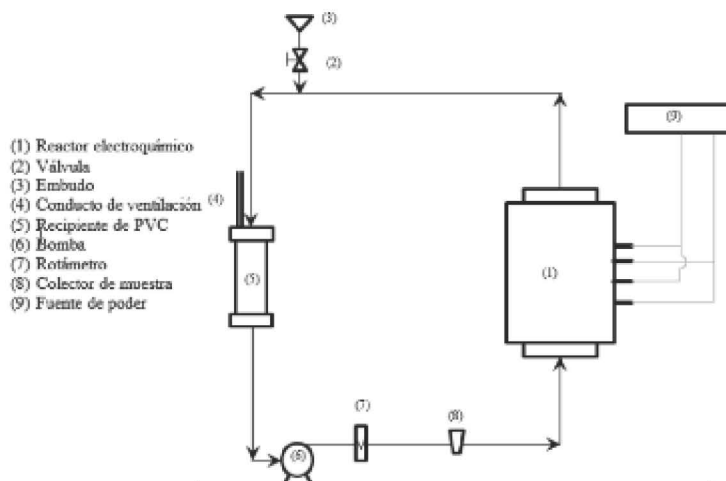
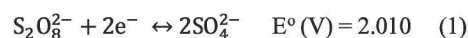


Fig. 1 Esquema de la unidad experimental.

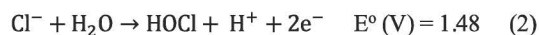
3. Resultados y discusión

Durante la primera serie de experimentos se cuantificó la producción total de oxidantes generados por diversas sales de sodio a una concentración de 1 g/L, aplicando intensidades de corriente de 0.2 y 0.5 A y usando el ánodo de Nb/BDD. La determinación total de oxidantes por el método iodométrico involucra tanto a las especies electrogeneradas en la superficie del ánodo como a las generadas en la solución. La Figura 2 muestra la concentración de oxidantes producidos electroquímicamente después de 60 min usando diferentes sales de sodio como electrolito soporte.

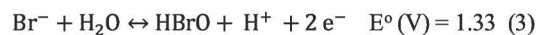
Cuando iones sulfato están presentes en la solución, estos pueden ser oxidados en la superficie del ánodo y generar ácido peroxodisulfúrico (H₂S₂O₈), especie altamente oxidante (reacción 1):



De acuerdo a la Figura 2, la generación de ácido peroxodisulfúrico fue de 2.25 y de 2.15 mmol/L a 0.2 y 0.5 A respectivamente. Por otra parte, se pueden generar iones cloruros en la superficie del ánodo cuando se agrega NaCl, y por la disociación de estos, producir ácido hipocloroso (reacción 2). El cloro/hipoclorito oxida los contaminantes y se reduce a ion cloruro.



Como se muestra en la Figura 2, la producción de oxidantes usando NaCl fue de 1.35 y de 1.8 mmol/L a 0.2 y 0.5 A respectivamente. Este bajo valor se debe a que posiblemente, el cloro/hipoclorito es destruido por las especies activas de oxígeno ($E^\circ(\text{OH}\cdot) = 2.86 \text{ V}$, $E^\circ(\text{O}_3) = 2.08 \text{ V}$, $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) = 1.78 \text{ V}$). Como lo indica la reacción 3, los iones bromuro disueltos generan ácido bromhídrico (HBrO) cuando se agrega NaBr a la solución. Este ácido también es un poderoso oxidante [7]. En la Figura 2 se observa la alta producción de oxidantes usando esta sal (6.3 y 11.7 mmol/L a 0.2 y 0.5 A respectivamente), lo cual posiblemente se debe a que el Br no interviene en la generación de especies activas de oxígeno (como H_2O_2 , O_3 , etc) ni reacciona con ellas.



La sal NaNO_3 presentó el menor desempeño en la generación de especies oxidantes, ya que como se ha reportado [8, 9], el NaNO_3 es un electrolito soporte inerte. Bajo nuestras condiciones experimentales fue posible producir hasta 0.45 mmol/L de oxidantes totales en 60 min y 0.5 A, probablemente especies activas de oxígeno como H_2O_2 . En todos los casos, al incrementar la intensidad de corriente también aumentan los oxidantes generados; por lo que se puede afirmar que al incrementar la intensidad de corriente de 0.2 a 0.5 A, se incentiva la cantidad de eventos de oxidación de los iones disueltos con la superficie del ánodo, lo que se provoca la producción de los diferentes oxidantes.

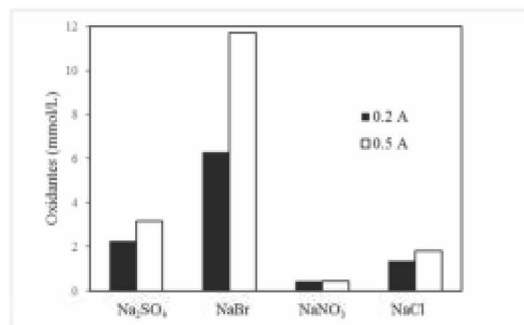


Figura 2. Producción de oxidantes totales usando diferentes electrolitos (ánodo de Nb/BDD, concentración de electrolito de 1 g/L, tiempo de reacción de 60 min).

Posteriormente se determinaron las concentraciones del DEHP en las muestras de agua tratada en las diferentes condiciones experimentales, con la finalidad de conocer el efecto del electrolito en la degradación del compuesto. La concentración inicial del DEHP fue alrededor de 100 $\mu\text{g/L}$. La Figura 3 muestra el cromatograma característico que se obtiene para la cuantificación del compuesto por medio de GC/MS. El tiempo de retención fue de 18.33 min y la señal de referencia de 167 m/z. En la Figura 4 se presenta la remoción del DEHP usando los diferentes electrolitos. El Na_2SO_4 presentó la mayor eficiencia, de 87 % a 0.5 A y de 81 % a 0.2 A, seguido del NaBr (82 % a 0.5 A y 78 % a 0.2 A), del NaNO_3 (61 % a 0.5 A y 55 % a 0.2 A) y finalmente del NaCl (56 % a 0.5 A y 47 % a 0.2 A). Con base en los resultados obtenidos, se puede inferir que la degradación del compuesto usando Na_2SO_4 se realizó principalmente por oxidación directa, ya que no fue la sal que produjo más oxidantes, sin embargo, sí que la mayor remoción del compuesto presentó. Adicionalmente, dado que el NaBr produjo hasta 11.7 mmol/L de oxidantes, se puede usar como electrolito modelo para estudiar la oxidación indirecta; mientras que con el NaNO_3 se considera que la oxidación se realizó de manera directa exclusivamente (hasta 61 % a 0.5 A).

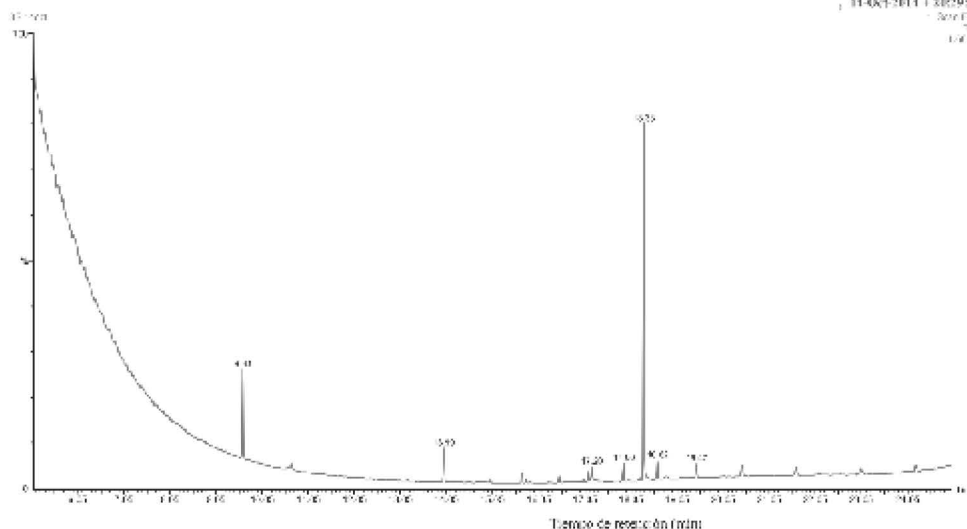


Fig. 3. Cromatograma del DEHP obtenido por GC/MS.

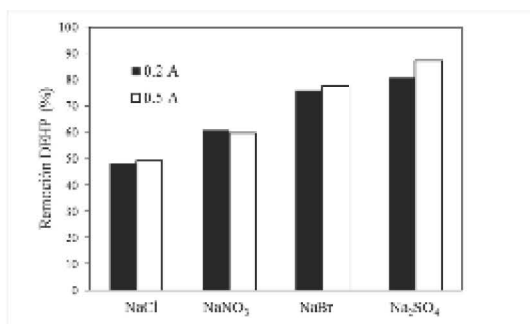


Figura 4. Remoción del DEHP obtenida usando diferentes electrolitos (ánodo de Nb/BDD, concentración de electrolito de 1 g/L, tiempo de reacción de 60 min).

El efecto de la intensidad de corriente sobre el proceso de electro oxidación fue evaluado para los tres tipos de ánodos aplicando intensidades de 0.2, 0.5, 2.0 y 3.0 A, por un periodo de tratamiento de 90 min y usando como electrolito el Na_2SO_4 en una concentración de 1 g/L. Los resultados se presentan en la Figura 5. Se observa que con los ánodos de Nb/BDD y $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ se obtuvieron remociones altas, hasta 81 y 76% respectivamente, a intensidades de corriente baja, de 0.2 y 0.5 A. Con el ánodo Ti/IrO_2 la remoción máxima de 45% se alcanzó aplicando una intensidad de corriente de 1.0 A. Independientemente del material del ánodo, al incrementar la intensidad de corriente, la eficiencia en la remoción del DEHP disminuyó, probablemente debido a que a mayores intensidades de corriente se producen reacciones secundarias como la producción de oxígeno, estas reacciones secundarias inhiben la generación del $\text{OH}\cdot$ por lo que disminuye la eficiencia del proceso.

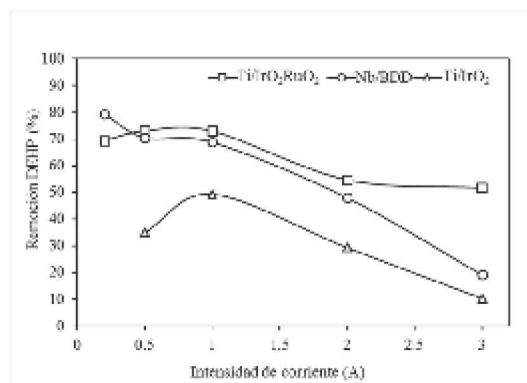


Figura 5. Efecto del material del ánodo y de la intensidad de corriente sobre la remoción del DEHP (Na_2SO_4 en concentración de 1 g/L, tiempo de reacción de 90 min).

Ya que el desempeño del ánodo de Ti/IrO_2 no fue tan eficiente comparado con el de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ y Nb/BDD, el estudio del efecto del tiempo de reacción en el proceso de oxidación se estudió solamente con estos dos últimos electrodos, aplicando una intensidad de corriente de 0.5 A y usando como electrolito el Na_2SO_4 en una concentración de 1 g/L. Los resultados se presentan en la Figura 6. La mayor remoción con ambos electrodos se obtuvo en 120 min, de 87% con el ánodo Nb/BDD y de 77% con el de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$. Cabe mencionar que en el caso del ánodo de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ la remoción en 90 min fue de 73%, muy similar al obtenido en 120 min, mientras que con el electrodo Nb/BDD la remoción en 90 min fue de 71%, en 16% menor que la obtenida en 120 min.

La degradación electroquímica de compuestos orgánicos, puede ser modelada como una reacción de pseudo-primer orden, como esto se reporta en estudios

previos [10]. Graficando $\ln [DEHP_{\text{inicial}}/DEHP_{\text{final}}]$ contra el tiempo, se pueden obtener los coeficientes cinéticos de la reacción (k) y los tiempos de vida media ($t_{1/2} = \ln 2/k$). Para los electrodos Nb/BDD y Ti/IrO₂-RuO₂ se obtuvieron valores de $t_{1/2}$ de 51 y 61 min respectivamente. El $t_{1/2}$ obtenido es similar al reportado en otros POA aplicados a la degradación del DEHP, como foto Fenton ($t_{1/2} = 49$ min) [11] y fotólisis ($t_{1/2} = 35$ min) [12]. Estos tiempos son mucho menores comparados con los determinados para procesos biológicos ($t_{1/2}$ de 10 h hasta 25 d) [2].

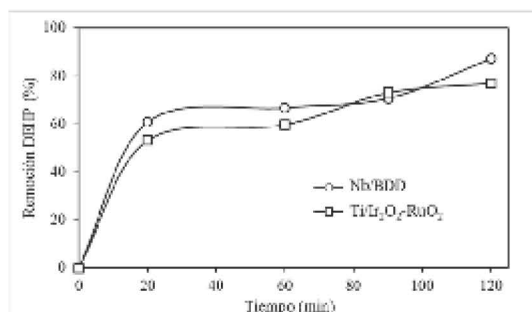


Figura 6. Variación de la remoción del DEHP en función del tiempo (intensidad de corriente de 0.5 A, Na₂SO₄ en concentración de 1 g/L).

Finalmente fue calculado el costo del tratamiento basado en el precio de la energía eléctrica en la provincia de Quebec, Canadá, el cual es de 0.06 US\$/kW h [13]. Una de las mayores ventajas del proceso de electrooxidación es que no consume reactivos químicos, excepto el electrolito. Por lo tanto, el costo se calculó solamente con base en el consumo energético y de la sal, considerando los resultados obtenidos con el electrodo de Nb/BDD en un tiempo de reacción de 120 min. El consumo energético se calculó en función de la intensidad de corriente, el voltaje, el tiempo de reacción y el volumen de solución tratada. Como se muestra en la Tabla 1, el costo del tratamiento para las diferentes condiciones de operación varía entre 0.33 y 0.39 US\$/m³, dependiendo de la intensidad de la corriente y de los electrolitos usados. Debido a que no hay reportes del costo del tratamiento usando de otros POA de agua contaminada por DEHP, no se puede hacer una comparación en ese aspecto. Sin embargo, Tran y Drogui [9] obtuvieron un costo de 3.48 US\$/m³ en la oxidación electroquímica para la eliminación de la microsistina-LR; el costo presentado en el presente trabajo es aproximadamente 10 veces menor debido a que la intensidad de corriente, así como el voltaje aplicado al sistema, fueron bajos.

Tabla 1. Costo del proceso a 0.2 y 0.5 A usando diferentes electrolitos (ánodo de Nb/BDD, concentración de los electrolitos de 1 g/L, tiempo de reacción de 120 min).

Parámetros	Unidades	Electrolito							
		Na ₂ SO ₄	NaBr	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaBr	NaCl	NaNO ₃
Intensidad de corriente	A	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5
Densidad de corriente	mA/cm ²	0.77	0.77	0.77	0.77	1.92	1.92	1.92	1.92
Potencial	V	4.3	4.3	4.6	4.5	6.0	6.0	5.2	5.9
Consumo energético	kWh/m ³	0.43	0.43	0.46	0.45	1.5	1.5	1.3	1.48
Remoción de DEHP	%	81	76	48	61	87	77	49	60
Aspecto económico									
Costo energético	\$/m ³	0.026	0.026	0.028	0.027	0.09	0.09	0.078	0.088
Costo de electrolito	\$/m ³	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Costo total	\$/m ³	0.326	0.326	0.328	0.327	0.39	0.39	0.378	0.388

La presente investigación muestra información importante acerca de la eficiente degradación del DEHP a bajas intensidades de corriente a la concentración típica a la cual este compuesto se encuentra en los efluentes de agua residual y en los lixiviados de vertederos (100 g/L), sin embargo en los siguientes trabajos se deberá de considerar la identificación de los subproductos generados en el proceso y con base en ellos proponer un mecanismo de degradación; además de realizar pruebas de toxicidad.

4. Conclusiones

Los resultados de este trabajo muestran que el proceso de electrooxidación es efectivo para la remoción del DEHP. Se demostró la viabilidad de la aplicación de una baja intensidad de corriente en la oxidación electroquímica del DEHP. El material de los electrodos es un factor importante en su desempeño durante el proceso de electrooxidación. A una concentración inicial del compuesto de 100 µg/L, se logró una remoción de 87 % usando un ánodo de Ti/BDD y Na₂SO₄ como electrolito y aplicando una intensidad de la corriente de 0.5 A

durante 120 min. El consumo energético calculado para este tratamiento es de 0.45 kWh/m³. Considerando el aspecto económico del proceso, 0.2 A es la intensidad de corriente óptima, presentando una remoción del compuesto de 81 %.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico del *Institut national de la recherche scientifique* (INRS) y del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

6. Referencias

- [1] Magdoui S., Daghrir R., Brar S. K., Drogui P. y Tyagi R. D. (2013). Di (2-ethylhexyl) phthalate in the aquatic and terrestrial environment: A critical review. *Journal of Environmental Management*, 127, 36-49.
- [2] Zolfaghari M., Drogui P., Seyhi B., Brar S. K., Buelna G. y Dubé R. (2014). Occurrence, fate and effects of Di (2-ethylhexyl) phthalate in wastewater treatment plants: A review. *Environmental pollution*, 194, 281 – 293.
- [3] Marttinen, S. K., Kettunen, R. H., Sormunen, K. M. y Rintala, J. A. (2003). Removal of bis (2-ethylhexyl) phthalate at a sewage treatment plant. *Water research*, 37(6), 1385-1393.
- [4] Comninellis Christos, Agnieszka Kapalka, Sixto Malato, Simon A Parsons, Ioannis Poulios y Dionissios Mantzavinos. (2008). Perspective Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *J Chem Technol Biotechnol*, 83, 769-776.
- [5] García-Gómez, P. Drogui, F. Zavisca, B. Seyhi, P. Gortáres, G. Buelna, C. Neira-Sáenz, M. Estrada-Alvarado y R.G. Ulloa-Mercado. (2014). Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of carbamazepine using Ti/PbO₂ and Ti/BDD electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.08.032>
- [6] Panizza M. y Giacomo C. (2007). Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 75, 95–101.
- [7] Cañizares P., Lobato J., Paz R., Rodrigo M. A. y Sáez C. (2005). Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. *Water Researc.*, 39, 2687–2703.
- [8] Murugananthan S.S., Latha G., Raju B., Yoshihara S. (2010). Anodic oxidation of ketoprofen - An anti-inflammatory drug using boron doped diamond and platinum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 180,753–758
- [9] Tran N. y Drogui P. (2013). Electrochemical removal of microcystin-LR from aqueous solution in the presence of natural organic pollutants. *Journal of Environmental Management*, 114, 253 – 260.
- [10] Tran N., Drogui P., Zavisca F. y Brar S. K. (2013). Sonochemical degradation of the persistent pharmaceutical carbamazepine. *Journal of Environmental Management*, 131, 25 – 32.
- [11] Chen C. Y., Wu P. S. y Chung Y. C. (2009). Coupled biological and photo-Fenton pretreatment system for the removal of Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from water. *Bioresource technology*, 100, 4531-4534.
- [12] Chen, C. Y. (2010). The oxidation of Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in aqueous solution by UV/H₂O₂ photolysis. *Water, Air, & Soil Pollution*, 209, 411-417.
- [13] Daghrir R., Drogui P. y Tshibangu J. (2014). Efficient treatment of domestic wastewater by electrochemical oxidation process using bored doped diamond anode. *Separation and Purification Technology*, 131, 79–83.