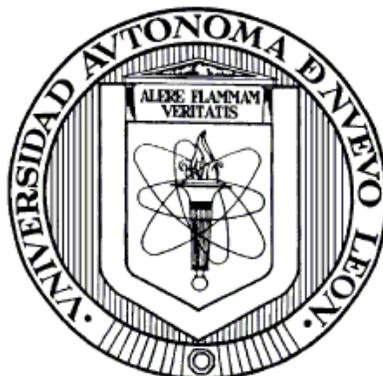


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



MINERALIZACIÓN DEL COLORANTE AZO AMARILLO ÁCIDO 36
USANDO EL PROCESO FOTOELECTRO-FENTON
EN UNA PLANTA PILOTO SOLAR

Por

I.Q.A Norma Alicia López Martínez

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en
QUÍMICA ANALITICA AMBIENTAL

Noviembre, 2011

MINERALIZACIÓN DEL COLORANTE AZO AMARILLO ÁCIDO 36
USANDO EL PROCESO FOTOELECTRO-FENTON
EN UNA PLANTA PILOTO SOLAR

Aprobación de la tesis:

Director de tesis

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández

Subdirector de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Nombre: Norma Alicia López Martínez

Fecha de Graduación: Noviembre, 2011

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio:

MINERALIZACIÓN DEL COLORANTE AZO AMARILLO
ÁCIDO 36 USANDO EL PROCESO FOTOELECTRO-FENTON
EN UNA PLANTA PILOTO SOLAR.

Número de páginas: 65

**Candidato para obtener el grado de
Maestría en Ciencias con orientación en
Química Analítica Ambiental.**

Área de Estudio: Química Industrial

Propósito y Método del Estudio: En este trabajo se presenta la degradación del colorante Amarillo Ácido 36 (AA36) integrando los conocimientos de estudios previos en cuanto a la degradación de estos compuestos, realizando las pruebas a escala planta piloto, generando conocimiento en cuanto al uso de electrodos de diamante dopados con boro (DDB) como cátodos para la electro-formación de H_2O_2 e incursionando en el uso de un colector parabólico compuesto (CPC) aprovechando la luz solar y reduciendo costos de operación.

Contribuciones y Conclusiones: Para la degradación de compuestos orgánicos como los colorantes azoicos el proceso fotoelectro-Fenton solar (PFEFS) ofrece ventajas significativas sobre otras formas de tratamiento. Una de las más importantes es que el PFEF es compatible con el medio ambiente, debido a que es un proceso fotocatalítico en el que se regeneraron los iones Fe^{2+} mediante la radiación solar y no se añadieron otras especies al efluente. Se generó *in-situ* el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) sobre cátodo de DDB observando una mayor acumulación al aumentar tanto el flujo como la densidad de corriente, logrando una acumulación máxima de 45 mg/L en 360min. Adicionalmente se alcanzó un 60% de mineralización del AA36 identificando algunos ácidos orgánicos como el fumárico, formico y oxálico, que se generaron como subproductos. Finalmente se identificaron áreas de oportunidad para el mejor funcionamiento de la planta piloto.

Firma del director de tesis: _____

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Contaminación del agua	1
1.1.1 Escenario actual de disponibilidad y calidad del agua.....	1
1.1.2 Contaminación del agua por desechos industriales.....	3
1.1.3 Colorantes azoicos	3
1.2 Tratamiento	5
1.2.1 Procesos Avanzados de Oxidación	5
1.2.2 Procesos Electroquímicos Avanzados de Oxidación	7
1.3 Antecedentes	11
1.4 Análisis crítico de la literatura	14
1.5 Hipótesis	15
1.6 Objetivo general	16
1.7 Objetivos específicos	16
Capítulo 2 Materiales y métodos	17
2.1 Materiales	17
2.1.1 Reactivos	17
2.1.2 Planta piloto solar.....	18
2.2 Métodos	19
2.2.1 Espectrofotometría ultravioleta visible	20
2.2.2 Cuantificación de H ₂ O ₂	20
2.2.3 Medición de la concentración de AA36.....	21
2.2.4 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución.....	22
2.2.5 Carbono Orgánico Total.....	22
2.2.6 Planta Piloto Solar.....	23
2.2.7 Foelectro-Fenton solar	24
Capítulo 3 Resultados y discusión	28
3.1 Producción <i>in situ</i> de H₂O₂ sobre cátodo de DDB	28
3.2 Degradación de AA36 por Foelectro-Fenton solar	36
3.2.1 Electro-oxidación	36
3.2.2 Efecto de la concentración de Fe ²⁺ en fotoelectro-Fenton solar.	39
3.2.3 Subproductos de la degradación del AA36.....	45
3.2.4 Consumo de energía en la planta piloto solar	49
Capítulo 4 Conclusiones	51

Referencias	¡Error! Marcador no definido.
Anexos	56
Anexo 1. Disposición de Residuos	56

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1.1 Potenciales de oxidación de los oxidantes utilizados en las técnicas más comunes para el tratamiento de agua.....	6
Tabla 2.1 Listado de reactivos utilizados en la fase experimental.....	17
Tabla 2.2 Componentes de la planta piloto solar.....	18
Tabla 2.3 Condiciones cromatográficas para la identificación de ácidos orgánicos.....	22
Tabla 3.1 Parámetros cinéticos de la reacción de degradación del colorante AA36.....	39

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1.1 Distribución de agua en el planeta.....	1
Figura 1.2 Estructura química del colorante amarillo ácido 36.....	4
Figura 1.3 Diagrama del proceso fotoelectro-fenton.....	9
Figura 1.4 Micrografía DDB.....	10
Figura 2.1 Trayectoria del rayo solar reflejado en el CPC.....	24
Figura 2.2 Componentes de la planta piloto solar utilizados en la etapa de oxigenación.....	25
Figura 2.3 Componentes de la planta piloto solar empleados en la etapa de producción y acumulación <i>in situ</i> de H ₂ O ₂	26
Figura 2.4 Colector parabólico compuesto de la planta piloto solar.....	27
Figura 3.1 Producción <i>in situ</i> de H ₂ O ₂ en solución de Na ₂ SO ₄ 0.05mm pH 3, a flujo constante de 22 L/min, aplicando una $j = 20 \text{ mA/cm}^2$	30
Figura 3.2 Eficiencia de corriente en la producción <i>in situ</i> de H ₂ O ₂ . solución de Na ₂ SO ₄ 0.05mm a pH 3, a flujo constante de 22 L/min, aplicando una densidad de corriente de: ■ 20 mA/cm ²	32
Figura 3.3 Efecto de la densidad de corriente en la producción <i>in situ</i> de H ₂ O ₂ . solución de Na ₂ SO ₄ 0.05mm a pH 3, a flujo constante de 22 L/min, aplicando diferentes densidades de corriente: ■ 13 mA/cm ² , ● 16 mA/cm ² , ▲ 20 mA/cm ²	34
Figura 3.4 Efecto del flujo en la producción <i>in situ</i> de H ₂ O ₂ . solución de Na ₂ SO ₄ 0.05mm a pH 3, aplicando una densidad de corriente de 20 mA/cm ² a diferentes flujos: □ 1 L/min, ○ 8.5 L/min, Δ 22 L/min.....	35
Figura 3.5 Degradación de 50 mg/L AA36 mediante ■ EO y FEFS, producción <i>in situ</i> de 37 mg/L de H ₂ O ₂ y densidad de corriente de 20 mA/cm ² , concentración de Fe ²⁺ : ▲ 0.1 mm, ● 0.2 mm, ▼ 0.3 mm.....	37
Figura 3.6 Degradación de 50 mg/L AA36 mediante FEFS, producción <i>in situ</i> de 37 mg/L de H ₂ O ₂ y densidad de corriente de 20 mA/cm ² , concentración de Fe ²⁺ : ■ 0.1 mm, ● 0.2 mm y ▲ 0.3 mm.....	41

- Figura 3.7** Evolución de la concentración de COT de soluciones con 50 mg/L AA36 y 20 mA/cm² mediante ▲ EO y FEFS con una producción *in situ* de 37 mg/L de H₂O₂ a diferentes concentraciones de Fe²⁺: ■ 0.1 mm, ▼ 0.2 mm, ● 0.3 mm..... 42
- Figura 3.8** Eficiencia de corriente en la mineralización del AA36 mediante el proceso fotoelectro-fenton solar (j=20mA/cm², 0.3mm Fe²⁺, 50 mg/L AA36)..... 43
- Figura 3.9** Evolución del ácido fórmico formado en la degradación de 50 mg/L AA36 con una j de 20 mA/cm² mediante ▲ EO..... 46
- Figura 3.10** Evolución del ácido fórmico formado en la degradación de 50 mg/L AA36 mediante FEFS con una producción *in situ* de 37 mg/L de H₂O₂, 20 mA/cm², a diferentes concentraciones de Fe²⁺: ■ 0.1 mm, ● 0.2 mm y ▲ 0.3mm..... 46
- Figura 3.11** Evolución del ácido oxálico formado en la degradación del AA36 mediante FEFS con una producción *in situ* de 37 mg/L de H₂O₂, 20 mA/cm², a diferentes concentraciones de Fe²⁺: ■ 0.1 mm, ● 0.2 mm y ▲ 0.3mm..... 47
- Figura 3.12** Evolución del ácido fumárico formado en la degradación del AA36 mediante FEFS con una producción *in situ* de 37 mg/L de H₂O₂, 20 mA/cm², a diferentes concentraciones de Fe²⁺: ■ 0.1 mm, ● 0.2 mm y ▲ 0.3mm..... 48
- Figura 3.13** Cromatograma de la muestra a los a) 120 min y b) 360 min de la degradación de 50 mg/L AA36 mediante FEFS con una producción *in situ* de 37 mg/L de H₂O₂, 20 mA/cm² y 0.3mm Fe²⁺ 49

LISTA DE ABREVIATURAS

$\cdot\text{OH}$	Radical hidroxilo
k	Constante de velocidad de reacción
j	Densidad de corriente
COT	Carbono Orgánico Total
CPC	Colector Parabólico Compuesto
AA36	Amarillo Ácido 36
PAOs	Procesos Avanzados de Oxidación
PEAOs	Procesos Electroquímicos Avanzados de Oxidación
DDB	Diamante Dopado con Boro
HPLC	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
Fe^{2+}	Ion ferroso
Fe^{3+}	Ion férrico
H_2O_2	Peróxido de hidrógeno
FeSO_4	Sulfato ferroso
min	Minutos
C_0	Concentración inicial

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Contaminación del agua

1.1.1 Escenario actual de disponibilidad y calidad del agua

La disponibilidad de agua potable en el mundo ha sido un factor determinante para el asentamiento y desarrollo de las civilizaciones desde los inicios de la humanidad. En el planeta 97% de los recursos hídricos se encuentran como agua salada, y solamente el 3% corresponde a agua dulce, de la cual, menos del 1% está disponible para consumo humano¹ (Figura 1.1).

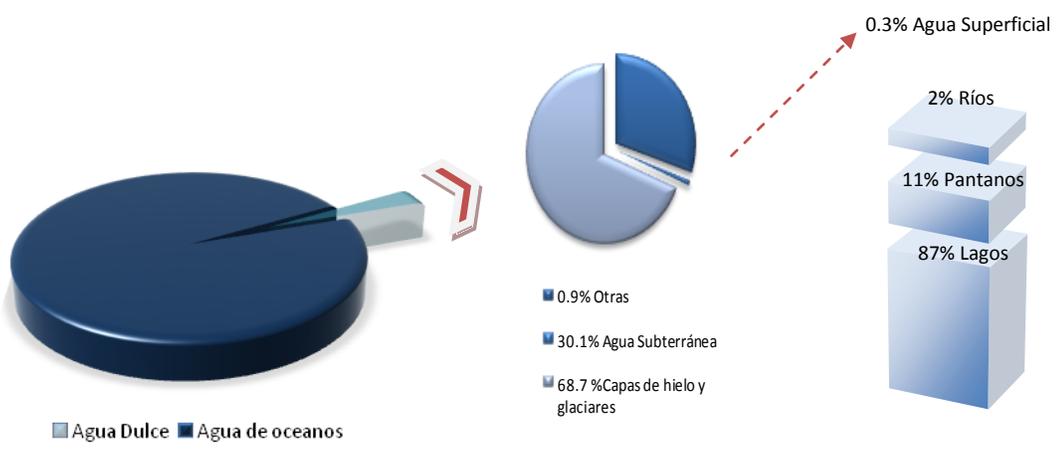


Figura 1.1 Distribución de agua en el planeta

El constante crecimiento demográfico, la urbanización y la industrialización en el mundo han causado que el agua disponible para consumo de los acuíferos se esté agotando y contaminado de forma irreversible. Por otra parte la disparidad entre la distribución de agua dulce y la concentración de población en el mundo crea una desigualdad dramática. Un ejemplo de ello es China, que cuenta con el 7% del total de agua dulce renovable existente en el mundo y el 22% de la población mundial, mientras que Canadá, con cerca de 0.5% de la población mundial, cuenta con 9% del agua dulce renovable del mundo².

De acuerdo a un estudio realizado en el 2008 por el Fondo de Población de las Naciones Unidas (UNFPA), se espera que la población de los 49 países menos desarrollados se duplique para el 2050 pasando de 0.84 billones de habitantes en 2009 a 1.7 billones de habitantes para el 2050 y para los países desarrollados se espera un aumento de 4.8 billones de habitantes a 6.2 billones de habitantes en el periodo de 2009 a 2050. En este escenario, para millones de personas la escasez y la mala calidad de agua es una realidad y se estima que para los próximos 25 años, un tercio de la población mundial experimente una severa escasez de agua³.

Con este creciente aumento de población, la disposición y tratamiento de los residuos producto de las diferentes actividades humanas es crítico para preservar la calidad del agua dulce. Actualmente la mitad de la población mundial carece de sistemas de alcantarillado básico y más de 90% del total de agua utilizada en los países en desarrollo retorna sin tratamiento alguno a la tierra y a las corrientes de agua³.

En México, el porcentaje del caudal de aguas residuales municipales que se someten a un proceso de tratamiento fue de un 35% en el 2008, mientras que para las aguas residuales industriales fue de un 17.7% para el 2008^{4,5}. El consumo de agua para

uso industrial es aproximadamente 15% mayor que el domestico, siendo el sector productivo el que más contamina, generando desechos con alto contenido de residuos tóxicos, metales pesados, solventes y diversos contaminantes orgánicos e inorgánicos^{6,7}. Estos datos aportan una idea de la importancia que tiene el tratamiento y la reutilización de aguas residuales del sector industrial en México y el mundo. El adecuado tratamiento de aguas residuales industriales y su posterior reutilización para múltiples usos contribuye a un consumo sostenible del agua.

1.1.2 Contaminación del agua por desechos industriales

Dentro de las fuentes de contaminación industrial, la producción de textiles, alimentos, cosméticos y fármacos presenta una problemática particular de contaminación de agua, debido al extenso uso de colorantes sintéticos que son difícilmente degradables⁸. En este contexto, la industria textil emplea grandes volúmenes de agua en sus procesos y se calcula que aproximadamente 65% del agua de descarga proviene de los procesos de blanqueo, teñido y lavado⁹. La concentración de colorantes en el agua residual de las empresas textiles puede variar de 100 a 500 mg/L, ya que hasta un 50% de los colorantes utilizados termina en las aguas descargadas por este sector industrial debido a su bajo grado de fijación en las telas¹⁰. En la mayoría de los casos, una concentración menor a 1 mg/L de colorante produce una coloración visible del agua¹¹.

1.1.3 Colorantes azoicos

Los colorantes azoicos constituyen el grupo más extenso de todos los colorantes orgánicos disponibles en el mercado y son los más utilizados en la industria textil por su

capacidad de tñido y resistencia. Se estima que los colorantes azo representan el 70% del total de tintes y colorantes producidos en todo el mundo y aproximadamente 50,000 toneladas de este tipo de colorantes se descarga cada año por la industria textil y de alimentos^{12,13}.

Estos colorantes se caracterizan por el enlace insaturado de dos moléculas de nitrógeno ($-N=N-$, grupo funcional azo), el cual se encuentra unido a anillos aromáticos. Son reactivos y forman enlaces covalentes entre los grupos $-OH$, $-NH$, o $-SH$, y las fibras de algodón, lana, seda, y nylon. Estos colorantes son empleados principalmente para producir coloraciones amarillas, naranjas y rojas¹⁴. Por ejemplo, en la Figura 1.2 se presenta la estructura química del amarillo ácido 36 (AA36).

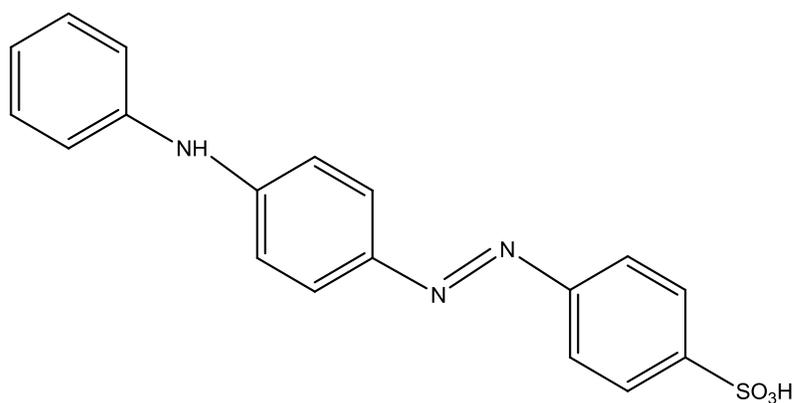


Figura 1.2 Estructura química del colorante amarillo ácido 36

La descarga de los colorantes azo al ambiente representa un serio problema por las implicaciones que tiene tanto para la salud pública como para los ecosistemas. Muchos colorantes azo y sus productos de degradación (aminas aromáticas) pueden generar alergias, mutaciones o cáncer. Además, la descarga de estos contaminantes a ecosistemas acuáticos impide el desarrollo de las plantas debido a que la coloración que

producen inhibe la fotosíntesis. Por lo anteriormente descrito, muchos colorantes han sido reportados como tóxicos para la vida acuática¹⁵.

1.2 Tratamiento

1.2.1 Procesos Avanzados de Oxidación

Con el objetivo de buscar soluciones a este problema, se han propuesto alternativas para la degradación de los colorantes azo presentes en aguas residuales, desde procedimientos fisicoquímicos, químicos, tratamiento microbiológico, así como los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)¹⁶.

El uso de microorganismos para el tratamiento de aguas residuales resulta atractivo, pero no es posible degradar a la mayoría de los colorantes azo, debido a su gran estabilidad y resistencia al ataque microbiológico. Dentro de los tratamientos fisicoquímicos se encuentran la coagulación, filtración y adsorción con materiales orgánicos e inorgánicos (principalmente carbón activado) entre otros, los cuales se han utilizado ampliamente pero con la desventaja de que se generan lodos, haciendo necesaria la disposición de residuos y la regeneración de los materiales de adsorción empleados¹⁷.

Por otro lado los PAOs y tratamientos químicos son particularmente apropiados para aguas residuales que contienen compuestos recalcitrantes, tóxicos, o materiales no-biodegradables (como es el caso de los colorantes), ya que con estos procesos es posible obtener la decoloración en menor tiempo y la degradación del colorante sin la producción de algún otro residuo^{13,16,17}.

La diferencia entre los tratamientos convencionales y los PAOs, radica en la alta eficiencia que se consigue con los PAOs, gracias al poder oxidante del radical libre hidroxilo ($\cdot\text{OH}$)^{16,18}. Como se muestra en la Tabla 1.1, el radical $\cdot\text{OH}$ tiene un potencial de oxidación superior al de los oxidantes utilizados en tratamientos químicos (ozonización o el ión hipoclorito).

Tabla 1.1 Potenciales de oxidación de los oxidantes utilizados en las técnicas más comunes para el tratamiento de agua.

Técnica	Oxidante	Potencial de oxidación [V]
Tratamientos químicos, PAOs	$\cdot\text{OH}$	2.80
Oxígeno atómico	$\text{O}(\text{D})$	2.42
Ozonización	O_3	2.07
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	1.77
Permanganato potásico (oxidante y auxiliar floculante)	MnO_4^-	1.67
Cloración	Cl	1.36

Cuando se logra una concentración suficiente de radicales $\cdot\text{OH}$ en solución, los colorantes pueden ser degradados a compuestos inocuos para el medio ambiente, como el agua y dióxido de carbono (CO_2), lo que se conoce como mineralización¹⁹.

Los radicales libres $\cdot\text{OH}$ atacan a los compuestos orgánicos por medio de las siguientes reacciones¹⁸:

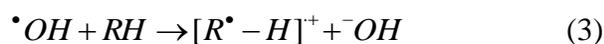
Abstracción de hidrógeno.



Reacciones de adición.

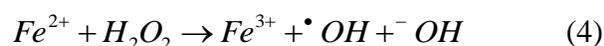


Transferencia electrónica.

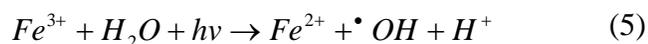


En los PAOs el radical $\cdot\text{OH}$ se puede generar por la fotocatalisis con TiO_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y O_3/UV , de la foto-reducción de especies de Fe^{3+} , de la reacción entre el ozono y Fe^{2+} o bien de la reacción de Fenton²⁰.

La reacción de Fenton es uno de los PAO más utilizados para el tratamiento de compuestos orgánicos en solución acuosa, el cual se lleva a cabo mediante la reacción de sales ferrosas (Fe^{2+}) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) adicionados al medio, de acuerdo con la siguiente reacción^{16-18,21,22}:



Adicionalmente, es posible acelerar la degradación de los compuestos orgánicos en solución, catalizando la reacción de Fenton mediante la acción de la luz UV (foto-Fenton)²³. Esto es posible debido a que la radiación con luz UV favorece la regeneración fotoquímica de los iones ferroso (Fe^{2+}) por la foto-reducción de los iones férrico (Fe^{3+}), resultando en el aumento de generación de radicales libres $\cdot\text{OH}$ de acuerdo a la siguiente reacción^{16,19}:



1.2.2 Procesos Electroquímicos Avanzados de Oxidación

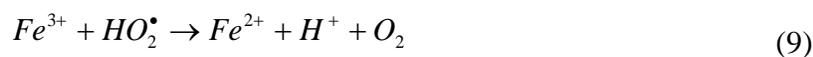
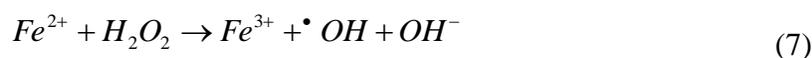
Actualmente, una alternativa adicional dentro de los PAOs es el empleo de la electroquímica, surgiendo así los llamados procesos electroquímicos avanzados de oxidación (PEAOs) que son capaces de degradar contaminantes orgánicos en aguas residuales con la ventaja de ser compatibles con el medio ambiente al utilizar como reactivo principal el electrón^{16,18}.

En los procesos electroquímicos, la corriente eléctrica aplicada induce reacciones redox sobre la superficie de los electrodos, lo cual resulta en la formación de

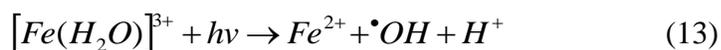
intermediarios reactivos como el H_2O_2 y el $\bullet OH$, los cuales hacen posible el tratamiento de los compuestos orgánicos en medio acuoso¹⁸ (reacciones 6-11).

La producción electroquímica *in situ* del H_2O_2 en medio ácido y la regeneración del Fe^{2+} por la reacción simultánea de reducción del oxígeno y Fe^{3+} sobre el cátodo, son algunas de las ventajas que ofrece este tipo de proceso sobre la reacción de Fenton.

El PEAO más empleado es el electro-Fenton, en el cual el Fe^{2+} es añadido a la solución y el H_2O_2 es electrogenerado en el cátodo por la reducción bi-electrónica del O_2 ^{11, 16, 18, 22} (reacción 6).



El aumento en la velocidad de degradación por efecto de la luz UV en un proceso electro-Fenton, ahora llamado fotoelectro-Fenton, se debe a la fotólisis de los compuestos hidroxiperoso formados durante el proceso electro-Fenton (ecuación 4) y por el aumento en la regeneración del ión Fe^{2+} (ecuación 12 y 13). Como resultado se logra un aumento en la generación de los radicales libres $\bullet OH$ y por lo tanto una mejor degradación de los compuestos orgánicos¹⁸.



En la figura 1.3 se muestran las reacciones que ocurren en un sistema fotoelectro-Fenton, en donde como se puede observar, el material del electrodo es de gran importancia para garantizar la eficiencia en la producción de H_2O_2 . Situación por la cual se han probado diferentes tipos de cátodos basados en superficies de carbón como telas, fibras de carbón activado y cátodos de difusión de oxígeno^{16,18,24}.

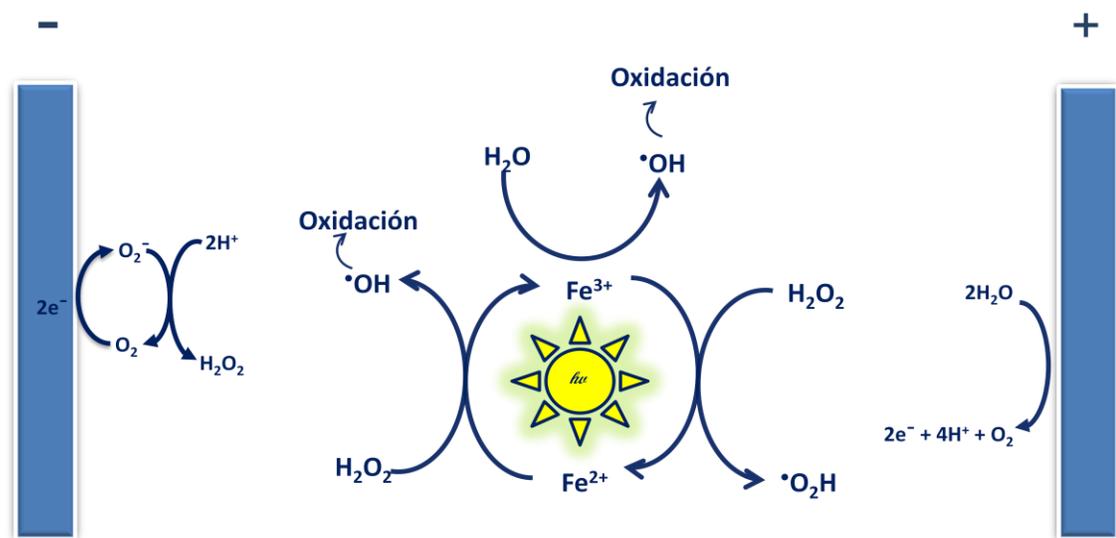


Figura 1.3 Diagrama del proceso fotoelectro-Fenton

Una posibilidad poco explorada es el uso de electrodos de DDB para llevar a cabo la producción de H_2O_2 , el cual tradicionalmente se ha estudiado en el tratamiento de agua, electrosíntesis, conversión de energía y síntesis orgánica²⁵. Recientemente el uso de los electrodos de DDB se ha centrado en algunas aplicaciones medioambientales emergentes como son, la oxidación electroquímica de una gran variedad de sustratos orgánicos, la desinfección y la producción de oxidantes como las especies activas de cloro OCl^- , Cl^{-1} y persulfatos^{26,27} $S_2O_8^{2-}$. Diversas publicaciones han demostrado que con los electrodos de Diamante Dopado con Boro (DDB) se pueden oxidar compuestos orgánicos en muestras de aguas residuales reales alcanzando una mineralización

completa con altas eficiencias de corriente^{21,25,26,27,28,29}. Esto debido a que poseen propiedades con las siguientes ventajas con respecto a electrodos comunes tales como^{28,30,31}:

- ✓ Resistencia a la corrosión, lo que los hace química y electroquímicamente estables.
- ✓ Amplia ventana de potencial
- ✓ Elevado sobre potencial para la evolución de O₂
- ✓ Superficie inerte, con propiedades de baja adsorción, autolimpiable y resistente a la desactivación (Figura 1.4).
- ✓ Se considera un electrodo no activo, en el que la oxidación de compuestos orgánicos y la evolución de oxígeno se lleva a cabo vía formación de radicales libres hidroxilo.

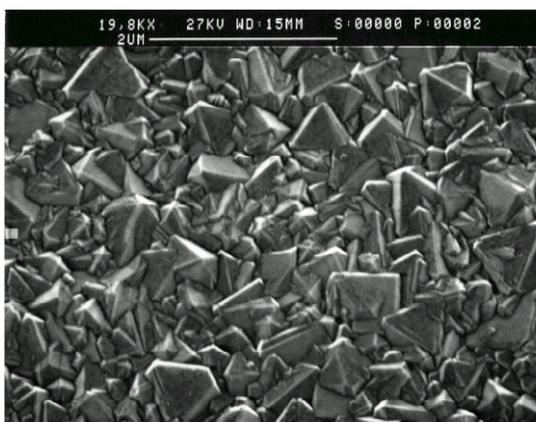


Figura 1.4 Micrografía DDB

Las propiedades y aplicaciones electroquímicas de este material abren una posibilidad en cuanto al uso de este electrodo para la producción de H₂O₂.

Para la degradación de compuestos orgánicos como los colorantes azoicos el proceso fotoelectro-Fenton ofrece ventajas significativas sobre otros procesos. Una de las más importantes es que se trata de un proceso compatible con el medio ambiente debido a que: es un proceso fotocatalítico en el que se regeneran los iones Fe^{2+} mediante la radiación UV que puede ser solar o artificial, se genera *in situ* el H_2O_2 y la concentración de oxígeno se puede conseguir del burbujeo de aire al medio, por lo que no se añaden otras especies contaminantes al efluente y con la selección de electrodos de alta eficiencia, los colorantes llegan a ser degradados a compuestos inocuos al medio ambiente como el CO_2 y H_2O ^{19,22,32}. Es por ello que en este trabajo se estudió la degradación del colorante azoico AA36 mediante el proceso fotoelectro-Fenton solar.

1.3 Antecedentes

Michaud y colaboradores (2003) propusieron el uso de electrodos de DDB para la oxidación anódica del agua. Las electrólisis se llevaron a cabo en solución acuosa probando dos electrolitos: H_2SO_4 1M y HClO_4 1M. Como resultado propusieron un mecanismo donde se generan radicales $\bullet\text{OH}$ por la descarga del agua y se forma H_2O_2 y O_3 en pequeñas cantidades²⁹. Lopes y colaboradores (2003) realizaron pruebas para medir la eficiencia de tres materiales anódicos: acero, polipirrol (pPy) y DDB para la degradación de rojo 80, obteniéndose mejores resultados con los ánodos de DDB donde se observó una disminución de la demanda química de oxígeno (DQO) del 90%³³. También en el 2003, Guivarch y colaboradores evaluaron la eficiencia del proceso electro-Fenton para degradar los colorantes: azobenceno, p-metil rojo y naranja de metilo. Las pruebas se hicieron con una concentración inicial de colorantes de 0.1 mM, pH 2-3, burbujeando oxígeno hasta saturación y manteniendo una densidad de corriente de 60 mA/cm^2 con un ánodo de Pt y cátodo de tela de carbón. Bajo las condiciones

experimentales propuestas, la decoloración y degradación de colorantes azoicos resultó ser eficiente, logrando una reducción en el contenido de la DQO de aproximadamente 80% para todos los casos³⁴.

Wang y colaboradores (2004), trabajaron con la degradación de rojo 14 mediante el proceso electro-Fenton con cátodo de fibra de carbón activado y ánodo de RuO_2/Ti , logrando remover 70% de carbono orgánico total (COT) después de 360 min para una disolución de colorante con una concentración inicial de 200 mg/L en un volumen de solución de 500 mL. Las condiciones de operación fueron: 0.36 A, 1 mM Fe^{2+} y pH 3³⁵. Flox y colaboradores (2006), compararon los procesos electro-Fenton y fotoelectro-Fenton para la degradación del colorante índigo carmín, logrando una completa mineralización con ambos métodos. Sin embargo, para el proceso fotoelectro-Fenton se obtuvo una velocidad de reacción mayor comparada con el uso del sistema electro-Fenton. Cabe señalar que para estas pruebas la fuente de radiación UV fue artificial³⁶.

Para el 2007, Flox y colaboradores realizaron pruebas de mineralización del herbicida mecoprop, mediante fotoelectro-Fenton usando lámpara UV y luz solar. La mineralización completa del herbicida en estudio se obtuvo en menor tiempo y a un menor costo utilizando luz solar. Las pruebas se realizaron con una concentración de herbicida de 0.64 g/L, volumen total de solución 2.5 L, 0.5 mM Fe^{2+} , pH 3, celda electroquímica tipo filtro prensa de un compartimento, ánodo de DDB, cátodo de difusión de oxígeno y un reactor solar. El porcentaje de mineralización alcanzado para este herbicida fue de 96%³². A pesar de que estos experimentos se realizaron con herbicidas, se sienta el precedente de que se presenta una mejora en el proceso de degradación mediante fotoelectro-Fenton cuando se utilizó como fuente de radiación UV la luz solar. Además de que el tratamiento se realizó en mayor escala (volumen de solución 2.5 L).

Durante el 2007 también se publicaron estudios comparativos entre procesos electroquímicos en presencia y ausencia de luz UV. Peralta-Hernández y colaboradores (2007), publicaron un estudio de la degradación de Naranja II mediante fotólisis, electro-Fenton y fotoelectro-Fenton. Los mejores resultados fueron los obtenidos cuando se empleó el proceso fotoelectro-Fenton donde se observó una decoloración completa y remoción del 80% de COT en un periodo de 60 min. Para este estudio se utilizó una lámpara UV, 0.2 mM Fe²⁺, pH 3, reactor de tubos concéntricos con cátodo y ánodo de tela de carbón, inyección de oxígeno, 50 ppm de colorante en un volumen de 400 mL con recirculación a 100 mL/min³⁷. Huang y colaboradores (2007), realizaron un estudio comparativo entre procesos Fenton, electro-Fenton, y foto-Fenton para degradar el colorante negro reactivo B (RBB); el resultado fue una mayor eficiencia con el proceso foto-Fenton con un 98% de mineralización utilizando una lámpara UV, ánodo de Ti y cátodo de acero inoxidable²².

Wang y colaboradores estudiaron en el 2008 la mineralización del colorante rojo ácido 14 por el proceso fotoelectro-Fenton con cátodo de fibra de carbón activado y fuente artificial de radiación UV³⁵. El proceso fotoelectro-Fenton resultó más eficiente al obtener un 94% de remoción de COT, comparado con el proceso electro-Fenton estudiado en el 2004 donde obtuvieron 70% de remoción de COT para el mismo colorante^{35,38}.

Recientemente Rodríguez de León y colaboradores publicaron los resultados de la degradación de los colorantes amarillo ácido 36 y naranja de metilo mediante incineración electroquímica (IE) y proceso electro-Fenton utilizando electrodos de DDB como ánodo y cátodo en ambos procesos. Como resultado reportaron que la degradación de ambos colorantes sigue una cinética de pseudo primer orden, obteniéndose mejores resultados con un sistema acoplado de IE-electro-Fenton. En este sistema acoplado se

observa la alta eficiencia en la degradación del colorante naranja de metilo al emplear electrodos de DDB, logrando una remoción de COT cercano al 95% después de 10 min³⁹.

En general, se puede concluir que en los estudios donde se emplean PEO se reporta una notable disminución de COT de las soluciones contaminadas, aumentando la velocidad y porcentaje de degradación en presencia de radiación UV, con la posibilidad de aprovechar la luz solar, para obtener mejores resultados y reducir costos de operación.

1.4 Análisis crítico de la literatura

La industria textil es uno de los sectores productivos que genera mayor volumen de agua contaminada debido a que se requieren cantidades importantes de este líquido en el proceso de teñido y lavado de telas. Después de ser contaminada, no es posible volver a utilizarla y su tratamiento resulta ineficiente por los métodos tradicionales de tratamiento de aguas residuales debido a la gran estabilidad y resistencia al ataque microbiológico que presentan los colorantes sintéticos. A este respecto, se han realizado trabajos de investigación encaminados hacia el desarrollo de procesos avanzados de oxidación, en los que sea posible lograr una completa mineralización de los contaminantes orgánicos y que sean compatibles con el medio ambiente. Dentro de esta área de estudio, como se ha analizado anteriormente, los procesos foto-Fenton y fotoelectro-Fenton se perfilan como los más eficientes, al conseguirse en la mayoría de los estudios reportados, una remoción de COT del 90% o superior.

El proceso fotoelectro-Fenton resulta particularmente atractivo por el aumento en la velocidad de degradación de los contaminantes y la posibilidad de aprovechar la luz solar como fuente de irradiación de luz UV, que se traduce en un proceso

económicamente factible y compatible con el medio ambiente. Como se mencionó, este proceso ha sido investigado por diferentes grupos, los cuales han llevado a cabo la degradación de colorantes y otros compuestos, variando el pH, la concentración de Fe^{2+} , concentración de colorante y probando diferentes electrodos; con la finalidad de encontrar las mejores condiciones de operación. En cuanto al pH y concentración de Fe^{2+} , se encuentran reportados como óptimos pH 3 y 0.01-0.03 mM Fe^{2+} . En cuanto a los electrodos, aunque se usan diferentes materiales, los de DDB utilizados en su mayoría como ánodos, presentan una gran estabilidad química y buenas propiedades electroquímicas. A excepción de lo publicado por Rodríguez De León y colaboradores [34], aunque no en un proceso fotoelectro-Fenton, no se han utilizado electrodos de DDB como cátodos. Tampoco se han encontrado reportes publicados en los que se hayan hecho pruebas a escala piloto de este tipo. Con base en la literatura analizada, el proceso fotoelectro-Fenton resultó ser apropiado para la degradación de colorantes azo contenidos en efluentes acuosos. Así, la presente investigación integró los conocimientos de estudios previos en cuanto a la degradación de estos compuestos, realizando las pruebas a escala planta piloto, usando electrodos de DDB como cátodos para llevar a cabo la electro-formación de H_2O_2 e incursionando en el uso de un colector solar parabólico compuesto (CPC). Finalmente en este estudio se identificaron algunos de los productos de degradación del colorante amarillo ácido 36.

1.5 Hipótesis

La aplicación del proceso fotoelectro-Fenton en una planta piloto solar conduce a la mineralización completa del colorante azoico amarillo ácido 36.

1.6 Objetivo general

Llevar a cabo la mineralización completa del colorante amarillo ácido 36 mediante el proceso fotoelectro-Fenton en una planta piloto solar utilizando cátodo de diamante dopado con boro (DDB).

1.7 Objetivos específicos

1. Evaluar la eficiencia del electrodo de DDB para llevar a cabo la electroformación de H_2O_2 en la planta piloto solar.
2. Evaluar el proceso fotoelectro-Fenton en una planta piloto solar para llevar a cabo la mineralización del colorante amarillo ácido 36.
3. Establecer las condiciones para identificar y seguir la evolución de los productos de degradación del colorante amarillo ácido 36 en la planta piloto solar mediante el empleo de métodos analíticos tales como Espectrofotometría de UV-Vis, Carbono Orgánico Total (COT) y Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC).

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

2.1.1 Reactivos

Tabla 2.1 Listado de reactivos utilizados en la fase experimental

Compuestos	Fórmula	Pureza (%)	Marca
Amarillo ácido 36	AA 36	99%	Sigma-Aldrich (Fluka)
Acido sulfúrico	H ₂ SO ₄	97.9%	J.T. Baker
Sulfato ferroso heptahidratado	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	99%	Jalmek
Hidróxido de sodio	NaOH		Le Mont
Sulfato de Sodio anhidro	Na ₂ SO ₄	99%	Le Mont
Oxisulfato de titanio (IV)	TiOSO ₄ x H ₂ SO ₄ x H ₂ O	99.99%	Aldrich Chemistry
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	30%	Panreac
Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	887%	Fermont
Ácido fumárico	C ₄ H ₄ O ₄	97.7%	Fermont
Ácido oxálico	C ₂ H ₂ O ₄	Grado analítico	Fermont

2.1.2 Planta piloto solar

Tabla 2.2 Componentes de la planta piloto solar.

Componente	Descripción
Tanque de mezclado	Material: Plástico. Capacidad: 50 L Dimensiones: 35 cm. diámetro x 64 cm. alto. Marca: Schutz
Bomba de alimentación	Potencia: 45W, 100-200 VAC, 1/8 HP Flujo: 8-20 L/min Modelo: NH-100 PX-Z, 18 x 18 mm NPT $\frac{3}{4}$ x $\frac{3}{4}$ “ Marca: Le Mont, Bombas magnéticas
Bomba de aire	Presión de salida: 4 PSI. Dimensiones: 7.5 cm. alto x 18 cm. largo x 11 cm. ancho Alimentación: 120V/60Hz, 4.5 Watts. Marca: Optima
Difusor	Difusor para oxígeno Material: Sílice horneado Dimensiones: 15 cm x 4 cm Conexión: $\frac{1}{2}$ ” NPT SS Máximo tamaño de poro: 80 micras Tamaño de burbuja: 0.5-2 mm Retención nominal de partícula: 25 micrones Marca: SWEETWATER
Electrolizador	Generador de H ₂ O ₂ tipo filtro prensa. Dimensiones: 28 cm alto x 10 cm largo x 9 cm ancho. Material: Electrodo de DDB 150 cm ² , sustrato de Niobio
Fuente de Alimentación de Corriente	Fuente de poder. Alimentación: 110 V, 6 A, 50/60 Hz., 200 Watts Marca: Minipa
CPC	Reactor Solar Colector parabólico compuesto Capacidad: 16 L. Dimensiones: 1.56 m x 0.85 m Material: 5 tubos de borosilicato 55 mm OD y 2 mm espesor 10 reflectores parabólicos de aluminio altamente anodizado. Marca: AO SOL
Tubería	Material: PVC Diámetro nominal: 2” y 3/4” Cedula: 40 Cantidad: 1 m y 3.5 m Marca: SPEARS

Accesorios PVC	Material: PVC Cedula: 40 Cantidad: 8 codos 90° de ¾” 3 conexiones tee de ¾” 3 tuerca unión ¾” 1 tuerca unión 1” 6 adaptadores macho 2 reducciones bushing 1½” a ¾” 2 conectores tipo espiga ¾” 1 válvula bola 1” 3 válvula bola ¾” 2 válvula compuerta ¾” 3 válvula de muestreo Marca: SPEARS
Manguera	3m de manguera ¾” 3m de manguera polyflow 3/8” OD

2.2 Métodos

El estudio de la degradación del colorante amarillo ácido 36 mediante el proceso fotoelectro-Fenton solar se dividió en dos etapas. La primera etapa fue establecer las condiciones de operación del sistema y las condiciones analíticas para evaluar la disminución de la concentración del colorante durante la degradación por espectroscopia UV-Vis, el nivel de mineralización con la determinación de COT la identificación y cuantificación de los ácidos orgánicos que se generan como intermediarios durante la degradación por HPLC con detector UV-Vis.

Una vez establecidas las condiciones de operación y analíticas, se diseñó e instaló la planta piloto solar con un electrolizador con electrodos de DDB y un foto-reactor cilíndrico parabólico compuesto (CPC), como principales componentes.

A partir de los resultados obtenidos de trabajos anteriores en el grupo de investigación se seleccionaron las densidades de corriente, flujos y concentraciones de Fe^{2+} con las que se realizaron los ensayos en la segunda etapa^{41,44}.

La segunda etapa consistió en probar la producción de H_2O_2 en el electrolizador con electrodos de DDB a diferentes densidades de corriente y flujos; así como degradar una solución de 50 mg/L de colorante amarillo ácido 36 mediante diferentes sistemas de reacción para demostrar la efectividad del proceso fotoelectro-Fenton solar, donde se trataron 30L de solución contaminada con un flujo constante que permitió la homogeneidad de la solución. Para los ensayos de degradación se tomaron alícuotas de 20 mL cada 15min durante 30 min, y después cada 30 min durante 330min.

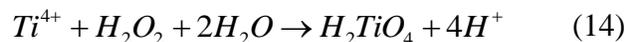
La instalación, así como los ensayos en la planta piloto solar se realizaron en la Escuela de Graduados de la Universidad Autónoma de Nuevo León, en el Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental.

2.2.1 Espectrofotometría ultravioleta visible

Mediante esta técnica analítica se determinó la concentración de H_2O_2 que se generó en el electrolizador, por otro lado, también se utilizó para determinar la disminución de la concentración del colorante a lo largo del proceso de degradación. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro Varian, modelo Cary 50 de doble haz con arreglo de diodos.

2.2.2 Cuantificación de H_2O_2

La concentración de H_2O_2 acumulado durante la electrolisis se determinó por el método espectrofotométrico de titulación con $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2]$, el cual se basa en la formación del complejo H_2TiO_4 (Ec.14) que presenta un máximo de absorción a $\lambda = 407 \text{ nm}$.³⁵



2.2.2.1 Ensayos de acumulación de H₂O₂

Estos ensayos se realizaron a diferentes densidades de corriente (13, 16 y 20 mA/cm²) y flujos (20, 8.5 y 1 L/min). Todos los ensayos de acumulación de H₂O₂ se realizaron en un volumen total de 20 L.

De estos ensayos se tomaron muestras de 2mL de H₂O₂ electrogenerado cada 15 min durante los primeros 60 min, posteriormente cada 30 minutos hasta 300 min y la última muestra se tomó a los 360 min. De las muestras mencionadas se tomaron 0.5 mL y se añadieron 0.5 mL de oxisulfato de titanio más 4 mL de agua destilada, estas soluciones se leyeron a una longitud de onda de 407 nm. La concentración se evaluó con la correspondiente curva de calibración calculada que presentó un coeficiente de correlación de 0.999.

2.2.3 Medición de la concentración de AA36

Para evaluar la concentración de AA36 durante la degradación se determinó a la longitud de onda máxima del colorante ($\lambda = 445$ nm) mediante espectroscopia de UV-Vis y se elaboró una curva de calibración con un coeficiente de correlación de 0.999.

Se hicieron determinaciones de la concentración de colorante para los ensayos de fotólisis, electro oxidación y fotoelectro-Fenton solar tomando de cada muestra una alícuota de 3 mL que fue analizada como se mencionó anteriormente mediante espectroscopia UV-Vis.

2.2.4 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución

Mediante esta técnica analítica se identificaron y cuantificaron los ácidos orgánicos que se generaron como intermedios durante las degradaciones. El equipo utilizado fue un cromatógrafo Waters 2695 equipado con un detector UV-Vis con arreglo de diodos 2996. Para el análisis de las muestras de los diferentes experimentos se tomaron de cada muestra una alícuota de 2 mL, la cual fue pasada por un filtro de nylon de 0.45µm y colocados en viales en el auto-muestreador del equipo para su análisis. Las condiciones cromatográficas establecidas se indican en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Condiciones cromatográficas para la identificación de ácidos orgánicos

Columna Cromatográfica: Aminex
Fase Móvil: H ₂ SO ₄ 4mM
Elución: Isocrática
Flujo: 0.6 mL/min
Detección: UV ($\lambda = 210$ nm)
Tiempo total de análisis: 20 min.

2.2.5 Carbono Orgánico Total

El análisis de COT se utilizó para evaluar el nivel de mineralización del colorante, mediante el uso de esta técnica analítica se puede medir el contenido de

materia orgánica total de una muestra independientemente del estado de oxidación y no se determinan otros compuestos que pueden contribuir a la demanda de oxígeno (DBO/DQO). El analizador de COT utilizado fue un TOC-V_{CSH} Shimadzu. Para el análisis, las muestras de los diferentes experimentos se analizaron inmediatamente después de tomada cada muestra, una alícuota de 10 mL que se colocó en un vial para ser analizada.

2.2.6 Planta Piloto Solar

La planta piloto solar cuenta con un tanque de almacenamiento con capacidad de hasta 50L, una bomba 1/8 HP, un compresor, un difusor cerámico, un electrolizador tipo filtro prensa con electrodos de diamante dopado con boro (DDB) de 150 cm² y un foto-reactor cilíndrico parabólico compuesto (CPC) con 5 tubos de borosilicato. Estos componentes se interconectaron con tubería y accesorios de PVC como se muestra en el Diagrama de flujo de proceso PT-01-DFP (Anexo2).

2.2.6.1 Colector Parabólico Compuesto

EL CPC es un colector estático que se compone de 5 reactores tubulares, cada uno de ellos une dos reflectores parabólicos de aluminio altamente anodizado como lo muestra la figura 2.1. Este diseño permite la captación de la radiación solar directa y difusa, lo que favorece la captación de los rayos solares tanto en días nublados como en días soleados.

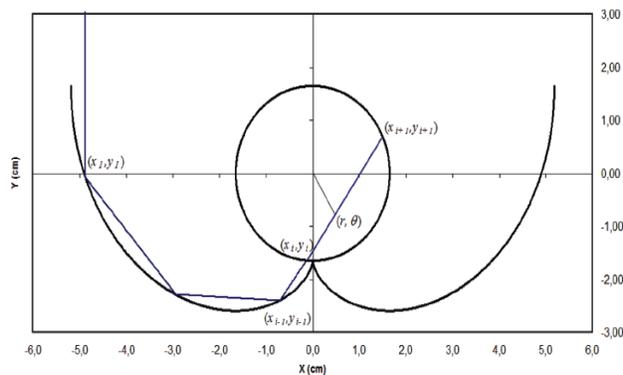


Figura 2.1 Trayectoria del rayo solar reflejado en el CPC

Los reflectores tiene un factor de concentración igual a 1, este factor depende del ángulo de aceptación medio θ , del ancho de la abertura del reflector y del radio del tubo absorbedor r . El ángulo medio del reflector es de 90° por lo que toda la luz que entra en la apertura es reflejada hacia el interior del tubo absorbedor (Ec. 15).

$$C_{CPC} = \frac{1}{\sin\theta_a} = \frac{a}{2\pi r} \quad (15)$$

2.2.7 Foelectro-Fenton solar

La planta piloto solar se manejó con operación semi-batch para el tratamiento de 20L del AA36 50 mg/L y el proceso fotoelectro-Fenton solar consta de 3 etapas: oxigenación, producción y acumulación *in situ* de H_2O_2 y fotoelectro-Fenton solar.

2.2.7.1 Etapa 1: Oxigenación.

Se preparó una solución de electrolito de Na_2SO_4 0.05 M pH 3 en el tanque de mezclado. El proceso comenzó con la oxigenación del medio mediante burbujeo de aire ambiente con un compresor, asegurando un tamaño de burbuja de 0.5-2 mm, para

conseguir mayor área de contacto y transferencia de masa, mediante un difusor cerámico.



Figura 2.2 Componentes de la planta piloto solar utilizados en la etapa de oxigenación.

2.2.7.2 Etapa 2: Producción *in situ* y acumulación de H_2O_2

Se encendió la bomba de alimentación para hacer pasar la solución a través del electrolizador, regresando nuevamente al tanque de mezclado. Enseguida, se ajustó el flujo con las válvulas de compuerta y se polarizó durante 120 min a la densidad de corriente seleccionada para la acumulación de H_2O_2 . En esta etapa para el sistema fotoelectro-Fenton solar el CPC permanece cubierto.

2.2.7.3 Ensayos de acumulación de H_2O_2

Para estudiar la acumulación de H_2O_2 sobre electrodos de DDB se polarizó durante 360 min probando diferentes densidades de corriente (13, 16, 20 mA/cm^2). De

estos ensayos se seleccionó la densidad de corriente con la que se logró una mayor acumulación de H_2O_2 y se hicieron ensayos para estudiar el efecto del flujo en la producción de H_2O_2 , los flujos seleccionados fueron 1, 8.5 y 22 L/min, este estudio fue posible mediante la recirculación a la salida del tanque de mezclado que se operó con válvulas de compuerta.

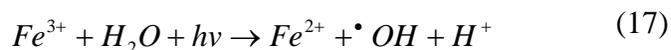


Figura 2.3 Componentes de la planta piloto solar empleados en la etapa de producción y acumulación *in situ* de H_2O_2

2.2.7.4 Etapa 3: Foelectro-Fenton solar.

Después de 120 min de acumulación de H_2O_2 se añadió Fe^{2+} en forma de sulfato ferroso ($FeSO_4$). La concentración de $FeSO_4$ es una variable en el proceso que depende de la naturaleza del contaminante a degradar y de su concentración inicial. Para los fines de este estudio y con base a resultados obtenidos en el grupo de investigación en la degradación de colorantes azoicos, se emplearon concentraciones de 0.1, 0.2 y 0.3 mM. Posteriormente, se adicionaron 50 mg/L del contaminante de estudio, AA36, y se expuso la solución a la radiación solar, descubriendo el CPC.

En esta etapa se completo el proceso fotoelectro-Fenton solar, llevándose a cabo la generación de radicales libres hidroxilo ($\bullet OH$) mediante las siguientes reacciones:



De esta forma se tiene la reacción de Fenton y a su vez la luz UV favorece la regeneración fotoquímica de los iones ferroso (Fe^{2+}) por la foto-reducción de los iones férrico (Fe^{3+}), resultando en el aumento de generación de radicales libres $\bullet OH$ responsables de la degradación del colorante.

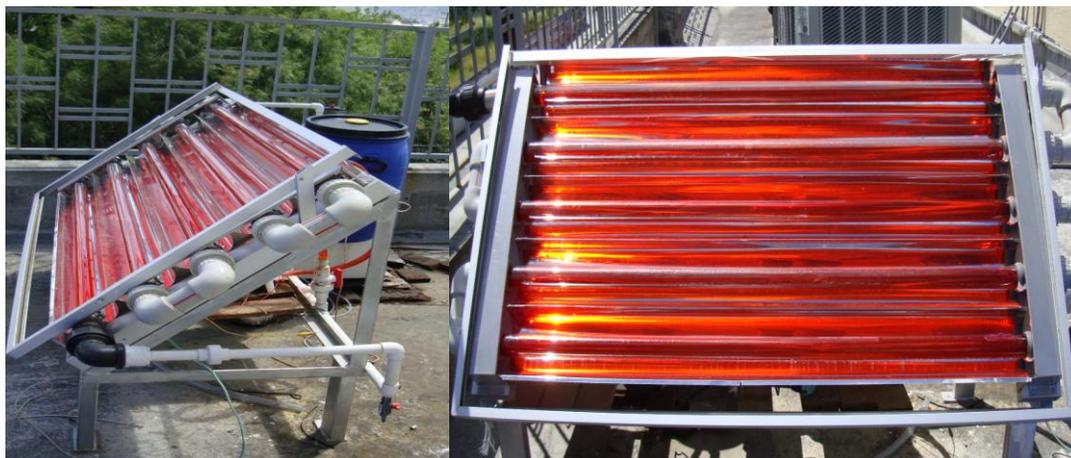


Figura 2.4 Colector Parabólico Compuesto de la planta piloto solar.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Producción *in situ* de H₂O₂ sobre cátodo de DDB

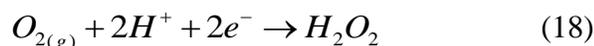
El H₂O₂ es un reactivo químico seguro para el medio ambiente ya que al descomponerse los residuos son únicamente oxígeno y agua. Se ha reportado que electroquímicamente puede generarse *in situ* H₂O₂ por la reducción de oxígeno disuelto en soluciones con un electrolito soporte diluido. La producción *in situ* de H₂O₂ depende de variables como la configuración de la celda electroquímica, material catódico, disolución de oxígeno, pH, intensidad de corriente y temperatura.

En cuanto al tipo de celda, se seleccionó una de tipo filtro prensa debido a que este diseño se emplea para sistemas a flujo constante y además cuenta con un promotor de turbulencia que favorece la transferencia de masa para la producción de H₂O₂.

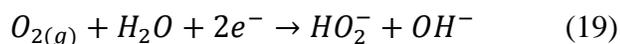
Adicionalmente, es importante señalar que esta celda es del tipo no dividida, esto quiere decir que la solución de electrolito soporte está en contacto con el ánodo y con el cátodo al mismo tiempo. En cambio una celda dividida tiene un compartimiento de solución de electrolito para el ánodo y otra para el cátodo, comunicándose entre ellas mediante un puente salino o una membrana. La ventaja al utilizar celdas no divididas es una menor demanda de voltaje para la electrólisis debido a que se evita la resistencia del separador que presenta una celda dividida⁴⁰.

En el electrolizador se produjo H_2O_2 con electrodos de DDB. La importancia del uso de electrodos de DDB radica en que presentan un alto sobrepotencial, en donde las reacciones de evolución de oxígeno e hidrógeno permiten trabajar en una amplia ventana de potencial. Además de poseer propiedades como alta estabilidad electroquímica, baja adsorción, superficie inerte y resistente a la corrosión, que lo hacen un material robusto para aplicaciones a mayor escala.

Como se mencionó anteriormente, en la planta piloto solar se burbujeo aire para oxigenar la solución, mediante una bomba de aire y un difusor que permito un tamaño de burbuja de 0.5-2mm para de esta forma aumentar el área de contacto y favorecer la transferencia de masa del oxígeno del aire a la solución. En primera instancia el oxígeno gaseoso se disolvió en la fase acuosa para posteriormente al pasar por el electrolizador transferirse a la superficie catódica donde se redujo vía 2 electrones y se formó el H_2O_2 en la solución ácida de acuerdo a la reacción 18.



En soluciones alcalinas, el oxígeno disuelto se reduce formando la base conjugada del H_2O_2 , el ion HO_2^- , según la reacción 19.



Agladze et al., propusieron que la reducción de oxígeno siempre ocurre vía HO_2^- , por lo tanto la reacción 18 que se lleva a cabo en la planta piloto solar, puede proceder vía la formación de HO_2^- seguido de su protonación a H_2O_2 en el seno de la solución ácida.

En la figura 3.1 se presenta la gráfica de la producción *in situ* de H_2O_2 llevada a cabo en la planta piloto solar sobre cátodo de DDB en una celda electrolítica tipo filtro prensa, alcanzando una acumulación de 45mg/L de H_2O_2 en 360min de electrólisis. El

tipo de gráfico obtenido corresponde con lo reportado en otros trabajos de investigación con diferentes celdas y electrodos para la acumulación de H_2O_2 [37-47], en donde se observa que en los primeros minutos de electrolisis se acumula rápidamente el H_2O_2 y posteriormente se observa una tendencia asintótica.

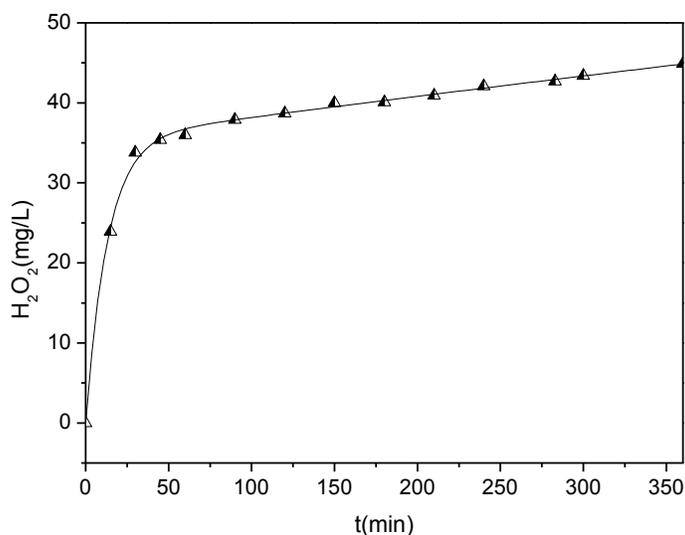
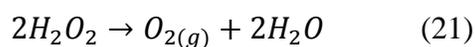
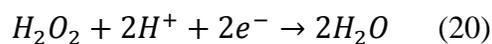
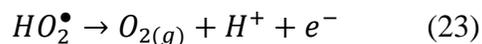
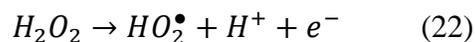


Figura 3.1 Producción *in situ* de H_2O_2 en solución de Na_2SO_4 0.05mM pH 3, a flujo constante de 22 L/min, aplicando una densidad de corriente de 20 mA/cm².

Este comportamiento es debido a que a la par de la producción de H_2O_2 ocurren reacciones parásitas de descomposición del H_2O_2 generado, que conforme aumenta la concentración de H_2O_2 van dando lugar, hasta que se llega a un equilibrio entre la formación y la descomposición del H_2O_2 generado. Dentro de estas reacciones parásitas se encuentran la reducción electroquímica del H_2O_2 en la superficie del cátodo (Ec.20) y en menor grado su descomposición en el seno de la solución (Ec.21) ⁴⁰.



También en la superficie del ánodo de DDB la reacción parasita de oxidación de H_2O_2 a O_2 (Ec.22-23).



De estos resultados y el análisis del mecanismo de reacción se dedujo que la acumulación de H_2O_2 se incrementa a través del tiempo hasta que se llega a un cuasi estado estable en donde la velocidad de generación de H_2O_2 en el cátodo por la reacción 18 es igual a la velocidad de descomposición en el ánodo por las reacciones 22 y 23.

La referencia directa a este trabajo son los resultados publicados por Rodríguez de León y col. 2010, en relación a la producción y acumulación de H_2O_2 en un sistema electrolítico de 40mL con cátodo y ánodo de DDB de 4 y 2cm² respectivamente³⁹. Ellos reportaron una acumulación prácticamente constante de 45mg/L de H_2O_2 después de 60min con una densidad de corriente de 23mA/cm². Como se muestra en la figura 3.1 resulta evidente un comportamiento similar ya que posterior a los 60 min la acumulación es notablemente lenta con una concentración de H_2O_2 que va de los 36mg/L en 60min a 45mg/L en 360min. A diferencia del sistema reportado por Rodríguez de León y col., en este trabajo se utilizó un volumen mayor de solución (20L) y la celda fue de flujo continuo, por lo que es posible que debido a ello la acumulación de H_2O_2 fue más lenta y que la producción de H_2O_2 alcance el estado estable posterior a los 360min de electrólisis. De acuerdo a estos resultados se confirma la producción del H_2O_2 electrogenerado sobre cátodo de DDB.

Eficiencia en la producción *in situ* de H_2O_2 .- Debido a las reacciones parasitas discutidas anteriormente (Ec.20-23), en donde parte del H_2O_2 electrogenerado se oxida o

reduce, la acumulación de H_2O_2 fue menor que su electrogeneración, resultando en una menor eficiencia de corriente, como ocurre en todas las celdas de tipo no divididas.

Como se observa en la figura 3.1, se tiene una rápida acumulación de H_2O_2 en los primeros 60min de electrólisis y para los siguientes minutos esta velocidad disminuye observándose un cambio de pendiente lo cual se ve reflejado en la eficiencia de corriente para la acumulación de H_2O_2 como se muestra en la figura 3.2, donde para los primeros 60min fue de 38% mientras que para los 360min de electrólisis fue de 7.9%.

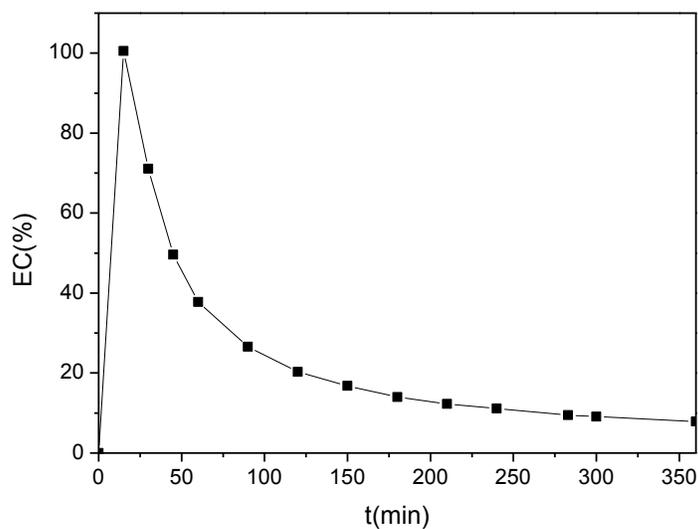


Figura 3.2 Eficiencia de Corriente en la producción *in situ* de H_2O_2 . Solución de Na_2SO_4 0.05mM a pH 3, a flujo constante de 22 L/min, aplicando una densidad de corriente de: ■ 20 mA/cm².

Estas eficiencias fueron calculadas a partir de la siguiente expresión ⁴¹:

$$EC = \frac{nFc(H_2O_2)V}{1000M(H_2O_2)Q} \times 100 \quad (24)$$

Donde: n es el número de electrones intercambiados en la reacción 18, F es la constante de Faraday (96487 C/mol), c(H₂O₂) es la concentración de H₂O₂ (mg/L), V es el volumen total de solución (L), 1000 es un factor de conversión, M(H₂O₂) es el peso molecular del H₂O₂ (34 g/mol) y Q es la carga consumida en la electrólisis.

Por otra parte, las condiciones de operación tales como la densidad de corriente y el flujo también tienen gran influencia en la producción de peróxido de hidrógeno y por consiguiente en la degradación del contaminante.

Efecto de la densidad de corriente.- Además de las reacciones parasitas, protones en concentraciones mayores también compiten por electrones, conduciendo a la evolución de hidrógeno y reduciendo la eficiencia de corriente en la producción de H₂O₂. Es por ello que la intensidad de corriente es una de las variables determinantes en la eficiencia y producción de H₂O₂. La capacidad de la celda para electrogenerar H₂O₂ en el cátodo de DDB y su acumulación se estudió mediante determinaciones espectrofotométricas. El efecto de la densidad de corriente aplicada se muestra en la figura 3.3, donde se presenta la acumulación de H₂O₂ electrogenerado como función del tiempo a tres densidades de corriente: 13, 16, 20 mA/cm².

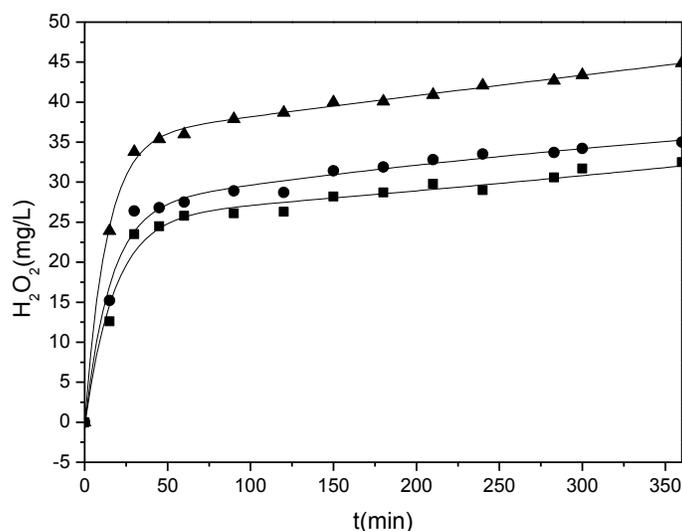


Figura 3.3 Efecto de la densidad de corriente en la producción *in situ* de H₂O₂. Solución de Na₂SO₄ 0.05mM a pH 3, a flujo constante de 22 L/min, aplicando diferentes densidades de corriente: ■ 13 mA/cm², ● 16 mA/cm², ▲ 20 mA/cm².

De estos resultados se encontró que bajo las condiciones de estudio, a mayor densidad de corriente se tiene una mayor acumulación de H₂O₂, logrando una producción de 45 mg/L cuando se aplicó una densidad de corriente de 20 mA/cm², mientras que para las densidades de corriente de 16 y 13 mA/cm² se logró una concentración de 30 y 34 mg/L de H₂O₂ acumulado en 360 min de electrólisis. Para las densidades de corriente utilizadas en este trabajo se observa que la concentración de H₂O₂ aumenta linealmente con respecto al aumento de la densidad de corriente debido a la aceleración de las reacciones simultáneas 8 y 10. Sin embargo, Özcan y col. 2008, reportaron que utilizando un cátodo de esponja de carbón, la acumulación de H₂O₂ disminuía cuando se utilizaba una $I > 100 \text{ mA}$ ⁴². Este fenómeno tuvo lugar debido a que las reacciones parásitas se volvían preferentes. Esto indica que es posible que de igual forma para los electrodos de DDB exista un máximo en el cual al aplicar más corriente se favorezca la oxidación del H₂O₂ disminuyendo su acumulación.

Efecto del flujo.- Tomando como base los resultados del efecto de la densidad de corriente se hicieron ensayos a densidad de corriente constante ($20\text{mA}/\text{cm}^2$) para observar el efecto del flujo en la celda para la producción de H_2O_2 . Las concentraciones máximas obtenidas en 360min de electrólisis para los flujos de 22, 8.5 y 1L/min fueron 45, 39 y 32 mg/L respectivamente. Como se aprecia en la figura 3.4 la acumulación de H_2O_2 aumenta conforme aumenta el flujo, obteniéndose una mayor acumulación de H_2O_2 con el flujo de 22 L/min que corresponde al flujo máximo de operación en la planta piloto solar.

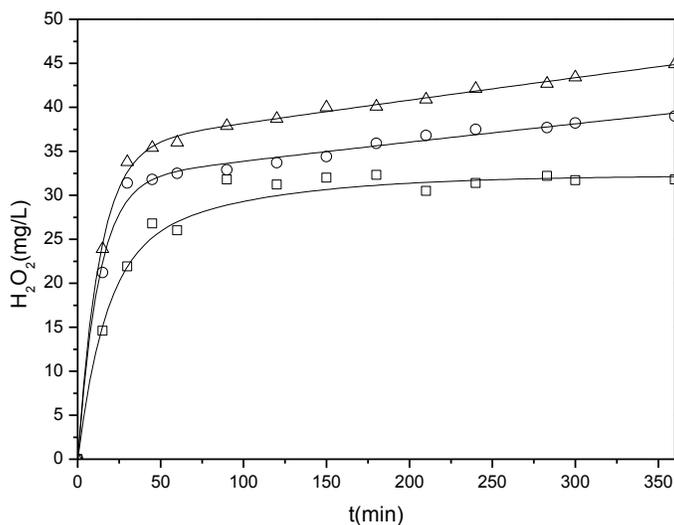


Figura 3.4 Efecto del flujo en la producción *in situ* de H_2O_2 . Solución de Na_2SO_4 0.05mM a pH 3, aplicando una densidad de corriente de $20\text{ mA}/\text{cm}^2$ a diferentes flujos: □ 1 L/min, ○ 8.5 L/min, Δ 22 L/min.

Este comportamiento se puede atribuir a que al aumentar el flujo se favorece la transferencia de masa del oxígeno a la superficie del cátodo de DDB en el electrolizador, y de esta forma al aumentar el flujo aumenta la velocidad de producción de H_2O_2 . En

todos los casos se observó el mismo comportamiento del gráfico de acumulación de H_2O_2 que en los ensayos a diferentes densidades de corriente.

Las ventajas que se tienen al producir *in situ* H_2O_2 en la planta piloto solar y en general para cualquier sistema fotoelectro-Fenton es que se tiene H_2O_2 disponible cuando sea requerido eliminando la compra, transporte y almacenamiento de este.

3.2 Degradación de AA36 por Fotoelectro-Fenton solar

En cuanto a la degradación del AA36, se realizaron ensayos comparativos de los procesos de electro-oxidación y fotoelectro-Fenton solar, así como el estudio del efecto de la concentración de Fe^{2+} en la degradación del AA36. Cabe señalar que para los ensayos de fotoelectro-Fenton solar la producción y acumulación de H_2O_2 se llevó a cabo por 120min obteniéndose en todos los casos una concentración de 38 mg/L.

3.2.1 Electro-oxidación

Es posible que la degradación de los compuestos orgánicos en un sistema electrolítico se lleve a cabo directamente sobre la superficie del ánodo de DDB mediante su oxidación, debido a las propiedades ya mencionadas de este electrodo en cuanto a su amplia ventana de potencial. Recientemente se ha reportado que el uso de electrodos de DDB para la oxidación de contaminantes orgánicos es más eficiente que otros materiales anódicos. Bedoui y col. 2009, reportaron una degradación del colorante índigo cercana al 100% mediante electro-oxidación con ánodo de DDB²¹, mientras que Dogan y col. 2005, reportaron solo un 60% de degradación del mismo colorante utilizando ánodo de platino⁴³. Este fenómeno es debido a que el proceso de oxidación se lleva a cabo mediante los radicales $\bullet\text{OH}$ que se encuentran fisisorbidos en su superficie del electrodo

(Ec. 25), sin embargo las propiedades del DDB de baja adsorción hacen de este material una superficie más eficiente para este proceso.



Las principales reacciones que ocurren en el proceso de electro oxidación en el ánodo de DDB son las siguientes:



Considerando la alta eficiencia del electrodo de DDB como ánodo para la oxidación, se realizaron ensayos de electro-oxidación en la planta piloto solar. Como resultado se obtuvo una disminución en la concentración de colorante de un 70% en 240 min aplicando una intensidad de corriente de 20 mA/cm² (Figura 3.5). En un estudio reciente Ruiz y col. 2011⁴⁴, reportaron 100% de degradación del colorante AA36 en 27min mediante el proceso de electro-oxidación con ánodo de DDB aplicando una densidad de corriente de 50 mA/cm².

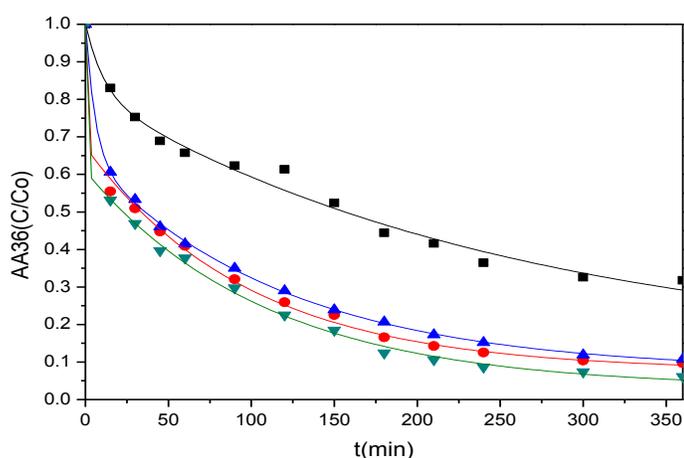


Figura 3.5 Degradación de 50 mg/L AA36 mediante ■ EO y FEFS, producción *in situ* de 37 mg/L de H₂O₂ y densidad de corriente de 20 mA/cm², concentración de Fe²⁺: ▲ 0.1 mM, ● 0.2 mM, ▼ 0.3 mM.

De igual forma otros grupos de investigación han reportado un aumento en la eficiencia de degradación de otros colorantes con el aumento de la densidad de corriente^{13,16,17,20,22,34,36}. Es por ello que se esperaría que un aumento en la densidad de corriente resultara en un mayor porcentaje de degradación del AA36 en menor tiempo. Sin embargo la densidad de corriente aplicada corresponde al máximo que se pudo utilizar en esta planta piloto solar debido al equipo disponible, por lo que esta posibilidad no pudo ser explorada.

Con este resultado se confirmó que sobre la superficie de DDB ocurría la oxidación del AA36, esperando un efecto sinérgico de los radicales DDB(\bullet OH) y los \bullet OH que se producen por la reacción de Fenton en el sistema fotoelectro-Fenton solar. En la figura 3.5, se muestran el gráfico para la electro-oxidación y para el proceso fotoelectro-Fenton solar cuando se añaden diferentes concentraciones de Fe^{2+} . Como se esperaba, en ella se puede observar que el proceso de electro-oxidación condujo a una degradación del AA36 más lenta que con el proceso fotoelectro-Fenton solar. Las constantes aparentes de velocidad y tiempos de vida media se presentan en la tabla 3.1, donde para el ensayo de electro-oxidación se obtuvo una $k=3.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y un tiempo de vida media de 224 min comparada con una $k=7.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y tiempo de vida media de 95 min que se obtuvo del ensayo de fotoelectro-Fenton solar 0.3 Mm Fe^{2+} . Estas constantes fueron calculadas asumiendo una cinética de pseudo primer orden según la ecuación 19⁴⁴.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_1 t \quad (19)$$

Donde k_1 es la constante de velocidad para una reacción de primer orden, t es el tiempo de reacción en minutos y C_0 y C son la concentración inicial y final

respectivamente en mg/L. De esta expresión se graficó el $\ln[C_0/C]$ vs tiempo y se realizó un ajuste lineal obteniendo del valor de la pendiente la k_f .

Tabla 3.1 Parámetros cinéticos de la reacción de degradación del colorante AA36

[Fe ²⁺]	k(min ⁻¹)	t ^{1/2} (min)
0.1mM	5.7x10 ⁻³	122
0.2mM	6.1x10 ⁻³	114
0.3mM	7.3x10 ⁻³	95
EO	3.1X10 ⁻³	224

En cuanto al porcentaje de degradación, comparando ambos procesos, se observó que el proceso fotoelectro-Fenton solar conduce a una mayor degradación del colorante logrando entre un 90 y 95% en el mismo periodo de tiempo. De igual forma el porcentaje de mineralización para la EO fue de solo 30% comparado con 61% obtenido por FEFS como se muestra en la figura 3.7.

3.2.2 Efecto de la concentración de Fe²⁺ en fotoelectro-Fenton solar.

Los ensayos de fotoelectro-Fenton solar se realizaron en los meses de primavera-verano 2010 y primavera-verano 2011. Es importante señalar que México está situado en una región con elevada radiación solar, lo que hizo factible el uso de la tecnología de captación solar con el CPC. En Monterrey, la insolación anual promedio es de alrededor de 4.83 kW/m²/día, alcanzando valores de entre 5.6 y 6 kW/m²/día en los meses de verano⁴³. Considerando que la región central de Australia es una de las zonas que recibe una mayor radiación solar en el planeta, con un promedio anual de 5.89 kW/m²/día,

México ofrece una ventaja competitiva en el desarrollo de técnicas de descontaminación basadas en luz solar.

Para evaluar el efecto de la concentración de Fe^{2+} en el proceso fotoelectro-Fenton solar se realizaron ensayos con tres concentraciones diferentes realizando tres réplicas para cada una de las concentraciones ensayadas. De estos resultados se obtuvieron un 90, 91 y 95% de degradación con las concentraciones de 0.1, 0.2 y 0.3 mM de Fe^{2+} respectivamente. En la figura 3.6, se presenta el gráfico de la degradación del colorante a diferentes concentraciones de Fe^{2+} con sus respectivas desviaciones estándar. Estos resultados indican que un aumento en la concentración de Fe^{2+} conduce a un ligero incremento en el porcentaje de degradación, sin embargo si se observan las desviaciones estándar no queda claro si existe alguna diferencia entre los resultados de la degradación empleando las concentraciones de Fe^{2+} estudiadas. Por ello se realizó un análisis de varianza (ANOVA de un factor) a un nivel de confianza del 95% comparando los resultados de concentración normalizados después de 360 min de degradación (Anexo 3). De los resultados obtenidos de este cálculo se obtuvo un valor de F experimental de 12.6 siendo mayor que el valor de F crítico_{2,6} de 5.14, por lo tanto existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos para las diferentes concentraciones de Fe^{2+} . Con la finalidad de saber entre que grupos existía una diferencia significativa se calculo la mínima diferencia significativa de acuerdo a lo descrito por Miller & Miller⁴⁵, encontrando que existe una diferencia significativa para los resultados obtenidos empleando concentraciones de Fe^{2+} de 0.1 y 0.3mM. Se ha reportado que un aumento en la concentración de Fe^{2+} favorece la degradación de los contaminantes encontrando un valor máximo al cual disminuye el porcentaje de degradación debido al secuestro de H_2O_2 por la formación del complejo Fe-OOH^{2+} , sin embargo bajo las condiciones de estudio a pesar de que existe una diferencia

significativa entre 90% de degradación con 0.1Mm Fe^{2+} y 95% con 0.3mM Fe^{2+} el efecto de la concentración de Fe^{2+} no es factor determinante en la degradación del colorante. Rodríguez de León y col. 2009, utilizaron las mismas concentraciones de Fe^{2+} obteniendo porcentajes de degradación del AA36 de 100% en 60min para las tres concentraciones de Fe^{2+} en el sistema electro-Fenton³⁹. De manera similar Ruiz y col. 2011, reportaron un porcentaje de degradación del AA36 del 100% en 27min y un porcentaje de decoloración de 100% en 90min con 0.5mM Fe^{2+} por fotoelectro-Fenton solar⁴⁴.

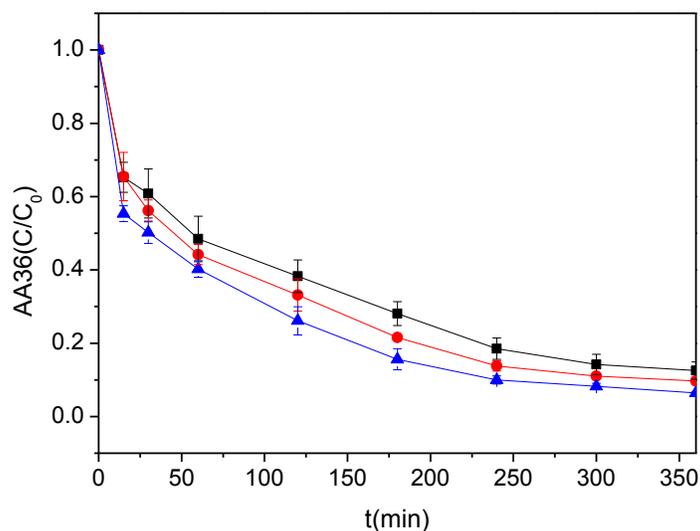


Figura 3.6 Degradación de 50 mg/L AA36 mediante FEFS, producción *in situ* de 37 mg/L de H_2O_2 y densidad de corriente de 20 mA/cm², concentración de Fe^{2+} : ■ 0.1 mM, ● 0.2 mM y ▲ 0.3 Mm.

Se esperaría que para este sistema se alcanzara un mayor porcentaje de degradación y menor tiempo de reacción, sin embargo al realizar estos ensayos se tomaron mediciones de la temperatura de la solución a lo largo de la degradación, alcanzando temperaturas mayores a 40°C en 60min de electrólisis. Si bien un aumento en la temperatura favorece la cinética de degradación del colorante, también resulta en la

descomposición del H_2O_2 generado debido a la reacción 21. Adicionalmente este aumento en la temperatura pudo haber afectado la producción continua de H_2O_2 debido a la baja solubilidad de O_2 a esta temperatura (7.03 mg/L a 35 °C). De este modo el H_2O_2 generado en la primera fase del ensayo se consumió en su mayoría y se electrogeneró menos, resultando en un mayor tiempo de degradación y menor porcentaje de mineralización del AA36.

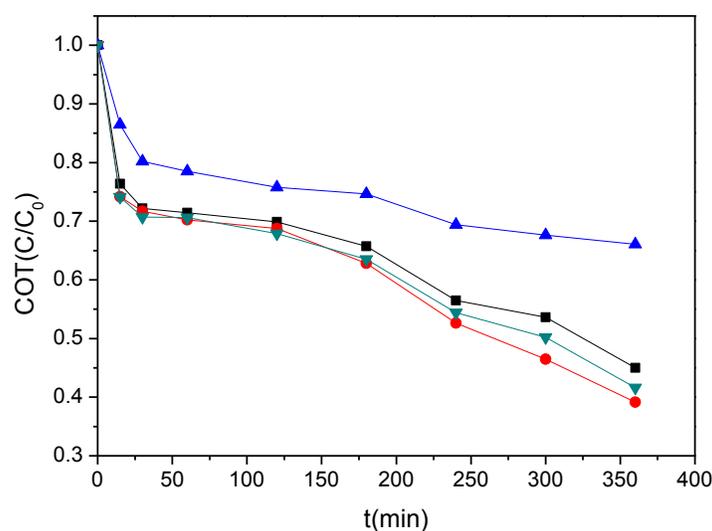


Figura 3.7 Evolución de la concentración de COT de soluciones con 50 mg/L AA36 y 20 mA/cm² mediante ▲ EO y FEFS con una producción *in situ* de 37 mg/L de H_2O_2 a diferentes concentraciones de Fe^{2+} : ■ 0.1 mM, ▼ 0.2 Mm, ● 0.3 mM.

Esto se puede observar también en la figura 3.6, donde se muestra la disminución de COT, que indica el grado de mineralización del colorante con respecto al tiempo a las diferentes concentraciones de Fe^{2+} añadidas, y en el cual se esperaba obtener un mayor grado de mineralización. En esta figura se muestra que el grado de mineralización del AA36 alcanzado por el sistema fotoelectro-Fenton solar con $j=20\text{mA/cm}^2$, fue de 61% para la concentración de 0.3mM Fe^{2+} , mientras que para las concentraciones de 0.2 y 0.1mM de Fe^{2+} fue de 58 y 55% respectivamente. En contraste, Ruiz y col. 2011,

reportaron una mineralización del AA36 del 95% para el proceso fotoelectro-Fenton solar en condiciones similares para 2.5L de solución, donde además fue posible obtener el mismo grado de mineralización en menor tiempo al aumentar la intensidad de corriente, logrando reducir el tiempo de reacción de 360min con $j=25\text{mA}/\text{cm}^2$ a 300, 240 y 180min al aplicar una j de 50, 100 y $150\text{mA}/\text{cm}^2$ respectivamente. Como ya se discutió en la sección de producción *in situ* de H_2O_2 no fue posible probar una densidad de corriente mayor a $20\text{mA}/\text{cm}^2$, pero como resultado de este análisis y para el mejor funcionamiento de esta planta piloto solar se propone para un trabajo futuro cambiar la fuente de poder por una con mayor rango de trabajo y añadir al diseño una chaqueta de enfriamiento para el control de la temperatura en el tanque de almacenamiento. De esta forma se podría optimizar la producción de H_2O_2 manteniendo el reactor a temperatura controlada ($\sim 24^\circ\text{C}$), de tal forma que se logre la mejor eficiencia de corriente y el menor costo con un mayor porcentaje de decoloración, mineralización en menor tiempo.

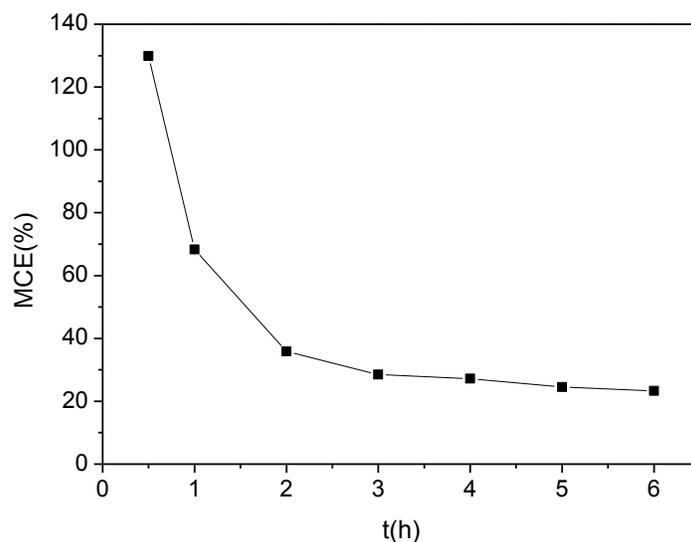


Figura 3.8 Eficiencia de corriente en la mineralización del AA36 mediante el proceso fotoelectro-Fenton solar ($j=20\text{mA}/\text{cm}^2$, 0.3mM Fe^{2+} , 50 mg/L AA36)

En la figura 3.7 se tienen las eficiencias de corriente en la mineralización del AA36 o MCE por sus siglas en inglés (Mineralization Current Efficiency), obtenidas por el proceso fotoelectro-Fenton solar. En ella se encuentra que en la primera hora de tratamiento se tiene una eficiencia de corriente del 70% mientras que para las 3 horas de tratamiento en adelante se obtuvieron eficiencias de entre 30 y 20%. En la primera hora la eficiencia cae de forma más pronunciada y esto puede ser debido a que se consumieron los radicales $\bullet\text{OH}$ en la reacción de degradación del colorante y no se produjeron en la misma cantidad a causa de la baja solubilidad de O_2 con el aumento en la temperatura y por consiguiente menor producción de H_2O_2 resultando en una degradación más lenta. Aunado a esto también se esperaba que la eficiencia se viera reducida con el tiempo de degradación debido a la formación de subproductos más estables que requieren mayor tiempo para ser degradados por los radicales $\bullet\text{OH}$.

Las eficiencias de corriente fueron calculadas mediante la ecuación 20 ⁴⁶.

$$MCE(\%) = \frac{nFV_s\Delta(\text{TOC})_{\text{exp}}}{4.32 \times 10^7 mt} \quad (20)$$

Donde F es la constante de Faraday (96487 C/mol), V_s es el volumen total de solución (20L), $\Delta(\text{TOC})_{\text{exp}}$ se refiere a la disminución de TOC experimental en mg/L, 4.32×10^7 es un factor de conversión de unidades (3600 s/h*12000 mg/mol), m es el número de átomos de carbono en la molécula del AA36 (18 carbonos), I es la corriente aplicada (3A) y t corresponde al tiempo de electrolisis (h). El número de electrones (n) consumidos por molécula de AA36 mineralizada que se sustituyó en la fórmula fueron $102e^-$ considerando que la molécula es destruida vía el ion NO_3^- , según la reacción 21 ⁴⁴.



Estos resultados también muestran que en la solución, al final de la electrólisis, permanecieron especies subproductos de la degradación producto de la ruptura de la molécula del AA36. Algunos de ellos fueron identificados y cuantificados como se presenta en la siguiente sección.

3.2.3 Subproductos de la degradación del AA36

El 40% de remanente de COT en la degradación del AA36 se debió a la presencia de diversos ácidos carboxílicos formados como producto de la descomposición del colorante. En general para la degradación de colorantes azo se han identificado los ácidos fumárico, fórmico, oxámico, tartárico, maléico y oxálico, principalmente ⁴⁰. Mediante HPLC se logró la detección de algunos de estos ácidos carboxílicos tanto para el proceso de electro-oxidación como para el fotoelectro-Fenton solar. Los ácidos identificados y cuantificados fueron el oxálico, fórmico y fumárico con tiempos de retención de 6.6, 13.9 y 16 min respectivamente.

En la figura 3.9 se muestra como el ácido fórmico se formó desde el inicio y fue aumentando su concentración conforme avanzó el tiempo de la degradación por EO hasta 34 mg/L al llegar a los 420min. Si se compara esta con la figura 3.10 que corresponde a la evolución de este mismo ácido pero por el proceso FEFS, se comprueba una vez más que el proceso de EO conduce a un grado de mineralización menor que en proceso FEFS. El ácido fórmico bajo el tratamiento FEFS apenas alcanzó los 12 mg/L en 60 min y posteriormente disminuyó su concentración hasta finalizar en 5.5 mg/L a los 300min. En el proceso FEFS no aumentó más la concentración de ácido fórmico debido

a que este se degrada rápidamente a otras moléculas más sencillas mientras que en el proceso de EO esto no fue posible.

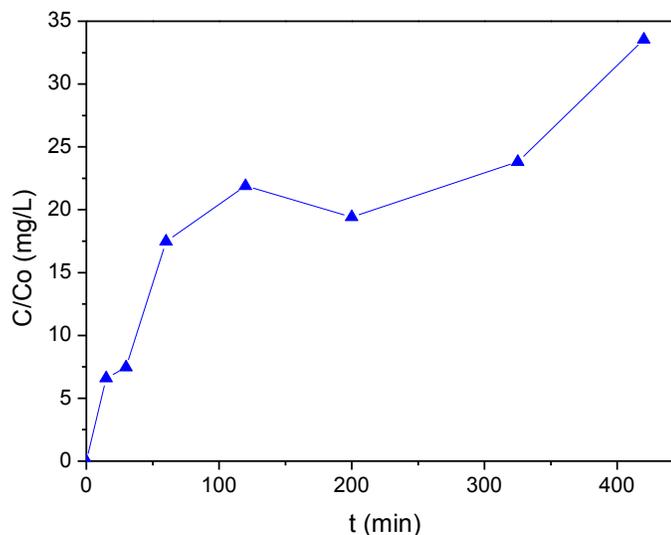


Figura 3.9 Evolución del ácido fórmico formado en la degradación de 50 mg/L AA36 con una densidad de corriente de 20 mA/cm² mediante ▲ EO.

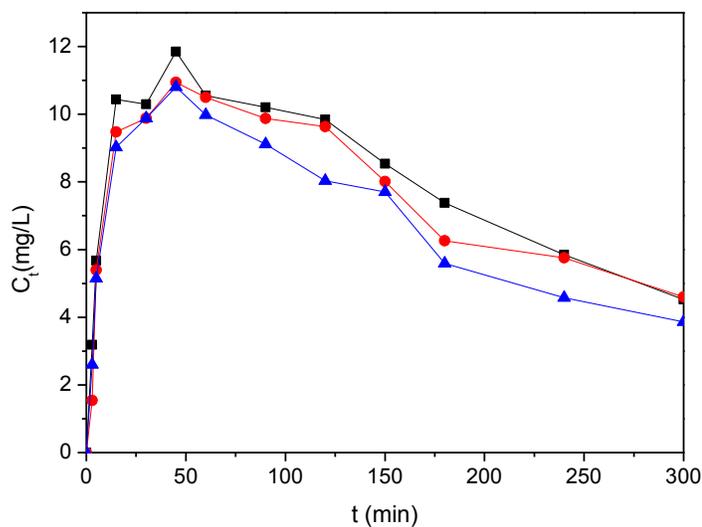


Figura 3.10 Evolución del ácido fórmico formado en la degradación de 50 mg/L AA36 mediante FEFS con una producción *in situ* de 37 mg/L de H₂O₂, 20 mA/cm², a diferentes concentraciones de Fe²⁺: ■ 0.1 mM, ● 0.2 mM y ▲ 0.3mM.

Para el proceso FEFS además del ácido fórmico también fue posible identificar y cuantificar al ácido oxálico y fumárico como se muestra en la figura 3.10 y 3.11. A pesar de que estos ácidos se encontraron en bajas concentraciones, se observó un aumento gradual en su concentración y posterior disminución, por lo que se puede inferir que otros ácidos pudieran estarse formando durante la degradación del AA36. De los ácidos identificados, es posible que el ácido fumárico se forme del rompimiento del anillo bencénico de los subproductos aromáticos y que los ácidos oxálico y fórmico se formen como productos de la oxidación de este u otros ácidos.

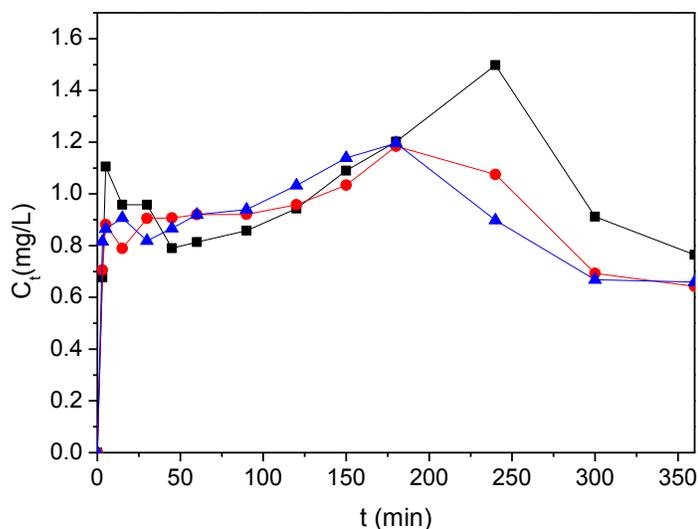


Figura 3.11 Evolución del ácido oxálico formado en la degradación del AA36 mediante FEFS con una producción *in situ* de 37 mg/L de H₂O₂, 20 mA/cm², a diferentes concentraciones de Fe²⁺: ■ 0.1 mM, ● 0.2 mM y ▲ 0.3mM.

En el proceso FEFS la luz UV del sol induce la fotodegradación de algunos subproductos o los complejos que forman con el Fe³⁺ promoviendo la regeneración del Fe²⁺. Tal es el caso de la fotodescarboxilación de la especie Fe(OOCR)²⁺ de acuerdo a la

reacción 22. Un ejemplo de ello es el ácido oxálico que forma complejos como el $Fe(C_2O_4)^+$, $Fe(C_2O_4)^{2-}$ y $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$.

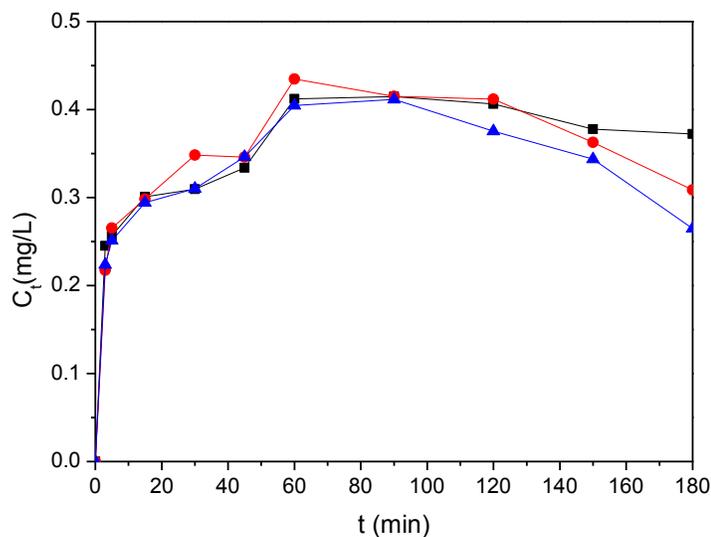
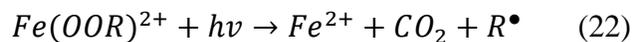


Figura 3.12 Evolución del ácido fumárico formado en la degradación del AA36 mediante FEFS con una producción *in situ* de 37 mg/L de H_2O_2 , 20 mA/cm², a diferentes concentraciones de Fe^{2+} : ■ 0.1 mM, ● 0.2 mM y ▲ 0.3mM.

Es posible inferir la formación de otros ácidos debido a que en los cromatogramas se observaron una serie de picos que no fueron identificados porque no correspondieron a ninguno de los estándares inyectados al sistema cromatográfico. A pesar de que no se tiene la certeza de a que ácidos corresponden estos picos, haciendo una comparación de los tiempos de retención con el trabajo publicado por Ruiz y col., quienes utilizaron la misma columna cromatográfica bajo las mismas condiciones de fase móvil y flujo, por lo que la presencia del ácido tartárico y ácido oxámico como subproductos de la mineralización podría ser factible como se muestra en la figura 3.13.

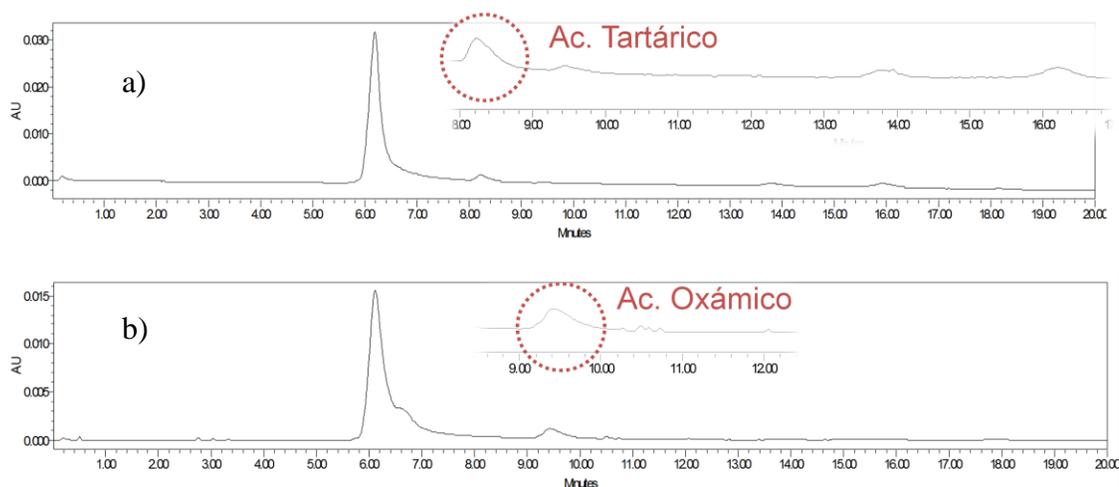


Figura 3.13 Cromatograma de la muestra a los a) 120 min y b) 360 min de la degradación de 50 mg/L AA36 mediante FEFS con una producción *in situ* de 37 mg/L de H_2O_2 , 20 mA/cm² y 0.3mM Fe^{2+} .

Se sabe que los ácidos remanentes al finalizar el tratamiento por FEFS no son tóxicos y que son biodegradables, de tal forma que éste proceso puede acoplarse a un tratamiento biológico posterior¹⁰.

3.2.4 Consumo de energía en la planta piloto solar

Con el propósito de evaluar la viabilidad de implementar un tratamiento de FEFS para el tratamiento de soluciones contaminadas con colorantes, se calculó el consumo de energía en KWh/g COT de acuerdo a la siguiente expresión¹⁶:

$$\frac{KWh}{gTOC} = \frac{E_{cell}It}{(\Delta TOC)_t V_S} \quad (23)$$

Donde E_{cell} es el voltaje promedio en el electrolizador (V), t es el tiempo de electrólisis (h) y ΔTOC es la caída de COT.

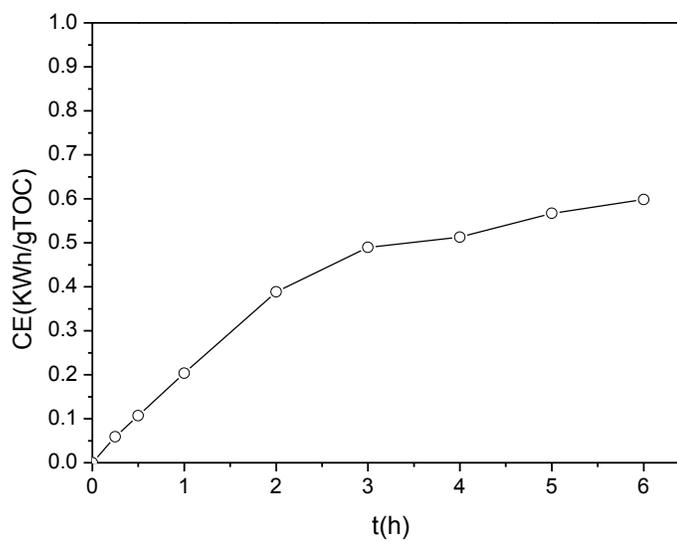


Figura 3.14 Consumo de energía en la degradación del AA36 por FEFS.

En la figura 3.14 se muestra el aumento en el consumo de energía a lo largo de las 6 horas de tratamiento, con valor final de 0.6 KWh/gCOT. Al finalizar el tratamiento se tuvo un consumo de energía de 9.9 KWh/m³.

Si consideramos el costo de energía eléctrica de \$1.6/KW reportado por la CFE para el sector industrial, se tendría un costo de \$15.8/m³ para el proceso FEFS bajo las condiciones de estudio. Este valor podría ser menor si se logra optimizar el proceso con los cambios que se propusieron en secciones anteriores.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

Los ensayos de producción de H_2O_2 confirman que los electrodos de DDB pueden ser empleados como cátodo para la generación de H_2O_2 , en donde además se observó que al aumentar la densidad de corriente y el flujo se ve favorecida. Aplicando una densidad de corriente de $20\text{mA}/\text{cm}^2$, fue posible la producción de 45 mg/L de H_2O_2 en 360 min sobre el cátodo de DDB.

En cuanto a la degradación del colorante, el proceso fotoelectro-Fenton solar fue más eficiente que el proceso de electro-oxidación, obteniéndose un 90% en la disminución de la concentración del colorante comparado con el 60% obtenido en la electro-oxidación. Se observó que con una concentración mayor de Fe^{2+} no se tiene un efecto significativo en la degradación del colorante.

Se identificaron y cuantificaron los ácidos oxálico, fórmico y fumárico como principales intermediarios durante la degradación del colorante. Aunque no se alcanzó la mineralización completa se sabe que los ácidos orgánicos generados como subproductos no son tóxicos y que son biodegradables, de tal forma que éste proceso puede acoplarse a un tratamiento biológico posterior.

En general se demostró que el proceso Fotoelectro-Fenton con el uso de electrodos de alta eficiencia como los de DDB es un proceso que se perfila como una tecnología viable para su uso como tratamiento terciario a gran escala en efluentes contaminados.

REFERENCIAS

-
- ¹ <http://ga.water.usgs.gov/edu/waterdistribution.html>. Fecha de consulta 20 de Febrero 2011.
- ² http://www.idrc.ca/es/ev-21856-201-1-DO_TOPIC.html Fecha de consulta 20 de Febrero 2011.
- ³ <http://www.fao.org/newsroom/es/focus/2007/1000521/index.html> Fecha de consulta: 27 de Agosto de 2009.
- ⁴ <http://www.semarnat.gob.mx/informacionambiental/SNIA/Pages/snias.aspx> Fecha de consulta: 20 de Febrero 2011.
- ⁵ http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_2008/01_poblacion/cap1_2.html Fecha de consulta: 20 de Febrero 2011.
- ⁶ http://webworld.unesco.org/water/wwap/facts_figures/agua_industria.shtml Fecha de consulta: 20 de Febrero 2011.
- ⁷ http://www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/publicacion/doc/vt/vt2_tratamientos_avanzados_de_aguas_residuales_industriales.pdf Fecha de consulta: 20 de Febrero 2011.
- ⁸ Dos Santos, A.B., Cervantes, F.J., Van-Lier, J.B. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*. 98: 2369-2385.
- ⁹ <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico26/ii-009.pdf> Fecha de consulta: 27 de Agosto de 2009.
- ¹⁰ Stolz, A., et al. (2001). Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 56: 69-80.
- ¹¹ Özcan, A., Şahin Y., Koparal, A., Oturan, M. (2009). Electro-Fenton removal of the cationic dye Basic blue 3 by using carbon felt cathode. *Journal of Environmental Engineering and Management*. 19(5): 267-275.
- ¹² Zollinger, H. (1987). *Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes pigments*. VCH, New York.
- ¹³ Daneshvar, N., Aber, S., Vatanpour, V., Rasoulifard-Hosseini, M. (2007). Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 615: 165-174.
- ¹⁴ Christie, R. (2001). *Colour Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom.

-
- ¹⁵ Dos Santos, A.B., De-Madrid, M.P., De-Bok, F.A.M., Stams, A.J.M., Van-Lier, J.B., Cervantes, F.J. (2006). The contribution of fermentative bacteria and methanogenic archaea to azo dye reduction by a thermophilic anaerobic consortium. *Enzyme and Microbial Technology*. 39: 38-46.
- ¹⁶ Martínez-Huitle, C.A., Brillas, E. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 87: 105-145.
- ¹⁷ Anotai, J., Lu, M-Ch., Chewpreecha, P. (2006). Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes. *Water Research*. 40: 1841-1847.
- ¹⁸ Peralta-Hernández, J. M. *Aplicación de procesos electroquímicos de oxidación avanzada para la degradación de compuestos orgánicos en efluentes acuosos*, Madrid, España: CIEMAT, 2007, p. 15-32.
- ¹⁹ Arroyave, J. A., Garcés, L. F., Cruz, A. F. (2007). Fotodegradación del pesticida Mertect empleando foto-Fenton con lámpara de luz ultravioleta. *Revista la sallista de investigación*. 3: 19-24.
- ²⁰ Garrido, J.A., Brillas, E., Cabot, P.L., Centellas, F., Arias, C., Rodríguez, R.M. (2007). Mineralization of Drugs in Aqueous Medium by Advanced Oxidation Processes. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 25 (1)
- ²¹ Bedoui, A., Ahmadi, M.F., Bensalah, N., Gadri, A. (2008). Comparative study of Eriochrome black T treatment by BDD-anodic oxidation and Fenton process. *Chemical Engineering Journal*. 146: 98-104.
- ²² Huang, Y-H., Huang, Y-F., Chang, P-S., Chen, Ch-Y. (2007). Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton. *Journal of Hazardous Materials*. 154: 655-662.
- ²³ Casado, J., Fornaguera, J., Galan, M.I. (2005). Mineralization of Aromatics in Water by Sunlight-Assisted Electro-Fenton Technology in a Pilot Reactor. *Environmental Science and Technology*. 39: 1843-1847.
- ²⁴ Shen, Z., et al. (2005). Dual Electrodes Oxidation of Dye Wastewater with Gas Diffusion Cathode. *Environmental Science and Technology*. 39: 1819-1826.
- ²⁵ Quiroz-Alfaro, M.A., Ferro, S., Martínez-Huitle, A., Meas-Vong, Y. (2006). Boron Doped Diamond Electrode for the Wastewater Treatment. *Journal of Brazilian Chemical Society*. 17: 227-236.
- ²⁶ Panizza, M., Brillas, E., Comninellis, CH. (2008). Application of Boron-Doped Diamond electrodes for wastewater treatment. *Journal of Environmental Engineering and Management*. 18: 139-153.
- ²⁷ Hammami, S., Bellakhal, N., Oturan, N., Oturan, M.A., Dachraoui, M. (2008). Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated $\cdot\text{OH}$ radicals in acidic

aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study. *Chemosphere*. 73:678-684.

²⁸ J. Iniesta, P.A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, Ch. Comninellis. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. (2001). *Electrochimica Acta*. 46, 3573-3578.

²⁹ Michaud, P-A., Panizza, M., Ouattara, L., Diaco, T., Foti, G., Comninellis, Ch. (2003). Electrochemical oxidation, of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 33: 151-154

³⁰ B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P-A. Michaud, M. A. Rodrigo, Ch. Comninellis. Electrogeneration of Hydroxyl Radical on Boron-Doped Diamond Electrodes. (2003). *Journal of Electrochemical Society*. 150, Issue 3, D79-D83.

³¹ F. Beck, W. Kaiser, H. Krohn. Boron doped diamond (BDD)-layers on titanium substrates as electrodes in applied electrochemistry. (2000). *Electrochimica Acta*. 45, 4691-4695.

³² Flox, C., et al. (2007). Mineralization of herbicide mecoprop by photoelectro-Fenton with UVA and solar light. *Catalysis Today*. 129: 29-36.

³³ Lopes, A., Martins, S., Morao, A., Magrinho, M., Goncalves, I. (2003). Degradation of a Textile Dye C.I. Direct Red 80 by Electrochemical Processes. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 22: 279-294.

³⁴ Guivarch, E., Trevin, S., Lahitte, C., Oturan, M.A. (2003). Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process. *Environmental Chemistry Letters*. 1: 38-44.

³⁵ Wang, A., Qu, J., Liu, H., Ge, J. (2004). Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electron-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode. *Dyes and Pigments*. 65: 227-233.

³⁶ Flox, C., Ammar, S., Arias, C., Brillas, E., Vargas-Zavala, A.V., Abdelhedi, R. (2006). Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous médium. *Applied Catalysis B: Environmental*. 67:93-104.

³⁷ Peralta-Hernández, J.M., Meas-Vong, Y., Rodríguez, F.J., Chapman, T.W., Maldonado, M.I., Godínez, L.A. (2007). Comparison of hydrogen peroxide-based processes for treating dye-containing wastewater: Decolorization and destruction of Orange II azo dye in dilute solution. *Dyes and Pigments*. 76: 656-662.

³⁸ Wang, A., Qu, J., Liu, H., Ru, J. (2008). Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by photoelectron-Fenton process using an activated carbon fiber cathode. *Applied Catalysis B: Environmental*. 84: 393-399.

-
- ³⁹ Rodríguez de León, N.E., *et al.* (2009). Degradation of synthetic azo dyes by electrochemically generated $\cdot\text{OH}$ radicals in acidic medium using Boron Doped Diamond (BDD) electrodes.
- ⁴⁰ Brillas E., Sirés I., Oturan M.A., Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Base on Fenton's Reaction Chemistry. (2009), *Chem. Rev.* Vol 109, pp. 6570-6631.
- ⁴¹ Bezerra J.H., Fernandes N., Ribeiro da Silva D., Peralta-Hernández J.M, Martínez-Huitle C. Application of electrochemical technology as an alternative decolorization treatment of wastewaters containing industrial textile dyes. (2010).
- ⁴² Özcan, A., Sahin, Y., Koparal, A.S., Oturan, M.A. Degradation of picloram by the electro-Fenton process. (2008). *Journal of Hazardous Materials*. 153: 718-727.
- ⁴³ Dogan, Tuerkdemir, Haluk. Electrochemical oxidation of textile dye indigo. (2005) *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 80(8), 916-923.
- ⁴⁴ Ruiz E., Arias C., Brillas E., Hernández-Ramírez A., Peralta-Hernández J.M., Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. (2011). *Chemosphere*. Vol 82, pp. 495-501.
- ⁴⁵ Miller J.N. & Miller J.C. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. (4a ed.). Madrid, España. Prentice Hall.
- ⁴⁶ Skoumal, M., Arias, C., Cabot, P.L., Centellas, F., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Brillas, E. Mineralization of the biocide chloroxylenol by electrochemical advanced oxidation processes. (2008). *Chemosphere* 71, 1718–1729.
- ⁴⁷ Eisenberg George M. Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Ind Eng Chem* 1943;15:327e8.
- ⁴⁸ J. Iniesta, P.A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, Ch. Comninellis. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. (2001). *Electrochimica Acta*. 46, 3573-3578.
- ⁴⁹ Michaud, P-A., Panizza, M., Ouattara, L., Diaco, T., Foti, G., Comninellis, Ch. (2003). Electrochemical oxidation, of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 33: 151-154

ANEXOS

Anexo 1. Disposición de Residuos

Los residuos generados durante la realización del proyecto de investigación se dispusieron y clasificaron de acuerdo a las características de los mismos. Para tal fin se utilizaron los recipientes proporcionados por el departamento de Medio Ambiente y Seguridad de la Facultad de Ciencias Químicas, mismo que se aseguró de llevar a cabo las labores pertinentes de almacenaje previo a la disposición final de los residuos.

Compuestos	Pureza	Marca	Colector
AY36	Grado reactivo	Fluka	"Colorantes y Lugol"
Peróxido de Hidrógeno	30 %	Le Mont	"H"
Sulfato de Sodio	99 %	Le Mont	"A"
Ácido Sulfúrico	Grado reactivo	J. T. Baker	"A"
Sulfato Ferroso	99.0 %	Jalmek	"A"
Oxisulfato de Titanio	99.99 %	Sigma-Aldrich	"E"
Residuos de COT	N/A	N/A	"E"
Residuos HPLC	N/A	N/A	"A"
Ácido oxálico	99.7 %	Fermont	"A"
Ácido fumárico	Grado reactivo	Fisher Scientific	"A"
Ácido formico	88%	Fermont	"A"
Hidróxido de Sodio	99 % Grado Reactivo	Le Mont	"A"

CA-01
COMPRESOR DE AIRE

SERVICIO: Alimentación de aire al tanque de mezclado.
PRESIÓN DE SALIDA: 4 PSI.
DIMENSIONES: 7.5 cm. alto x 18 cm. largo x 11 cm. ancho
ALIMENTACIÓN: 120V/60Hz, 4.5 Watts.

TM-01
TANQUE DE MEZCLADO

SERVICIO: Homogenización y almacenamiento.
MATERIA: Agua.
DIMENSIONES: 35 cm. diám. x 64 cm. alto
CAPACIDAD: 50 LTS

BA-01
BOMBA DE ALIMENTACIÓN

SERVICIO: Reducción de agua.
CAPACIDAD: 8-20 L/min
18x18 mm NPT 3/4" x 3/4"
PTENCIA: 45 W, 100-200 VAC
MARCA: Le Mont

GEN-01
GENERADOR DE H2O2

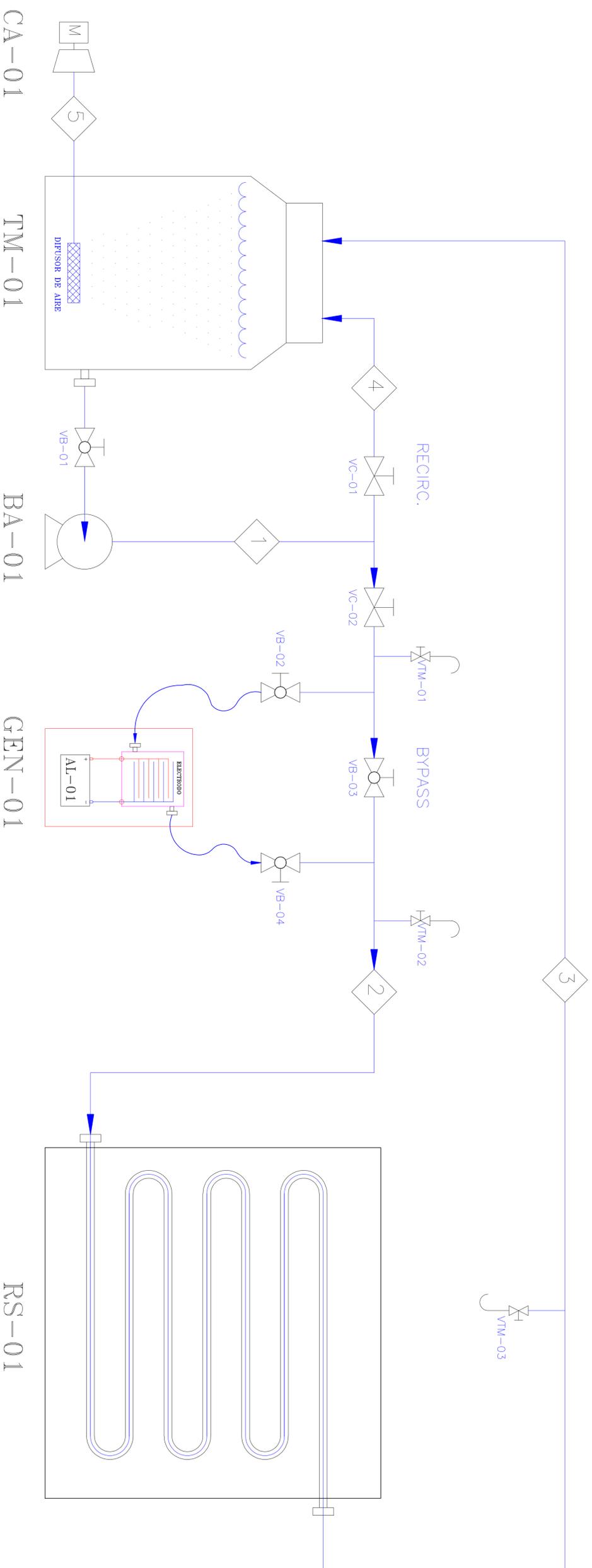
SERVICIO: Producción in situ de peróxido de hidrógeno.
DIMENSIONES: 28 cm alto x 10 cm largo x 9 cm ancho
MATERIAL: Electrodo de DBB

RS-01
REACTOR SOLAR

SERVICIO: Concentración de la luz solar para irradiar el efluente.
CAPACIDAD: 16 L.
DIMENSIONES: 136 m x 0.85 m
MATERIAL: 3 tubos de borosilicato 2" parabólicos de aluminio atornillado.

AL-01
FUENTE DE ALIMENTACIÓN

SERVICIO: Suministro de corriente al reactor.
DESCRIPCIÓN: Fuente de poder.
ALIMENTACIÓN: 110 V, 6 A, 50/60 Hz., 200 Watts
MARCA: Minipa



C. P.	FECHA	REV.	R E S U M O	FECHA	NUM.	DIBUJOS DE REFERENCIA	PROY.	DB.
	29/03/11	A	EMITIDO PARA APROBACION Y/O COMENTARIOS	29/03/11				
		B						
		0						
		1						
		2						
		3						
		4						
		5						

PROYECTO: UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON		DIRECTOR DE PROYECTO:	
COORDINADOR DE PROYECTO: NORINA ALICIA LOPEZ MARTINEZ		PROYECTISTA:	
PROYECTO: PLANTA PILOTO SOLAR		PLANO: DIAGRAMA FLUJO DE PROCESO	
LOCALIDAD: MONTERREY NUEVO LEON		REV.:	
UBICACION: UNIDAD DE POSTGRADO (UANL)		COORD.	
		ESC.	
		SIN	
		PT-01-DFP	