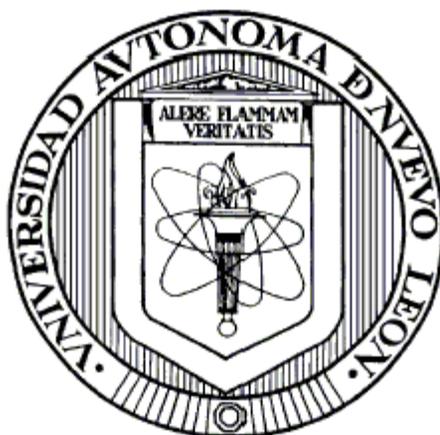


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



DEGRADACIÓN DE ATRAZINA MEDIANTE EL
ACOPLAMIENTO DE PROCESOS AVANZADOS DE
OXIDACIÓN: FOTO ELECTRO-FENTON, OXIDACIÓN
ANÓDICA Y FOTOCATÁLISIS

Por

L.Q.I. BENJAMÍN RAYMUNDO GARZA CAMPOS

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación en
QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL

Mayo, 2014

**DEGRADACIÓN DE ATRAZINA MEDIANTE EL ACOPLAMIENTO DE
PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN: FOTO ELECTRO-FENTON,
OXIDACIÓN ANÓDICA Y FOTOCATÁLISIS**

Director de Tesis

Subdirector de Estudios de Posgrado

RESUMEN

L.Q.I. Benjamín Raymundo Garza Campos

Fecha de Graduación: Junio, 2014

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: DEGRADACIÓN DE ATRAZINA MEDIANTE EL ACOPLAMIENTO DE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN: FOTO ELECTRO-FENTON, OXIDACIÓN ANÓDICA Y FOTOCATÁLISIS.

Número de páginas: 85

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental.

Área de Estudio: Química Analítica Ambiental.

Propósito y Método del Estudio

El propósito de este estudio es la degradación y mineralización del herbicida atrazina en medio acuoso, mediante el acoplamiento de procesos electroquímicos y foto catalíticos como: Oxidación anódica (OA), Foto electro-Fenton solar (FEFS) y fotocátalisis (FC). Este sistema fue desarrollado a nivel laboratorio para tratar 200 mL de muestra y posteriormente se evaluó en un reactor solar tipo CPC de 13 litros.

Contribuciones y Conclusiones:

Se desarrolló un sistema que permite la utilización simultánea de la oxidación anódica, foto electro-Fenton solar, y fotocátalisis para el tratamiento de agua contaminada con atrazina. A nivel laboratorio, se logró la completa degradación de la atrazina en 180 min aplicando FEFS-OA y FEFS-OA-FC. Se estableció que en FEFS-OA-FC la aportación a la mineralización del proceso FC fue de 11%. Se logró mineralizar hasta 81% de 20 mgL⁻¹ de atrazina. El contenido de TOC remanente se atribuye a la presencia de ácido cianúrico producto de la descomposición de la atrazina. El acoplamiento de reacciones electroquímicas y foto catalíticas mejora la eficiencia de corriente de mineralización y por ende disminuye el costo energético de operación del proceso.

FIRMA DEL ASESOR: _____

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi Director y Co-Directora de tesis el Dr. Edgar Ruiz y la Dra. Aracely Hernández que gracias a su apoyo y consejos logré superar cada reto que se presentó durante la maestría y me apoyaron económicamente para poder realizar una estancia fuera de México, al Dr. Jorge Mar y la Dra. Laura Hinojosa por sus consejos y sugerencias que sirvieron para enriquecer este trabajo, al Dr. Enric Brillas que me abrió las puertas de su laboratorio en la Universidad de Barcelona y de quien aprendí mucho durante los 3 meses que pude estar ahí.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios y a la Facultad de Ciencias Químicas por permitirme el uso de sus instalaciones y equipos para la realización de mi trabajo.

A mis compañeros de laboratorio quienes fueron como una segunda familia para mí y con quienes conviví cada día durante esta etapa, de igual manera quiero agradecer a mi novia Karla Martínez que siempre estuvo a mi lado todo este tiempo brindándome su apoyo incondicional.

Finalmente agradezco a mi familia por su apoyo constante durante estos 2 años, principalmente a mi madre Ma. Guadalupe Campos a quien le dedicó esta tesis.

Tabla de contenido

Titulo	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Fundamento teórico.....	2
1.1.1. Procesos Avanzados de Oxidación.....	2
1.1.1.1. Oxidación anódica sobre electrodos de DDB.....	5
1.1.1.2. Proceso Fenton, electro-Fenton y foto electro-Fenton	6
1.1.1.3. Fotocatálisis	7
1.1.2. Métodos de síntesis y deposición de fotocatalizadores	9
1.1.2.1. Síntesis Sol-Gel	9
1.1.2.1.1. Etapas de la síntesis sol-gel vía alcóxidos	11
1.1.2.2. Formación de películas por dip-coating.....	12
1.2. Antecedentes	13
1.3. Análisis crítico	17
1.4. Hipótesis	19
1.5. Aportación científica.....	19

1.6.	Objetivos	20
1.6.1.	Objetivo general	20
1.6.2.	Objetivos específicos	20
2.	METODOLOGÍA	21
2.1.	Reactivos	21
2.2.	Material y equipo de laboratorio	22
2.3.	Técnicas analíticas.....	22
2.3.1.	Espectroscopia UV-Vis.....	22
2.3.1.1.	Cuantificación de H ₂ O ₂ producido en la celda electroquímica.....	23
2.3.2.	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución	23
2.3.3.	Carbón Orgánico Total	26
2.4.	Síntesis y deposición del TiO ₂	26
2.4.1.	Síntesis del fotocatalizador	26
2.4.2.	Deposición de TiO ₂ por la técnica de dip-coating.....	27
2.4.3.	Caracterización morfológica	27
2.5.	Degradación de atrazina (Gesaprim®).....	28
2.5.1.	Degradación fotocatalítica de la atrazina	29
2.5.2.	Degradación electroquímica de la atrazina	30
2.5.3.	Degradación de atrazina con el proceso acoplado	30

2.5.4.	Pruebas en el reactor solar tipo CPC	31
2.6.	Disposición de Residuos	31
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	32
3.1.	Síntesis y caracterización de TiO ₂ soportado sobre vidrio	32
3.2.	Producción y cuantificación de peróxido de hidrógeno	36
3.3.	Degradación de la atrazina comercial Gesaprim®.....	38
3.3.1.	Cinéticas de degradación de la atrazina	40
3.3.2.	Mineralización de la atrazina.....	43
3.3.3.	Identificación de productos de degradación	46
3.3.4.	Eficiencia de corriente de mineralización de atrazina	49
3.3.5.	Consumo energético para la mineralización de atrazina.....	51
3.4.	Degradación de la atrazina en el reactor solar tipo CPC.....	53
4.	CONCLUSIONES	56
	APÉNDICES.....	58
	APENDICE 1	59
	APENDICE 2	70
	APENDICE 3	75
	COLECTOR PARABÓLICO COMPUESTO (CPC).....	75
	REFERENCIAS	78

Lista de tablas

Tabla	Página
Tabla I. Procesos Avanzados de Oxidación	3
Tabla II. Reactivos utilizados para síntesis de TiO_2 y degradación de atrazina	21
Tabla III. Material y equipo utilizado para síntesis de TiO_2 y degradación de atrazina.	22
Tabla IV. Condiciones cromatográficas para la separación y medición de la atrazina.	24
Tabla V. Condiciones cromatográficas para la medición del ácido cianúrico...	24
Tabla VI. Condiciones cromatográficas para la medición de ácidos orgánicos.	25
Tabla VII. Disposición final de residuos generados.	31
Tabla VIII. Diseño experimental 2^3 para el sistema acoplado FEFS-FC.	39
Tabla IX. Costo energético para el tratamiento de atrazina mediante PAO's. .	52
Tabla X. Costo energético para el tratamiento de ácido salicílico mediante PAO's.	69

Lista de figuras

Figura	Página
Figura 1. Esquema del proceso fotocatalítico en el TiO_2	7
Figura 2. Diagrama de las etapas del proceso <i>sol-gel</i>	11
Figura 3. Configuración del reactor a nivel de laboratorio utilizado para la degradación de atrazina	28
Figura 4. Matraz con el <i>sol</i> de TiO_2 sintetizado vía <i>sol-gel</i>	32
Figura 5. Esferas de vidrio y esferas recubiertas con 10 capas de TiO_2 sintetizado por vía <i>sol-gel</i>	33
Figura 6. Imagen SEM de las nanopartículas de TiO_2 depositadas sobre esferas de vidrio.....	34
Figura 7. Patrón de difracción de rayos X del TiO_2	35
Figura 8. Imagen de EDAX de las esferas recubiertas con 10 capas de TiO_2	35
Figura 9. Producción de peróxido de hidrógeno utilizando cátodo de DDB	37

Figura 10. Degradación de la atrazina mediante los procesos de FC, OA, EF, FEFS y FEFS-FC.....	41
Figura 11. Cinéticas de degradación para los procesos de OA, EF, FEFS y FEFS-FC.	42
Figura 12. Mineralización de la atrazina en el sistema descubierto mediante los procesos de FC, OA, EF, FEFS y FEFS-FC.....	44
Figura 13. Mineralización de la atrazina mediante los procesos de FEFS-descubierto, FEFS-cubierto, FEFS-FC-descubierto y FEFS-FC-cubierto. .	45
Figura 14. Mineralización de la atrazina mediante el proceso de FEFS-FC cubierto.....	46
Figura 15. Formación de ácido cianúrico mediante los procesos de FC, OA, EF, FEFS y FEFS-FC.....	48
Figura 16. Formación de ácido oxámico mediante los procesos de OA, EF y FEFS	49
Figura 17. Eficiencia de corriente de mineralización (MCE) para los procesos de OA, EF, FEFS y FEFS-FC.	50
Figura 18. Consumo energético en la mineralización de atrazina para los procesos de OA, EF, FEFS y FEFS-FC	52
Figura 19. Producción de peróxido de hidrógeno en el reactor tipo CPC ..	53
Figura 20. Degradación de la atrazina mediante los procesos FEFS y FEFS-FC en el reactor solar tipo CPC.	54

Figura 21. Mineralización de la atrazina mediante los procesos de FEFS y FEFS-FC en el reactor solar tipo CPC.	55
Figura 22. Producción de peróxido de hidrógeno a 50, 100 y 150 mA/cm ² utilizando un cátodo de difusión de oxígeno.	61
Figura 23. Degradación de ácido salicílico mediante los procesos de FC, OA, OA-FC, EF, FEFS y FEFS-FC.	62
Figura 24. Degradación de ácido salicílico mediante los procesos de FEFS y FEFS-FC a 50, 100 y 150 mA/cm ²	63
Figura 25. Mineralización de ácido salicílico mediante los procesos de FC, OA, OA-FC, EF, FEFS y FEFS-FC.	64
Figura 26. Mineralización de ácido salicílico mediante los procesos de FEFS y FEFS-FC a 50, 100 y 150 mA/cm ²	65
Figura 27. Eficiencia de corriente de mineralización (MCE) para los procesos de OA, OA-FC, EF, FEFS y FEFS-FC.	66
Figura 28. Eficiencia de corriente de mineralización (MCE) para los procesos de FEFS y FEFS-FC a 50, 100 y 150 mA/cm ²	67
Figura 29. Costo energético en la mineralización de ácido salicílico para los procesos de OA, OA-FC, EF, FEFS y FEFS-FC.	68
Figura 30. Costo energético en la mineralización del ácido salicílico para los procesos de FEFS y FEFS-FC a 50, 100 y 150 mA/cm ²	68

Figura A. Curva de Calibración de atrazina a $\lambda=223\text{nm}$	71
Figura B. Curva de Calibración de H_2O_2 a $\lambda=410\text{nm}$	71
Figura C. Curva de Calibración de ácido cianúrico a $\lambda=213\text{nm}$	72
Figura D. Curva de Calibración de ácido oxálico a $\lambda=210\text{nm}$	72
Figura E. Curva de Calibración de ácido oxámico a $\lambda=210\text{nm}$	73
Figura F. Curva de Calibración de ácido fórmico a $\lambda=210\text{nm}$	73
Figura G. Curva de Calibración de ácido salicílico a $\lambda=300\text{nm}^*$	74
Figura H. Trayectoria de un rayo de luz solar a través del CPC.....	76

Abreviaturas

PAO's Procesos Avanzados de Oxidación

UV Ultra Violeta

UVV Ultra Violeta Vacío

UV-Vis Ultra Violeta Visible

ppb Partes por billón

DDB Diamante Dopado con Boro

PAOE Proceso Avanzado de Oxidación Electroquímico

OA Oxidación Anódica

EF Electro-Fenton

FF Foto Fenton

FEF Foto Electro-Fenton

FEFS Foto Electro-Fenton Solar

FC	Fotocatálisis
E_g	Energía de Banda prohibida
DQO	Demanda Química de Oxígeno
CPC	Colector Parabólico Compuesto
HPLC	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
COT	Carbón Orgánico Total

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día la contaminación ambiental es uno de los problemas más importantes que afectan a nuestro planeta. Esta surge cuando se produce un desequilibrio en el medio ambiente, como resultado de la adición de cualquier sustancia en cantidades que sobrepasen los niveles aceptables en la naturaleza¹, causando efectos adversos en el hombre, en los animales, vegetales o materiales expuestos a esta dosis.

La contaminación causada por las actividades humanas es el principal problema en los sistemas acuáticos y entre las causas más habituales de contaminación se pueden mencionar la contaminación derivada del uso de pesticidas, herbicidas, fertilizantes y otros productos químicos utilizados en la agricultura que se lixivian desde el suelo hacia mantos acuíferos subterráneos u otras fuentes de agua.

La atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina) es uno de los herbicidas más ampliamente usado en Norte América. Se aplica en cultivos de maíz, sorgo, caña de azúcar y pastizales para eliminar la maleza, además de emplearse cerca de carreteras y líneas ferroviarias con el mismo propósito. Debido a la naturaleza refractaria de la atrazina (y de los herbicidas en general), además de la poca eficacia para ser degradada por microorganismos, tiende a permanecer días o meses en el suelo, por lo que puede ser susceptible a ser movilizada desde el suelo hacia arroyos u otros

cuerpos de agua en donde su degradación es muy lenta^{2,3}. La presencia de atrazina en el medio acuático representa un peligro potencial para la salud pública ya que se considera un disruptor endócrino que afecta la estabilidad de los ecosistemas^{4,5}. Por esta razón, se ha prohibido su uso en diversos países y se ha agregado a la lista de prioridad de 76 sustancias en el marco de la directiva del agua del parlamento europeo^{6,7}. Sin embargo, en numerosos países de América Latina entre los cuales se encuentra México aún se sigue utilizando⁸, por lo que es necesario buscar formas de eliminar este tipo de compuestos del agua de forma preventiva, es decir, antes de que sean vertidas las aguas residuales que se generan en las plantas en donde se fabrica o mediante el tratamiento de los residuos que se generan en el lugar en donde se aplica.

En los últimos 10 años se ha demostrado que los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's) son una alternativa viable a los métodos tradicionales de degradación que no son aplicables o bien que presentan baja eficiencia. Hoy en día se busca mejorar estos procedimientos para aumentar la eficiencia de degradación, lo que redundaría en menores costos y tiempo de operación. Estas mejoras implican modificaciones o el acoplamiento de varios procesos.

1.1. Fundamento teórico

1.1.1. Procesos Avanzados de Oxidación

Los PAO's se definen según Glaze *et al.*⁹ como: "*los procesos de tratamiento de agua en condiciones de temperatura y presión cercanas al ambiente que implican la*

generación de un agente oxidante muy potente como el radical hidroxilo (OH•) en solución, en suficiente cantidad para llevar a cabo la purificación del agua de forma eficaz". El potencial de oxidación del radical hidroxilo es de 2.8 V vs SHE, lo que les brinda una gran capacidad para la degradación de compuestos orgánicos de manera no selectiva¹⁰⁻¹⁵. Además existen diversos procesos que involucran reacciones químicas, fotoquímicas y electroquímicas, lo que le confiere una gran versatilidad de aplicaciones, como lo demuestra la Tabla 1, en la cual se presentan los PAO's más importantes.

Tabla I. Procesos Avanzados de Oxidación¹⁶

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
• Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)	• Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
• Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	• UV/peróxido de hidrógeno
• Procesos Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) y relacionados	• Foto-Fenton y relacionadas
• Oxidación electroquímica	• UV/O ₃
• Radiólisis γ tratamiento con haces de electrones	• Ferrioxalato y otros complejos de Fe ³⁺
• Plasma no térmico	• UV/Peryodato
• Descarga electrohidráulica – Ultrasonido	• Fotocatálisis heterogénea
• Oxidación en agua sub- y supercrítica	

Los PAO's son especialmente útiles como pre-tratamiento de contaminantes resistentes a la biodegradación o bien, como procesos de post-tratamiento para efectuar un depurado del agua antes de la descarga a los cuerpos receptores¹⁶.

Estos procesos poseen diversas ventajas sobre los métodos convencionales de tratamiento de aguas, a continuación se destacan las más importantes:

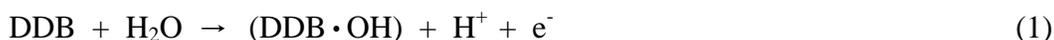
- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante.
- No generan lodos que requieren de un proceso posterior de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles en la degradación de contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (hasta ppb).
- No se forman subproductos tóxicos de reacción, o en caso de formarse lo hacen en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pre-tratamientos alternativos, como la desinfección.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables por métodos más económicos como el tratamiento biológico.

Resultan evidentes la versatilidad y las ventajas que ofrecen los diversos Procesos Avanzados de Oxidación, por lo que en este trabajo de investigación se aprovechan las ventajas de la oxidación anódica sobre electrodos de Diamante Dopado con Boro (DDB) acoplada a las reacciones catódicas para producir las reacciones de Fenton. Así mismo se utiliza la energía solar para activar al TiO_2 usado como fotocatalizador para incrementar el poder de degradación del sistema agregando el proceso fotocatalítico y adicionalmente convirtiendo el proceso de electro-Fenton en foto electro-Fenton solar. A continuación se describen más detalladamente estos procesos:

1.1.1.1. Oxidación anódica sobre electrodos de DDB

La parte importante de la oxidación anódica (OA) es el material con el que está construido el ánodo. En especial, se ha encontrado que el Diamante Dopado con Boro (DDB) es el material anódico más efectivo para la degradación de contaminantes orgánicos o de gran prioridad como el amoníaco, cianuro, fenoles, herbicidas, poli-acrilatos, diversos colorantes, tenso-activos y disruptores endócrinos¹⁷⁻²¹.

La reacción de electrólisis que ocurre en el ánodo de DDB promueve la producción y débil adsorción del radical hidroxilo en la superficie del ánodo de DDB ($\text{DDB}\cdot\text{OH}$) el cual reacciona con la materia orgánica y la destruye²²⁻²⁵. La reacción que involucra la formación de este intermediario es la siguiente:



1.1.1.2. Procesos Fenton, electro-Fenton y foto electro-Fenton

La reacción de Fenton consiste en una mezcla de H_2O_2 y Fe^{2+} , que de acuerdo a la ecuación (2), da como resultado la generación de radicales hidroxilo. Esta reacción se lleva a cabo en medio ácido, a pH de 3²⁶⁻²⁷.



El proceso de electro-Fenton (EF) es un Proceso Avanzado de Oxidación Electroquímico (PAOE) basado en la electro-generación del reactivo de Fenton²⁶. En este proceso, el H_2O_2 se forma por la reducción de O_2 de acuerdo a la reacción (3) en un cátodo de material carbonáceo conductor como grafito, tela de carbón, carbono vítreo reticulado o electrodos de difusión entre los más comunes y recientemente DDB²⁸⁻³². Una ventaja del proceso de EF en comparación con el denominado proceso de Fenton clásico es que el Fe^{2+} se regenera en el cátodo (reacción 4) por la reducción del Fe^{3+} , mejorando así la reacción de Fenton y, por lo tanto, la oxidación de compuestos orgánicos con el exceso de OH^\bullet producido. Las reacciones que ocurren en el **cátodo** son las siguientes³³⁻³⁵:



Tanto la reacción de Fenton como la de EF pueden ser mejoradas utilizando radiación UV (>300nm) proveniente de lámparas especiales o bien, de la radiación solar. A estos procesos se les conoce como foto-Fenton (FF) o foto electro-Fenton (FEF). Se

pueden explicar dos efectos importantes debidos a la acción catalítica de la radiación, el primero implica la producción de radicales hidroxilo mediante la foto-reducción del Fe^{3+} de la especie $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ que es predominante a pH cercano a 3 (reacción 5) y la fotólisis rápida de los complejos Fe^{3+} -carboxilato, complejos que pueden ser mineralizados de acuerdo con la reacción (6)³⁶⁻³⁹.



1.1.1.3. Fotocatálisis

El proceso de fotocatálisis (FC) se basa en la transferencia de carga a través de la interfase formada entre un semiconductor y una solución acuosa que contenga al contaminante⁴⁰. El proceso es iniciado cuando un fotón con energía igual o mayor que la energía de banda prohibida (band gap, E_g) del semiconductor alcanza la superficie del mismo, resultando en una excitación molecular⁴¹. En la Figura 1 se muestra un esquema del proceso de fotocatálisis en una partícula del semiconductor.

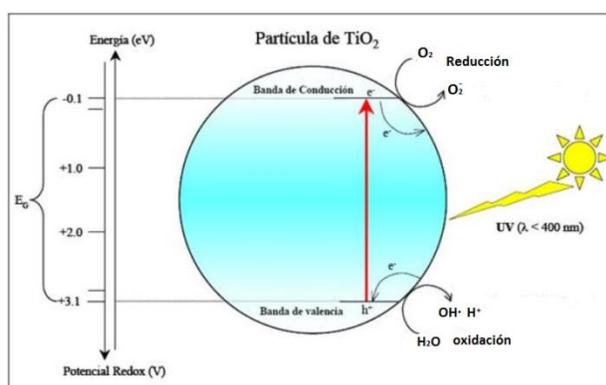
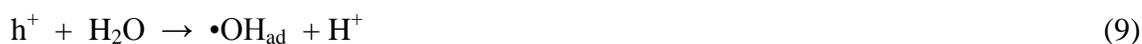


Figura 1. Esquema del proceso fotocatalítico en el TiO_2 .

La reacción fotocatalítica puede ser representada en varios pasos, como se describe a continuación tomando como ejemplo al TiO_2 como catalizador, debido a que es el más utilizado por sus características estructurales y químicas al ser aplicado en un rango amplio de pH sin perder sus propiedades fotocatalíticas⁴²⁻⁴³.



En el hueco (h^+) ocurre la reacción de oxidación del contaminante adsorbido (RX_{ad}) y la formación de radicales hidroxilo a partir del agua:



El oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones en la banda de conducción formando aniones superóxido (11) que reaccionan en el medio formando peróxido de hidrógeno (12 y 13) el cual reacciona a su vez con la radiación formando más radicales hidroxilo.



Finalmente, los radicales hidroxilo reaccionan con el contaminante orgánico adsorbido en la superficie del catalizador, formando especies más simples.



1.1.2. Métodos de síntesis y deposición de fotocatalizadores

En la FC generalmente se utilizan los fotocatalizadores en suspensión pero esto implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación. Cuando se usan simultáneamente con un sistema electroquímico se debe evitar la adhesión del catalizador sobre alguno de los electrodos ya que debido al campo eléctrico y a la carga de las partículas del catalizador se puede formar una película adherida electrostáticamente sobre ellos con la consecuente pasivación de los electrodos. Para evitar estas desventajas se recurre a anclar el fotocatalizador sobre superficies que le proporcionen una fácil manipulación y buena estabilidad mecánica. Además, el fotocatalizador debe formar películas con un alto coeficiente de rugosidad, que permita el contacto directo de la mayor superficie posible del catalizador con la radiación UV o visible y la solución acuosa a tratar. Estos depósitos pueden obtenerse incorporando directamente partículas del catalizador sobre la superficie del sustrato, o bien durante el proceso de síntesis del catalizador. Entre los métodos de síntesis de óxidos semiconductores se encuentra el proceso *sol-gel*.

1.1.2.1. Síntesis Sol-Gel

El término *sol-gel* se refiere a la preparación de óxidos inorgánicos por métodos químicos en solución, independientemente de la forma final del producto. Involucra la

evolución de redes inorgánicas a partir de una suspensión coloidal (*sol*) hacia la formación de un *gel*⁴⁰.

El proceso se puede iniciar a partir de sales inorgánicas, soluciones coloidales o precursores metal-orgánicos en agua o solventes orgánicos y consiste en varias etapas: hidrólisis, condensación, polimerización, secado y densificado.

Durante la formación del *sol* ocurre la hidrólisis de los precursores, los cuales se condensan formando monómeros u oligómeros en forma de micelas suspendidas en el líquido, estas van aumentando de tamaño dando como resultado la formación de aglomerados que eventualmente chocan y se unen para formar el gel. Muchos geles de óxidos hidratados son amorfos en su etapa de formación y el envejecimiento de la solución permite la re-organización de la estructura, dando lugar a un producto cristalino. El secado por evaporación bajo condiciones normales da como resultado un aumento en la presión capilar que ocasiona contracción del *gel*. El tratamiento térmico se utiliza para eliminar restos de solvente y agua que hayan quedado entre las moléculas cristalinas del óxido, formando una estructura cristalina de interés dependiendo de la temperatura aplicada.

El producto final obtenido depende de varios factores como: precursor, solvente, pH, catalizador, agua, temperatura, tiempo de agitación y aditivo.

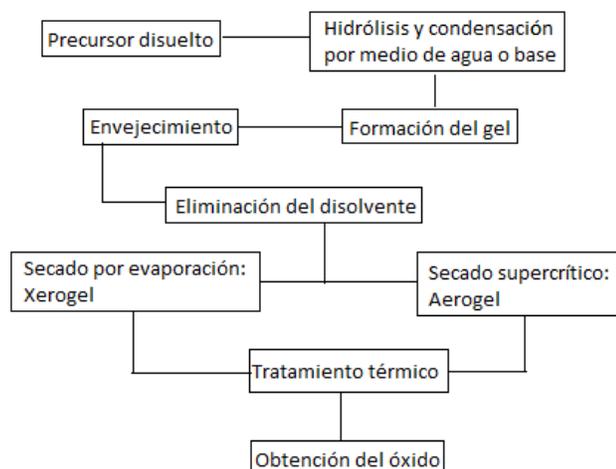


Figura 2. Diagrama de las etapas del proceso *sol-gel*

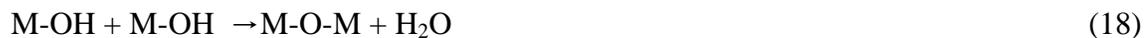
1.1.2.1.1. Etapas de la síntesis sol-gel vía alcóxidos

Hidrólisis: el proceso de hidrólisis se inicia con una mezcla del alcóxido metálico y agua en un solvente (generalmente alcohol) a temperatura ambiente o temperatura ligeramente elevada a la ambiente. Comúnmente se usan ácidos o bases para acelerar la reacción. La reacción de hidrólisis es la siguiente:



En donde M es el metal del óxido a sintetizar.

Polimerización: durante esta etapa ocurren reacciones de condensación entre moléculas adyacentes en las cuales se eliminan H_2O y ROH para formar los enlaces metal-oxígeno. Las cadenas de polímeros crecen en dimensiones coloidales en el líquido dando lugar a la formación del *sol*.



Gelación: durante esta etapa las cadenas de polímeros se unen para formar cadenas en tres dimensiones a través del líquido, después el sistema se vuelve rígido (gel). El solvente y los productos de la reacción de condensación, agua y alcohol, permanecen en los poros del gel.

Secado: en la fase de secado el agua y alcohol son removidos del sistema a temperatura moderada (<100°C), dejando un óxido metálico altamente hidroxilado con algún contenido residual de orgánicos.

Deshidratación: consiste en eliminar los compuestos orgánicos residuales y el agua químicamente enlazada, para ello es necesario someter el producto de la síntesis a temperatura entre 400 y 800°C, permitiendo así obtener un óxido metálico cristalino con micro porosidad aproximada del 20-30%.

Calcinación: La alta temperatura (alrededor de 1000°C) ocasiona la eliminación de la porosidad y la formación de un óxido metálico denso, dependiendo de la aplicación que se le dará al compuesto o de la estructura cristalina que se desee obtener.

1.1.2.2. Formación de películas por dip-coating

Mediante el proceso sol-gel, antes de la gelación, la solución o sol puede usarse para la preparación de capas delgadas de fotocatalizador mediante la técnica de dip-coating

que consiste en cinco etapas: i) inmersión del sustrato en el sol, ii) extracción, iii) deposición, iv) drenado y v) evaporación.

El espesor de las películas depositadas por dip-coating depende de la viscosidad del líquido y de la velocidad con que se retira el sustrato. La agregación, gelación y secado ocurre en segundos o minutos durante la evaporación.

1.2. Antecedentes

Con base en el contexto general de este trabajo de investigación, se ha realizado una extensa búsqueda bibliográfica de los trabajos más relevantes y recientes como evidencia del estado del arte concerniente al acoplamiento de procesos avanzados de oxidación para la degradación de atrazina así como el acoplamiento de PAO's.

Diversos grupos de investigación han realizado estudios de degradación de la atrazina, como Mededovic y Locke⁴⁴, quienes degradaron la atrazina utilizando el proceso de “descarga eléctrica pulsada”, para ello utilizaron electrodos de Pt y de Ni-Cr como ánodo, para producir peróxido de hidrógeno durante las descargas eléctricas y como cátodo usaron un electrodo de carbón vítreo reticulado. Usaron una solución de FeSO_4 con una concentración 0.4mM para producir la reacción de Fenton variando el pH de la solución obteniendo los mejores resultados a pH 3. Después de una hora de reacción obtuvieron 90% de degradación de la atrazina obteniendo como producto principal la amelina.

La atrazina también ha sido estudiada por Brillas y colaboradores, ellos reportaron en el año 2010⁶ la degradación de la atrazina mediante varios Procesos Avanzados de

Oxidación como oxidación anódica, electro-Fenton y foto electro-Fenton en una celda cilíndrica. La celda empleada constaba de un ánodo de DDB (3cm^2) y un cátodo de acero inoxidable (3cm^2) para la oxidación anódica (OA) y un electrodo de difusión de O_2 para los procesos que requieran la reducción de O_2 (electro-Fenton y derivados). Realizaron la degradación variando la intensidad de la corriente aplicada y el pH, obteniendo valores óptimos con 300mA y pH de 3. Para los experimentos de FEF utilizaron una lámpara de UV-A ajustada a una longitud de onda de 360 nm y una concentración de Fe^{2+} de 0.5 mM. Lograron mineralizar la atrazina hasta 94 % mediante los procesos de OA-AI y FEF utilizando lámpara de UV-A.

En cuanto a la combinación de procesos de degradación, Zarei y colaboradores⁴⁵ han reportado la combinación del proceso de foto electro-Fenton (FEF) con un proceso de fotocátalisis en el cual utilizaron como catalizador el TiO_2 comercial Degussa P25 (UV/ TiO_2) para la degradación del colorante rojo básico 46 (BR46). El catalizador fue soportado en vidrio por la técnica de dip-coating. También llevaron a cabo degradaciones del colorante por los procesos de UV/ TiO_2 , EF, FEF y FEF/ TiO_2 obteniendo los mejores resultados de mineralización con 98.8% utilizando el sistema FEF/ TiO_2 después de seis horas de reacción.

Por otro lado, en el grupo de Khataee⁴⁶ llevaron a cabo la degradación del colorante rojo ácido 17 (AR17) mediante los procesos de UV/ TiO_2 , EF, FEF y FEF/ TiO_2 en un foto-reactor cilíndrico, obteniendo los mejores resultados en la eficiencia de decoloración de 93.7% a 35 min de reacción utilizando el sistema de FEF/ TiO_2 . A diferencia del estudio realizado por Zarei, utilizaron como catalizador el TiO_2 comercial

Millenium PC-500 soportado en fibras de papel. Además utilizaron la metodología de superficie de respuesta (RSM) para evaluar los efectos individuales e interactivos de cuatro factores: la concentración de Fe^{2+} , la concentración inicial de colorante, el tiempo de reacción y la intensidad de corriente. Realizaron un análisis de varianza (ANOVA) a los resultados experimentales, concluyendo que las condiciones óptimas de cada variable son $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$, $[\text{AR17}] = 15 \text{ mg/L}$, $t = 36 \text{ min}$ y la $I = 100 \text{ mA}$.

En el 2011 Khataee y colaboradores⁴⁷ realizaron la degradación del colorante verde ácido 25 (AG25) mediante los procesos acoplados de UV/TiO₂, EF, FEF y FEF/TiO₂ obteniendo los mejores resultados con FEF/TiO₂. El foto-reactor que utilizaron fue de forma rectangular⁴⁵ y los depósitos del foto-catalizador (TiO₂ comercial Millenium PC-500) se realizaron en placas rectangulares de vidrio. Los factores que consideraron en la metodología de superficie de respuesta fueron: la concentración inicial del colorante, la intensidad de la luz UV, el flujo y el tiempo de reacción; obteniendo como valores óptimos $[\text{AG25}] = 10 \text{ mg/L}$, intensidad la lámpara UV = 47.2 W/m^2 , flujo 100 mL/min , $t = 200 \text{ min}$ obteniendo una eficiencia de decoloración de 78.12% bajo estas condiciones experimentales.

El sistema acoplado FEF/ZnO fue investigado por Iranifam y colaboradores⁴⁸, en su estudio realizaron la degradación del colorante amarillo básico 28 (BY28) con el mismo sistema experimental utilizado por Zarei y Kathaee, con la diferencia de que el catalizador utilizado fue ZnO. Realizaron la degradación del colorante por los procesos de UV-C ($\lambda 100\text{-}280\text{nm}$), UV/TiO₂, EF, FEF y compararon los resultados. El sistema

que obtuvo los mejores resultados de degradación fue el FEF/ZnO con 98.8% de mineralización después de seis horas.

En cuanto a la degradación de plaguicidas, se ha reportado (Ramesh 2011⁴⁹) la degradación de una mezcla de pesticidas que contenía metilparation, atrazina y triazofos utilizando varios métodos electroquímicos como la electro-coagulación, electro-oxidación y electro-Fenton. Los experimentos se llevaron a cabo con una densidad de corriente de 5 A/dm² utilizando NaCl como electrolito soporte en un reactor cilíndrico de 1.5L. Como ánodo utilizaron una malla cubierta por óxido de titanio y como cátodo una placa de acero inoxidable y cada método se realizó a un pH diferente con una duración de seis horas de reacción. Los resultados obtenidos para la electro-oxidación a pH=6 fue de 76% de reducción en la DQO, para el proceso de electro-Fenton a pH=8 fue de 81% y para la electro-coagulación a pH=10 fue de 88%.

Por otro lado, Ruiz y colaboradores en el 2011⁵⁰, realizaron la degradación del colorante amarillo ácido 36 (AY36) por los procesos de EF y foto electro-Fenton solar (FEFS) acoplados a oxidación anódica sobre DDB en un reactor piloto con recirculación acoplado a un reactor solar de capa plana, obteniendo mejores resultados en la degradación con el proceso FEFS. En ese mismo año también realizaron la degradación de dos colorantes azoicos, el rojo ácido 88 (AR88) y el amarillo ácido 9 (AY9)⁵¹ en el mismo sistema, en esta publicación se reportan los efectos de la densidad de corriente aplicada, la concentración de Fe²⁺ y la concentración de colorante, compararon los resultados de ambos procesos obteniendo los mejores resultados de degradación con FEFS usando una I=50 mA y [Fe²⁺]=0.5 mM.

Por otro lado, López en 2011⁵² realizó la mineralización del amarillo ácido 36 (AA 36) usando el proceso de FEF en un reactor solar piloto tipo CPC para la degradación de 50 ppm de colorante en un volumen de 20 L. Utilizaron electrodos de DDB para la producción de radicales libres $\cdot\text{OH}$ en el ánodo y peróxido de hidrógeno en el cátodo; manejaron diferentes concentraciones de Fe^{2+} (0.1, 0.2 y 0.3 mM) obteniendo una mineralización de 55, 58 y 61% respectivamente. Todos los experimentos los llevaron a cabo a pH 3 con una densidad de corriente de 50 mAcm^{-1} .

Oturan y Brillas⁵³ (2012) mineralizaron atrazina y ácido cianúrico mediante los procesos de OA con DDB, EF y EF-OA, para los procesos de EF y EF-OA utilizaron como cátodo fieltro de carbón (60cm^2) para la generación de peróxido de hidrógeno. Variaron la intensidad de corriente de 50 a 1000mA y el pH de la solución fue de 3 para los procesos de EF y EF-OA y de 6.9 para la OA con DDB en un medio 0.1M de Na_2SO_4 . Los mejores resultados de mineralización los obtuvieron con el proceso de EF-OA utilizando una intensidad de 1000mA durante ocho horas de electrólisis. También concluyeron que la mineralización del ácido cianúrico se lleva principalmente por oxidación anódica sobre DDB ya que el proceso de EF no mineraliza este compuesto.

1.3. Análisis crítico

A partir del análisis de la literatura consultada sobre el tema de acoplamiento de procesos avanzados de oxidación y de su adaptación a un reactor solar piloto, se pueden destacar los siguientes aspectos:

Los procesos en los que estén involucradas las reacciones de Fenton (EF, FEF) se llevan a cabo a pH 3, por lo que es necesario utilizar un catalizador que funcione adecuadamente en soluciones ácidas. De acuerdo a la literatura, el TiO_2 es estable químicamente en soluciones ácidas por lo que diversos grupos de investigación lo han utilizado en procesos combinados.

En los trabajos realizados por Khataee, Zarei e Iranifam⁴⁶⁻⁴⁸ se demuestra que el acoplamiento del proceso de fotocátalisis al proceso de FEF mejora la degradación de los colorantes BR46, AR17, AG25 y BY28. Sin embargo, la radiación requerida para los procesos de degradación proviene de fuentes artificiales de luz UV, la celda electroquímica que utilizaron estaba conformada por un ánodo de platino y cátodo de nanotubos de carbono-politetrafluoroetileno (CNT-PTFE). En el presente trabajo de investigación se utiliza una celda con cátodo y ánodo de DDB; además de que se emplea la radiación solar, lo que permite aprovechar una fuente natural, y por ende sin costo, para producir los procesos de fotólisis y fotocátalisis.

Comúnmente, la fotocátalisis se lleva a cabo utilizando el catalizador en suspensión en medio acuoso. Sin embargo, cuando se emplea un sistema electroquímico debe evitarse la pasivación de los electrodos, ya que el catalizador bajo un campo eléctrico puede adherirse electrostáticamente a la superficie de los mismos. Por lo tanto, es necesario mantener fijo el catalizador sobre un sustrato o soporte formando una película mecánicamente estable y que además provea de una gran área de irradiación y de contacto con el agua a tratar.

En relación a la atrazina, se ha logrado la degradación de este compuesto mediante procesos avanzados de oxidación, sin embargo, en la mayoría de los casos no se ha conseguido la mineralización completa del compuesto, los costos energéticos son elevados o las eficiencias de corriente son bajas. En este trabajo se busca mejorar la mineralización de la atrazina o bien aumentar la eficiencia de mineralización así como disminuir el costo energético del proceso de FEFS al acoplar el proceso fotocatalítico.

1.4. Hipótesis

El acoplamiento del proceso de fotocátalisis usando TiO_2 soportado sobre vidrio con los procesos de foto electro-Fenton y oxidación anódica sobre DDB permitirá la mineralización completa de la Atrazina.

1.5. Aportación científica

Obtener depósitos de TiO_2 química y físicamente estables sobre esferas de vidrio, las cuales tienen la propiedad de ser reusables, es decir, que pueden ser utilizadas en varios experimentos. Por otro lado, el acoplamiento de los procesos avanzados de oxidación: foto electro-Fenton, oxidación anódica y fotocátalisis (usando los depósitos de TiO_2) en un reactor solar para la mineralización de la atrazina se aporta como una alternativa para el tratamiento para este herbicida.

1.6. Objetivos

1.6.1. Objetivo general

Desarrollar un sistema acoplado para la degradación de la atrazina en un reactor solar que involucre los procesos de oxidación anódica, foto electro-Fenton y fotocátalisis.

1.6.2. Objetivos específicos

- Desarrollar una metodología de síntesis y deposición del TiO_2 sobre sustratos de vidrio (esferas) para el proceso fotocatalítico.
- Caracterizar los depósitos utilizando las técnicas de microscopía electrónica de barrido SEM y difracción de Rayos X.
- Realizar la degradación de una solución de atrazina comercial (Gesaprim®) aplicando individualmente los procesos de: OA, EF, FEF y FC siguiendo la cinética de degradación mediante las técnicas analíticas de cromatografía de líquidos HPLC así como el grado de mineralización mediante la cuantificación del carbón orgánico total (COT).
- Acoplar un sistema a nivel laboratorio que implique la utilización simultánea de los procesos avanzados de oxidación.
- Desarrollar un dispositivo que permita acoplar los PAO'S en la planta solar del Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental para la degradación del herbicida mediante los procesos de FEFS y FEFS-OA-FC.

2. METODOLOGÍA

En esta sección se explican las técnicas analíticas empleadas para seguir la degradación y mineralización de la atrazina, también la metodología para la síntesis del TiO_2 y su deposición sobre esferas de vidrio, además las técnicas y de las condiciones experimentales para realizar los PAO's fotocatalíticos y electroquímicos de estudio en este proyecto.

2.1. Reactivos

Tabla II. Reactivos utilizados para la síntesis de TiO_2 y degradación de atrazina.

Compuesto	Fórmula	Pureza	Marca
Atrazina*	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$	99%	Sigma-Aldrich
Gesaprim**	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$	90%	Syngenta
Butóxido de titanio	$\text{Ti}(\text{ButO})_4$	97%	Fluka
Alcohol sec-butílico	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	99%	Tedia
Ácido acético	CH_3COOH	99.9%	Fermont
Ácido oxálico	HOOCCOOH	99.7%	Fermont
Ácido fórmico	CHOOH	88%	Fermont
Ácido cianúrico	$\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3$	98%	Aldrich
Fosfato de sodio monobásico	NaH_2PO_4	90%	Sigma-Aldrich
Fosfato de sodio dibásico	Na_2HPO_4	99.5%	Sigma-Aldrich
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	97.7%	J.T. Baker
Sulfato de sodio anhidro	Na_2SO_4	99%	LeMont
Sulfato de hierro (II) hepta-hidratado	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	99%	Jalmek
Acetonitrilo	CH_3CN	99.9%	Syigma Aldrich
Oxisulfato de Titanio	TiOSO_4	99.99%	Syigma Aldrich
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	30%	LeMont

*estándar, ** producto comercial

2.2. Material y equipo de laboratorio

Tabla III. Material y equipo utilizado para síntesis de TiO_2 y degradación de atrazina.

Equipo y/o material	Marca	Modelo
Analizador de Carbón Orgánico Total	Shimadzu	TOC-VCSH
Cromatógrafo de Líquidos de Alta Resolución	Perkin Elmer	Serie 200
	Waters	Serie 2695
Espectrofotómetro de UV-Vis	Varian	Cary 50
Mufla programable digital con 6 segmentos	THERMOLINE	47900
Balanza analítica	Denver Instrument	TP-214
pH metro	Thermo Scientific	ORION 3 STAR
Plancha de calentamiento y agitación	IKA	C-MAG HS10
	Thermo Scientific	Cimarec
Fuente de Poder		MPL-1303
Bomba de aire para pecera	Elite	799
Material de vidrio	PYREX	NA
Bomba de Vacío	Felisa	NA
Electrodos de DDB (7.5cm^2)	Adamant y Metaken	NA
Electrodo de Tela de Carbón (8cm^2)	E-TEK	NA
Electrodo de Malla de Platino (6.5cm^2)	ND	NA

2.3. Técnicas analíticas

2.3.1. Espectroscopia UV-Vis

Mediante esta técnica se determinó la longitud de onda de máxima absorción para la atrazina (Apéndice 2) así como la cantidad de peróxido de hidrógeno generado en la celda electroquímica. Se utilizó un espectrofotómetro Varian modelo Cary 50 de doble haz con arreglo de diodos y durante la estancia en la Universidad de Barcelona se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800 para la cuantificación de peróxido de hidrógeno.

2.3.1.1. Cuantificación de peróxido de hidrógeno producido en la celda electroquímica

La concentración de H_2O_2 en la solución se determinó por el método espectrofotométrico de titulación con TiOSO_4 , el cual se basa en la formación del complejo H_2TiO_4 cuya reacción obedece a la siguiente ecuación:



Se determinó la longitud de onda de máxima absorción para el complejo de Ti^{4+} y se elaboró una curva de calibración (apéndice 2) para el H_2O_2 .

La electrogeneración de H_2O_2 se llevó a cabo en una solución 0.05M de Na_2SO_4 a pH 3 utilizando una como cátodo electrodos de DDB y de tela de carbono y aplicando intensidades de corriente de 0.05 y 0.1 A, la solución fue previamente burbujeada durante 30 minutos con aire para asegurar una adecuada saturación de O_2 en la solución y se mantuvo durante toda la electrólisis. Se tomó 1 mL de muestra cada 10 min durante la primera hora, cada 20 min durante la segunda y cada 30 min el resto de la reacción. Cada muestra se colocó en un matraz de aforación de 10 mL y se le añadió 0.5 mL de TiOSO_4 para provocar la reacción con el H_2O_2 , posteriormente se aforó con agua destilada y se leyó en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 410 nm. La electrólisis fue detenida cuando la producción de H_2O_2 ya no variaba con el tiempo.

2.3.2. Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución

Se utilizó la cromatografía de líquidos en fase reversa para dar seguimiento a la degradación de la atrazina, previamente se realizó la curva de calibración para este

compuesto en un rango de 1 a 20 mg/L (apéndice 2). Cada estándar fue filtrado con un filtro de nylon de 45 μm , antes de ser inyectado al cromatógrafo marca Perkin Elmer, Serie 200 con detector de UV-Vis. Las condiciones cromatográficas se indican en la Tabla IV.

Tabla IV. Condiciones cromatográficas para la separación y medición de la atrazina.

Fase Móvil	Acetonitrilo(45):Agua(55)
Columna	C18
Tipo de elución	Isocrática
Velocidad de flujo	1 mLmin ⁻¹
Longitud de onda del detector	223 nm
Volumen de inyección	20 μL
Detector	UV-Vis
Tiempo de retención	8.0 min

Para dar seguimiento a la formación del ácido cianúrico se realizó la curva de calibración para este compuesto en un rango de 0.5 a 8 mg/L (apéndice 2). Cada estándar fue filtrado con un filtro de nylon de 45 μm y posteriormente inyectado al cromatógrafo marca Waters, 2695 con detector de UV-Vis con arreglo de diodos. Las condiciones cromatográficas se indican en la Tabla V.

Tabla V. Condiciones cromatográficas para la medición del ácido cianúrico.

Fase Móvil	Buffer fosfatos pH 7 (95):Metanol(5)
Columna	C18
Tipo de elución	Isocrática
Velocidad de flujo	0.8 mLmin ⁻¹
Longitud de onda del detector	213 nm
Volumen de inyección	100 μL
Detector	UV-Vis con arreglo de diodos
Tiempo de retención	4.1 min

Los ácidos orgánicos que se reportan en bibliografía como principales subproductos de degradación son el ácido oxálico, ácido oxámico y ácido fórmico^{6,53}, para dar seguimiento a la formación de cada ácido se realizaron sus respectivas curvas de calibración de 0.6 a 6 mg/L para el ácido oxálico, de 0.5 a 5 mg/L para el ácido oxámico y de 1.2 a 12 mg/L para el ácido fórmico (apéndice 2). Se prepararon seis estándares con los ácidos en mezcla y fueron filtrados con filtro de nylon de 45 μm y posteriormente inyectados al cromatógrafo marca Waters, modelo Serie 2695 con detector de UV-Vis con arreglo de diodos. Las condiciones cromatográficas se indican en la Tabla VI.

Tabla VI. Condiciones cromatográficas para la medición de ácidos orgánicos.

Fase Móvil	H ₂ SO ₄ 4mM
Columna	Exclusión iónica
Tipo de elución	Isocrática
Velocidad de flujo	0.8 mLmin ⁻¹
Longitud de onda del detector	210 nm
Volúmen de inyección	100 μL
Detector	UV-Vis con arreglo de diodos
Tiempo de retención ac. oxálico	5.0 min
Tiempo de retención ac. oxámico	7.6 min
Tiempo de retención ac. fórmico	10.1 min

Durante los experimentos de degradación de atrazina aplicando los diferentes PAO's se tomaron 2 mL de muestra cada 20 minutos durante la primera hora y cada 30 minutos en las siguientes cuatro horas de reacción para la cuantificación de la atrazina y de los ácidos formados, cada muestra fue filtrada con un filtro de nylon de 45 μm y posteriormente inyectada al cromatógrafo.

2.3.3. Carbón Orgánico Total

Con el objetivo de dar seguimiento a la mineralización de la atrazina se analizó el contenido de Carbón Orgánico Total (COT). Los análisis se llevaron a cabo mediante el Analizador de Carbón Orgánico Total marca Shimadzu modelo TOC-V CSH.

Para llevar a cabo este análisis, se tomaron muestras de 5 mL a $t = 0$ como muestra inicial y cada hora durante la electrólisis, a las cuales se les añadieron 10 mL de agua nanopura para diluir y obtener el volumen requerido por el analizador sin afectar el volumen de la solución que aún estaba sometida a electrólisis, los viales se taparon y fueron analizados en el equipo de cuantificación de TOC.

2.4. Síntesis y deposición del TiO_2

2.4.1. Síntesis del fotocatalizador

La síntesis de TiO_2 se llevó a cabo por el método de *sol-gel*, en el cual se utilizó como precursor el butóxido de titanio y como solvente el alcohol sec-butílico. La hidrólisis fue llevada a cabo a pH 3.

A continuación se describen los pasos seguidos para síntesis del TiO_2 por el método *sol-gel* para recubrir lotes de 200 g de esferas de vidrio: en un matraz bola se colocaron 40 mL del alcohol al cual se le añadió 14.7 mL del precursor, ya disuelto el precursor se ajustó el pH a 3 añadiendo cuidadosamente ácido acético glacial gota a gota. Por separado se preparó una solución de 3 mL de agua en 40 mL de alcohol, la cual fue añadida gota a gota al matraz que contenía al precursor para llevar a cabo la hidrólisis.

Después de realizar la hidrólisis se dejó la reacción en agitación constante durante 24 horas.

2.4.2. Deposición de TiO_2 por la técnica de dip-coating

Con el *sol* obtenido de la reacción de síntesis antes mencionada, se procedió a la obtención de los depósitos sobre las esferas de vidrio utilizando la técnica de dip coating. En una **caja Petri** se colocó la solución coloidal del *sol* y las esferas fueron sumergidas durante 5 segundos en él utilizando una malla de polietileno que fue adaptada para colocar en ella las esferas de vidrio y sumergirlas completamente en el *sol* para formar el recubrimiento.

Se realizaron recubrimientos cada 24 horas hasta obtener 10 capas, cada capa de TiO_2 se dejó secar a temperatura ambiente durante 30 minutos y posteriormente las esferas recubiertas fueron calcinadas durante 1 hora a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en una mufla marca Thermoline 47900 utilizando una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.4.3. Caracterización morfológica

Las esferas recubiertas con TiO_2 fueron analizadas por microscopía SEM y por Difracción de Rayos X, para estudiar la morfología de la fase cristalina obtenida en la síntesis *sol-gel*. Las imágenes SEM se obtuvieron de las esferas de vidrio recubiertas con el fotocatalizador en tanto que los difractogramas de Rayos X fueron obtenidos del polvo resultante después de la síntesis y del tratamiento térmico del *gel*.

2.5. Degradación de atrazina (Gesaprim®)

La primera parte del proyecto se llevó a cabo a nivel laboratorio, en el cual se trató un volumen de muestra de 200 mL de solución que contenía atrazina (Gesaprim®) en una concentración de 20 mg/L. El volumen del reactor fue de 250 mL en todos los experimentos, independientemente del proceso de degradación empleado o del acoplamiento de ellos. La duración total de cada experimento fue de 5 h y se tomaron muestras para COT cada hora y para HPLC cada 20 min la primera hora y cada 30 min el resto del tiempo. En la Figura 3 se presenta la configuración del reactor con el cual se trabajó para el proceso acoplado, variando los electrodos o el uso de radiación y de esferas con fotocatalizador dependiendo el proceso utilizado.

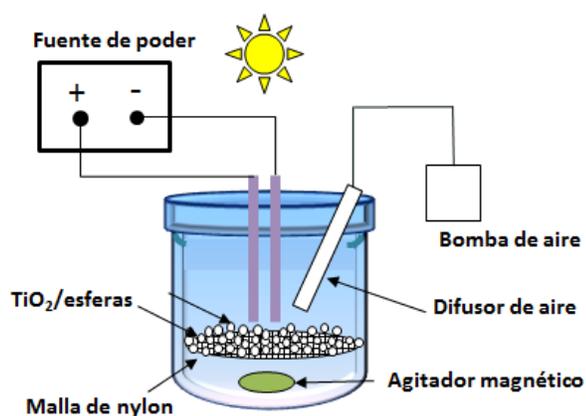


Figura 3. Configuración del reactor a nivel de laboratorio utilizado para la degradación de atrazina

Primeramente se llevó a cabo un diseño experimental para buscar las condiciones óptimas de operación en el sistema acoplado de OA-FEFS-FC, ya que cada proceso por separado presenta condiciones de operación en las cuales se logra la mineralización de diversos compuestos según la literatura. Sin embargo el acoplamiento de estos procesos

involucra buscar las condiciones en las cuales muestren un desempeño óptimo sin que se vean afectadas entre sí. Las variables que se manejaron en el diseño experimental fueron: intensidad de corriente aplicada (0.05 y 0.1 A), material del cátodo (tela de carbón y DDB) y la cantidad de fotocatalizador (0.1 y 0.3 g/L). Todos los experimentos se llevaron a cabo a pH de 3 en una solución de Na_2SO_4 0.05M y posteriormente se evaluó la aportación de cada proceso en la mineralización de la atrazina utilizando las condiciones óptimas obtenidas mediante el diseño experimental.

2.5.1. Degradación fotocatalítica de la atrazina

Para los experimentos fotocatalíticos la cantidad de fotocatalizador depositado que se utilizó fue de 0.3 g/L, este se calculó a partir de la diferencia de pesos que existe entre las esferas sin recubrir y recubiertas, obteniendo para el volumen de 200 mL de solución a tratar una cantidad de 180 esferas con TiO_2 o lo equivalente a 30 g de esferas con TiO_2 . Antes de iniciar el proceso de degradación, se dejaron las esferas inmersas en la solución durante 30 min en oscuridad, es decir, protegiéndolo de los rayos solares, para estimar de esta forma la cantidad del contaminante que se adsorbía en la película de TiO_2 . Posteriormente, la reacción se llevó a cabo bajo radiación solar en la ciudad de Monterrey (25°40'0"N 100°18'0"O) en el laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental de la FCQ en horarios de 11 a.m. a 4 p.m. en el horario de verano y de 10:00 a.m. a 3:00 en horario de invierno. El reactor se colocó sobre un espejo para aumentar la incidencia de radiación solar sobre la muestra y se midió la radiación cada 10 minutos durante todo el experimento. A lo largo de la reacción se tomaron muestras para COT y HPLC como se mencionó con anterioridad en el apartado correspondiente.

2.5.2. Degradación electroquímica de la atrazina

Para el proceso de oxidación anódica (OA) sobre DDB, se utilizó un ánodo de DDB y un cátodo de malla de platino y se aplicó una intensidad de corriente de 0.1 A. Para garantizar que la degradación se lleva a cabo por oxidación anódica, estos experimentos se llevaron a cabo en ausencia de O_2 , radiación y sin la adición de sales de Fe^{2+} .

En los procesos de electro-Fenton (EF) y foto electro-Fenton solar (FEFS) se utilizó la misma configuración de celda que para la OA, sin embargo, se utilizó un cátodo de DDB para la electrogeneración de peróxido de hidrógeno. Previamente se burbujeó aire durante 30 min para saturar la solución de O_2 y se mantuvo el flujo de aire durante todo el ensayo. Posteriormente se añadió $FeSO_4$, como catalizador de la reacción de Fenton, para conseguir una concentración de Fe^{2+} de 0.1mM y se inició la electrólisis. Para el proceso de FEFS se realizó el mismo procedimiento, pero bajo radiación solar, en el cual y de manera similar como en FC se colocó un espejo bajo el reactor para mayor incidencia de la radiación solar.

Se tomaron muestras para COT y HPLC en los tiempos ya especificados en cada proceso realizado.

2.5.3. Degradación de atrazina con el proceso acoplado

En el acoplamiento de los procesos de FEFS con fotocatalisis se utilizó la misma configuración usada para el proceso de FEFS, sin embargo se añadió el equivalente en peso de TiO_2 de 0.3 g/L. De igual manera que el proceso de FC, se dejó protegido de la

radiación para la adsorción del contaminante en el TiO_2 y tiempo en que simultáneamente se saturó con aire a la disolución.

Se tomaron muestras para COT y HPLC durante el tiempo de reacción ya referido anteriormente.

2.5.4. Pruebas en el reactor solar tipo CPC

Con las condiciones óptimas obtenidas a nivel laboratorio se procedió a la extrapolación a la planta de degradación solar tipo CPC montada en el Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental (ver apéndice 3). La capacidad de la planta es de 20 litros, sin embargo, se trabajó con 13 litros de solución de atrazina (20 mg/L), se utilizó una celda electroquímica tipo filtro prensa con electrodos de DDB, donde se suministró oxígeno durante todo el experimento y los depósitos con el catalizador se colocaron dentro de un tubo del reactor solar.

2.6. Disposición de Residuos

Tabla VII. Disposición final de residuos generados.

Tipo de residuo	Colector
Residuos de la cuantificación de H_2O_2	H
Residuos de los procesos de FC, OA y EF	D
Residuos de los procesos de FEFS y FEFS-FC	C
Residuos de análisis de HPLC	C
Residuos de análisis de COT	E orgánico

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de los depósitos de TiO_2 sobre esferas de vidrio, así como los resultados obtenidos de producción y cuantificación de peróxido de hidrógeno utilizando cátodo de DDB y los resultados de las degradaciones realizadas a nivel laboratorio de la atrazina comercial “Gesaprim” (atrazina 90%), así como los resultados obtenidos en la planta piloto solar.

3.1. Síntesis y caracterización de TiO_2 soportado sobre vidrio

Se realizó la síntesis del TiO_2 por vía *sol-gel* como se describió en el apartado 2.4.1 y se obtuvo un *sol* translúcido (Figura 4) esta apariencia es la apropiada para que la gelación ocurrieran sobre la superficie de la esfera y así obtener los depósitos de TiO_2 .



Figura 4. Matraz con el *sol* de TiO_2 sintetizado vía *sol-gel*.

Los depósitos se realizaron por la técnica de dip-coating cada 24 h a partir del mismo *sol*, en la Figura 5 se muestran las imágenes de las esferas sin recubrimiento y después de ser recubiertas con 10 capas de TiO_2 . Se observa que las esferas perdieron su

transparencia a medida que fueron cubiertas hasta obtener un depósito blanco característico de este óxido, cabe mencionar que este recubrimiento resultó muy estable mecánicamente y resistente a la fricción entre las esferas.



Figura 5. Esferas de vidrio (izquierda) y esferas recubiertas con 10 capas de TiO_2 sintetizado por vía *sol-gel* (derecha).

Las esferas recubiertas con el TiO_2 fueron analizadas por las técnicas de SEM, EDAX, y difracción de rayos X para su caracterización morfológica y estructural. En la Figura 6a se observa una imagen SEM a 240000 aumentos donde se puede apreciar la formación de nanopartículas de TiO_2 esféricas de aproximadamente 40-50 nm de diámetro. El cual, es un tamaño de partícula típico para este material cuando se sintetiza por el método *sol-gel* lo que garantiza una gran área de contacto entre la solución y el catalizador durante su aplicación en la degradación de contaminantes.

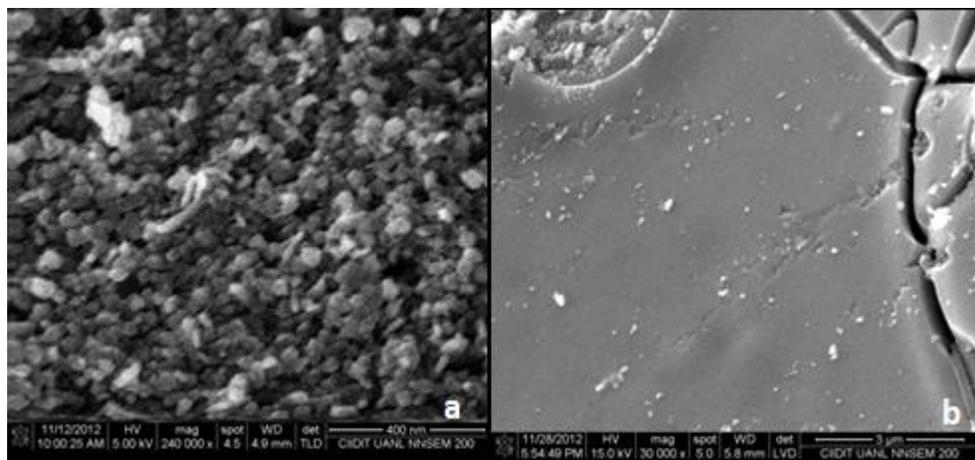


Figura 6. Imagen SEM de los depósitos de TiO_2 obtenidos sobre esferas de vidrio a)240000x y b)30000x.

En la Figura 6 b) se muestra una imagen SEM a 30000x de los depósitos obtenidos, en ella se puede apreciar una película uniforme de material (TiO_2) sobre la esfera de vidrio, además se puede apreciar la formación de pequeñas grietas, las cuales se deben al tratamiento térmico al cual son sometidas ya que la geometría del sustrato no es plana. El espesor aparente del depósito obtenido se calculó midiendo la profundidad de las grietas, lo cual da un valor aproximado de 500 nm, lo que correspondería a 10 capas de TiO_2 depositado sobre las esferas de vidrio.

Mediante análisis de difracción de Rayos X del polvo sintetizado, se dedujo que la fase cristalina del TiO_2 formada sobre la superficie de la esfera es la fase anatasa del TiO_2 . En el patrón de difracción (Figura 7) se identifican las señales en 25.5° , 37.3° , 38.1° , 48.2° , 54.2° y 55.2° correspondientes a esta fase cristalina^{54,55}, esto corresponde a lo reportado en la literatura, de donde se obtiene que al calcinar a 500°C la fase que se obtiene es la anatasa y esta brinda las mejores propiedades fotocatalíticas, ideales para el tratamiento de contaminantes.

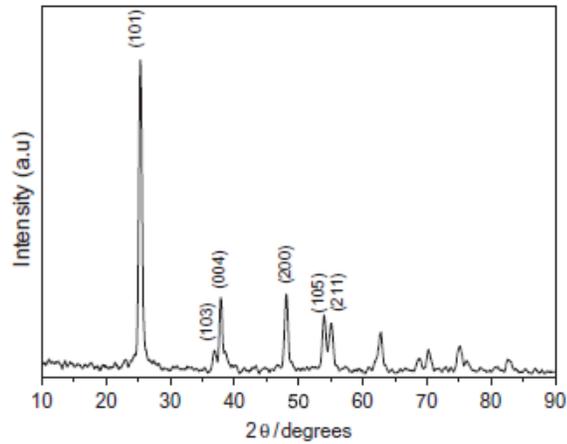


Figura 7. Patrón de difracción de rayos X del TiO₂ tratado térmicamente a 500°C.

Finalmente, con el análisis cualitativo de EDAX (Figura 8) se pueden identificar las señales características del titanio y el oxígeno correspondientes al TiO₂ y de algunos otros elementos como sodio, magnesio y calcio, correspondientes al material de la esfera de vidrio.

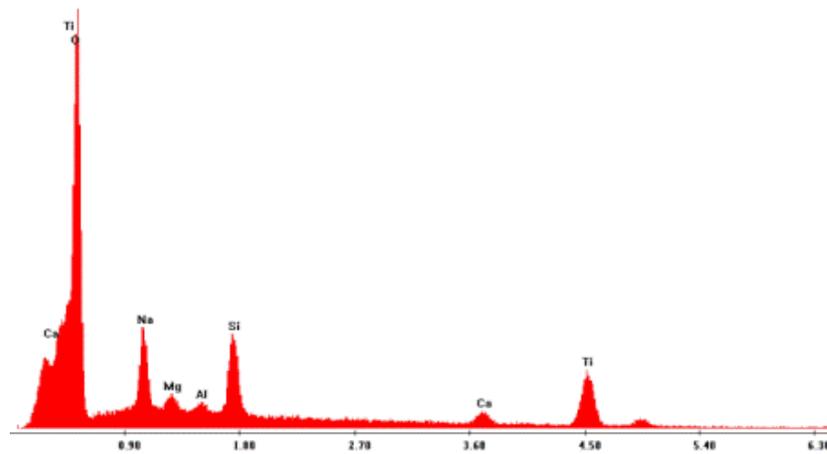


Figura 8. Imagen de EDAX realizado a las esferas recubiertas con 10 capas de TiO₂.

3.2. Producción y cuantificación de peróxido de hidrógeno

La electrogeneración de peróxido de hidrógeno es fundamental para la aplicación de los procesos de electro-Fenton; por lo tanto, es de suma importancia conocer la cantidad que puede generar el sistema electroquímico, así mismo el material de cátodo representa una variable a considerar para este fin. En este trabajo de investigación se evaluaron dos materiales de electrodo: DDB y tela de carbón.

Como se explicó en la sección 2.3.1.1, se cuantificó mediante espectroscopia UV-Vis el peróxido de hidrógeno electrogenerado en la celda, aplicando dos intensidades de corriente: 0.05 y 0.1 A. Los resultados de producción de H_2O_2 se muestran en la Figura 9, en donde se obtuvo una concentración máxima de 12 mg/L a 0.05 A y 20 mg/L a 0.1A a 120 min de electrólisis para el electrodo de DDB y de 14 mg/L a 0.05 A y 23 mg/L a 0.1A para el electrodo de tela de carbón. Es importante conocer la concentración de peróxido generado debido a que mientras mayor sea la cantidad de peróxido de hidrógeno electrogenerado, se producirá mayor cantidad de radicales $\bullet\text{OH}$ mediante la reacción de Fenton, ya que se ha reportado en la literatura que a relaciones altas de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ aumenta la eficiencia en la mineralización de contaminantes.

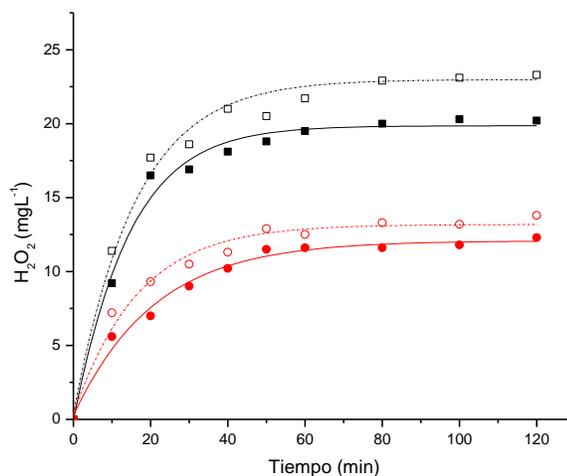
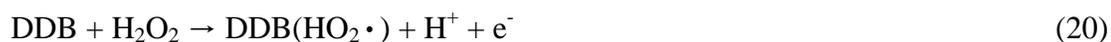


Figura 9. Producción de peróxido de hidrógeno a 0.05A (●) y 0.1A (■) utilizando cátodo de DDB y a 0.05A (○) y 0.1A (□) con cátodo de tela de carbón.

El comportamiento que se observa con ambos materiales de electrodo se debe a que llega un punto de estabilidad en el sistema, después de 40 min en ambos casos, en donde el peróxido de hidrógeno que se produce empieza a descomponerse a la misma velocidad con la que se forma, esto puede deberse a la oxidación en el ánodo de DDB (reacciones 20 y 21) o su descomposición química (reacción 22)^{19,22}.



Una vez que se detectó que con ambos electrodos se lograba producir constantemente una cantidad apropiada (19-23 ppm) para ser aplicado en la degradación de

contaminantes orgánicos mediante los procesos EF y FEFS, se procedió a realizar un diseño experimental para obtener las mejores condiciones experimentales para la degradación de la atrazina con ambos materiales.

3.3. Degradación de la atrazina comercial Gesaprim®

Como se describió en el apartado 2.5 se realizó la degradación de 200 mL de solución de 20 mg/L de atrazina comercial, en medio acuoso usando 0.05 M de Na_2SO_4 a pH 3 como electrolito soporte. Estas condiciones son típicas para llevar a cabo los procesos de electro-Fenton y FEFS, se procedió primero a realizar un diseño de experimentos con el sistema acoplado (FEFS-FC) para conocer el comportamiento del proceso fotocatalítico bajo estas condiciones, y posteriormente trabajar con cada sistema de manera individual bajo las mejores condiciones encontradas en el diseño experimental, para evaluar el aporte de cada proceso en la degradación y mineralización de la atrazina.

Se propuso un diseño experimental 2^3 en donde las variables que se manejaron fueron la intensidad de corriente aplicada (0.05 y 0.1 A), el material del cátodo (DDB y tela de carbón) y la cantidad de fotocatalizador (0.1 y 0.3g/L). En la siguiente tabla se muestra el diseño experimental realizado junto con la variable de respuesta, es decir, el % de mineralización después de 5 h de reacción.

Tabla VIII. Diseño experimental 2^3 para el sistema acoplado FEFS-FC.

Exp.	Concentración de TiO_2 (g/L)	Intensidad (A)	Cátodo	Radiación (W/m^2)	% Min
E1	0.30	0.10	T.C.	990	63
E2	0.10	0.05	DDB	1000	56
E3	0.30	0.05	DDB	1020	63
E4	0.10	0.10	DDB	1010	58
E5	0.30	0.10	DDB	1050	67
E6	0.10	0.10	T.C.	990	60
E7	0.30	0.05	T.C.	1030	64
E8	0.10	0.05	T.C.	990	59
$[\text{Fe}^{2+}] = 0.3\text{mM}$, Na_2SO_4 0.05M pH=3					

El experimento 5 fue el que obtuvo la mejor respuesta con una mineralización del 67% en el cual se utilizó el nivel más alto de TiO_2 (0.3g/L) y de corriente (0.1 A) y como cátodo el DDB. Se esperaba que cuando se usará la tela de carbón se lograría un mayor porcentaje de mineralización ya que fue posible una mayor producción de peróxido de hidrógeno en el sistema a 60 min de electrólisis (Figura 9). Sin embargo, se pudo observar que durante el desarrollo experimental compuestos de hierro se adherían a la superficie de la tela lo que provocaba un bloqueo de los sitios activos de reacción y por consecuencia una menor producción de H_2O_2 , este mismo fenómeno también fue observado sobre las esferas con TiO_2 en este caso el hierro no permitía una buena incidencia de la radiación sobre el catalizador, este hecho provocó que los experimentos con tela de carbón fueran los que presentaran menor mineralización a corriente de 0.1 A. Por tal motivo se seleccionó el electrodo de DDB como cátodo para los siguientes experimentos. Para disminuir el efecto negativo del hierro en el sistema se disminuyó la concentración de Fe^{2+} a 0.1mM, con esto se busca impedir que el exceso hierro se adhiera a la superficie de las esferas y por atracción electrostática en el cátodo, además

de que al disminuir la concentración de hierro en la solución se aumenta la relación $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ del sistema mejorando la eficiencia del proceso de FEFS.

3.3.1. Cinéticas de degradación de la atrazina

Se llevó a cabo la degradación de la atrazina para cada proceso por separado, además para los procesos que involucran radiación solar (FC, FEFS y FEFS-FC), ya que los experimentos solares se realizaron fuera del laboratorio, se decidió evaluar el efecto de la pérdida de agua por evaporación, por lo que se trabajó con dos sistemas, el primero, un sistema descubierto, y el segundo un sistema cubierto. Dicha cubierta consistió en una envoltura plástica que permite el paso de la radiación a la solución pero impide la pérdida de agua por evaporación evitando la concentración de los analitos presentes en la solución.

Como se puede observar en la Figura 10 los mejores resultados de degradación se obtuvieron con el sistema acoplado (FEFS-FC), sin embargo, no se observan diferencias significativas entre el proceso FEFS y el proceso de FEFS-FC, ambos procesos degradan completamente a la atrazina en 180 min de reacción independientemente de si se desarrolló la electrólisis en el sistema cubierto o descubierto. Esto se debe a que la degradación es muy rápida durante la primera hora y después de los 60 min hasta su completa degradación la concentración de atrazina es muy baja y el volumen de solución que se pierde por evaporación no es suficiente para tener un efecto apreciable en la cinética de degradación. Después de 300 min de reacción, el proceso de FC solo logra degradar el 60% de la atrazina mientras que para el proceso de OA se alcanza la

degradación de 96%, en tanto que, mediante el proceso de EF si se logra degradar completamente el compuesto en un tiempo menor (240 min).

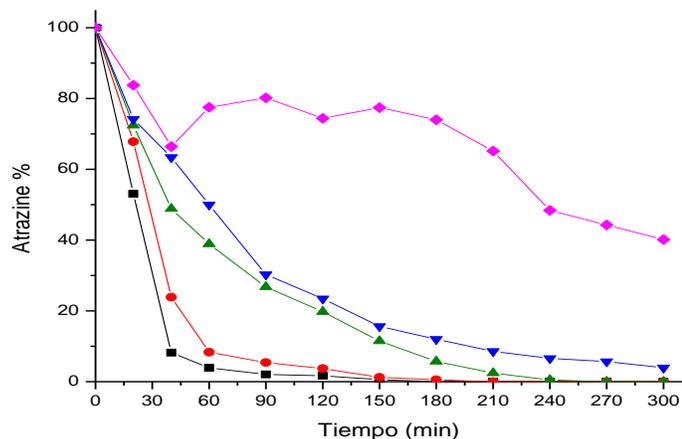


Figura 10. Degradación de la atrazina (20mg/L) mediante los procesos de FC (◆), OA (▼), EF (▲), FEFS (●) y FEFS-FC (■), $[Fe^{2+}] = 0.1mM$, $Na_2SO_4 = 0.05M$ a pH 3.

Es evidente la mejoría en la degradación de la atrazina al ir incrementando la producción de radicales libres, por tal motivo se realizó un estudio cinético para evaluar las constantes de velocidad para cada proceso. En la Figura 11 se presentan las cinéticas de degradación para cada proceso. No se reporta la cinética de la atrazina por fotocátalisis, debido a que no se observó la degradación total del compuesto, para los procesos electroquímicos se obtuvieron constantes cinéticas de pseudo primer orden de $1.19 \times 10^{-2} s^{-1}$ ($R^2 = 0.996$) para OA, $1.36 \times 10^{-2} s^{-1}$ ($R^2 = 0.981$) para EF, $2.85 \times 10^{-2} s^{-1}$ ($R^2 = 0.995$) para FEFS y $3.43 \times 10^{-2} s^{-1}$ ($R^2 = 0.987$) para el proceso de FEFS-FC, siendo este el que presenta la constante más alta para la degradación.

Para los procesos en donde no es necesaria la radiación solar (OA y EF), las constantes cinéticas son las más bajas con una ligera diferencia entre ambas, esto se debe

a que la producción de radicales libres es mucho menor, sin embargo, al llevar a cabo los procesos bajo radiación solar (FEFS y FEFS-FC) se incrementa la producción de radicales libres por medio de la fotólisis de especies de Fe^{3+} (Ecuación 5, pág. 7) además de que para el proceso de FEFS-FC ocurre la degradación directa del contaminante y la formación de radicales libres en la superficie del fotocatalizador (Ecuaciones 8, 9 y 10, pág. 8).

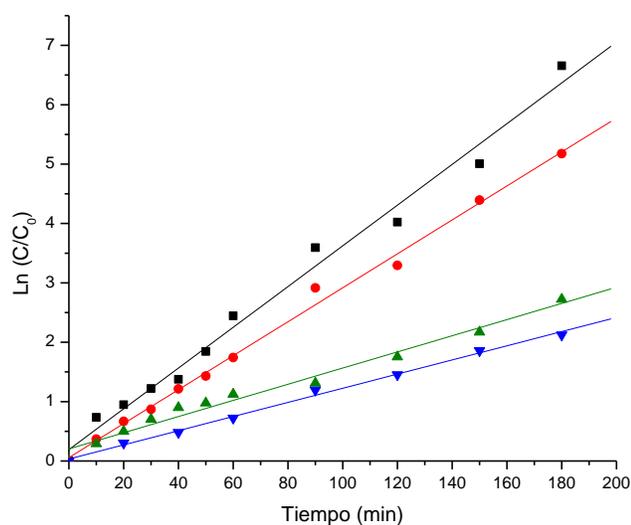


Figura 11. Cinéticas de degradación para los procesos de OA (▼), EF (▲), FEFS (●) y FEFS-FC(■), $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.05 \text{ M}$ a pH 3.

El efecto del acoplamiento del proceso fotocatalítico al procesos de FEFS se refleja mejor en la mineralización de la atrazina; a continuación se muestran los resultados obtenidos para cada proceso.

3.3.2. Mineralización de la atrazina

Otra variable de respuesta importante para este trabajo es el grado de conversión de la atrazina a CO_2 , es decir el porcentaje de mineralización, por lo cual se realizó el seguimiento del COT presente en la solución a diferentes intervalos de tiempo durante la degradación por cada proceso propuesto en este trabajo. En la Figura 12 se muestran los resultados de mineralización para cada proceso, en ella se observa que el proceso acoplado (FEFS-FC), es el que presentó un mayor porcentaje de mineralización alcanzando hasta 69%, en tanto que, los procesos de OA, EF, FEFS mineralizaron 46, 50 y 55%, respectivamente, esta mejoría se debe a que existe mayor producción de radicales $\cdot\text{OH}$ en el medio al ir acoplando los procesos (FEFS-FC > FEFS > EF > OA > FC), los cuales oxidan la materia orgánica de manera no selectiva, en los procesos de EF, FEFS y FEFS-FC se forman complejos de Fe^{3+} -carboxilato, estos complejos son mineralizados directamente a CO_2 mediante el uso de radiación para los procesos de FEFS y FEFS-FC como se indicó en la ecuación 5.

En la Figura 12 se muestran los resultados de mineralización para cada proceso con el sistema descubierto, es necesario señalar que el proceso de fotocátalisis por sí solo no logra mineralizar a la atrazina, sin embargo, al acoplarse con el proceso de FEFS aumenta el grado de mineralización del compuesto hasta 14%. Esto se debe a que durante el proceso electroquímico se descompone la molécula de la atrazina formando compuestos de menor tamaño (ácidos carboxílicos de cadena corta) los cuales pueden ser mineralizados por el proceso fotocatalítico, mejorando así la eficiencia en la mineralización de la atrazina.

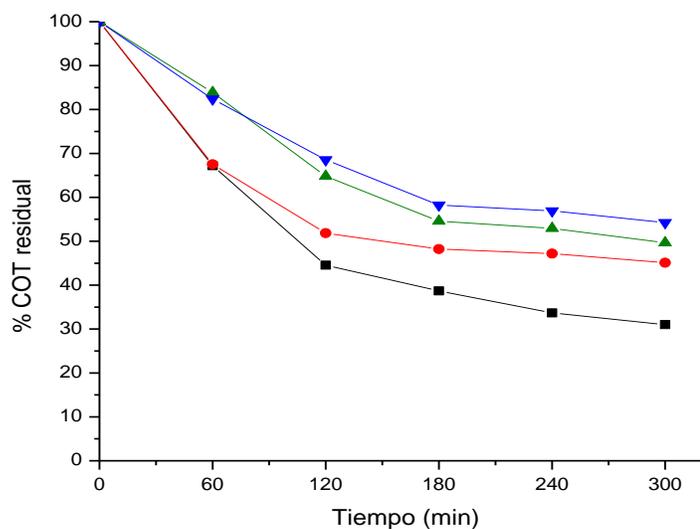


Figura 12. Mineralización de la atrazina en el sistema descubierto mediante los procesos de OA (▼), EF (▲), FEFS (●) y FEFS-FC(■), $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1\text{mM}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.05\text{M}$ a pH 3.

Posteriormente se evaluó la mineralización con el sistema cubierto, de igual manera que se hizo con la degradación, en la Figura 13 se comparan los valores de mineralización obtenidos por FEFS y FEFS-FC para ambos sistema (descubierto y cubierto). A partir de dicha comparación se puede apreciar una mejoría en la mineralización en los procesos solares para FEFS de 55% (descubierto) a 70% (cubierto) y para el proceso acoplado FEFS-FC de 69% a 81%, respectivamente. En comparación con la degradación se puede observar diferencia entre cubrir o no cubrir el reactor, esto se debe a que la mineralización es un proceso más lento que la degradación, y al transcurrir el tiempo de electrólisis el contenido orgánico tiende a concentrarse a medida que el solvente se evapora, aparentando un menor grado de mineralización que el real con el sistema cubierto.

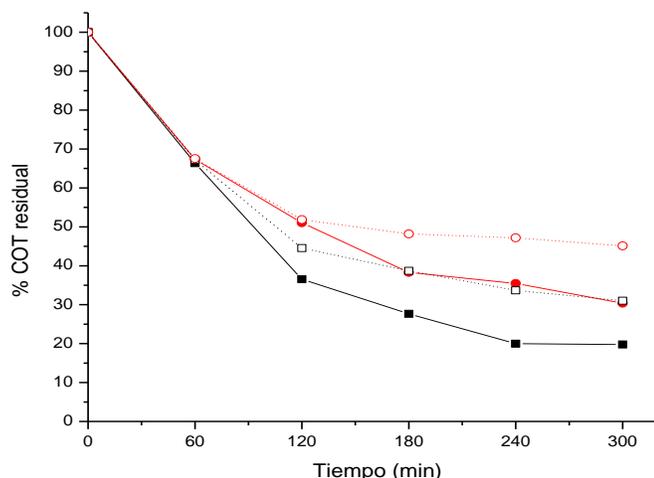


Figura 13. Mineralización de la atrazina mediante los procesos de FEFS-descubierto(○), FEFS-cubierto(●), FEFS-FC-descubierto(□) y FEFS-FC-cubierto(■), $[Fe^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$, $Na_2SO_4 = 0.05 \text{ M}$ a pH 3.

Para evaluar el porcentaje de mineralización de atrazina que se logra en un lapso de tiempo más largo de electrolisis, se realizó un experimento en donde se extendió el tiempo de reacción hasta 9 h. Este tiempo fue determinado por las condiciones de mayor intensidad en la radiación solar (850 a 1250 W/m^2). En este experimento se logró mineralizar 85%, esta conversión parcial a CO_2 se atribuye principalmente a la formación de ácido cianúrico como sub producto de degradación, ya que de acuerdo a lo discutido en la sección 3.3.3 este compuesto es el único que se detectó en el medio después de 5 h de reacción. Se ha reportado que este ácido no puede ser degradado y mineralizado fácilmente por los procesos Fenton y fotocatalíticos, y que la mineralización se lleva a cabo principalmente mediante oxidación anódica sobre el DDB^{6,53}. Esto resulta evidente en la gráfica, en donde se observa una disminución en el

COT muy lenta después de las 5 horas de reacción debido a la lenta mineralización del ácido cianúrico.

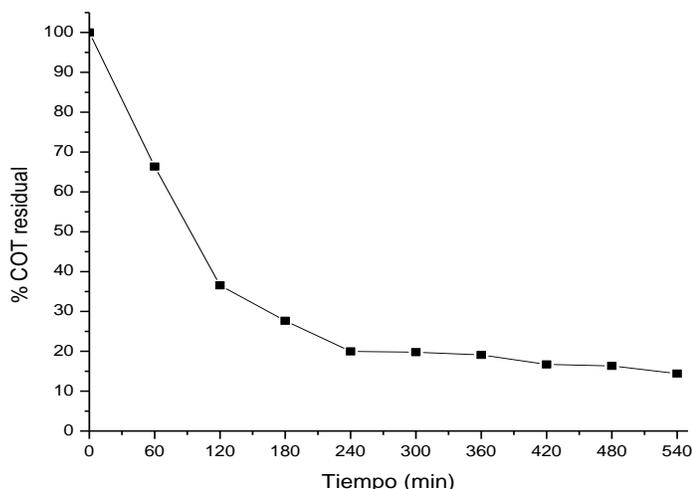


Figura 14. Mineralización de la atrazina mediante el proceso de FEFS-FC cubierto (■), $[Fe^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$, $Na_2SO_4 = 0.05 \text{ M}$ a pH 3.

3.3.3. Identificación de productos de degradación

Como se mencionó en el apartado 2.3.2 las sustancias reportadas en literatura que se consideraron como principales productos de la degradación de la atrazina son el ácido cianúrico, el ácido oxálico, el ácido oxámico y el ácido fórmico^{6,53}, sin embargo, solamente se logró identificar al ácido cianúrico y al ácido oxámico.

EL ácido cianúrico se forma tras la oxidación del anillo principal de la molécula de la atrazina (Figura 15) el cual presenta una gran estabilidad en medio acuoso siendo mineralizado principalmente por el proceso de OA con DDB de acuerdo al mecanismo propuesto por Brillas en 2010⁶.

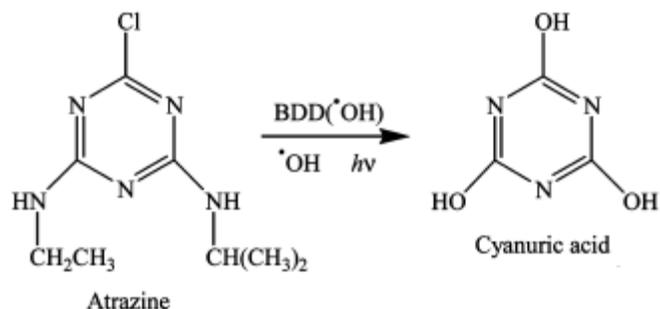


Figura 15. Formación de ácido cianúrico por oxidación de atrazina.

En la Figura 16 se muestra el aumento en la concentración de ácido cianúrico a lo largo de la reacción para cada proceso, se observa que para los procesos electroquímicos de OA, EF y FEFS la formación del ácido es más rápida, esto se debe a que al aumentar la producción de radicales hidroxilo (FEFS>EF>OA) se rompe rápidamente la molécula de la atrazina formando mayor cantidad del ácido cianúrico. Sin embargo, en el proceso acoplado se ve una tendencia de crecimiento lineal en la generación de este compuesto, esto puede deberse a que el proceso fotocatalítico ataca las moléculas que se forman con el rompimiento de la atrazina de manera más lenta y esto disminuye la rapidez de la formación del ácido cianúrico, sin embargo, al finalizar la reacción ($t=300$ min) este ácido es el único compuesto presente en la solución.

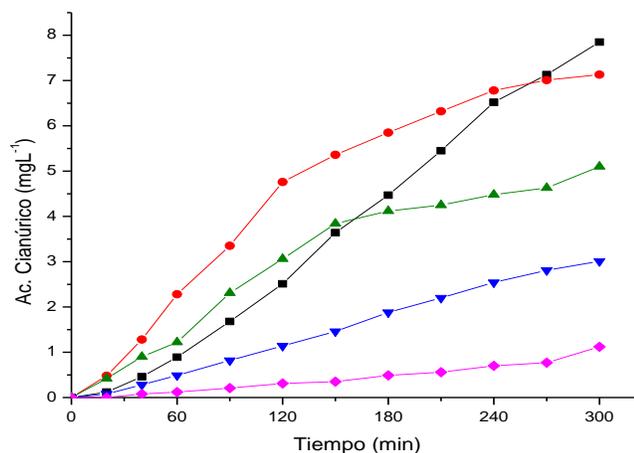


Figura 16. Formación de ácido cianúrico mediante los procesos de FC (◆), OA (▼), EF (▲), FEFS (●) y FEFS-FC(■), $[Fe^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$, $Na_2SO_4 = 0.05 \text{ M}$ a pH 3.

Por otro lado, se siguió la formación de ácidos carboxílicos provenientes de la degradación de la atrazina, para los procesos electroquímicos (OA, EF y FEFS) únicamente se observó la generación de ácido oxámico (Figura 17), el cual se forma al romperse los enlaces C-N de los grupos etilamino e isopropilamino del anillo de la triacina, estos grupos pueden oxidarse y formar ácido oxámico.

Para el proceso de OA se detectó la formación de este ácido en una concentración de 0.1 mg/L manteniéndose constante durante el resto del experimento. Este comportamiento se atribuye a que el ácido oxámico se acumula hasta llegar a un punto de equilibrio en donde el ácido que se forma es inmediatamente mineralizado. En el caso del proceso de EF se observa un comportamiento diferente, teniendo una tendencia a aumentar a medida que pasa el tiempo de degradación, esto se debe a la formación de complejos del oxamato con el ion hierro, dichos complejos son muy estables y no pueden ser mineralizados por el proceso de EF. Sin embargo, bajo irradiación UV o

solar estos complejos pueden ser degradados por lo que al llevar a cabo el proceso de FEFS el ácido oxámico formado a los 90 min durante la degradación es luego mineralizado completamente²⁴.

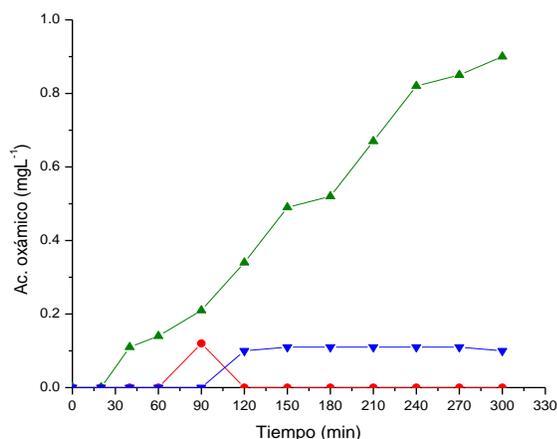


Figura 17. Formación de ácido oxámico mediante los procesos de OA (▼), EF (▲) y FEFS (●), $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.05 \text{ M}$ a pH 3

3.3.4. Eficiencia de corriente de mineralización de atrazina

El poder oxidante de cada proceso puede ser explicado también mediante la Eficiencia de Corriente de Mineralización (%ECM), la cual fue calculada para todos los procesos mediante la siguiente fórmula:

$$ECM = \frac{nFV_s \Delta COT_{exp}}{4.32 \times 10^7 mIt} \times 100 \quad (23)$$

En donde F es la constante de Faraday (96487C/mol), V_s es el volumen de la solución (0.2L para todos los experimentos), ΔCOT_{exp} es la disminución del carbón orgánico total a lo largo de la reacción (mg/L), 4.32×10^7 es un factor de homogenización (3600s/h x 12000mg/mol), I es la intensidad de corriente aplicada (0.1A), t es el tiempo

de electrólisis (h), m es el número total de carbonos (8 para la atrazina) y n es el número de electrones consumidos por molécula mineralizada, para la atrazina es de 70 considerando que la degradación está regida por la siguiente reacción como lo determinaron Brillas y colaboradores⁶:



En la Figura 18 se presenta el comportamiento de la eficiencia de mineralización calculada durante la electrólisis con OA, EF, FEFS y FEFS-FC. Se observa que la mayor eficiencia se presenta con el proceso de FEFS-FC alcanzando 18.3% en la primera hora de mineralización, posteriormente disminuye hasta un valor final de 8.7% después de 5 h de electrólisis, se observa una tendencia a disminuir para todos los procesos, esto se debe a que a lo largo de la reacción el cambio en el COT residual es menor y como es directamente proporcional a la ECM al disminuir el ΔCOT disminuye la eficiencia.

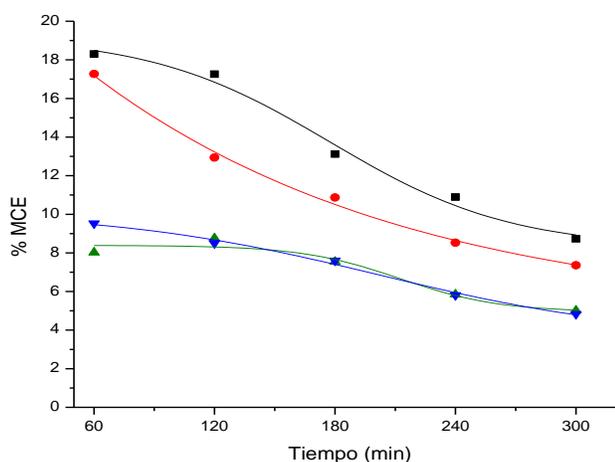


Figura 18. Eficiencia de corriente de mineralización (MCE) para los procesos de OA (▼), EF (▲), FEFS (●) y FEFS-FC(■), $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1\text{mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05\text{M}$ a pH 3.

Evidentemente el proceso con mayor eficiencia de corriente de mineralización es el FEFS-FC, ya que al hacer este cálculo se considera la intensidad de corriente suministrada al sistema, pero no se considera la aportación en la mineralización del proceso fotocatalítico, es decir, que para los procesos de FEFS y FEFS-FC se suministra la misma intensidad de corriente, sin embargo, el cambio en el COT es mayor para el proceso acoplado y por ende aumenta la ECM.

Por otro lado, las eficiencias de mineralización de 18% de atrazina se consideran superiores a las obtenidas por otros autores usando procesos de oxidación similares, como es el caso Brillas⁶ en 2010, en donde reportan eficiencias de corriente de mineralización de 3% y tiempo de mineralización de hasta 9 h. Al lograrse una mayor mineralización se incrementa la eficiencia de corriente de mineralización y por ende, el consumo energético debe disminuir considerablemente como se verá a continuación.

3.3.5. Consumo energético para la mineralización de atrazina

El costo energético para la mineralización de la atrazina para todos los procesos se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$kWh/gTOC = \frac{VIt}{\Delta COT_{exp} V_s} \quad (25)$$

En donde V es el voltaje de la celda, I es la intensidad de corriente aplicada (0.1A), t es el tiempo de electrólisis (h), ΔCOT_{exp} es la disminución del carbón orgánico total a lo largo de la reacción (mg/L) y V_s es el volumen de la solución (0.2L).

Como se puede observar en la Figura 19, el proceso que presenta el menor costo a lo largo de toda la reacción es el proceso acoplado de FEFS-FC, obteniendo un consumo de 1.93 kWh/g_{COT} a las 5 h de reacción y 2.31, 3.59 y 4.2 kWh/g_{COT} para los procesos de FEFS, EF y OA, respectivamente.

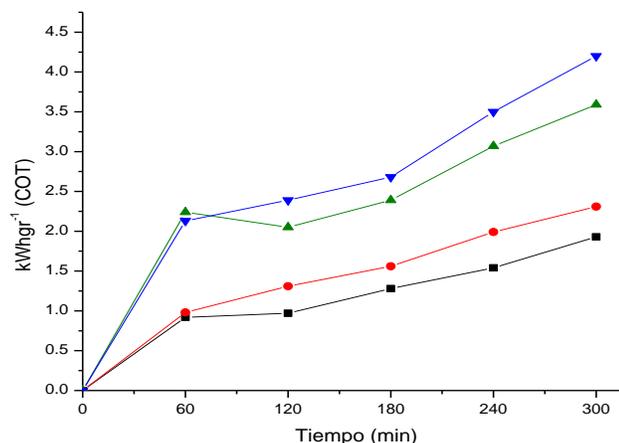


Figura 19. Consumo energético en la mineralización de atrazina para los procesos de OA (▼), EF (▲), FEFS (●) y FEFS-FC (■), [Fe²⁺]=0.1mM, Na₂SO₄=0.05M a pH 3

Considerando que el kW/h en zona industrial en México es de \$1.64⁵⁶ se pueden calcular los costos para cada proceso en pesos y en dólares americanos (\$13.13)⁵⁷, los cuales se presentan en la Tabla IX, en donde podemos notar el costo por gramo de Carbono orgánico no representa un precio elevado para estos sistemas aplicados a la atrazina como contaminante.

Tabla IX. Costo energético para el tratamiento de atrazina mediante PAO's.

Proceso	Costo en pesos (\$)	Costo en dólares
FEFS-FC	3.17	0.24
FEFS	3.79	0.29
EF	5.89	0.45
OA	6.89	0.53

3.4. Degradación de la atrazina comercial Gesaprim® en el reactor solar tipo CPC.

Después de realizar las pruebas a nivel laboratorio se procedió a realizar los experimentos en el reactor solar tipo CPC ubicado en el Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental, primero se realizó un experimento para determinar la cantidad de peróxido de hidrógeno generado en la celda electroquímica DDB-DDB que se utilizó para este reactor, se realizó en un volumen de 13 L de solución de Na_2SO_4 0.05M a pH 3, aplicando una intensidad de corriente de 980 mA. Se logró producir hasta 32 mg/L de peróxido de hidrógeno bajo estas condiciones, en la Figura 20 se muestra la producción de peróxido de hidrógeno electrogenerado en la celda DDB-DDB.

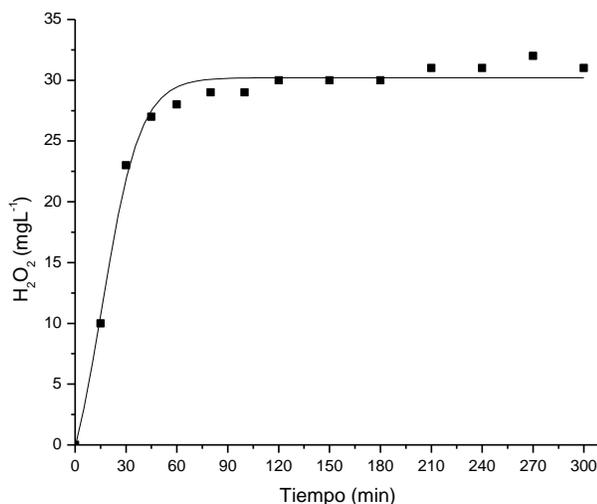


Figura 20. Producción de peróxido de hidrógeno en 13 L de Na_2SO_4 pH 3 aplicando una intensidad de corriente de 980 mA en una celda electroquímica tipo filtro prensa DBB-DDB.

Posteriormente se realizó la degradación y mineralización de la atrazina mediante los procesos de FEFS y FEFS-FC, obteniendo 69 y 91% de degradación respectivamente, sin embargo, ninguno de los dos procesos logra degradar completamente y esto se debe a diversos factores que afectan en el reactor como lo es principalmente la radiación que se incide por volumen de solución, además los tiempos de residencia de la solución en el reactor y en la celda electroquímica, el flujo, y los fenómenos de transferencia de masa.

Sin embargo, como se puede observar en la figura 21, la presencia del fotocatalizador soportado sobre las esferas favorece la degradación y mineralización de la atrazina, lo que permite que el proceso fotocatalítico juegue un papel muy importante en la degradación para este sistema mejorando 22 % la degradación.

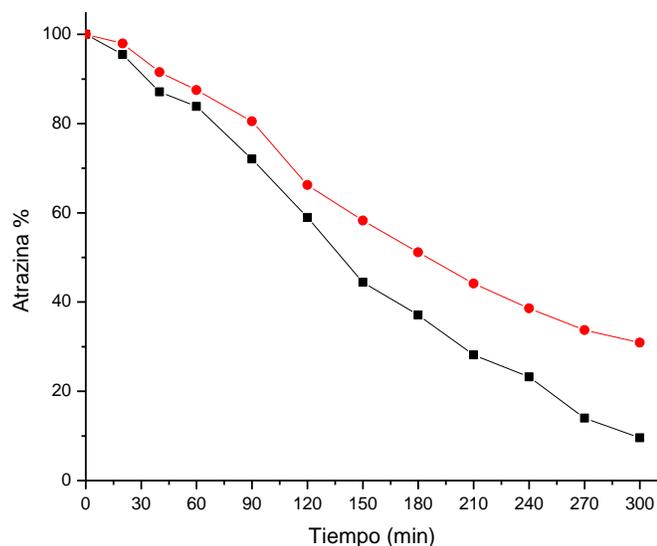


Figura 21. Degradación de la atrazina (20mg/L) mediante los procesos FEFS (●) y FEFS-FC(■) en el reactor solar tipo CPC, V=13 L $[Fe^{2+}] = 0.1mM$, $Na_2SO_4 = 0.05M$ a pH 3.

Para el caso de la mineralización el proceso acoplado de FEFS-FC presenta el mejor resultado logrando mineralizar hasta 17% mientras que para el proceso de FEFS solo se logra mineralización de 11%, los bajos porcentajes de mineralización se deben a que la degradación no fue completa, sin embargo, se puede observar en la Figura 22 que durante todo el tiempo de reacción el proceso acoplado resulta ser más eficiente que el proceso de FEFS, esto se puede deber a que el proceso fotocatalítico logra degradar de una manera más eficiente la molécula de la atrazina, y el proceso electroquímico se encarga de mineralizar los compuestos de menor tamaño que se generan tras el rompimiento de esta molécula.

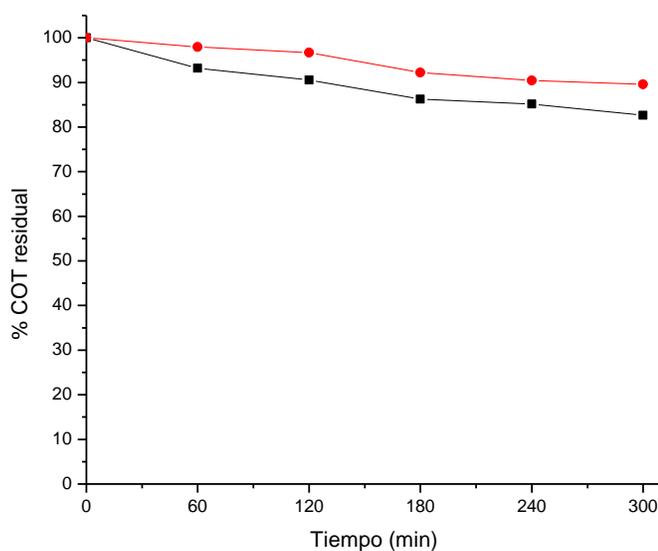


Figura 22. Mineralización de la atrazina mediante los procesos de FEFS (●) y FEFS-FC (■) en el reactor solar tipo CPC, $[Fe^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$, $Na_2SO_4 = 0.05 \text{ M}$ a pH 3.

4. CONCLUSIONES

Se logró la degradación completa de la atrazina en 180 min con los procesos de FEFS y FEFS-FC, sin embargo, se obtiene un porcentaje de mineralización mayor con el acoplamiento de los procesos FEFS-OA-FC.

La aportación del proceso fotocatalítico a la mineralización del compuesto es 14% después de 300 min de reacción en un sistema sin cubrir, y de 11% en el sistema cubierto logrando mineralizar hasta 81% la concentración inicial de atrazina (20 mgL^{-1}) en un volumen de 200 mL.

El ácido cianúrico y el ácido oxámico son los principales subproductos provenientes de la degradación de la atrazina. El ácido cianúrico formado durante la reacción presenta una tendencia a permanecer en solución; el balance de carbono proveniente de la concentración final de esta molécula y el COT residual al final de la degradación tienen valores muy similares, por ende, se puede concluir que al final de la degradación con el proceso FEFS-FC-OA solo el ácido cianúrico está presente en la solución.

La formación de pequeñas cantidades de ácido oxámico indica que la degradación de la atrazina, mediante los procesos electroquímicos, se lleva a cabo rompiéndose los

enlaces C-N del anillo con los grupos etilamino e isopropilamino que permiten la formación de este ácido.

El acoplamiento del proceso fotocatalítico al proceso electroquímico presenta las mayores eficiencias de corriente y un menor consumo energético en la mineralización de contaminantes como la atrazina, por lo tanto acoplar el sistema fotocatalítico al sistema electroquímico presenta grandes ventajas en el aspecto económico de tratamiento de agua contaminada con compuestos altamente recalcitrantes como la atrazina.

APÉNDICES

APÉNDICE 1

DEGRADACIÓN Y MINERALIZACIÓN DE ÁCIDO SALICÍLICO

Degradación y mineralización de ácido salicílico

Se realizó una estancia de investigación en la Universidad de Barcelona en el Laboratorio de Electroquímica de Materiales y del Medio Ambiente, el objetivo de la estancia fue utilizar el sistema acoplado de FEFS-FC en un reactor solar de 3L, sin embargo, no se contaba con una ánodo de DDB impidiendo trabajar con atrazina por lo que se decidió trabajar con el ácido salicílico, se eligió este compuesto debido a que ya se había trabajado con él a escala de 100 mL con los procesos de OA, EF, FEF y FEFS, pero no a escala mayor.

Se estudiaron los procesos de FC, OA, OA-FC, EF, FEFS y FEFS-FC para la degradación y mineralización de 165 mg/L de ácido salicílico. La celda electroquímica con la que se trabajó estaba conformada por un ánodo de platino y como cátodo un electrodo difusor de oxígeno ($20 \text{ cm}^2 \text{ c/u}$), se utilizó como electrolito soporte Na_2SO_4 0.05 M a pH 3, se aplicó una densidad de corriente de 50 mA/cm^2 y se añadió 0.5 mM de FeSO_4 para los procesos de EF, FEF y FEFS-FC. Se utilizó una cantidad de fotocatalizador soportado en las esferas de vidrio equivalente a 0.25 g/L para los procesos de FC, OA-FC y FEFS-FC. Finalmente se estudió el efecto de la densidad de corriente en la degradación y mineralización del ácido salicílico para los procesos de FEFS y FEFS-FC aplicando 50, 100 y 150 mA/cm^2 .

Antes de realizar los experimentos se realizó primero la cuantificación del peróxido de hidrógeno producido en la celda electroquímica, se manejaron 3 densidades de corriente 50, 100 y 150 mA/cm² obteniendo 23, 37 y 53 mM de H₂O₂, respectivamente, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 23.

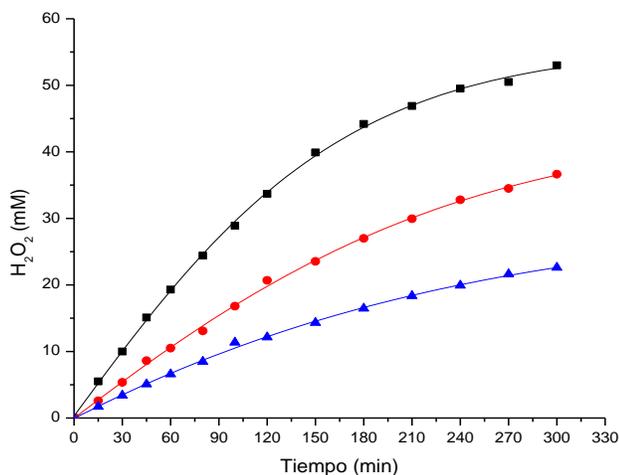


Figura 23. Producción de peróxido de hidrógeno a 1A (-▲-), 2A (-●-) y 3A (-■-) utilizando un cátodo de difusión de oxígeno de 20 cm².

Después de realizar la cuantificación de peróxido de hidrógeno se realizó la degradación del ácido salicílico mediante los procesos de FC, OA, OA-FC, EF, FEFS y FEFS-FC aplicando una densidad de corriente de 50 mA/cm², a excepción del proceso fotocatalítico que se hizo en ausencia de corriente.

En la Figura 24 se muestran los resultados de degradación para cada proceso, en el gráfico se observa que el ácido salicílico es ligeramente degradado (11%) por el proceso de FC, sin embargo, al aplicarle corriente se logra degradar hasta 78% por el proceso de OA, al acoplar estos dos procesos (FC-OA) se observa una mejora de 5% después de 6 h

de reacción degradando 83%. Al agregar Fe^{2+} al sistema para que ocurra la reacción de Fenton, se logra degradar el compuesto completamente en menos de 60 min de reacción ya que se genera una gran cantidad de radicales libres por la reacción de Fenton que degradan al compuesto.

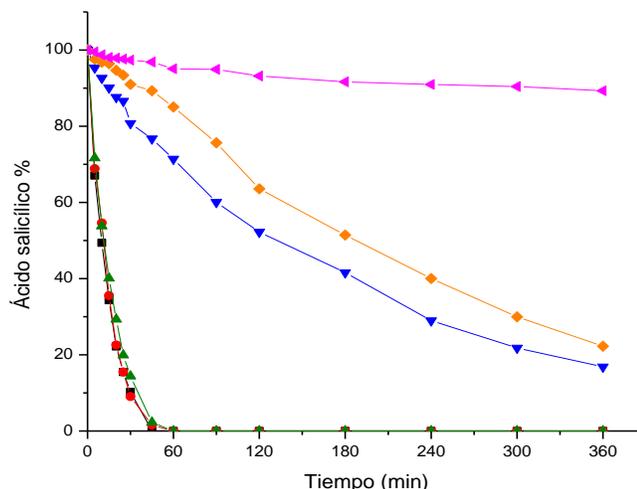


Figura 24. Degradación de 165mg/L de ácido salicílico mediante los procesos de FC(▲), OA (◆), OA-FC (▼), EF (▲), FEFS (●) y FEFS-FC(■), $[\text{Fe}^{2+}] = 0.5\text{mM}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.05\text{M}$ a pH 3.

En la misma Figura 24 no se observa una diferencia significativa en la degradación del ácido salicílico mediante los procesos de EF, FEFS, y FEFS-FC y esto puede deberse a que el ácido salicílico forma complejos muy estables con los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} , que al incidirle radiación solar no pueden ser fotolizados, lo que provoca que sea solamente las reacciones de Fenton las que degradan al ácido salicílico.

Los resultados obtenidos para los procesos de FEFS y FEFS-FC en donde se varió la intensidad de corriente aplicada (50 , 100 y 150 mA/cm^2) se muestran en la Figura 25, para la intensidad de corriente de 50 mA/cm^2 no se observa una diferencia entre ambos

procesos sin embargo al aumentar la corriente a 100 y 150 mA/cm² se mejora el tiempo de degradación lográndose el 100% de degradación en 25 minutos para ambos procesos.

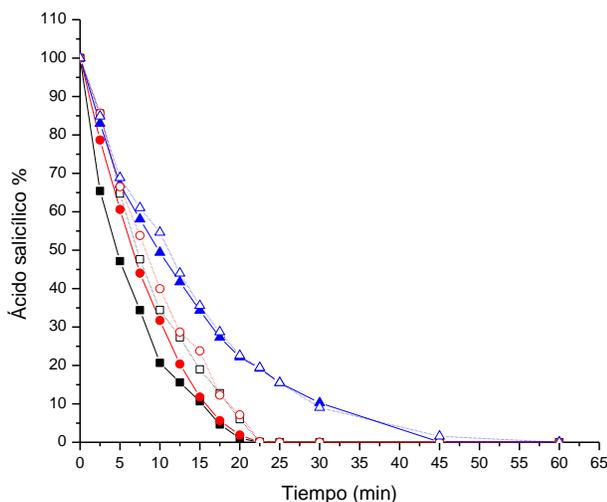


Figura 25. Degradación de 165mg/L de ácido salicílico mediante los procesos de FEFS-1A (Δ), FEFS-2A (○), FEFS-3A (□), FEFS-FC-1A (▲), FEFS-FC-2A (●) y FEFS-FC-3A(■), [Fe²⁺]=0.5mM, Na₂SO₄=0.05M a pH 3.

Mineralización del ácido salicílico

Los resultados de mineralización para los procesos de FC, OA, OA-FC, EF, FEFS, FEFS-FC fueron 9, 17, 28, 29, 59 y 66% de mineralización, respectivamente, como se observa en la Figura 26.

La aportación en la mineralización del proceso de FC a los procesos de OA y FEFS fue de 9 y 7%, lo cual nos indica que existe una sinergia en la mineralización al acoplar los procesos electroquímicos con el proceso fotocatalítico.

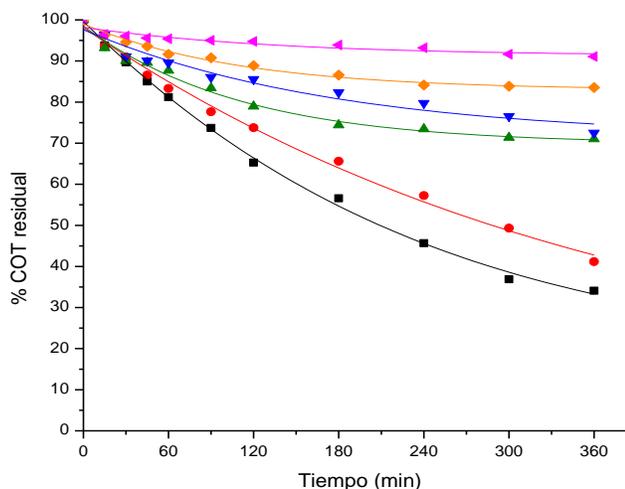


Figura 26. Mineralización de 165mg/L de ácido salicílico mediante los procesos de FC(◄), OA (◆), OA-FC (▼), EF (▲), FEFS (●) y FEFS-FC(■), $[Fe^{2+}] = 0.5mM$, $Na_2SO_4 = 0.05M$ a pH 3.

Con respecto a la mineralización al variar la intensidad de corriente aplicada, se observa un incremento en el porcentaje de mineralización del ácido salicílico al acoplar el proceso de FC al proceso de FEFS, mejorando 7% a $50 mA/cm^2$ y 8% aplicando 100 y $150 mA/cm^2$ en 6 h de reacción respecto al proceso de FEFS.

En la Figura 27 se presentan los resultados obtenidos durante todo el tiempo de reacción en donde se obtuvieron los siguientes porcentajes de mineralización en 6 h: 59% (FEFS- $50 mA/cm^2$), 66% (FEFS-FC- $50 mA/cm^2$), 68% (FEFS- $100 mA/cm^2$), 76% (FEFS-FC- $100 mA/cm^2$), 79% (FEFS- $150 mA/cm^2$) y 87% (FEFS-FC- $150 mA/cm^2$).

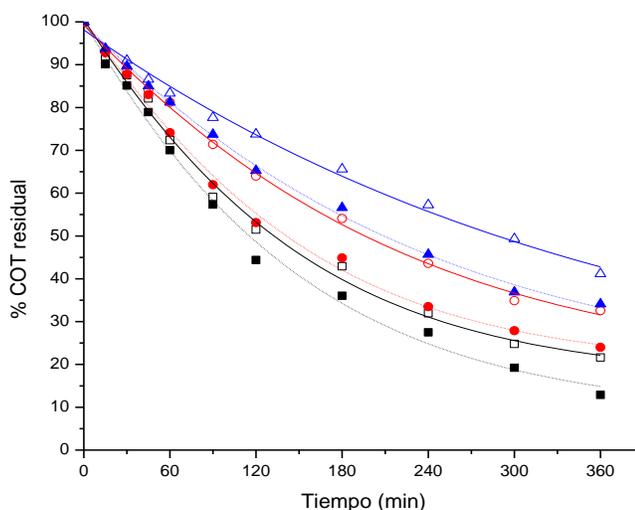


Figura 27. Mineralización de 165mg/L de ácido salicílico mediante los procesos de FEFS-50 mA/cm² (Δ), FEFS-100 mA/cm² (○), FEFS-150 mA/cm² (□), FEFS-FC-50 mA/cm² (▲), FEFS-FC-100 mA/cm² (●) y FEFS-FC-150 mA/cm² (■), [Fe²⁺]=0.5mM, Na₂SO₄=0.05M a pH 3.

Eficiencia de corriente en la mineralización de ácido salicílico

Se calculó la eficiencia de corriente para el ácido salicílico utilizando la ecuación 23, en donde el volumen de la solución (Vs) fue de 3L para todos los experimentos, la intensidad de corriente aplicada (I) fue de 1, 2 o 3 A dependiendo el experimento, m (número total de carbonos) es de 7 y n (número de electrones consumidos por molécula mineralizada) es de 28 considerando la siguiente reacción propuesta por Guinea y Brillas:⁵⁸



La mayor eficiencia de corriente de mineralización se presenta con el proceso de FEFS logrando 71.8% durante los primeros 15 minutos de electrólisis. Sin embargo, para tiempos posteriores al proceso de FEFS-FC presenta una mayor eficiencia puesto

que se registra un valor de 29.5% al terminar la electrólisis (6 h), este valor es superior al que presenta la FEFS (27.2). En la Figura 28 se observan las eficiencias para los procesos de OA, OA-FC, EF, FEFS y FEFS-FC teniendo eficiencias de 7.3, 12.2, 12.9, 27.2 y 29.5%, respectivamente.

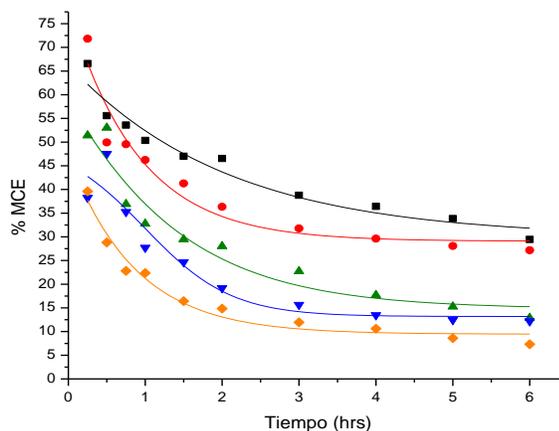


Figura 28. Eficiencia de corriente de mineralización (MCE) para los procesos de OA (◆), OA-FC (▼), EF (▲), FEFS (●) y FEFS-FC(■), $[Fe^{2+}] = 0.5mM$, $Na_2SO_4 = 0.05M$ a pH 3

En la Figura 29 se muestran los resultados de ECM, para los procesos de FEFS y FEFS-FC donde se varió la corriente, se observa que al aumentar la corriente disminuye la ECM, obteniendo eficiencias 15.3 y 17.2 % para los procesos de FEF y FEFS-FC cuando se aplican 2 A y 11.7 y 13% aplicando una intensidad de corriente de 3 A, este valor se reporta a las 6 h en ambos casos.

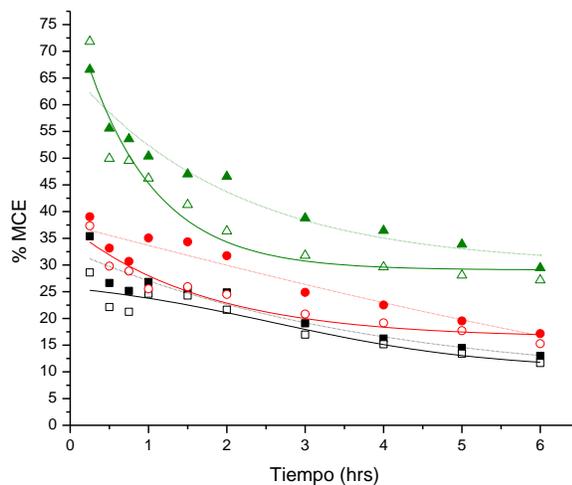


Figura 29. Eficiencia de corriente de mineralización (MCE) para los procesos de FEFS-1A (Δ), FEFS-2A (\circ), FEFS-3A (\square), FEFS-FC-1A (\blacktriangle), FEFS-FC-2A (\bullet) y FEFS-FC-3A (\blacksquare), $[\text{Fe}^{2+}] = 0.5\text{mM}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.05\text{M}$ a pH 3

Consumo energético para la mineralización de ácido salicílico

El costo energético para la mineralización del ácido salicílico se calculó mediante la fórmula 25.

En la Figura 30 se puede observar que el proceso que presenta el menor consumo energético a lo largo de toda la reacción es el proceso acoplado de FEFS-FC, obteniendo un costo de $0.25 \text{ kWh/g}_{\text{COT}}$ a las 6 horas de reacción y para los procesos de FEFS, EF, OA-FC y OA se obtuvo 0.28 , 0.62 , 0.67 y $1.17 \text{ kWh/g}_{\text{COT}}$, respectivamente. Por lo que la incorporación del fotocatalizador permite una mayor mineralización de compuesto con un consumo energético inferior al que se reporta para un proceso similar como el FEFS.

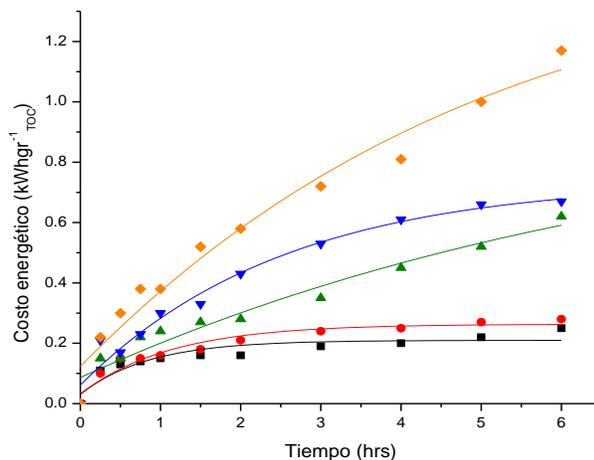


Figura 30. Costo energético en la mineralización de ácido salicílico para los procesos de OA (◆), OA-FC (▼), EF (▲), FEFS (●) y FEFS-FC(■), $[\text{Fe}^{2+}] = 0.5\text{mM}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.05\text{M}$ a pH 3

Los mejores resultados para los experimentos donde se varió la corriente se obtuvieron trabajando con una intensidad de corriente aplicada de 1 A y resultando con un menor consumo energético el proceso de FEFS-FC que el proceso de FEFS para cada intensidad.

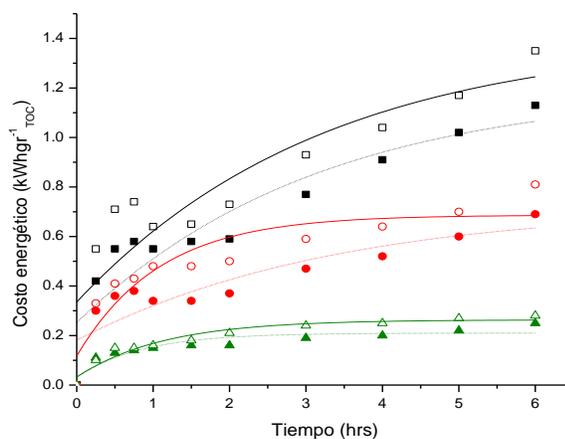


Figura 31. Costo energético en la mineralización del ácido salicílico para los procesos de FEFS-1A (Δ), FEFS-2A (○), FEFS-3A (□), FEFS-FC-1A (▲), FEFS-FC-2A (●) y FEFS-FC-3A(■), $[\text{Fe}^{2+}] = 0.5\text{mM}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.05\text{M}$ a pH 3.

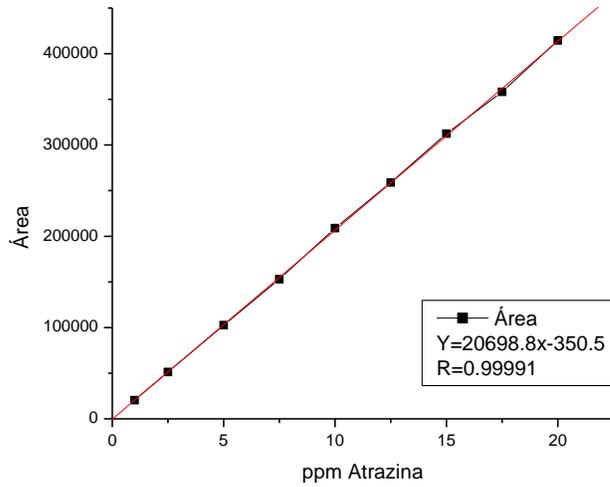
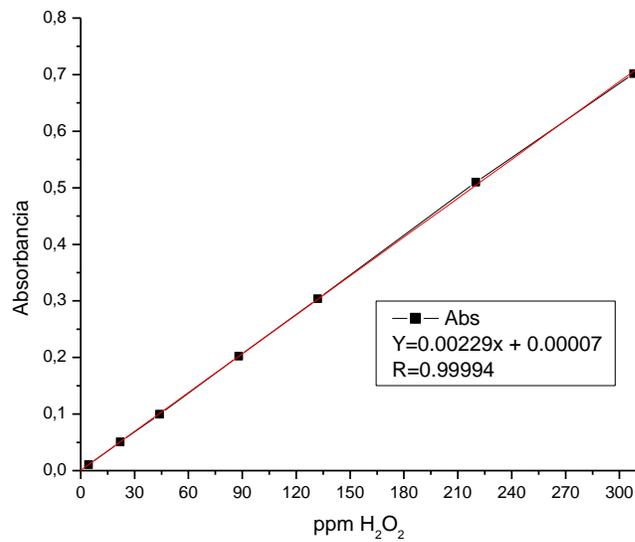
En la Tabla X se muestra de manera comparativa los costos para cada proceso estudiado, se puede observar que para el proceso FEFS-FC se obtuvieron los menores costos en comparación con el proceso de FEFS, sin embargo, si comparamos la mineralización con su respectivo costo, podemos observar que es involucra un costo menor trabajar con el proceso acoplado a 1 A que con el proceso de FEFS a 2 A obteniendo resultados de mineralización muy parecidos, de igual manera para le procesos de FEFS-FC a 2 A y el de FEFS a 3 A. Podemos concluir que acoplar el proceso fotocatalítico al proceso de FEFS se aumenta la mineralización del ácido salicílico y disminuye su costo energético.

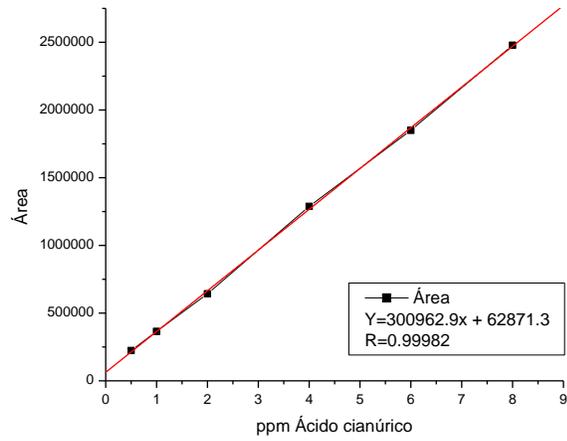
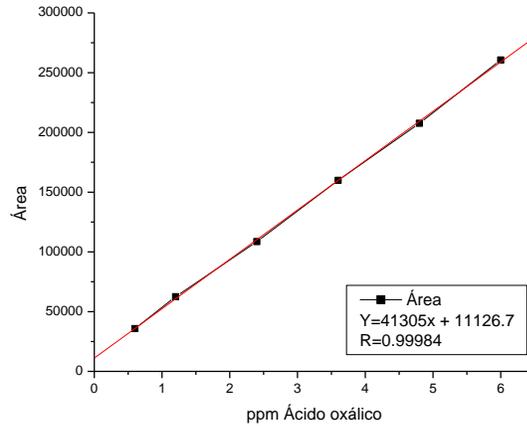
Tabla X. Costo energético para el tratamiento de ácido salicílico mediante PAO's.

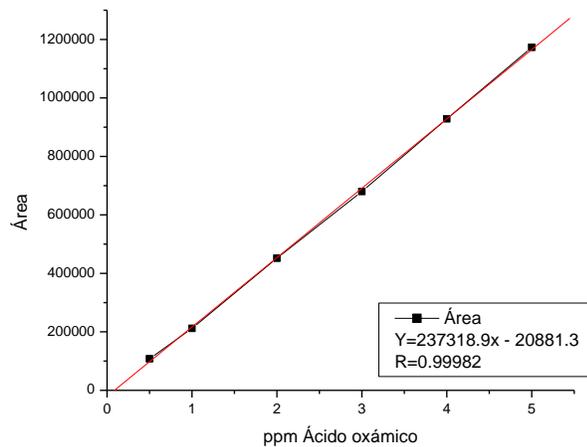
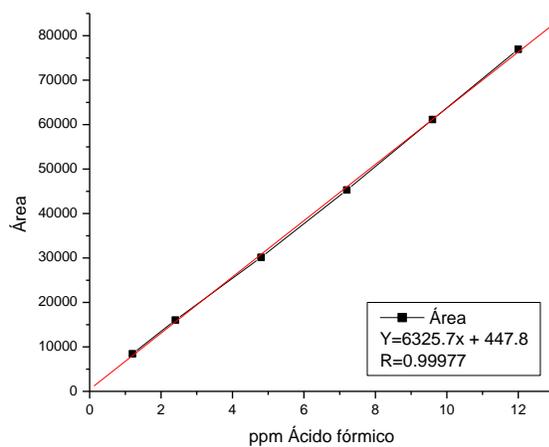
Proceso	Consumo energético (kWh/g_{CO2})	Costo en pesos (\$)	Costo en dólares	Mineralización %
FEFS-FC 3 A	1.13	1.85	0.14	87
FEFS 3 A	1.35	2.21	0.17	79
FEFS-FC 2 A	0.69	1.13	0.09	76
FEFS 2 A	0.81	1.33	0.10	68
FEFS-FC 1 A	0.25	0.41	0.03	66
FEFS 1 A	0.28	0.46	0.04	59
EF	0.62	1.02	0.08	29
OA-FC	0.67	1.10	0.08	28
OA	1.17	1.92	0.15	17

APÉNDICE 2

CURVAS DE CALIBRACIÓN

Figura A. Curva de Calibración de atrazina a pH 3 en 0.05M de Na_2SO_4 a $\lambda=223\text{nm}$ Figura B. Curva de Calibración de H_2O_2 a $\lambda=410\text{nm}$

Figura C. Curva de Calibración de ácido cianúrico a pH 3 en 0.05M de Na_2SO_4 a $\lambda=213\text{nm}$ Figura D. Curva de Calibración de ácido oxálico a $\lambda=210\text{nm}$

Figura E. Curva de Calibración de ácido oxámico a $\lambda=210\text{nm}$ Figura F. Curva de Calibración de ácido fórmico a $\lambda=210\text{nm}$

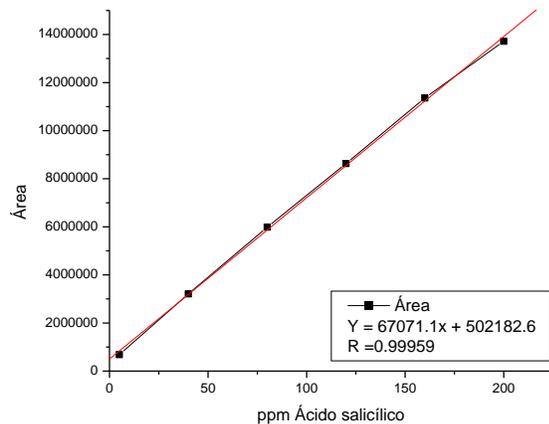


Figura G. Curva de Calibración de ácido salicílico a $\lambda=300\text{nm}^*$

*Curva de calibración realizada durante la estancia de investigación en la Universidad de Barcelona, España.

APÉNDICE 3

COLECTOR PARABÓLICO COMPUESTO (CPC)

COLECCTOR PARABÓLICO COMPUESTO (CPC)

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

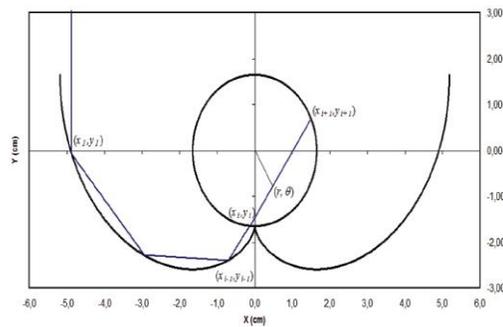


Figura H. Trayectoria de un rayo de luz solar a través del CPC.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

L.Q.I. Benjamín Raymundo Garza Campos

Candidato para el Grado de:

Maestro en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental

Tesis: *Degradación de atrazina mediante el acoplamiento de procesos avanzados de oxidación: foto electro-Fenton, oxidación anódica y fotocatalisis.*

Campo de estudio: *Química Analítica Ambiental*

Biografía:

Datos personales: Nacido en Monterrey, Nuevo León el 30 de Junio de 1988, hijo de Jesús Garza Sánchez y María Guadalupe Campos Reyes.

Educación: Egresado de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL como Licenciado en Química industrial en 2010.

Experiencias profesional: Químico analista y de servicio técnico en Equimsa de Septiembre de 2010 a marzo de 2011, analista de control de calidad en CIA. Topo Chico S.A. de C.V. y actualmente Químico Jr. en el área de investigación y desarrollo en Valspar Aries Coating.

REFERENCIAS

¹ Blog enfocado en la contaminación ambiental <http://contaminacion-ambiente.blogspot.com/> última vez consultado el 29 de Noviembre de 2012 a las 12:20p.m.

² DEPARTAMENTO DE SALUD Y SERVICIOS HUMANOS de los EE.UU., Servicio de Salud Pública. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Página web <http://www.atsdr.cdc.gov/es> consultado el 9 de Abril de 2012 a las 10:25a.m.

³ Abate G., Penteado J.C., Cuzzi J.D., Vitti G.C., Lichtig J. and Masini J.C. Influence of humic acid on adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine onto a clay-rich soil sample, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2004**, 52, 6747-6754.

⁴ Lawton J.C., Pennington P.L., Chung K.W., Scott G.I. Toxicity of atrazine to the juvenile, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2006**, 65, 388-394.

⁵ Instituto Nacional de Ecología, Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales SEMARNAT. <http://www2.ine.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/atrazina.pdf> consultado el 9 de Abril de 2012 a las 11:20a.m.

⁶ Borràs N., Oliver R., Arias C. and Brillas E. Degradation of Atrazine by Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using a Boron-Doped Diamond Anode, *Journal of Physical Chemistry*, **2010**, 114, 6613–6621.

-
- ⁷ Chan K.H. and Chu W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine, *Chemosphere*, **2003**, 51, 305-311.
- ⁸ Malpass G.R.P., Salazar-Banda G.R., Miwa D.W., Machado S.A.S. and Motheo A.J. Comparing atrazine and cyanuric acid electro-oxidation on mixed oxide and boron-doped diamond electrodes, *Environmental Technology*, **2012**, 1-9.
- ⁹ Glaze W.H., Kang J.W. and Chapin D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Science and Technology*, **1987**, 9, 335-352.
- ¹⁰ Andreozzi R., Caprio V., Insola A. and Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, **1999**, 53, 51-59.
- ¹¹ Guohua Chen. Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, **2004**, 38, 11-41
- ¹² Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M.A., Giménez J. and Esplugas, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2004**, 47, 219-256.
- ¹³ Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I. , Blanco J. and Gernjak W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today*, **2009**, 147, 1-59.
- ¹⁴ Martínez-Huitle C. A. and Brillas E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2009**, 87, 105-145.
- ¹⁵ Ahmed B., Limem E., Abdel-Wahab A. and Nasr B. Photo-Fenton treatment of actual agro-industrial wastewaters, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2011**, 50, 6673-6680.

-
- ¹⁶ Domènech X., Jardim W. y Litter M. (2001) *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Ediciones CIEMAT, Madrid, 3-26.
- ¹⁷ Michaud P.A., Panizza M., Ouattara L., Diaco T., Foti G. and Comninellis C. Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2003**, 33, 151-154.
- ¹⁸ Zhu X., Tong M., Shi S., Zhao H. and Ni J. Essential Explanation of the Strong Mineralization Performance of Boron-Doped Diamond Electrodes, *Environmental Science and Technology*, **2008**, 42, 4914-4920.
- ¹⁹ Panizza M. and Cerisola G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews*, **2009**, 109, 6541-6569.
- ²⁰ Zhou M, Särkkä, H. and Sillanpää M. A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes. *Separation and Purification Technology*, **2011**, 78, 290-297.
- ²¹ Ramírez C., Saldaña A., Hernández B., Acero R., Guerra A., Garcia-Segura S., Brillas E. and Peralta-Hernández J.M. Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2013**, 19, 571-579.
- ²² Marselli B., Garcia-Gomez J., Michaud P.-A., Rodrigo M.A. and Comninellis C. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Journal of Electrochemical Society*, **2003**, 150, 79-83.
- ²³ Hammami S., Bellakhal N., Oturan N., Oturan M. A. and Dachraoui M. 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*, **2008**, 73, 678-684.

-
- ²⁴ García-Segura S. and Brillas E. Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode, *Water Research*, **2011**, 45, 2975-2984.
- ²⁵ Panizza M., Brillas E. and Cominellis C. Application of Boron-Doped Diamond electrodes for wastewater treatment, *Journal of Environmental Engineering and Management*, **2008**, 18, 139–153.
- ²⁶ Brillas E., Sirés I., and Oturan M.A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, *Chemical reviews*, **2009**, 109, 6570-6631.
- ²⁷ Ramírez J., Godínez L.A., Méndez M., Meas Y. and Rodríguez F. Heterogeneous photo-electro-Fenton process using different iron supporting materials, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2010**, 40, 1729–1736.
- ²⁸ Panizza M. and Cerisola G. Electrochemical generation of H₂O₂ in low ionic strength media on gas diffusion cathode fed with air, *Electrochimica Acta*, **2008**, 54, 876–878.
- ²⁹ Özcan A., Sahin Y., Savas Kopalal A. and Oturan, M.A. Carbon sponge as a new material for the electro-Fenton process. Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye Basic Blue 3 in aqueous medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2008**, 616, 71-78.
- ³⁰ Cruz-González K., Torres-López O., García-León A., Guzmán-Mar J.L., Reyes-Hinojosa L., Hernández-Ramírez A. and Peralta-Hernández J.M. Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode. *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 160, 199-206.
- ³¹ Isarain-Chávez E., Arias C., Cabot P.L., Centellas F., Rodríguez R.M., Garrido J.A. and Brillas E. Mineralization of the drug beta-blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using an air-diffusion cathode for H₂O₂ electrogeneration combined with a carbon-felt cathode for Fe²⁺ regeneration, *Applied Catalysis B -Environmental*, **2010**, 96, 361-369.

-
- ³² Panizza M. and Oturan M.A. Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode. *Electrochimica Acta*, **2011**, 56, 7084-7087.
- ³³ Sirés I., Oturan N., Oturan M.A., Rodríguez R.M., Garrido J.A. and Brillas E. Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban, *Electrochimica Acta*, **2007**, 52, 5493-5503
- ³⁴ Isarain-Chavez E., Cabot P.L., Centellas F., Rodríguez R.M., Arias C., Garrido J.A. and Brillas E. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradations of the drug beta-blocker propranolol using a Pt anode: Identification and evolution of oxidation products, *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 185, 1228–1235.
- ³⁵ Dirany A., Sirés I., Oturan N., Özcan A. and Oturan M.A. Electrochemical treatment of the antibiotic sulfachloropyridazine: Kinetics, reaction pathways, and toxicity evolution, *Environmental Science and Technology*, **2012**, 46, 4074-4082.
- ³⁶ Flox C., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Cabot P.-L., Centellas F., Arias C. and Brillas, E. Mineralization of herbicide mecoprop by photoelectro-Fenton with UVA and solar light. *Catalysis Today*, **2007**, 129, 29-36
- ³⁷ Skoumal M., Rodríguez R.M., Cabot P.L., Centellas F., Garrido J.A., Arias C. and Brillas E. Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes, *Electrochimica Acta*, **2009**, 54, 2077–2085.
- ³⁸ Huang Yao-Hui, Shi Yu-Jen and Liu Cheng-Hong. Oxalic acid mineralization by electrochemical oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 188, 188–192.
- ³⁹ Almeida L.C., Garcia-Segura S., Bocchi N. and Brillas E. Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology. *Applied Catalysis B –Environmental*, **2011**, 103, 21–30

-
- ⁴⁰ Candal R. J., Bilmes S. A. y Blesa M. A. (2001). *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Semiconductores con capacidad fotocatalítica*. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Ediciones CIEMAT, Madrid, 79 – 101.
- ⁴¹ De Lasa H., Serrato B. and Salaices M. (2005). *Photocatalytic Reaction Engineering*. New York: Springer, 1-3.
- ⁴² Gaya U.I. and Abdullah A.I. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **2008**, 9, 1-12.
- ⁴³ Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop P.S.M., Hamilton J.W.J., Byrne J.A., O'Shea K., Entezari M.H. and Dionysiou, D.D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B-Environmental*, **2012**, 125, 331-349.
- ⁴⁴ Mededovic s. and Locke B. R. Side-Chain Degradation of Atrazine by Pulsed Electrical Discharge in Water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2007**, 46, 2702–2709.
- ⁴⁵ Zarei M., Khataee A. R., Ordikhani-Seyedlar R. and Fathinia M. Photoelectro-Fenton combined with photocatalytic process for degradation of an azo dye using supported TiO₂ nanoparticles and carbon nanotube cathode: Neural network modeling, *Electrochimica Acta*, **2010**, 55, 7259–7265.
- ⁴⁶ Khataee A. R., Zarei M. and Khameneh Asl S. Photocatalytic treatment of a dye solution using immobilized TiO₂ nanoparticles combined with photoelectro-Fenton process: Optimization of operational parameters, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2010**, 648, 143-150.
- ⁴⁷ Khataee A. R., Zarei M., Fathinia M. and Khobnasab Jafari M. Photocatalytic degradation of an anthraquinone dye on immobilized TiO₂ nanoparticles in a rectangular reactor: Destruction pathway and response surface approach, *Desalination*, **2011**, 268, 126-133.

-
- ⁴⁸ Iranifam M., Zarei M. and Khataee A. R. Decolorization of C.I. Basic Yellow 28 solution using supported ZnO nanoparticles coupled with photoelectro-Fenton process, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2011**, 659, 107–112.
- ⁴⁹ Ramesh Babu B., Seeni Meera K.M. and Venkatesan P. Removal of pesticides from wastewater by electrochemical methods A comparative approach, *Sustainable Environmental Research*, **2011**, 21, 401–406.
- ⁵⁰ Ruiz E.J., Arias C., Brillas E., Hernández-Ramírez A. and 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, *Chemosphere*, **2011**, 82, 495–501.
- ⁵¹ Ruiz E.J., Hernández-Ramírez A., Peralta-Hernández J.M., Arias C. and Brillas E. Application of solar photoelectro-Fenton technology to azo dyes mineralization: Effect of current density, Fe^{2+} and dye concentrations, *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 171, 385-392.
- ⁵² López Martínez N. A. (2011). Mineralización del colorante azo Amarillo Ácido 36 usando el Proceso de Fotoelectro-Fenton en una planta piloto solar. Tesis M.C. Facultad de Ciencias Químicas, U.A.N.L.
- ⁵³ Oturan N., Brillas E., Oturan M.A. Unprecedented total mineralization of atrazine and cyanuric acid by anodic oxidation and electro-Fenton with a boron-doped diamond anode, *Environmental Chemistry*, **2012**, 10, 165–170.
- ⁵⁴ Su C., Hong B.Y. and Tseng C.M. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today*, **2004**, 96, 119–126.
- ⁵⁵ Liu Z., Zhang X., Nishimoto S., Jin M., Tryk D.A., Murakami T. and Fujishima A. Highly ordered TiO_2 nanotube arrays with controllable length for photoelectrocatalytic degradation of phenol. *Journal of Physical Chemistry C*, **2007**, 112, 253–259.

-
- ⁵⁶ Comisión Federal de Electricidad CFE <http://app.cfe.gob.mx/Aplicaciones/CCFE/Tarifas/Tarifas> consultado el 6 de Diciembre de 2013 a las 4.30 p.m.
- ⁵⁷ Precio Dólar en varias monedas mundiales <http://www.preciodolar.com/precio-del-dolar-en-mexico> consultado el 25 de Abril de 2014 a las 4:45 p.m.
- ⁵⁸ Guinea E., Arias C., Cabot P.L., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Centellas F. and Brillas E. Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide, *Water Research*, **2008**, 42, 499-511.