



TESIS PROFESIONAL

“Evaluación del proceso de Peroxicoagulación para el tratamiento de efluentes de la industria del petróleo.”



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLOGÍAS
NACIONAL, S. DE CV.



VERACRUZ
GOBIERNO
DEL ESTADO



SEV
Secretaría
de Educación

SEMSyS
Subsecretaría de Educación
Media Superior y Superior



DET
Secretaría de Educación
Superior



**TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO®**



**“EVALUACIÓN DEL PROCESO DE
PEROXICOAGULACIÓN PARA EL TRATAMIENTO
DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA DEL
PETRÓLEO”.**

**INSTITUTO TECNOLÓGICO SUPERIOR
DE MARTÍNEZ DE LA TORRE**

TESIS

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARA OBTENER
EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

Presenta

NORBERTO GRAJALES GUZMÁN

Asesores

DR. ALEJANDRO MEDEL REYES

M.I. JOSÉ DE JESÚS TREVIÑO RESÉNDEZ

ING. LEÓNIDES SÁNCHEZ MOTA

Martínez de la Torre, Veracruz.

Septiembre, 2021

FICHA TÉCNICA

Estudiante

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Grajales

Guzmán

Norberto

No. de control: 150I0017

Carrera: Ingeniería Ambiental

Correo: 150i0017@tecmartinez.edu.mx

Asesor(es) y/o colaboradores ITSMT: Ing. Leónides Sánchez Mota

Datos del lugar donde se desarrolló el proyecto

Nombre o razón social: Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C.

Dirección: Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C., Parque Tecnológico, Querétaro S/N, San Fandila, Pedro Escobedo, Querétaro, México. C.P. 76730.

Asesor externo: Dr. Alejandro Medel Reyes.

Departamento: Bioelectroquímica y electroquímica ambiental.

Cargo asesor externo: Investigador Asociado Tipo “C”.

Correo asesor externo: amedel@cideteq.mx

Teléfono y extensión: (442) 2116000, Ext. 7866

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios la oportunidad que me brinda de educarme. A mi padre por su esfuerzo y apoyo incondicional en todos los aspectos de mi vida. Agradezco al Instituto Tecnológico Superior de Martínez de la Torre por la oportunidad de estudiar que me brindaron, y a todos lo que lo conforman dicha Institución por brindarme su amistad, atención y tiempo a lo largo de mi carrera. Quiero agradecer a toda la academia de Ingeniería Ambiental por su tiempo y dedicación en la impartición de todas las materias y proyectos resultantes de la carrera de Ingeniería Ambiental, ya que además de ser mis profesores también son mis amigos. Agradezco a mis asesores de tesis el Dr. Alejandro Medel Reyes, que me brindó su apoyo y confianza para realizar dicho proyecto, a mi Co-Asesor el M.I. José de Jesús Treviño Reséndez quien me brindó su apoyo, tiempo y espacio para la realización de mi tesis, al Ing. Químico Leónides Sánchez Mota por su tiempo y apoyo en la realización de dicho proyecto. Agradezco al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C. por la oportunidad que me brindó al abrirme sus puertas y poder realizar mi proyecto en sus instalaciones.

A todos y cada uno de ellos, GRACIAS.

RESUMEN

La actividad petrolera es una de las industrias con mayor demanda a nivel global y que más impacta en el medio ambiente, contaminando el agua a través de los procesos de extracción, transporte y refinación. Los métodos que destacan para la eliminación de compuestos orgánicos de carácter tóxico y naturaleza biorefractaria (tal como el fenol) presentes en los efluentes de la industria petrolera son los procesos de oxidación avanzada. En el presente trabajo de tesis se tuvo como objetivo evaluar el efecto del pH y la densidad de corriente del proceso de peroxicoagulación en la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ mediante la reacción fenton. Se utilizó una celda electroquímica sin división (50 mL de volumen de reacción), aplicando densidades de corriente (J) de 3.2, 9.5, 15.9 y 22.3 mA cm⁻² durante 30 minutos de electrólisis, utilizando como electrolito soporte sulfato de sodio (Na₂SO₄) 0.05 M, ajustado a pH de 3, 5, 7 y 9 respectivamente. La celda electroquímica contaba con un ánodo de hierro (Fe) y un cátodo de difusión de oxígeno, con tela de grafito recubierta con politetrafluoroetileno (PTFE). La concentración de $\bullet\text{OH}$ se determinó de manera indirecta mediante la utilización de un compuesto sonda, cumarina (C₉H₆O₂), el cual reacciona con los radicales $\bullet\text{OH}$ produciendo 7-hidroxycumarina (C₉H₆O₃). La detección y cuantificación de la 7-hidroxycumarina se realizó mediante un espectrofotómetro de fluorescencia AGILENT Cary Eclipse ($\lambda_{\text{ex}} = 332$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 456$ nm y slit 5). Fue posible observar generación de radicales $\bullet\text{OH}$ a todas las densidades de corriente evaluadas. Para J=22.3 mA cm⁻², la concentración de radicales $\bullet\text{OH}$ fue prácticamente nula. También se detectó la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ a valores de pH ligeramente ácido (5), neutro (7) e inclusive alcalino (9), demostrando que es posible la generación de $\bullet\text{OH}$ en un amplio rango de condiciones del proceso de peroxicoagulación.

Palabras claves: *Peroxicoagulación, radicales hidroxilo, peróxido de hidrogeno, cátodo de difusión de oxígeno, espectrofotómetro de fluorescencia, procesos de oxidación avanzada.*

ABSTRACT

Oil activity is one of the industries with the highest demand worldwide and that has the greatest impact on the environment, polluting water through extraction, transportation and refining processes. The methods that stand out for the elimination of organic compounds of a toxic nature and biorefractory nature (such as phenol) present in the effluents of the oil industry are advanced oxidation processes. The objective of this thesis work was to evaluate the effect of pH and current density of the peroxycoagulation process on the generation of $\bullet\text{OH}$ radicals through the fenton reaction. An electrochemical cell without division (50 mL of reaction volume) was used, applying current densities (J) of 3.2, 9.5, 15.9 and 22.3 mA cm^{-2} during 30 minutes of electrolysis, using sodium sulfate (Na_2SO_4) as support electrolyte 0.05 M, adjusted to pH 3, 5, 7 and 9 respectively. The electrochemical cell had an iron anode (Fe) and an oxygen diffusion cathode, with graphite cloth coated with polytetrafluoroethylene (PTFE). The $\bullet\text{OH}$ concentration was determined indirectly by using a probe compound, coumarin ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$), which reacts with $\bullet\text{OH}$ radicals producing 7-hydroxycoumarin ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$). The detection and quantification of 7-hydroxycoumarin was carried out using an AGILENT Cary Eclipse fluorescence spectrophotometer ($\lambda_{\text{ex}} = 332 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 456 \text{ nm}$ and slit 5). It was possible to observe generation of $\bullet\text{OH}$ radicals at all evaluated current densities. For $J = 22.3 \text{ mA cm}^{-2}$, the concentration of $\bullet\text{OH}$ radicals was practically zero. The generation of $\bullet\text{OH}$ radicals was also detected at slightly acidic (5), neutral (7) and even alkaline (9) pH values, demonstrating that the generation of $\bullet\text{OH}$ is possible in a wide range of conditions of the peroxy-agulation process.

Keywords: Peroxycoagulation, hydroxyl radicals, hydrogen peroxide, oxygen diffusion cathode, fluorescence spectrophotometer, advanced oxidation processes.

CONTENIDO

FICHA TÉCNICA	I
AGRADECIMIENTOS.....	III
RESUMEN.....	IV
ABSTRACT	V
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE CUADROS	XI
1. INTRODUCCIÓN	1
2. PROBLEMA DE LA INVESTIGACIÓN.....	4
3. JUSTIFICACIÓN.....	6
4. OBJETIVOS DEL PROYECTO.....	9
4.1. OBJETIVO GENERAL	9
4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	9
5. HIPÓTESIS.....	10
6. MARCO TEÓRICO	11
6.1. Electroquímica.....	11
6.2. Procesos de oxidación Avanzada (POAs O TAOs)	11
6.2.1. Características generales de los POAs.....	12
6.3. Soluciones electrolíticas.....	13
6.4. Características y propiedades fisicoquímicas de los radicales hidroxilo.....	14
6.4.1. Radical hidroxilo.....	14
6.4.2. Características fisicoquímicas.....	16
6.4.3. Reacciones de radicales hidroxilo.....	16
6.4.4. Reactividad del radical hidroxilo.....	17
6.4.5. Reactividad con metales.....	18
6.5. Mecanismos inmersos en la mineralización de compuestos orgánicos.....	19
6.6. Materiales electródicos utilizados en el proceso de peroxicoagulación.....	21
6.6.1. Hierro.....	21
6.6.2. Cátodo de difusión de oxígeno con tela de carbono- politetrafluoroetileno.....	21
6.6.3. Síntesis de H ₂ O ₂ sobre materiales carbonáceos.....	22
6.6.4. Ánodo de Titanio Platinado.....	23
6.7. Fenol.....	23
6.7.1. Toxicología del fenol.....	25
6.7.2. Concentración de fenol en efluentes de refinería.....	25
6.8. Peróxido de hidrogeno.....	26
6.8.1. Riesgos del peróxido de hidrogeno.....	27

6.9. Electro-fenton.....	28
6.10. Peroxicoagulación.....	30
6.10.1. Mecanismos de eliminación de contaminantes por peroxicoagulación.....	31
6.11. Producción de H ₂ O ₂	33
6.11.1. Cuantificación de H ₂ O ₂	34
6.12. Generación de radicales hidroxilo en el proceso de peroxicoagulación.....	35
6.12.1. Detección de radicales hidroxilo.....	36
6.13. Leyes de Faraday.....	38
6.13.1. Primera Ley de Faraday.....	38
6.13.2. Segunda Ley de Faraday.....	39
6.14. Diseño experimental.....	40
6.14.1. Diseño de experimentos.....	40
6.14.2. Diseño factorial 2 ²	41
6.14.3. Representación geométrica.....	42
6.14.4. ANOVA mediante el software estadístico Statgraphics.....	42
6.15. Antecedentes.....	43
6.15.1. Mineralización de anilina.....	43
6.15.2. Eliminación de fenol mediante el proceso de peroxi-electrocoagulación.....	44
6.15.2.1. Efecto de la densidad de corriente.....	46
6.15.3. Degradación del herbicida ácido 4-Clorofenoxiacético.....	48
6.15.4. Cuantificación de radicales hidroxilo.....	53
6.15.5. Eliminación de niveles bajos de materia orgánica.....	54
6.15.6. Generación de radicales hidroxilo en el proceso electro-fenton.....	55
6.15.7. Eliminación de acrilonitrilo mediante peroxi-coagulación.....	58
6.15.7.1. Electrocoagulación.....	58
6.15.7.2. Electro-fenton.....	60
6.15.7.3. Peroxicoagulación.....	61
7. MATERIALES Y MÉTODOS.....	64
7.1. Instalación experimental.....	64
7.2. Reactivos utilizados.....	68
7.3. Electrogenación de H ₂ O ₂	68
7.3.1. Cuantificación de H ₂ O ₂	68
7.4. Activación del ánodo de hierro.....	70
7.5. Generación de •OH.....	71
7.5.1. Cuantificación de •OH.....	71
7.6. Determinación de hierro electrogenerado.....	72
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	73
8.1. Variables de estudio. Electrogenación de H ₂ O ₂	73
8.1.1. Evaluación de las diferentes densidades de corriente.....	73
8.1.2. Evaluación de los diferentes valores de pH.....	74
8.2. Variables de estudio. Generación de •OH.....	76
8.2.1. Evaluación de las diferentes densidades de corriente.....	76
8.2.2. Evaluación de los diferentes valores de pH.....	79
8.3. Variables de estudio. Resultados del diseño experimental.....	82
8.3.1. ANOVA.....	83
8.3.2. Diagrama de Pareto estandarizado.....	85

8.3.3. Efectos principales.....	85
9. CONCLUSIÓN.....	87
10. RECOMENDACIONES.....	89
11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90
12.ANEXOS.....	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 6.1. Generación de radicales hidroxilo por diferentes procesos de oxidación avanzada.....	15
Figura 6.2. Mecanismo de degradación del fenol hasta la mineralización total.....	20
Figura 6.3. Mecanismo de eliminación de contaminantes del proceso de peroxicoagulación.....	31
Figura 6.4. Evolución en la electrogeneración de H ₂ O ₂	33
Figura 6.5. Generación de H ₂ O ₂ en la superficie del cátodo de difusión de oxígeno.....	34
Figura 6.6. Generación de •OH en el proceso de peroxicoagulación.....	36
Figura 6.7. Formación de 7-hidroxycumarina en la reacción de cumarina con radical hidroxilo.....	37
Figura 6.8. Cámara de detección de radicales hidroxilo.....	37
Figura 6.9. Espectros de fluorescencia típicos de 7-hidroxycumarina.....	38
Figura 6.10. Representación del diseño factorial 2 ²	42
Figura 6.11. Comportamiento del H ₂ O ₂ respecto al tiempo de electrólisis.....	44
Figura 6.12. Efecto del pH del electrolito sobre la eficiencia de eliminación del fenol del agua.....	46
Figura 6.13. Efecto de la densidad de corriente sobre la eficiencia de eliminación de fenol del agua.....	47
Figura 6.14. Remoción de TOC vs. tiempo de electrólisis para la degradación de 100 mL de una solución de 4- CPA de 97 ppm en 0.05 M Na ₂ SO ₄ + H ₂ SO ₄ de pH inicial 3.0. (◇) electrocoagulación a 100 mA. Peroxicoagulación en (○) 100, (□) 300 y (Δ) 450 mA. Fotoperoxi-coagulación en (●) 100 y (▲) 450 mA.....	49
Figura 6.15. Reducción de TOC para el tratamiento de peroxi-coagulación de 100 mL de soluciones de 4-CPA de 194 ppm en Na ₂ SO ₄ 0.05 M + H ₂ SO ₄ pH inicial de: (○) 2.0, (□) 3.0, (Δ)4.0 y (◇) 6.0 a 100 mA. Curva (■) corresponde a la degradación de la solución de pH 3.0 por fotoperoxi-coagulación en las mismas condiciones.....	50
Figura 6.16. Secuencia de reacción propuesta para la degradación de 4-CPA.....	53
Figura 6.17. Generación de radicales hidroxilo con J= 5.8 mA cm ⁻²	56

Figura 6.18. Generación de radicales hidroxilo a pH 3.....	56
Figura 6.19. Influencia del pH (a) en la eliminación de acrilonitrilo por EC.....	58
Figura 6.20. Influencia de la corriente aplicada (c) en la eliminación de acrilonitrilo por EC.....	58
Figura 6.21. Influencia del pH inicial sobre la eliminación de acrilonitrilo por EF.....	59
Figura 6.22. Influencia de la corriente aplicada sobre la eliminación de acrilonitrilo por EF.....	60
Figura 6.23. Influencia del pH en la eliminación de acrilonitrilo por PC.....	61
Figura 6.24. Influencia de la corriente sobre el acrilonitrilo por PC.....	61
Figura 7.1. Representación gráfica del montaje experimental.....	66
Figura 7.2. Sistema experimental.....	66
Figura 7.3. Espectrofotómetro de UV-VIS.....	68
Figura 7.4. Electrólisis para la remoción de acero al carbón de la barra de hierro.....	69
Figura 7.5. Ánodo de hierro, con un área geoméricamente activa de 3 cm ²	69
Figura 7.6. Espectrofotómetro de fluorescencia.....	71
Figura 8.1. Comportamiento de la producción de H ₂ O ₂ con pH 3 a distintas densidades de corriente.....	74
Figura 8.2. Comportamiento de la producción de H ₂ O ₂ utilizando pH 5, 7 y 9 con J= 22.28 mA cm ⁻²	76
Figura 8.3. Comportamiento de la producción de •OH con pH 3 a distintas densidades de corriente con un cátodo de difusión de oxígeno y ánodo de hierro.....	79
Figura 8.4. Comportamiento de la producción de •OH a diferentes tipos de pH con una densidad de corriente de 3.18 mA cm ⁻²	82
Figura 8.5. Diagrama de Pareto estandarizado para la generación de •OH.....	86
Figura 8.6. Efectos principales para la generación de •OH.....	87
Figura 12.1. Curva de calibración de H ₂ O ₂	96
Figura 12.2. Curva de calibración de 7-hidroxycumarina.....	96

LISTA DE CUADROS

Tabla 3.1. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.....	8
Tabla 6.1. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.....	15
Tabla 6.2. Propiedades fisicoquímicas del fenol.....	24
Tabla 6.3. Seis maneras de escribir los tratamientos del diseño 2^2	41
Tabla 6.4. La eliminación de compuestos orgánicos utilizando un cátodo de difusión de gas de carbono XC72-R.....	55
Tabla 7.1 Descripción del sistema experimental.....	65
Tabla 8.1. Matriz experimental del diseño 2^2 con 2 puntos centrales.....	82
Tabla 8.2. ANOVA del diseño 2^2 con 2 puntos centrales.....	84
Tabla 8.3. ANOVA del diseño 2^2 error estándar y error absoluto.....	84
Tabla 12.1. Determinación de hierro electrogenerado a diferente densidad de corriente.....	96
Tabla 12.2. Valores de pH durante el tiempo de electrólisis, con diferentes valores de J, a un pH inicial de 3.....	96
Tabla 12.3. Valores de pH durante el tiempo de electrólisis, con diferentes valores de pH, a una $J= 3.18 \text{ mA cm}^{-2}$	97

1. INTRODUCCIÓN

La actividad petrolífera afecta directamente sobre el medio ambiente, generando un impacto significativo en las emisiones atmosféricas, los desechos sólidos y los efluentes líquidos, los cuales arrastran cantidades apreciables de hidrocarburos, materia orgánica y metales pesados. Los efluentes líquidos inciden fuertemente sobre los ecosistemas acuáticos y terrestres, provocando en muchos casos la ruptura del equilibrio natural del ecosistema afectado. En la transformación del petróleo en sus respectivas refinerías, el agua se mezcla con hidrocarburos y otras sustancias sulfuradas, oxigenadas y nitrogenadas con una alta toxicidad (Nápoles et al., 2007).

El acelerado desarrollo de las industrias en las últimas décadas, aunado al crecimiento de la población humana, ha traído consigo una creciente demanda de recursos hídricos para satisfacer las necesidades de las sociedades modernas. México, al igual que otras naciones, está siendo sorprendido por el crecimiento de la demanda de agua y el incremento en las descargas de aguas residuales. Afortunadamente la conciencia ecológica también ha crecido grandemente. Gobiernos, sociedad y grupos de investigación están uniendo esfuerzos para minimizar los estragos causados por la contaminación y mejorar la deplorable política ambiental seguida durante años (ídem).

En épocas recientes, la electroquímica ha demostrado ser una alternativa prometedora para prevenir y resolver problemas de contaminación. Su principal ventaja es su compatibilidad ambiental debido al hecho de que el reactivo utilizado, el electrón, es considerado un reactivo limpio (Domènech et al., 2004).

El presente trabajo de tesis pretende unirse al vasto bagaje ya existente en materia de prevención y minimización de la contaminación ambiental al presentar estudios sistemáticos y reproducibles que permitirán aportar al desarrollo de tecnología electroquímica sustentable para el tratamiento de aguas residuales de la industria del petróleo.

La presencia de compuestos aromáticos en aguas provenientes de refinerías y complejos petroquímicos, representan un problema de contaminación que las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales no logran eliminar, debido a que los compuestos aromáticos

tales como el fenol son difíciles de degradar. Las necesidades de la industria petrolera por descontaminar sus efluentes han llevado a grupos de investigadores a incursionar en la eliminación de compuestos aromáticos de difícil degradación mediante distintas tecnologías (Hong et al., 2003).

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley. Tomando en cuenta sus desventajas, para la extracción de contaminantes con solventes y adsorción con carbón activado, el contaminante pasa de un medio a otro y en este último caso se necesita una disposición final (Domènech et al., 2004).

Para la eliminación de fenol mediante métodos biológicos la oxidación biológica es el proceso de mayor aplicación, pero entre las principales desventajas que presenta, se tiene que es un proceso muy sensible a los parámetros de operación que detienen la actividad microbológica, por tal motivo, los efluentes que contienen este tipo de compuestos, no pueden ser tratados en las plantas depuradoras biológicas convencionales (Medel, 2013).

Existe un creciente interés en la electroquímica por los procesos de oxidación avanzada basados en el proceso de fenton promovido por los llamados reactivos fenton, es decir, H_2O_2 y Fe^{2+} , ya que poseen grandes habilidades de oxidación debido a la generación del radical hidroxilo. Muchos de los procesos implementados en la degradación de contaminantes de la industria petroquímica y otras industrias conllevan en muchos casos a la implementación de reactivos considerados como residuos peligrosos tal es el caso del peróxido de hidrogeno (H_2O_2) (Yatagai, 2016).

En los procesos de oxidación avanzada existen métodos en los cuales uno o más de los reactivos necesarios para inducir a la reacción fenton son producidos de manera in situ, ejemplo de ello la peroxicoagulación en el cual se producen electroquímicamente sus reactivos, donde su medio de eliminación predominante de contaminantes son los radicales hidroxilo. Los radicales hidroxilo son el segundo agente oxidante más poderoso y son capaces de degradar los

contaminantes orgánicos presentes en el medio acuoso mediante hidroxilación, deshidrogenación y reacciones redox. El radical hidroxilo generado, siendo un oxidante fuerte no selectivo, ataca y degrada contaminantes orgánicos (Yatagai, 2016).

La peroxicogulación es un método electroquímico de oxidación avanzada en el cual se producen los reactivos de manera in situ específicamente hablando del ion ferroso y peróxido de hidrogeno para inducir a una reacción fenton y generar radicales hidroxilo. En este proceso el ánodo de hierro es usado para suministrar el ion ferroso. El electrodo implementado para la producción de H_2O_2 es un cátodo de difusión de oxígeno, en donde el oxígeno suministrado en la parte superior del cátodo sale a la superficie del mismo por la tela de grafito recubierto con politetrafluoroetileno en donde se da la reducción del oxígeno vía dos electrones generando peróxido de hidrogeno, para la generación de radicales hidroxilo. El proceso de peroxicoagulación combina dos procesos para la eliminación de contaminantes como lo son el proceso electro-fenton (degradación) y el proceso de electrocoagulación (remoción). El proceso electro-fenton muestra su mecanismo de degradación en $pH \leq 3$ mineralizando los contaminantes mientras que el proceso de electrocoagulación muestra su mecanismo de remoción en $pH > 5$, en donde los contaminantes se eliminan del medio acuoso a través de mecanismo de separación como la sorción y la complejación (Nidheesh, 2018).

2. PROBLEMA DE LA INVESTIGACIÓN

La actividad petrolera es una de las industrias que más impacta en el medio ambiente y con mayor demanda tanto a nivel local como a nivel global, contaminando el agua principalmente a través de los procesos de extracción, transporte y refinación. La contaminación que se produce en las aguas interiores y marinas es el resultado del vertimiento de efluentes residuales sin tratamiento o con tratamiento deficiente, debido a dificultades o inexistencia de redes de alcantarillado, además del poco aprovechamiento y reúso de los residuales líquidos. Las aguas residuales de la refinería son descargadas en los cuerpos de agua, y poseen un alto contenido de materia orgánica, solo el pH y la temperatura son parámetros que regularmente se encuentran dentro de los límites máximos permisibles que exige la norma (Moñino y Galdos, 2008).

En las aguas residuales de la refinación del petróleo que se vierten en aguas marinas se puede encontrar la presencia de materia orgánica susceptible a la oxidación química (DQO) y como fuente de carbono y poliaromáticos, naftenos, isoprenoides, cadenas de cuarenta o más átomos de carbono, fenol y compuestos fenólicos (ídem).

Los fenoles son compuestos aromáticos que contienen uno o más grupos hidroxilo unidos al anillo aromático y producidos como residuos en una gran variedad de industrias, incluyendo refinerías de petróleo, colorantes, plásticos industria de la pulpa y papel, industrias farmacéuticas y manufactura de pegamentos entre otras. Una concentración de fenol en el orden de 5-25 mg L⁻¹ es toxica tanto para la vida acuática como para los humanos (Medel et al., 2014).

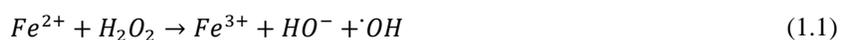
Entonces en la práctica, para la aplicación de los métodos de tratamiento se debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar. Entre los métodos aplicados en tratamiento de aguas residuales para la eliminación de fenol, destacan los métodos destructivos y no destructivos. En ésta última categoría, procesos fisicoquímicos como la extracción con solventes y adsorción con carbón activado son aplicados de manera común, sin embargo, como principal desventaja, se tiene que únicamente involucran la transferencia del contaminante de una fase a otra con el subsecuente problema de disposición. Con respecto a los métodos destructivos, la oxidación biológica es el proceso de mayor aplicación, pero entre las principales desventajas que presenta, se tiene que es un proceso muy sensible a los parámetros de operación como son pH, temperatura y presencia de tóxicos que

pueden inhibir la actividad microbiológica. Cuando los fenoles se encuentran presentes, actúan precipitando proteínas de donde se deduce su poder germicida y toxicidad, por tal motivo, los efluentes que contienen este tipo de compuestos, no pueden ser tratados en las plantas depuradoras biológicas convencionales (Medel, 2013). Los fenoles no son degradados a una concentración $>200 \text{ mg L}^{-1}$ y los microorganismos son completamente desactivados a una concentración $>3.000 \text{ mg L}^{-1}$ (Hong et al, 2003).

En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs), muy poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina, países con grandes índices de contaminación (Domènech et al., 2004).

3. JUSTIFICACIÓN

En los últimos años ha crecido el interés en los procesos avanzados de oxidación (POA) en comparación con los procesos convencionales debido las altas tasas de eliminación de contaminantes por la producción de radicales hidroxilo (potencial de oxidación, 2.8 V) que es la principal característica de los POA (Tabla 3.1) (Rodríguez et al., 2017), siendo este el principal mecanismo de degradación de los procesos de oxidación avanzada. Los conocidos ensayos de fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos. Más tarde, Haber y Weiss sugirieron que se formaba $\cdot\text{OH}$ (fórmula 1.1).



Dichos radicales podían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe (II) (una reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica. El proceso electro-fenton es un proceso de oxidación avanzada electroquímica indirecta y también un proceso extendido de fenton. Dicho proceso rectifica uno de los principales problemas del proceso convencional de fenton, es decir, el uso de peróxido de hidrógeno para la generación de radicales hidroxilo (Domènech et al., 2004).

El peróxido de hidrógeno en contacto con sustancias oxidables puede producir combustión espontánea y su combinación con compuestos orgánicos puede causar explosiones violentas. El almacenamiento de las soluciones concentradas de H_2O_2 en depósitos sin ventilación puede provocar la explosión de éste, debido a la presión del oxígeno liberado durante su descomposición (Ruiz, 2008).

El proceso electro-fenton logra mediante el uso de oxígeno suministrado externamente la generación de peróxido de hidrógeno en la celda electrolítica. En el medio ácido, el oxígeno disuelto presente en el medio acuoso sufre una reducción catódica y genera peróxido de hidrógeno. Esta reacción se utiliza en el proceso electro-fenton para la generación de radicales hidroxilo. La adición externa de iones ferrosos en el sistema electrolítico reacciona con peróxido de hidrógeno generado in situ en condiciones ácidas y produce radicales oxidantes, hidroxilos altamente potentes. Los radicales hidroxilo son el segundo agente oxidante más poderoso y son

capaces de degradar los contaminantes orgánicos presentes en el medio acuoso mediante hidroxilación, deshidrogenación y reacciones redox (Rodríguez y Barrera, 2020).

Uno de los principales inconvenientes del proceso electro-fenton, es el mayor tiempo de electrólisis requerido para la mineralización completa de contaminantes. Una de las principales razones detrás de esto es la generación de ácidos carboxílicos de cadena corta como subproductos, que son resistentes al ataque de los radicales hidroxilo. Además, la colisión efectiva entre el radical hidroxilo y el contaminante disminuye con el aumento del tiempo de electrólisis. El tiempo de electrólisis requerido para el proceso electro-fenton es muy alto para lograr una mineralización completa. El proceso de peroxicoagulación es la versión modificada del proceso electro-fenton, que combina las ventajas de los procesos electro-fenton y electrocoagulación (Nidheesh y Gandhimathi, 2012).

La electrocoagulación es una técnica donde los contaminantes son removidos mediante el principio de coagulación, sin embargo, difiere de la definición normal, ya que no se hace uso de algún coagulante químico si no de una corriente eléctrica que se aplica en un medio líquido contaminado. Las investigaciones en este campo revelan que el proceso es muy eficiente para la descontaminación de agua que contiene metales pesados, fluoruro, nitrato, fosfato y arsénico, y es capaz de tratar aguas residuales textiles, aguas residuales de petróleo, lixiviados de vertederos, efluentes de la industria de la pulpa y papel, sentina agua, aguas residuales de curtiduría, aguas residuales lácteas y aguas residuales de fabricación de pintura (González, 2018).

En el proceso de peroxicoagulación, el ánodo de hierro se usa para suministrar iones ferrosos necesarios para la reacción de fenton. El cátodo suele ser un electrodo de difusión de oxígeno como en el caso del proceso electro-fenton. Se descubrió que los electrodos carbonáceos son muy eficientes para la producción de peróxido de hidrógeno en el medio acuoso. El suministro de oxígeno cerca de la superficie del cátodo genera peróxido de hidrógeno, y el ánodo genera iones ferrosos en la solución durante la electrólisis. Por lo tanto, no se requiere la adición externa de ningún químico en este proceso. Los reactivos de fenton generados in situ producen radicales hidroxilo y causan la mineralización de contaminantes orgánicos, como se explicó anteriormente. El ion ferroso adicional generado en el sistema es responsable de la eliminación de contaminantes al hacer sus hidróxidos insolubles. Por lo tanto, el proceso de

peroxicoagulación es una combinación de degradación y proceso de separación (Nidheesh, 2018).

Por ejemplo, la degradación por oxidación anódica de una solución de anilina mediante una corriente de 20 A conduce a un 18% de eliminación del carbono orgánico total (COT) al cabo de 6 horas. Si el proceso se lleva a cabo empleando el método electro-fenton, se consigue un 61% de disminución del COT al cabo de dos horas, mientras que por peroxicoagulación se elimina un 91% en sólo una hora en iguales condiciones (Domènech et al., 2004). Mientras el H₂O₂ es acumulado en el medio en el proceso electro-fenton y fotoelectro-fenton, este es completamente consumido en el proceso de peroxicoagulación, probablemente debido a su rápida reacción con la alta concentración de Fe²⁺ presente en el medio dando una alta concentración de •OH. Esto podría explicar la eficiencia de degradación de 4-clorofenol y anilina por peroxicoagulación, en comparación con su ineficiente destrucción por electrocoagulación realizado con un cátodo de grafito, donde H₂O₂ no es significativamente producido (Brillas, 2003).

Especie	E ⁰ (V, 25 °C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrogeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Tabla 3.1. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.
Fuente: Domènech et al., (2004).

4. OBJETIVOS DEL PROYECTO

4.1. Objetivo general

Evaluar el efecto del pH y la densidad de corriente del proceso de peroxicoagulación en la generación de radicales hidroxilo, utilizando un cátodo de difusión de oxígeno con tela de grafito y ánodo de hierro para inducir a una reacción fenton.

4.2. Objetivos específicos

1. Determinar la producción de peróxido de hidrógeno a diferente densidad de corriente y pH utilizando un cátodo de difusión de oxígeno y ánodo de Ti/Pt.
2. Cuantificar los radicales hidroxilo producidos en el proceso de peroxicoagulación a diferente densidad de corriente a pH 3 utilizando un cátodo de difusión de oxígeno y ánodo de hierro.
3. Determinar la concentración de radicales hidroxilo con la densidad de corriente optima a pH 3, 5, 7 y 9, mediante el sistema experimental de peroxicoagulación.
4. Determinar cuáles son los factores que mayor impacto tienen en la generación de radicales hidroxilo en el proceso de peroxicoagulación, implementando un diseño experimental factorial 2^k , mediante el software estadístico Statgraphics.

5. HIPÓTESIS

Es posible la generación de $\bullet\text{OH}$ en el proceso de peroxicoagulación a valores de pH neutros y alcalino (5-9), aplicando una densidad de corriente que demuestre un comportamiento favorable en la producción de dicha especie oxidante.

6. MARCO TEÓRICO

6.1. ELECTROQUÍMICA

La electroquímica, es una rama de la química que trata acerca de la relación entre las corrientes eléctricas, las reacciones químicas, y la conversión de la energía química en eléctrica y viceversa. En un sentido más amplio, la electroquímica es el estudio de las reacciones químicas que producen efectos eléctricos y de los fenómenos químicos causados por la acción de las corrientes o voltajes (Angulo y Betancourt, 2008).

6.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores, quienes definieron los POA como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunas POA, como la fotocatálisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados (Domènech et al., 2004).

En los últimos años ha crecido el interés en los POA en comparación con los procesos convencionales debido las altas tasas de eliminación de contaminantes por la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ (potencial de oxidación, 2.8 V vs ESH) que es la principal característica de los POA. Los POA se pueden usar para la descontaminación del agua que contiene contaminantes orgánicos, clasificados como bio-recalcitrantes, y/o para la desinfección que elimina los patógenos actuales y emergentes (Rodríguez y Barrera, 2020).

Debido a que los POA son capaces de oxidar y mineralizar casi cualquier contaminante orgánico son muy conocidos. “Los radicales $\bullet\text{OH}$ son eficaces para destruir sustancias químicas orgánicas porque son electrófilos, reactivos que reaccionan de manera rápida con casi todos los

compuestos orgánicos ricos en electrones” (Huaman et al., 2019). Cuando se producen los radicales $\bullet\text{OH}$ estas pueden atacar sustancias químicas orgánicas mediante la adición de radicales (fórmula 6.1), la extracción de hidrógeno (fórmula 6.2) y la transferencia de electrones (fórmula 6.3). En las siguientes reacciones, R se usa para describir el compuesto orgánico que reacciona (Huaman et al., 2019).



6.2.1. Características generales de los POA

Se puede tratar potencialmente mediante los procesos de oxidación avanzada cualquier contaminante orgánico que sea reactivo con el radical hidroxilo. Estos incluyen hidrocarburos de petróleo, hidrocarburos aromáticos (tolueno, benceno, xileno, etc.), fenoles, hidrocarburos clorados (TCE, PCE, cloruro de vinilo, etc.), colorantes, pesticidas, productos farmacéuticos, explosivos (TNT, RDX y HMX), y muchos más. Los POA constituyen métodos importantes, prometedores, eficientes y respetuosos con el medio ambiente para eliminar los contaminantes orgánicos persistentes de las aguas residuales. En general, estos se basan en la generación de un poderoso agente oxidante como los radicales $\bullet\text{OH}$. Las POA son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores (Domènech et al., 2004), donde sus principales ventajas son:

- No solo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), si no que los transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.

- Usualmente no generan barros que a la vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

6.3. SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS

Las disoluciones iónicas se comportan como conductores eléctricos bajo un campo eléctrico debido a que conducen cargas gracias al transporte de éstas por la presencia de los iones en el medio, es decir, al medio iónico (Baeza, 2011). Los medios iónicos pueden estar formados por:

- Electrolitos verdaderos o ionóforos: Son sustancias que en estado puro están formadas por iones unidos por fuerzas electrostáticas, en una red cristalina bien definida. Estas sustancias no necesitan interactuar con otras para estar en forma ionizada. Tal es el caso de los haluros de metales alcalinos.
- Electrolitos potenciales o ionógenos: Son sustancias que en estado puro no están ionizadas, o bien presentan una ionización despreciable. Estas sustancias por sí solas, no producen un medio iónico, por lo que necesitan interactuar con un ionóforo, o bien con otro ionógeno para generar un medio iónico adecuado.

En electroquímica analítica, los medios iónicos de interés están constituidos por la combinación de dos o más electrolitos y se conocen como disoluciones electrolíticas. Éstas se forman por la combinación de:

- a) Uno o varios electrolitos verdaderos, disueltos en un electrolito potencial líquido, generalmente un disolvente disociante. El medio conductor se genera por la separación de la red cristalina iónica debido a las propiedades eléctricas del disolvente (interacción fisicoquímica); tal es el caso de una disolución de NaCl en agua.
- b) Uno o varios electrolitos potenciales, disueltos en un electrolito potencial líquido, generalmente un disolvente disociante. El medio conductor se genera por el intercambio de partículas en solución, generando iones con una cuantitatividad determinada por la fuerza relativa de los donadores y receptores (interacción química); tal es el caso de los ácidos y las bases no niveladas en el agua.
- c) Uno o varios electrolitos verdaderos, disueltos en un electrolito verdadero. El medio iónico lo proporcionan los mismos iones que constituyen los componentes mezclados; tal es el caso de los líquidos iónicos (ídem).

6.4. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS RADICALES HIDROXILO

6.4.1. Radical hidroxilo

Un radical $\bullet\text{OH}$ (también llamado radical libre) se refiere a una molécula con al menos un electrón desapareado en su extremo caparazón de electrones. A causa de esta presencia de un electrón desapareado, los radicales libres son altamente reactivos. Los radicales $\bullet\text{OH}$ fueron descubiertos por primera vez en 1934 por Haber y Weiss, en lo que hoy se conoce como la reacción de fenton. Los radicales $\bullet\text{OH}$ están compuestos por un átomo de hidrógeno unido a un átomo de oxígeno que los hace altamente reactivos, permitiendo robar fácilmente átomos de hidrógeno de otras moléculas para formar moléculas de agua. Bajo la mayoría de las condiciones atmosféricas rigen la capacidad oxidativa de la atmósfera natural. El radical hidroxilo es catalogado como uno de los agentes oxidantes más fuertes, pues se encuentra solo por debajo del F_2 (Rodríguez y Barrera, 2020). En la tabla 6.1, se muestra su potencial de oxidación respecto a otros agentes oxidantes conocidos.

Oxidante	E°/V vs ESH
Flúor	3.0
Radicales libres (H ₂ O/•OH)	2.8
Ozono (O ₂ /O ₃)	2.07 - 2.1
Peroxodisulfato (SO ₄ ²⁻ /S ₂ O ₈ ²⁻)	2.01
Peróxido de Hidrógeno (H ₂ O/H ₂ O ₂)	1.77
Ion Permanganato (MnO ₂ /MnO ₄ ⁻)	1.67 - 1.7
Ácido Hipocloroso	1.5
Dióxido de cloro (Cl ⁻ /ClO ₂ ⁻)	1.57 - 1.5
Cloro (Cl ⁻ /Cl ₂)	1.36 - 1.4
Dicromato (Cr ³⁺ /Cr ₂ O ₇ ²⁻)	1.23
Ácido Bromoso	1.3
Oxígeno (H ₂ O/O ₂)	1.23 - 1.2
Ácido Yodoso	1

Tabla 6.1. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.
Fuente: Rodríguez y Barrera, (2020).

En los procesos de oxidación avanzada el radical hidroxilo, puede generarse mediante diferentes métodos, algunos de ellos se presentan en la figura 6.1.

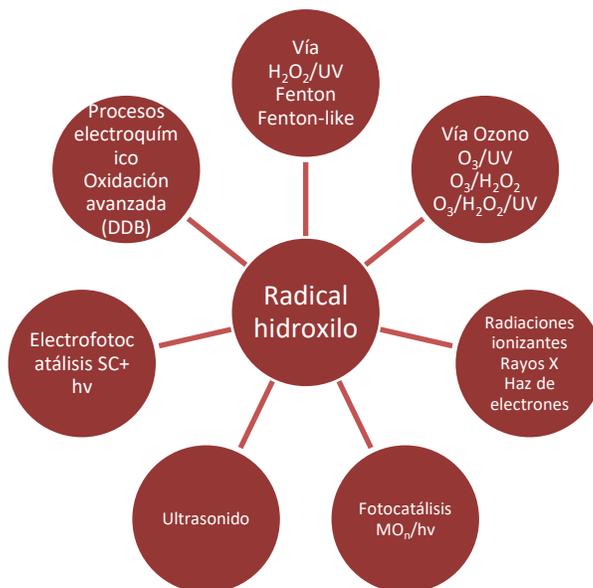


Figura 6.1. Generación de radicales hidroxilo por diferentes procesos de oxidación avanzada.

Fuente: Rodríguez y Barrera, (2020).

6.4.2. Características fisicoquímicas

Dentro de sus propiedades fisicoquímicas destacan las siguientes:

- Cuentan con una alta reactividad
- El radical hidroxilo es un radical libre neutro.
- Tiene carga cero.

Vida muy corta, (10^{-9} segundos). Debido a que el $\bullet\text{OH}$ es extremadamente reactivo, no sobrevive a más de unas pocas colisiones después de su formación, por lo que reacciona muy cerca al ion metálico que dio lugar a su formación

- El radical hidroxilo se comporta como un ácido débil, experimentando una disociación iónica en una solución fuertemente básica ($\text{pK}_a = 11.9 \pm 0.2$).
- Potencial de oxidación de 2.8 V vs ESH.
- Absorción óptica
- Coeficiente de absortividad molar ($\epsilon \sim 600 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a $\lambda \sim 235 \text{ nm}$ y $370 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a $\lambda \sim 260 \text{ nm}$).
- Coeficiente de difusión $2.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
- Calor de hidratación 88 kcal mol^{-1} .
- Afinidad electrónica en el agua aproximadamente 5.8 eV.

6.4.3. Reacciones de radicales hidroxilo

Los mecanismos postulados de las reacciones de radicales $\bullet\text{OH}$ resultan ser complejos. Sin embargo, en general, en la mayoría de las condiciones, $\bullet\text{OH}$ reacciona mediante una adición a un enlace insaturado carbono-carbono, sustitución de anillo aromático, abstracción de átomo de hidrógeno u oxidación monoelectrónica. Cuando los radicales hidroxilo son producidos mediante la adición de agentes oxidantes para el tratamiento de agua residual, como es el caso

de peróxido de hidrógeno, el cual es un químico “verde” que deja oxígeno gas y agua como subproductos, ampliamente utilizado, por ejemplo, para blanquear la pulpa, el papel y los textiles se debe tener principal cuidado con la dosis suministrada de H₂O₂ pues si esta es mayor a la óptima, es decir se tiene un exceso de H₂O₂ se originan reacciones competitivas con efectos inhibidores presentando una disminución en la velocidad de degradación, generando el radical perhidroxilo (•OH₂). Se observa de las fórmulas 6.4 a 6.7, el consumo del radical hidroxilo, lo que conduce a una disminución del poder oxidativo del proceso. El peróxido de hidrógeno en exceso actúa capturando los radicales •OH formando el perhidroxilo (•OH₂) radical menos reactivo (ídem).



La conversión de •OH en HO₂/O₂ por peróxido de hidrógeno tiene la ventaja de que este sistema se puede usar para generar O₂ en condiciones prácticamente anaeróbicas (Bielski y Cabelli, 1995). Sin embargo, en presencia de cantidades desconocidas de iones de metales de transición, este método puede conducir a resultados erróneos debido a las reacciones de tipo fenton.

6.4.4. Reactividad del radical hidroxilo

Dentro de las reacciones químicas importantes que ocurren en el agua están las del radical hidroxilo libre •OH, el cual es producto de descomposición reactiva del agua que exhibe fuertes propiedades oxidantes. Las reacciones de radicales •OH resultan importantes en sistemas químicos y biológicos. En los sistemas químicos, estas reacciones pueden ser pasos fundamentales en la hidroxilación y oxidación de los sistemas acuo-orgánicos, en la oxidación de iones inorgánicos y complejos iónicos, y en el inicio de la polimerización (ídem).

Las reacciones químicas del radical hidroxilo en el agua se pueden clasificar en cuatro tipos diferentes. Se muestran a continuación:

(a) Adición



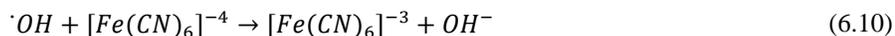
En esta reacción el radical hidroxilo se agrega a un compuesto no saturado, alifático o aromático, para formar un producto de radicales libres. Un ejemplo es la adición a compuestos aromáticos, a partir de la cual se forman diversos radicales ciclohexadienilo:

(b) Abstracción de hidrógeno



Se tiene lugar a la formación de un radical libre y agua.

(c) Transferencia de electrones



Como resultado se forman iones en un estado de valencia más alto, un átomo o radical libre si se oxida un ion mononegativo, y el ion hidróxido.

(d) Interacción Radical



El radical hidroxilo reacciona con otro radical hidroxilo, o con un radical diferente, se combina o desproporciona para formar un producto estable.

6.4.5. Reactividad con metales

La principal diferencia entre la reactividad de $\cdot OH$ y O ; hacia metales es que el $\cdot OH$ es un oxidante muy poderoso, mientras que el O ; puede ser oxidado o reducido por metales. Esto significa que los radicales $\cdot OH$ permiten el acceso a los estados de oxidación inusuales de los

metales. Por el contrario, el superóxido puede, en algunos casos, ser catalíticamente dismutado por metales y complejos metálicos. El radical $\bullet\text{OH}$ puede reaccionar con complejos metálicos a través de una serie de diferentes modos, puede agregarse al metal, puede abstraer un átomo de hidrógeno de una molécula de agua enlazada o ion OH, puede someterse a transferencia de electrones en la esfera exterior (aunque este mecanismo no está probado), o puede agregar, abstraer un H átomo de un ligando y luego transferir un electrón al metal (ídem).

6.5. Mecanismos inmersos en la mineralización de compuestos orgánicos

La reacción entre el radical $\bullet\text{OH}$ y fenol se encuentra ya bien establecida mediante la degradación oxidativa en electrodos de diamante dopado con boro, donde el mecanismo nos muestra como primera especie formada el sistema redox benzoquinona-hidroquinona (Rodríguez y Barrera, 2020) (Figura 6.2). Posteriormente, la apertura oxidativa del anillo de seis miembros produce los ácidos carboxílicos de bajo peso molecular (ácido maleico, ácido oxálico y ácido fórmico, a través de etapas de escisión oxidativa consecutivas. Estas etapas de oxidación sucesivas producirían idealmente una mineralización de productos orgánicos a CO_2 y H_2O como productos finales; sin embargo, esto depende de la naturaleza del compuesto orgánico que se va a eliminar, pues es posible que los ácidos carboxílicos de bajo peso molecular (compuestos biodegradables) sean los compuestos finales del proceso, limitando el decaimiento de las curvas de remoción del compuesto como pueden ser de demanda química de oxígeno (DQO) o carbón orgánico total (COT), como es el caso de diversos trabajos (Espinoza-Montero et al., 2013).

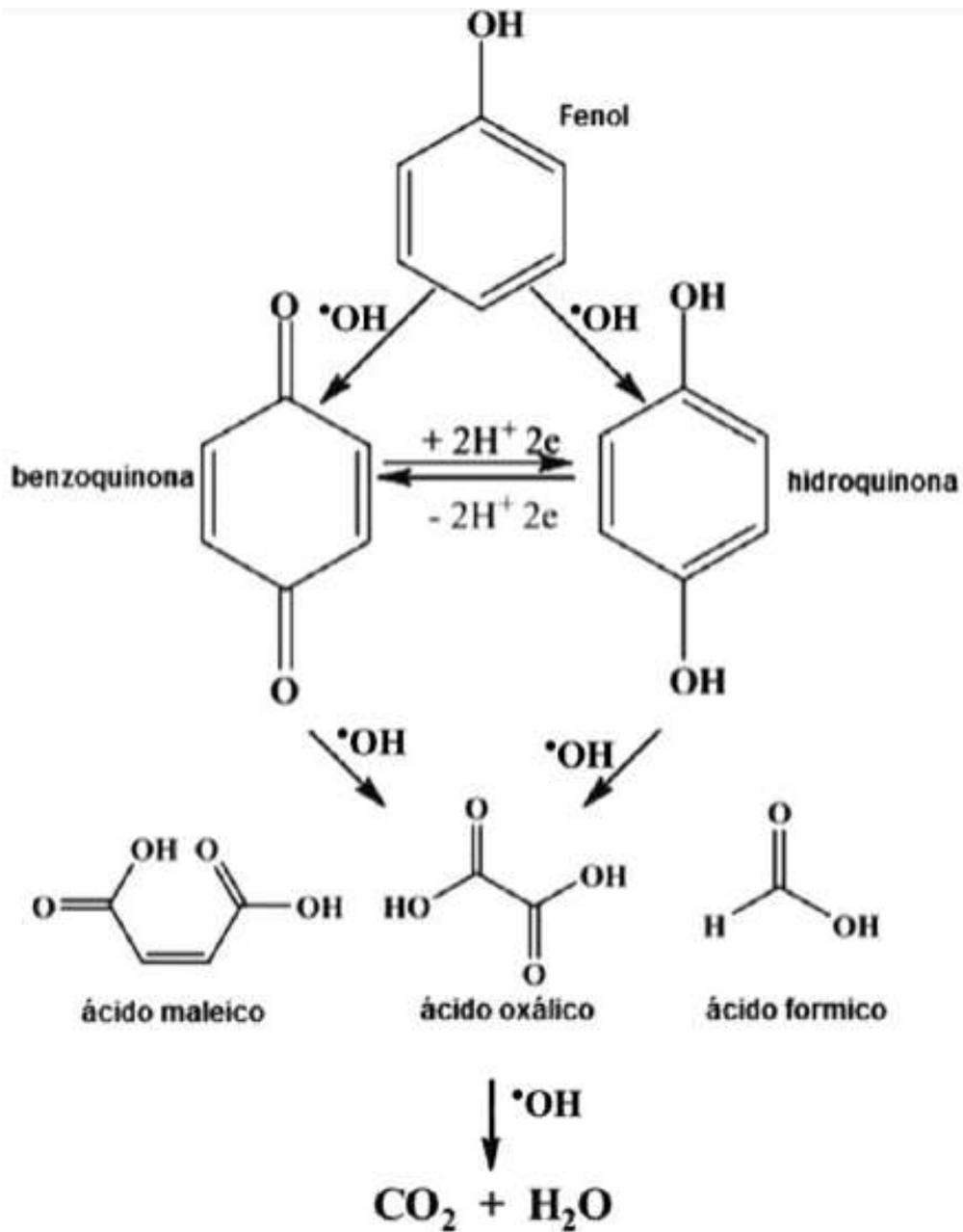


Figura 6.2. Mecanismo de degradación del fenol hasta la mineralización total.

Fuente: Rodríguez y Barrera, (2020).

6.6. MATERIALES ELECTRÓDICOS UTILIZADOS EN EL PROCESO DE PEROXICOAGULACIÓN

6.7.1. Hierro

En los procesos de peroxicoagulación es común la implementación una barra de hierro como ánodo de sacrificio. El hierro es un elemento químico de símbolo Fe, es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre (5%). Este metal es un buen agente reductor. En la mayor parte de los compuestos de hierro está presente el ion ferroso (hierro (II)), o ion férrico (hierro (III)), como una unidad distinta. Por lo general, los compuestos ferrosos son de color amarillo claro hasta café verdoso oscuro (Robles, 2011).

Por lo general el reactivo de fenton es promovido con hierro en disolución. Estudios recientes, han demostrado que dicho elemento puede ser soportado en materiales que favorecen la disposición del mismo y facilitan la reacción, evitando con ello un tratamiento posterior para eliminarlo del agua tratada. Uno de estos materiales son las resinas de intercambio iónico, las cuales se describen a continuación (ídem).

6.7.2. Cátodo de difusión de oxígeno con tela de carbono- politetrafluoroetileno

El peróxido de hidrógeno se puede producir electroquímicamente mediante la reducción de oxígeno a bajas densidades de corriente catódica; sin embargo, en sistemas que emplean electrodos convencionales, la eficiencia del proceso está algo limitada por la baja solubilidad del oxígeno en agua. Este problema se puede resolver sustituyendo los electrodos planos convencionales por un electrodo de difusión de gas en el que se forma peróxido de hidrógeno in situ en el cátodo sin necesidad de que el gas de alimentación de oxígeno se disuelva en la solución de electrolito. La estructura porosa de un cátodo de difusión de oxígeno, que varía en espesor entre 20 mm y unas pocas centésimas de milímetro, dependiendo del tipo de celda, no solo transporta la corriente eléctrica hacia/desde el electrodo y actúa como soporte para reacciones electroquímicas, pero también puede favorecer el contacto entre el reactivo y facilitar la eliminación de los productos de reacción. Además, el diseño de un cátodo de difusión de oxígeno permite que un suministro ilimitado de reactivos gaseosos pase a través de la estructura

porosa a la interfaz electrodo/electrolito, evitando así limitación de transporte de la reacción de interés. La generación electroquímica in situ de peróxido de hidrógeno utilizando un cátodo de difusión presurizado con oxígeno implica un cambio en la reacción catódica normal en la que se desprende hidrógeno, a una en la que se reduce el oxígeno. Este cambio de reacción catódica preferida puede cambiar el potencial de equilibrio del cátodo a potenciales más positivos, dando como resultado una disminución concomitante en la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo. El recubrimiento de politetrafluoroetileno (PTFE) sobre la tela de grafito es un polímero, en el que los átomos de hidrógeno han sido sustituidos por átomos de flúor. La propiedad principal de este material es que posee una gran impermeabilidad, es prácticamente inerte y tiene un muy bajo coeficiente de rozamiento (Reis et al., 2011).

6.7.3. Síntesis de H₂O₂ sobre materiales carbonáceos

La síntesis electroquímica del peróxido de hidrógeno ha sido estudiada ampliamente sobre materiales carbonáceos como el carbón vítreo, grafito y tela de carbón entre otros; ya que permiten que el oxígeno sea reducido con el intercambio de $2e^-$, tanto en solución ácida vía H₂O₂, como en solución alcalina siguiendo la reducción parcial de oxígeno disuelto (Ruiz, 2008).

Los materiales basados en carbón son seleccionados como materiales de electrodo con frecuencia, debido a sus propiedades electrocatalíticas para llevar a cabo esta reacción, así como también, por las propiedades fisicoquímicas de su superficie como sustrato para electrodos modificados. Se han empleado electrodo de grafito para la reducción de oxígeno en NaOH 1M, en donde la acumulación de H₂O₂ ha demostrado que los materiales carbonáceos son ideales para la generación de peróxido con una eficiencia de corriente mayor al 75% (ídem).

Las propiedades que hacen del carbono un material adecuado en aplicaciones electroquímicas (como electrodo) son las siguientes:

- Buena conductividad eléctrica
- Disponibilidad de alta pureza
- Bajo costo

- Alta conductividad térmica
- Estabilidad dimensional y mecánica
- Facilidad de manejo
- Disponibilidad de una variedad de estructuras físicas
- Facilidad de fabricación en estructuras de materiales compuestos

6.7.4. Ánodo de Titanio Platinado

Es un ánodo especialmente indicado para instalaciones en agua de mar, aunque también es perfectamente utilizable en aguas dulces o incluso en suelos. Su característica más relevante es que con pequeños voltajes (12 V) se pueden sacar intensidades elevadas de corriente, y, además, su desgaste es apenas perceptible. En el agua de mar tiene, sin embargo, algunas limitaciones con respecto a la tensión a la que se puede aplicar, la cual nunca puede pasar de 12 V, ya que las tensiones más elevadas podrían ocasionar que se despegara la capa de óxido de titanio y que, por tanto, se deteriorara el ánodo. En aguas dulces que no tengan cloruros estos ánodos pueden actuar a tensiones de 40-50 V. Su forma es diversa: pueden estar hechos en forma de una barra maciza, tubo, chapa, alambre, etc. Su resistencia mecánica es pequeña, y por simple abrasión, como en los casos de buques que naveguen por zonas que tengan arena, puede suceder que el platino desaparezca y quede el ánodo pasivado instantáneamente, y resulte, por tanto, inservible. Es éste un caso extremo, que no suele suceder, pero al menos se tiene que saber que esto puede pasar (Torres y Zapata, 2016).

6.8. FENOL

El Fenol (CAS 108-95-2) es un compuesto aromático monosustituido que contiene un grupo hidroxilo (–OH) unido al anillo aromático. El grupo fenólico (–OH) exhibe un comportamiento diferente a los grupos –OH de los alcoholes. Los fenoles son débilmente ácidos. En comparación la fuerza ácida de los alcoholes es insignificante o varios órdenes de magnitud menor que la de los fenoles. En su estado puro, el fenol existe como un sólido blanco o incoloro. Es mezclado con agua y vendido comercialmente como un producto líquido. El fenol desprende un olor dulce

y corrosivo detectable para la mayoría de las personas a una concentración de 40 ppb en el aire o de 1-8 mg dm⁻³ en el agua. Se evapora más lentamente que el agua y es ligeramente soluble en ella. Es una sustancia corrosiva. En la tabla 3 se resumen las principales propiedades de esta sustancia. Los fenoles son ampliamente utilizados en la industria. Las tres principales clases de compuestos fenólicos de aplicación comercial son los alquilfenoles (cresol, pirogalol), usado en la manufactura de varios colorantes; los clorofenoles y los nitrofenoles (Mejía, 2005).

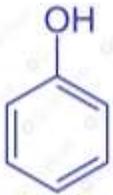
CAS No	108-95-2	Presión de vapor a 21 °C	0.62 mmHg
Sinónimos	Benzenol, hidroxibenzeno, monofenol, oxibenzeno, alcohol fenólico, hidrato fenólico hidróxido fenólico.	Fórmula química PM 94.12	
Nombres de marcas registradas	Ácido carbólico, Ácido fénico y alcohol fénico	Solubilidad en agua 25 °C	87 g dm ⁻³
Temperatura de fusión	43 °C	Densidad a 20 °C relativa a la densidad del agua a 4 °C	10576
Temperatura de ebullición	181.8 °C	Demanda de oxígeno teórica	2.38 kg O ₂ kg ⁻¹
Concentración de vapor a 21 °C	815 mg dm ⁻³	Conductividad eléctrica	2.7x10 ⁻⁸

Tabla 6.2. Propiedades fisicoquímicas del Fenol.

Fuente: Mejía, (2005).

Las rutas para manufacturar el fenol tienen como precursores al benceno, tolueno, ciclohexano y una mezcla de benceno-propileno principalmente; el producto de la reacción de esta mezcla, llamado cumeno representa la ruta con la cual se produce el 97% del fenol estadounidense. Para 1997, la producción mundial de fenol era de 5.5 millones de toneladas métricas de las cuales el 36 y el 31% corresponden a los Estados Unidos y Europa Occidental respectivamente. El fenol se utiliza en varios países industrializados (Estados Unidos, Japón y Europa Occidental) para la síntesis y producción de muchos colorantes, resinas, ϵ -caprolactam, bisfenol-A, ácido adípico, alquilfenoles, anilina, clorofenoles, antioxidantes, etc. La producción de resinas fenólicas o fenoplastos los productos de la policondensación del fenol con formaldehído son la aplicación más importante del fenol; estas resinas son utilizadas en la manufactura de pinturas, adhesivos, materiales de moldura y espuma de plásticos (ídem).

6.8.1. Toxicología del Fenol

En la literatura se presenta una exhaustiva revisión bibliográfica de los efectos toxicológicos del fenol. En comparación con otras muchas clases de compuestos orgánicos, los fenoles muestran una toxicidad relativamente mayor. La mayoría de los alquilfenoles, clorofenoles y nitrofenoles, aunque siguiendo patrones toxicocinéticos y rutas metabólicas diferentes, exhiben un alto grado de toxicidad. En humanos, la ingestión de 5-10 g de fenol sólido puede causar la muerte. Los síntomas por exposición al fenol incluyen náuseas, vómito, debilidad, dolor muscular, obscurecimiento de la orina, temblores, convulsiones y daños al riñón e hígado. Además, es irritante de los ojos, nariz, garganta; puede causar quemaduras en la piel y dermatitis, los vapores del fenol también se absorben a través de la piel. Una concentración de fenol por encima de 2 mg dm^{-3} es tóxica para los peces en tanto que concentraciones entre 10 y 100 mg dm^{-3} resultan en la muerte de la totalidad de la vida acuática en un lapso de 96 horas (Mejía, 2005).

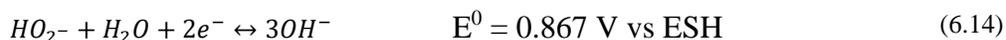
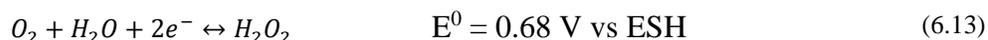
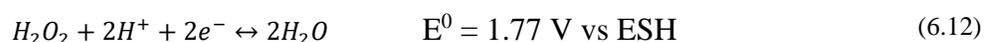
6.8.2. Concentración de fenol en efluentes de refinería

Los vertidos residuales de las refinerías son matrices complejas de composición química variada. Entre los contaminantes orgánicos más peligrosos, el fenol se destaca como un compuesto altamente tóxico, que también es biorrefractario. Una concentración típica de fenol en descargas industriales de refinerías oscila dentro de un rango de $20\text{-}200 \text{ mg L}^{-1}$, aunque el valor de concentración real puede variar dependiendo de la naturaleza del proceso. Una

concentración en el rango de 5 a 25 mg L⁻¹ es tan tóxica para la vida acuática como para los seres humanos y, en respuesta a esta situación, los límites máximos permitidos de residuos de fenol que se encuentran en los vertidos industriales varían entre 0.5 y 1.0 mg L⁻¹. En el caso del agua potable, la Unión Europea (UE), en su directiva 80/778/CE, asignó un límite máximo permitido de <0.0005 mg L⁻¹ para el fenol en todas sus formas, dado que el consumo de agua que contiene estos compuestos puede provocar cáncer o la muerte. El elevado peligro de este contaminante para la vida acuática ha marcado al fenol y algunos compuestos fenólicos como contaminantes prioritarios, de acuerdo con los criterios de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de Estados Unidos (Medel et al., 2014).

6.9. PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

El peróxido de hidrógeno es un compuesto químico con características de un líquido altamente polar, fuertemente enlazado con el hidrógeno y que además tiene un alto potencial redox (1.77 V vs ENH), lo que le confiere características químicas únicas. Como agente oxidante, sus aplicaciones varían desde manufactura de productos químicos (38% v/v) en donde se requiere una alta selectividad de oxidación, hasta el blanqueado de la pulpa de papel (48% v/v) y la oxidación de compuesto orgánicos hasta CO₂. En el campo ambiental, el peróxido de hidrógeno ha estado en boga debido a que los productos de su descomposición no representan riesgos a la vida en ambientes acuáticos. Una de las aplicaciones más comunes en este ámbito es en las reacciones de fenton (Ruiz, 2008). Estas características oxidantes se deben a la química de óxido reducción que el H₂O₂ presenta en solución acuosa y que se resume en las siguientes fórmulas:



Lo anterior, le confiere al peróxido de hidrógeno propiedades oxidantes tanto en soluciones ácidas o básicas. En solución ácida, las oxidaciones son frecuentemente lentas, mientras que en

solución alcalina son por lo común rápidas. Ante oxidantes muy fuertes como el permanganato MnO_4^- generalmente se comporta como un agente reductor.

Sin embargo, si la temperatura se incrementa por encima de los 40 - 50°C la eficiencia en la utilización del H_2O_2 declina. Esto es debido a que se acelera la autodescomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno:



El proceso es muy favorable, ya que tiene una entalpia $\Delta H = 98.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ con una energía libre de Gibbs $\Delta G = -119.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. La autodescomposición del H_2O_2 es afectada simultáneamente por el pH, la temperatura y la concentración del peróxido en la solución. Se ha demostrado que el H_2O_2 es relativamente estable a pH (ídem).

6.9.1. Riesgos del peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno de uso doméstico al 3% tiene algunos usos generalizados como antiséptico y desinfectante. No obstante, las soluciones más concentradas (50 - 70% v/v) de peróxido de hidrógeno pueden descomponerse violentamente en presencia de trazas de impurezas. En contacto con sustancias oxidables puede producir combustión espontánea y su combinación con compuestos orgánicos puede causar explosiones violentas. También pueden detonar si son expuestas a altas temperaturas y/o en contacto con metales como el sodio, potasio, magnesio, cobre, níquel, hierro, cromo, etc; o con aleaciones como el latón y el bronce (ídem).

El almacenamiento de las soluciones concentradas de H_2O_2 en depósitos sin ventilación puede provocar la explosión de éste, debido a la presión del oxígeno liberado durante su descomposición (reacción 6.15). En tanto que sus efectos a la salud también son considerables, ya que se ha reportado que en humanos las soluciones en el intervalo del 5 al 10%, además de causar irritación de ojos también causan efectos adversos de mayor consideración. En animales como conejos, una solución al 8% es suficiente para causar daños irreversibles en los ojos. En concentraciones al 10% causa irritación ligera en la piel, y con una concentración del 35% causa irritación moderada provocando posteriormente una necrosis, en tanto que en soluciones con concentraciones al 50% o más, son severamente irritantes y corrosivas. Se ha encontrado que la

dosis mínima letal LD50 en ratas es de 800 mg kg^{-1} para soluciones al 70% en tanto que en soluciones al 10% es de 5000 mg kg^{-1} . Teniendo en consideración los riesgos ambientales y humanos que implica el manejo, transporte y almacenamiento de las soluciones concentradas de peróxido de hidrógeno se puede pensar en las ventajas de la generación in situ de este oxidante; para su uso directo como oxidante o como intermediario en la síntesis de otros oxidantes como el percarbonato de sodio (ídem).

6.10. ELECTRO-FENTON

La invención del método electro-fenton por el grupo Oturan y el grupo Brillas a principios de este siglo ha atraído a varios investigadores. El proceso electro-fenton es un proceso de oxidación avanzada electroquímica indirecta y también un proceso extendido de fenton. El proceso electro-fenton rectifica uno de los principales problemas del proceso convencional de fenton, es decir, el uso de peróxido de hidrógeno para la generación de radicales hidroxilo. Esto se logra mediante el uso de oxígeno suministrado externamente para la generación de peróxido de hidrógeno en la celda electrolítica. En el medio ácido, el oxígeno disuelto presente en el medio acuoso sufre una reducción catódica y genera peróxido de hidrógeno como en la reacción. Se descubrió que los electrodos carbonáceos son muy eficientes para la producción de peróxido de hidrógeno en el medio acuoso. Por lo tanto, el suministro de oxígeno cerca de la superficie catódica genera peróxido de hidrógeno en el sistema electrolítico continuamente mediante la reducción de oxígeno por dos electrones. Esta reacción se utiliza en el proceso electro-fenton para la generación de radicales hidroxilo. La adición externa de iones ferrosos en el sistema electrolítico reacciona con peróxido de hidrógeno generado in situ en condiciones ácidas y produce radicales oxidantes, hidroxilos altamente potentes. Los radicales hidroxilo son el segundo agente oxidante más poderoso y son capaces de degradar los contaminantes orgánicos presentes en el medio acuoso mediante hidroxilación, deshidrogenación y reacciones redox (Nidheesh, 2018).

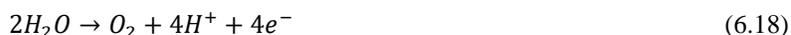
Otra característica importante del proceso electro-fenton que atrae a muchos investigadores es la menor concentración óptima de hierro mg L^{-1} en comparación con el proceso convencional de fenton gL^{-1} . La concentración óptima de hierro en el proceso electro-fenton está en el rango de mg L^{-1} , mientras una mayor cantidad de catalizador en el proceso convencional de fenton da

como resultado las reacciones de eliminación. Concentraciones más altas de peróxido de hidrógeno e iones ferrosos dan como resultado una generación elevada de radicales hidroxilo en el medio acuoso. Al mismo tiempo, los radicales hidroxilo generados in situ reaccionan con iones ferrosos en exceso y peróxido de hidrógeno. El requisito de pH ácido del proceso convencional de fenton también es un inconveniente que retrasa su aplicación a gran escala. En el proceso convencional de fenton, los iones de hidróxido se generan después de que las reacciones de fenton aumentan significativamente el pH de la solución. Esto da como resultado la formación de hidróxidos de hierro insolubles en el medio acuoso. La regeneración de iones ferrosos a partir de iones férricos también es un problema en el proceso de fenton. Los iones férricos generados por la reacción de fenton reaccionan con el peróxido de hidrógeno y producen iones ferrosos en el medio acuoso (fórmulas 6.16 y 6.17). Pero, esta reacción es muy lenta en comparación con la reacción de fenton y, en general, la mayoría de los iones férricos generados en el sistema se convierten en sus formas de hidróxido. Las constantes de velocidad para las fórmulas 6.16 y 6.17 se informaron como 0.001–0.01 y $1.2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, mientras que la de la reacción de fenton es $70 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Esta tasa de regeneración de iones ferrosos más lenta también es la razón principal detrás del requerimiento de dosis de hierro más alto en el proceso convencional de fenton. La reducción catódica de iones férricos y la posterior generación de iones ferrosos en el proceso electro-fenton es la razón detrás de la menor dosis óptima de dosis de hierro requerida. Esta reacción es mucho más rápida que la reacción de regeneración de iones ferrosos en el proceso convencional de fenton (ídem).



El cambio insignificante en el pH durante la electrólisis también ayuda mucho a la degradación efectiva de los contaminantes en el proceso electro-fenton. Los iones hidroxilo generados a partir de las reacciones de fenton se contrarrestan mediante la reacción de oxidación del agua (fórmula 6.18) que se produce en la celda electrolítica. El requisito de dosificación de hierro en el proceso electro-fenton tampoco se ve afectado por el tipo de contaminante y el medio. Por

ejemplo, la cantidad de dosis de hierro requerida para la eliminación completa de los tintes del medio sintético y las aguas residuales reales es casi la misma (ídem).



La mejora en la biodegradabilidad de las aguas residuales es una de las ventajas de los procesos de oxidación avanzados sobre los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales. Por lo tanto, el acoplamiento del proceso electro-fenton y el proceso biológico, conocido como proceso bio-electro-fenton, reduce el mayor tiempo de electrólisis requerido para la mineralización completa de contaminantes (ídem).

Incluso hay varias desventajas para el proceso electro-fenton, uno de los principales inconvenientes de este proceso es el mayor tiempo de electrólisis requerido para la mineralización completa de contaminantes. Una de las principales razones detrás de esto es la generación de ácidos carboxílicos de cadena corta como subproductos, que son resistentes al ataque de los radicales hidroxilo. Además, la colisión efectiva entre el radical hidroxilo y el contaminante disminuye con el aumento del tiempo de electrólisis. Por lo tanto, el tiempo de electrólisis requerido para el proceso electro-fenton es muy alto para lograr una mineralización completa (ídem).

6.11. PEROXICOAGULACIÓN

El proceso de peroxicoagulación es la versión modificada del proceso electro-fenton, que combina las ventajas de los procesos electro-fenton y electrocoagulación. El proceso de electrocoagulación también es un proceso electrolítico y también conocido como proceso de coagulación electroquímica en el que los contaminantes se eliminan del medio del agua a través de mecanismos de separación como la sorción y la complejación. Las investigaciones en este campo revelan que el proceso es muy eficiente para la descontaminación de agua que contiene metales pesados, fluoruro, nitrato, fosfato y arsénico, y es capaz de tratar aguas residuales textiles, aguas residuales de petróleo, lixiviados de vertederos, efluentes de la industria de la pulpa y papel, sentina agua, aguas residuales de curtiduría, aguas residuales lácteas y aguas residuales de fabricación de pintura. Este proceso utiliza electrodos metálicos como hierro, aluminio como el ánodo, y genera hidróxidos metálicos insolubles durante la electrólisis. Estos

hidróxidos son responsables de la coagulación y posterior eliminación de contaminantes (Nidheesh, 2018).

En el proceso de peroxicoagulación, el ánodo de hierro se usa para suministrar iones ferrosos necesarios para la reacción de fenton. El cátodo suele ser un electrodo de difusión de gas como en el caso del proceso electro-fenton. El suministro de oxígeno cerca de la superficie del cátodo genera peróxido de hidrógeno, y el ánodo genera iones ferrosos en la solución durante la electrólisis. Por lo tanto, no se requiere la adición externa de ningún químico en este proceso. Los reactivos de fenton generados in situ producen radicales hidroxilo y causan la mineralización de contaminantes orgánicos, como se explicó anteriormente. El ion ferroso adicional generado en el sistema es responsable de la eliminación de contaminantes al hacer sus hidróxidos insolubles. Por lo tanto, el proceso de peroxicoagulación es una combinación de degradación y proceso de separación (ídem).

6.11.1. Mecanismo de eliminación de contaminantes por peroxicoagulación

La peroxicoagulación es una combinación de electro-fenton y procesos de electrocoagulación, como se indicó anteriormente. Para mejor conocimiento, se informa por primera vez por Brillas et al. (1997) para la eliminación de anilina del medio acuoso. Contaminante orgánico presente en el medio de agua se eliminará de dos maneras como se muestra en la figura 6.3.

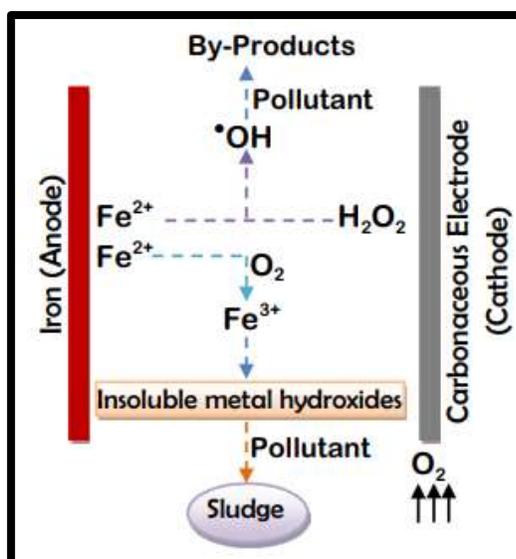


Figura 6.3. Mecanismo de eliminación de contaminantes del proceso de peroxicoagulación.

Fuente: Nidheesh, (2018).

La primera es la vía de degradación como en el caso del proceso electro-fenton, y el segundo es la ruta de separación como en el proceso de electrocoagulación. El ion ferroso generado por el ánodo de hierro o acero inoxidable reacciona con el H_2O_2 generado in situ y produce radicales $\bullet\text{OH}$. Estos radicales atacan contaminantes orgánicos hasta su completa mineralización. Al mismo tiempo, el hierro se convierte de su forma divalente a su forma trivalente en presencia de aire. El ion férrico formado por la aireación forma sus hidróxidos, y da como resultado la coagulación con contaminantes. El proceso electro-fenton es el proceso predominante en la eliminación de contaminantes del proceso de peroxicoagulación en condiciones de pH más bajas, especialmente por debajo de 3 y el proceso de electrocoagulación es el proceso dominante en condiciones de pH más alto. Esto indica que los contaminantes se eliminan por degradación en condiciones de pH más bajas, mientras están separadas de la acuosa fase a condiciones de pH más altas (ídem).

La inestabilidad del H_2O_2 generado en la superficie del cátodo es una de las razones detrás de la menor contribución del proceso electro-fenton en proceso de peroxicoagulación en condiciones de pH más alto. La especiación de iones ferrosos y férricos en diferentes condiciones de pH también afecta el rendimiento de la peroxicoagulación proceso y el mecanismo dominante de eliminación de contaminantes. Los iones ferrosos están en su estado original por debajo de pH 10, y estará en sus formas de hidróxido como $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})^+$ y $[\text{Fe}(\text{OH})]_3^-$ en otras condiciones de pH. En condiciones de pH más altas, estos hidróxidos están en forma de $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Por lo tanto, el lodo generado en condiciones ácidas contiene muy poca cantidad de contaminantes orgánicos y la concentración de estos contaminantes es muy alta en condiciones de pH más alto. Los contaminantes se degradan en condiciones ácidas mientras se separan en $\text{pH} > 3$. El pH de la solución juega un papel importante en la eliminación de contaminantes, como se describe anteriormente en el mecanismo de eliminación de contaminantes por peroxicoagulación. Un aumento en el pH de la solución con un aumento en el tiempo de electrólisis es una característica del proceso de peroxicoagulación (ídem).

6.12. PRODUCCIÓN DE H₂O₂

Utilizando $I = 0.30 \text{ A}$ y $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.11 \text{ mol L}^{-1}$, ajustada a pH 3 con H_2SO_4 , se cuantificó la cantidad de H_2O_2 generado en el cátodo ya que en base a esta concentración se realizarían algunas pruebas control (fenton y F.F.) (Vigil, 2016).

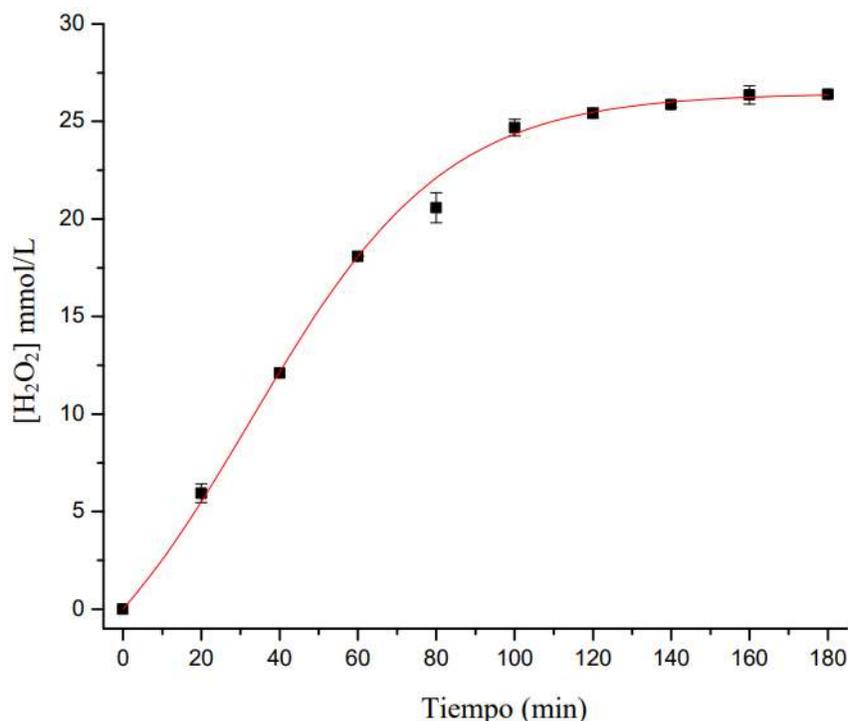
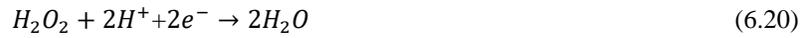


Figura 6.4. Evolución en la electrogeneración de H_2O_2 .

Fuente: Vigil, (2016).

A medida que la reacción avanza, la cantidad de H_2O_2 en la celda aumenta. Tras 3 horas de reacción, se alcanzó una concentración de $26.40 \pm 0.07 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 . Se observa que tras 120 minutos de reacción la cantidad de H_2O_2 acumulada permanece prácticamente constante, esto se debe a que los procesos de generación y descomposición de H_2O_2 se llevan a cabo a la misma velocidad. El factor principal que influye en la descomposición de esta especie es la temperatura, ya que el H_2O_2 es termodinámicamente inestable y a medida que la temperatura de la celda se eleva, este tiende a descomponerse dando lugar a agua y oxígeno, de acuerdo a la fórmula 6.19, adicionalmente el H_2O_2 generado puede ser reducido a agua en el cátodo según la fórmula 6.20 (ídem).



Generación electroquímica de peróxido de hidrógeno en la superficie del cátodo.

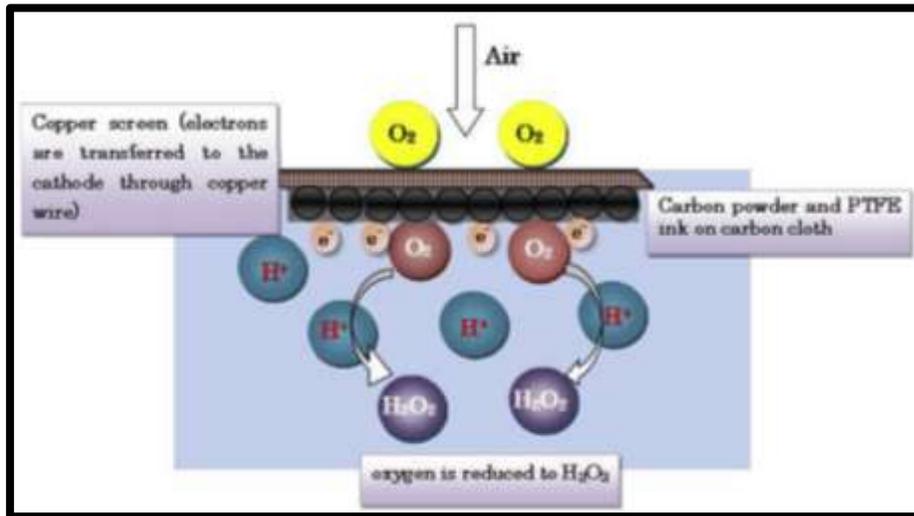


Figura 6.5. Generación de H_2O_2 en la superficie del cátodo de difusión de oxígeno.

Fuente: Kubo y Kawase, (2018).

6.12.1. Cuantificación de H_2O_2

La cuantificación de H_2O_2 es necesaria, ya que de la concentración de esta especie en el medio depende el proceso de fenton, la determinación se realizó por el método espectrofotométrico utilizando el $TiOSO_4$, el cual se basa en la formación del complejo H_2TiO_4 el que se describe en la fórmula 6.22 (ídem).



6.13. GENERACIÓN DE RADICALES HIDROXILO EN EL PROCESO DE PEROXICOAGULACIÓN

A medida que las partículas coloidales que contienen agua, los aceites u otros contaminantes se mueven a través del campo eléctrico, puede haber ionización, electrólisis, hidrólisis y formación de radicales libres que pueden alterar las propiedades físicas y químicas del agua y los contaminantes. Como resultado, el estado reactivo y excitado hace que los contaminantes se liberen del agua y se destruyan o se hagan menos solubles. Además, cuando los reactores electroquímicos operan a un alto potencial de celda pH ácido y el ocurre el proceso anódico en la región potencial de descarga de agua, se generan radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). También se confirma que los iones ferrosos que actúan generados en la electrocoagulación actúan como materiales de coagulación en el tratamiento electroquímico y crean catalíticamente radicales hidroxilo en menor o mayor medida dependiendo de las condiciones (Vasudeban, 2014).

Generación de radicales hidroxilo por reacción fenton



(Generación de OH radical por electrólisis de H_2O_2)



Reacciones en el ánodo

(Generación de OH radical por la oxidación del agua)



(Descomposición de H_2O_2 electroquímicamente generado)



(Generación de O₂ por la oxidación del agua H₂O)



Ciclo redox de hierro (Oxidación de Fe²⁺)



Precipitación de hierro

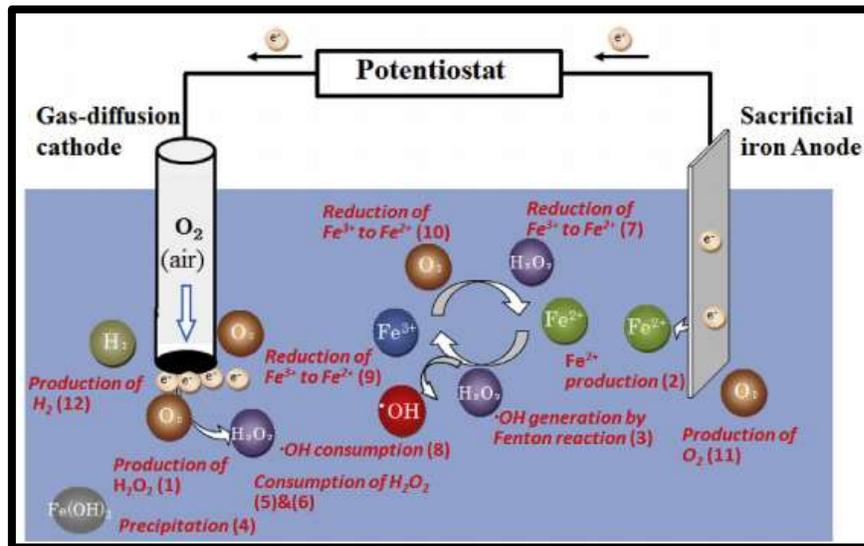
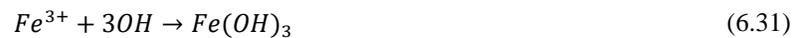
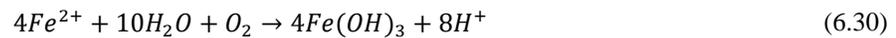


Figura 6.6. Generación de •OH en el proceso de peroxicoagulación.

Fuente: Kubo y Kawase, (2018).

6.13.1. Detección de radicales hidroxilo

La detección directa del •OH in situ es extremadamente difícil debido a la muy corta vida útil y la alta reactividad del •OH. Por lo tanto, se han desarrollado varias técnicas indirectas de detección de radicales hidroxilo. La cumarina (C₉H₆O₂) se utiliza como sonda o depurador para

la cuantificación de radicales hidroxilo. La cumarina reacciona directamente con el radical $\bullet\text{OH}$ para producir el compuesto altamente fluorescente, 7-hidroxycumarina. En general, la concentración de radicales hidroxilo en muestras in situ es muy baja y su generación y desaparición ocurren casi instantáneamente (Maezono et al., 2010). Las longitudes de onda de excitación y emisión se establecieron en 332 y 456 nm, respectivamente.

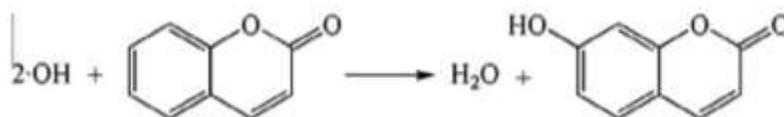


Figura 6.7. Formación de 7-hidroxycumarina en la reacción de cumarina con radical hidroxilo.

Fuente: Zhi-Rong et al., (2015).

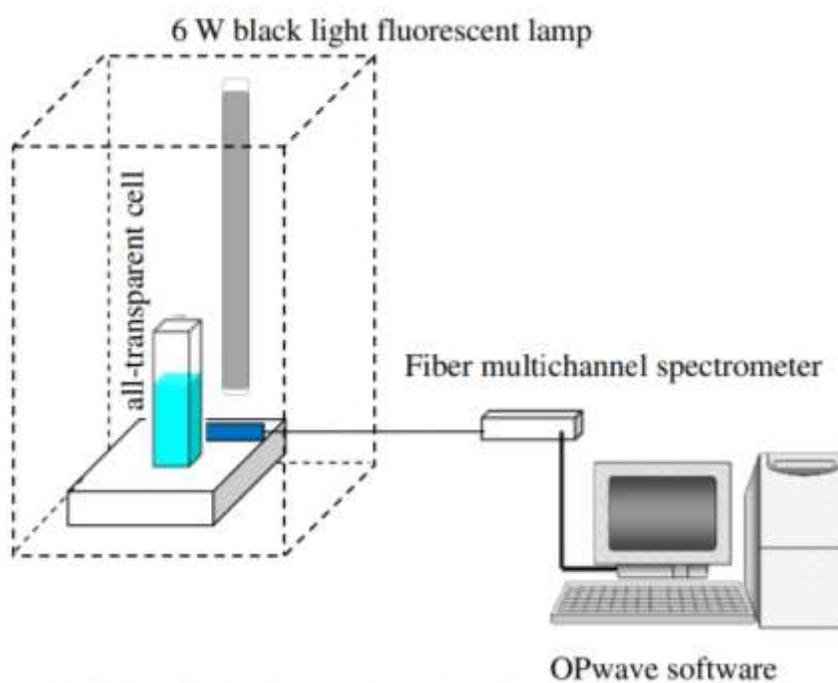


Figura 6.8. Cámara de detección de radicales hidroxilo.

Fuente: Maezono et al., (2010).

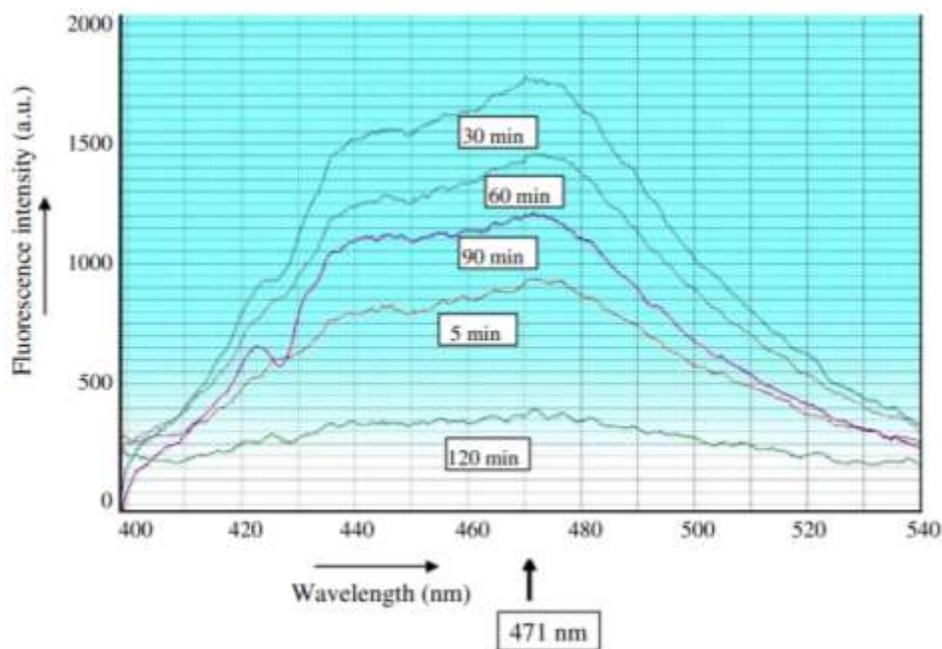


Figura 6.9. Espectros de fluorescencia típicos de 7-hidroxycumarina.

Fuente: Maezono et al., (2010).

6.14. LEYES DE FARADAY

6.14.1. Primera Ley de Faraday

La cantidad de sustancias que se depositan (o altera su número de oxidación) en un electrodo, es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa por el sistema. Lo anterior significa que a mayor Faraday mayor cantidad de sustancia depositada. Así, por ejemplo, para liberar 96 gramos de oxígeno se necesitan 12 Faraday de electricidad. Se denomina equivalente electroquímico de una sustancia a la masa en gramos de dicha sustancia depositada por el paso de un culombio (Quispe, 2019).

$$W = \frac{E * I * t}{95600} \quad (6.32)$$

Dónde:

W= Peso en gramos (gr)

E= Peso equivalente $\frac{\text{Peso atómico}}{\text{Número de valencia}}$

I= Intensidad de corrientes en amperios (A)

t= Tiempo en segundos (s)

1F= 96500 C

6.14.2. Segunda Ley de Faraday

La ley de Faraday constituye el principio fundamental de la electrólisis. Con la ecuación de dicha ley se puede calcular la cantidad de metal que se ha corroído o depositado uniformemente sobre otro, mediante un proceso electroquímico durante cierto tiempo, y se expresa en el siguiente enunciado:

“La cantidad de cualquier elemento (radical o grupo de elementos) liberada ya sea en el cátodo o en el ánodo durante la electrólisis, es proporcional a la cantidad de electricidad que atraviesa la solución” (Díaz, 2008).

$$W = \frac{I * T * M}{n * F} \quad (6.33)$$

Donde: W = cantidad de metal que se ha corroído o depositado [g]

I = corriente [A]

T = tiempo que dura el proceso [s]

M = masa atómica del metal [g mol⁻¹]

n = valencia del metal

F = constante de Faraday = 96500 [A.s mol⁻¹]

“Las cantidades de elementos o radicales diferentes liberados por la misma cantidad de electricidad, son proporcionales a sus pesos equivalentes” (ídem).

6.15. DISEÑO EXPERIMENTAL

6.15.1. Diseño de experimentos

El diseño de experimentos permite analizar datos mediante modelos estadísticos para observar la interacción entre las variables independientes y como afectan a la variable dependiente. Esta metodología está basada en la experimentación. Al momento de realizar estos experimentos se debe de obtener réplicas y aleatorizar los datos mediante las réplicas se obtiene una estimación del error experimental, por lo que entre mayor sea el número de réplicas, menor será este error experimental, siempre y cuando los experimentos se den en las mismas condiciones. La aleatorización durante la realización del experimento es esencial para evitar la dependencia entre las muestras y asegurar que los resultados sean realmente causados por las variables dependientes y no por el experimentador (Gutiérrez y De la Vara, 2008).

Los diseños factoriales son ampliamente utilizados en experimentos en los que intervienen varios factores para estudiar el efecto conjunto de éstos sobre una variable de interés. Existen varios casos especiales del diseño factorial general que resultan importantes porque se usan ampliamente en el trabajo de investigación, además de constituir la base para otros diseños de gran valor práctico. Uno de los más importantes de estos casos especiales ocurre cuando se tienen k factores, cada uno con dos niveles. Estos niveles pueden ser cuantitativos como sería el caso de dos valores de temperatura, presión o tiempo, pero también pueden ser cualitativos como sería el caso de dos máquinas, dos operadores, los niveles "superior" e "inferior" de un factor, o quizás, la ausencia o presencia de un factor. Una réplica completa de tal diseño requiere que se recopilen $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ observaciones y se conoce como diseño general 2^k (ídem).

Las factoriales 2^k completos son útiles principalmente cuando el número de factores a estudiar está entre dos y cinco ($2 \leq k \leq 5$), rango en el cual su tamaño se encuentra entre cuatro y 32 tratamientos; esta cantidad es manejable en muchas situaciones experimentales. Si el número de factores es mayor que cinco se recomienda utilizar un factorial fraccionado 2^{k-p} . En general, los factoriales en dos niveles, sean completos o fraccionados, constituyen el conjunto de diseños de mayor impacto en las aplicaciones (ídem).

6.15.2. Diseño factorial 2^2

Con un diseño factorial 2^2 se estudia el efecto de dos factores considerando dos niveles en cada uno. Cada réplica de este diseño consiste de $2 \times 2 = 4$ combinaciones o tratamientos que se pueden denotar de diferentes maneras, como se muestra en la tabla 6.3. Algunas de estas notaciones se utilizan en situaciones muy particulares; por ejemplo, la notación $+1, -1$ es útil a la hora de hacer los cálculos para ajustar por mínimos cuadrados un modelo de regresión a los datos; es la notación que utilizan los paquetes Statgraphics y Minitab. La notación de signos $+, -$ es muy práctica para escribir las matrices de diseño; esta notación, combinada con la de Yates (véase última columna de la tabla 6.3) permite representar y calcular fácilmente los efectos de interés. La notación con letras $A+, A-$ se utiliza para escribir, al final del análisis del experimento, el mejor punto o tratamiento ganador que se ha encontrado. La notación de Yates [(1), a, b, ab] tiene un significado diferente a las demás: con ella se representa el total o la suma de las observaciones en cada tratamiento, más que al tratamiento mismo. Hay que observar que la lógica de la notación de Yates es la siguiente: si una letra minúscula está presente, entonces el factor correspondiente se encuentra en su nivel alto; si está ausente, el factor está en su nivel bajo; por ejemplo, ab se refiere al tratamiento en el que los factores A y B están en su nivel alto (ídem).

	A B	A B	A B	A B	A B	A B	Notación de Yates
Tratamiento 1	bajo bajo	$A_1 B_1$	$A^- B^-$	- -	0 0	-1 -1	(1)
Tratamiento 2	alto bajo	$A_2 B_1$	$A^+ B^-$	+ -	1 0	1 -1	a
Tratamiento 3	bajo alto	$A_1 B_2$	$A^- B^+$	- +	0 1	-1 1	b
Tratamiento 4	alto alto	$A_2 B_2$	$A^+ B^+$	+ +	1 1	1 1	ab

Tabla 6.3. Seis maneras de escribir los tratamientos del diseño 2^2 .

Fuente: Gutiérrez y De la Vara, (2008).

6.15.3. Representación geométrica

El diseño factorial 2^2 se representa de manera geométrica por los vértices del cuadrado de la figura 6.10. Cada vértice representa un punto de diseño o tratamiento. El área limitada por este cuadrado se conoce como región experimental y, en principio, las conclusiones que se obtengan del experimento sólo tienen validez sobre esta región (ídem).

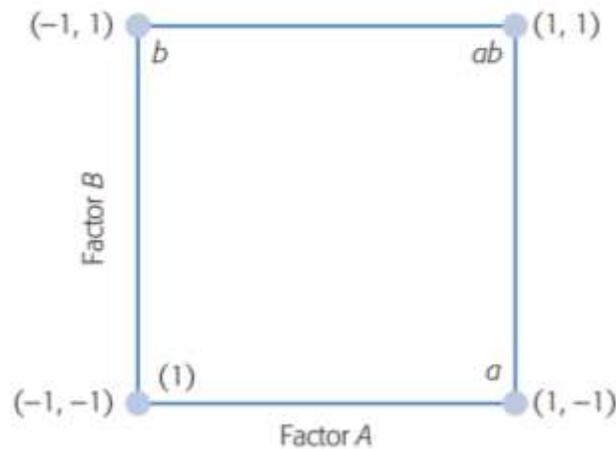


Figura 6.10. Representación del diseño factorial 2^2 .

Fuente: Gutiérrez y De la Vara, (2008).

6.15.4. ANOVA mediante el software estadístico Statgraphics.

La herramienta de ANOVA, es implementada para el análisis de la varianza, para lo cual lo primero que se debe de realizar es verificar que los datos obtenidos se comporten como normales, es decir que la variable respuesta se comporte normal, dicha herramienta es útil para saber cuáles variables son significativas en el experimento y cuáles no. Esta prueba se realiza bajo el supuesto de que los datos están distribuidos normalmente. Si P-value es menor a 0.05 con un nivel de confianza del 95%, entonces los datos son significativos. Si algún factor no es significativo según este análisis, la mejor opción es quitarlo y volver a analizar la significancia del modelo. El mismo programa analiza la significancia de las interacciones, por lo que los factores con sus interacciones van de la mano, si el factor no es significativo pero su interacción lo es, el factor se queda, al contrario que, si el factor es significativo, pero ninguna de sus interacciones, dichas interacciones se pueden eliminar (Garza, 2013).

La gráfica de efectos principales, nos indica la respuesta media de cada nivel del factor conectado por una línea. Con esta gráfica nos podemos dar cuenta si se cuenta o no con un efecto en la variable. Entre más inclinada se encuentre la línea quiere decir que se tiene una mayor magnitud en el efecto principal. Al realizar un diseño factorial completo parte importante de lo que arroja el software estadístico a utilizar es la R^2 , o la R^2 ajustada el cual indica en porcentaje la variabilidad de los valores de Y (respuesta) que pueden ser explicadas en función de la variabilidad de los valores de X (factores), es un indicador que nos permite saber si el modelo que estamos usando es el adecuado, existen varias reglas para determinar si el porcentaje que se presenta es el adecuado, es alto o es bajo. Una R^2 a partir de 70% es un modelo que funciona bien, pero aún puede mejorar, a partir de 80% es un modelo excelente, si se llega a un 95% es un gran logro, pero a partir del 95% hasta el 100% de la explicación seguramente se está mintiendo o hay algún error. Autores mencionan que a partir que la R^2 denota más de 50% de explicación a un funcionamiento de algún sistema o problema ya debe de tomarse en cuenta dichos factores (X) para explicar la respuesta (Y) pues ya está explicando más de la mitad de la variación. Es importante el saber que la R^2 ajustada se utiliza cuando se tienen 3 o más factores que expliquen la variable respuesta (ídem).

6.16. ANTECEDENTES

6.16.1. MINERALIZACIÓN DE ANILINA

Brillas et al. (1996), llevaron a cabo la “catálisis de hierro (II) de la mineralización de anilina usando un cátodo de carbono - PTFE alimentado con O_2 ”. Donde buscaban la mejora en la producción de $\bullet OH$ mediante la catálisis de Fe (II) y la irradiación de luz ultravioleta, para ello en la celda electrolítica tuvieron una alimentación constante de H_2O_2 mediante un cátodo de carbono-politetrafluoroetileno donde obtuvieron la producción de H_2O_2 en función del tiempo de electrólisis.

Al pasar una corriente de 100 mA a través de una solución acuosa de ácido sulfúrico de pH 3.0 con 0.05 mol dm^{-3} de Na_2SO_4 usando un Ti/Pt/ PbO_2 . Las electrólisis se realizaron: (a) en ausencia de anilina, (b) con 100 ppm de anilina (C) con la misma solución que en el caso (b) irradiada con luz UV de $\lambda = 360 \text{ nm}$. La concentración de H_2O_2 aumentó gradualmente hasta un valor de estado estable de aproximadamente 8 mmol dm^{-3} tras 4 horas de electrólisis. La

adición de Fe (II) a la solución de anilina causa un notable incremento en la mineralización debido a la generación de $\bullet\text{OH}$ (ídem).

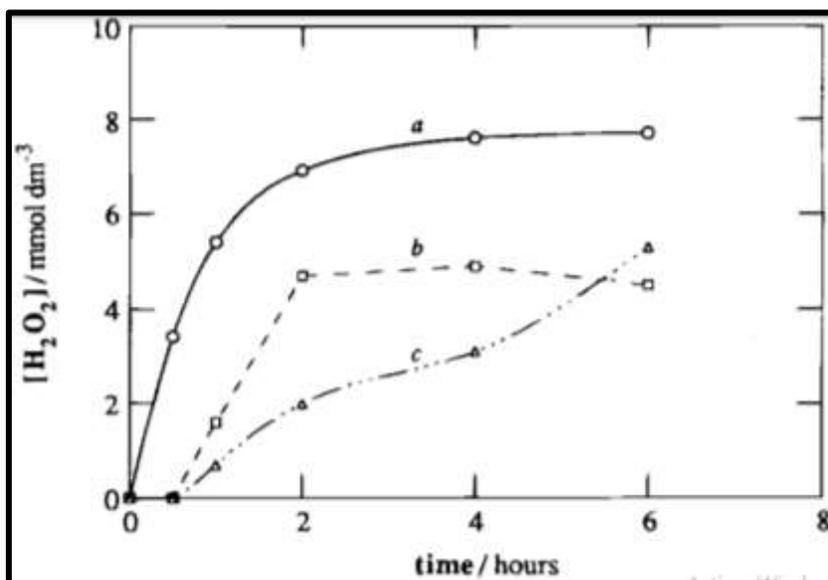


Figura 6.11. Comportamiento del H_2O_2 respecto al tiempo de electrólisis.

Fuente: Brillas et al., (1996).

6.16.2. ELIMINACIÓN DE FENOL MEDIANTE EL PROCESOS DE PEROXI-ELECTROCOAGULACIÓN

Vasudeban (2014), realizó “una eliminación eficiente de fenol del agua mediante procesos de peroxi-electrocoagulación”. Una de las formas más extendidas de contaminantes químicos orgánicos en las aguas residuales industriales es el fenol y sus compuestos. Estos compuestos son muy peligrosos debido a su escasa biodegradabilidad, alta toxicidad y aspectos ecológicos. El fenol es un carcinógeno potencial para los seres humanos, lo que plantea considerables problemas de salud, incluso en concentraciones bajas. Sus efectos tóxicos incluyen la permeabilización de las membranas celulares y la coagulación citoplásmica. Para ello es importante la optimización de procesos para la degradación de fenol.

Sus objetivos fueron la evaluación de pH, densidad de corriente y iones coexistentes en la eficiencia de remoción de fenol. Donde implementaron el proceso de peroxicoagulación para la eliminación de dicho contaminante, proceso que combina el método electro-fenton, generando radicales hidroxilo mediante H_2O_2 y Fe^{2+} para la mineralización de fenol y el proceso de

electrocoagulación para para la remoción de contaminante mediante los iones ferrosos actúan generados en la electrocoagulación actúan como materiales de coagulación en el tratamiento electroquímico (ídem).

Como resultados obtuvieron el efecto del pH del electrolito. El pH fue uno de los parámetros importantes que afectaron a la realización del proceso electroquímico. Para explicar este efecto, llevaron a cabo una serie de experimentos utilizando soluciones que contenían fenol de 2.5 mg L⁻¹, temperatura de la solución: 303 K; ánodo: acero dulce; cátodo: grafito; densidad de corriente: 0.10 A dm⁻²; duración: 30 min con un pH inicial que variaba en el rango de 2 a 10. A partir de los resultados, se puede ver que la tasa de eliminación aumentó con una disminución del pH (ídem).

Las eficiencias de eliminación a pH 2, 4, 6, 8 y 10 son 92, 88, 70, 52 y 38%, respectivamente. Los resultados se presentan en la figura 6.12. Se informa que la cinética de conversión de Fe²⁺ a Fe³⁺ se ve fuertemente afectada por el pH, la carga superficial de la partícula coagulante también varía con el pH. En general, a pH más bajo, el Fe es cada vez más soluble a diferencia de pH alto que se vuelve insoluble. A pH más bajo, los protones de la solución se reducen a H₂ en el cátodo y no se puede producir la misma proporción de iones hidróxido. A pH más bajo, se produjeron [Fe(OH)]²⁺ y [Fe(OH)]₂⁺ que son desventajosos para la precipitación con fenol. En el presente caso, la eficacia de eliminación de fenol es mayor en el caso de pH ácido debido a la formación de •OH. Aquí, la principal ventaja es que el •OH generado reaccionará con los contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales, lo que resultará en una mayor eficiencia de eliminación (ídem).

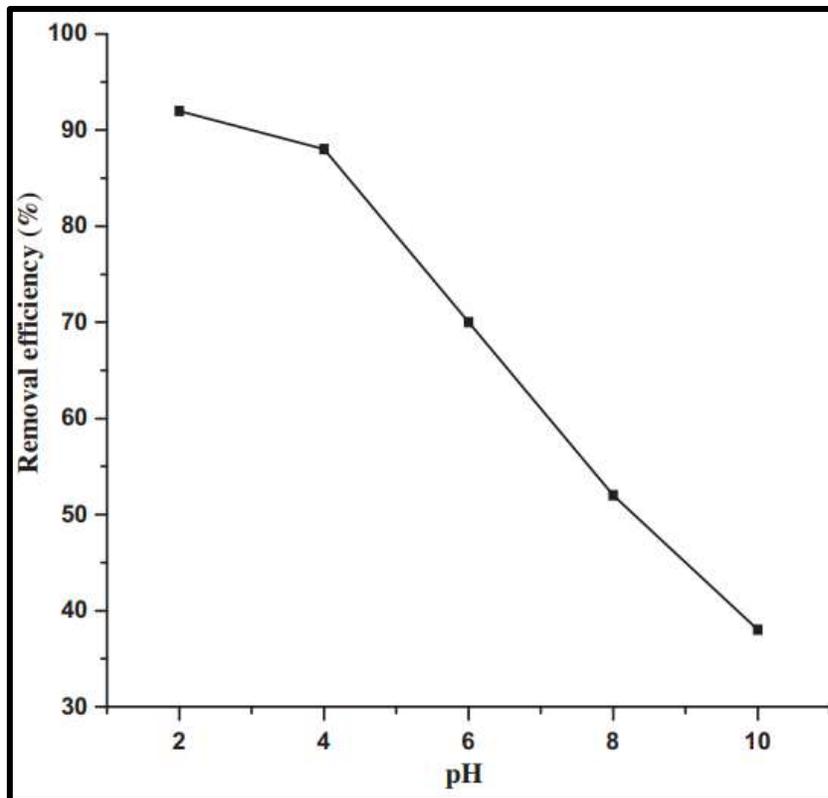


Figura 6.12. Efecto del pH del electrolito sobre la eficiencia de eliminación del fenol del agua.

Fuente: Vasudeban, (2014).

6.16.2.1. Efecto de la densidad de corriente

La densidad de corriente es uno de los factores importantes en procesos electroquímicos. Para examinar los efectos de la corriente densidad, se llevaron a cabo una serie de experimentos utilizando 2.5 mg L^{-1} de electrolito que contenía fenol, a pH 2.0, variando la densidad de corriente de 0.02 a 0.1 A dm^{-2} . Las eficiencias de remoción de fenol son 29, 46, 67, 90 y 92 para densidades de corriente de 0.02 , 0.04 , 0.06 , 0.08 y 0.1 A dm^{-2} respectivamente. Los resultados se presentan en la figura 6.13 (ídem).

De los resultados, se encuentra que, más allá de 0.08 A dm^{-2} , las eficiencias de remoción permanecen casi constantes para densidades de corriente más altas. Por tanto, se llevaron a cabo más estudios a 0.1 A dm^{-2} . Además, la cantidad de fenol eliminado depende de la cantidad de adsorbente (hidróxido férrico) generada, que está relacionada con el tiempo y la densidad de la corriente. Además, la tasa de generación de burbujas aumenta y el tamaño de la burbuja disminuye al aumentar la densidad de corriente. Ambos efectos son beneficiosos para una alta

eliminación de contaminantes por flotación. Además, la concentración de iones hidroxilo y la densidad de corriente también tienen una clara influencia en los resultados: una alta densidad de corriente favorece la disolución del hierro y la generación de radicales hidroxilo, lo que resulta en una alta eficiencia de eliminación (ídem).

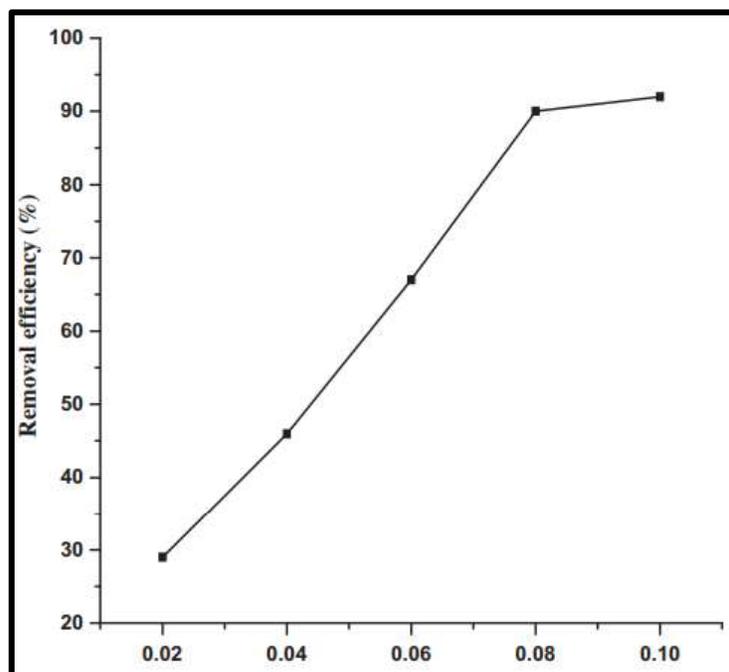


Figura 6.13. Efecto de la densidad de corriente sobre la eficiencia de eliminación de fenol del agua.

Fuente: Vasudeban, (2014).

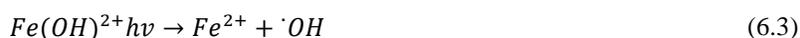
Concluyeron que la remoción de fenol por el método de peroxi-electrocoagulación tiene éxito. Demostrando que se logró la máxima eficiencia de eliminación del 92% a una densidad de corriente de 0.1 A dm⁻² y pH de 2.0 utilizando acero dulce como ánodo y acero inoxidable como cátodo en un tiempo de electrólisis de 30 minutos. El hidróxido férrico y el radical hidroxilo generado en la celda elimina el fenol presente en el agua. Los resultados de la escala piloto muestran que, el proceso era tecnológicamente factible (ídem).

6.16.3. DEGRADACIÓN DEL HERBICIDA ÁCIDO 4- CLOROFENOXIACÉTICO

Brillas et al. (2003), llevaron a cabo el “tratamientos de peroxicoagulación y fotoperoxi-coagulación del herbicida ácido 4-clorofenoxiacético en medio acuoso utilizando un cátodo de difusión de oxígeno”. Los herbicidas clorofenoxi se utilizan ampliamente como reguladores del crecimiento de las plantas con fines agrícolas y no agrícolas. Esta familia de herbicidas resiste la biodegradación y se considera moderadamente tóxica clase (II o III) hacia los seres humanos y los animales por la Organización Mundial de la Salud. Debido al uso generalizado de estos productos, están presentes en concentraciones muy bajas en aguas subterráneas y superficiales. Se están realizando esfuerzos de investigación para desarrollar métodos de oxidación baratos y rápidos para lograr la destrucción de dichos contaminantes.

Se estudió la influencia de diferentes parámetros experimentales sobre la degradación del 4-CPA para determinar la capacidad oxidativa de la peroxicoagulación y fotoperoxi-coagulación, así como sus condiciones óptimas de operación. Realizaron comparativas de las concentraciones de 4-CPA entre 388 y 40 ppm en 0.05 M Na₂SO₄ + H₂SO₄ en el pH inicial valores entre 2.0 y 6.0, a corrientes constantes de 100, 300 y 450 mA fueron estudiadas para cada método. Algunos experimentos también se llevaron a cabo sin regulación del pH o ajustando la solución pH cada 10 minutos, mediante la adición de pequeños volúmenes de 0.5 M H₂SO₄ hasta alcanzar un volumen total máximo de 5 mL (ídem).

Se llevó a cabo el proceso electro-fenton con un ánodo de Pt y se agregó Fe²⁺ catalítico a la solución ácida para permitir que los contaminantes se degraden principalmente por la acción combinada del •OH. En el proceso fotoelectro-fenton, la solución también se irradió con luz ultravioleta para acelerar el proceso de mineralización mediante la fotólisis de los complejos de Fe³⁺, por ejemplo, con ácido oxálico, y/o mediante la mejoró la tasa de regeneración de Fe²⁺ a partir de la fotorreducción de especies de Fe³⁺ a través de la foto fenton (fórmula 6.34) (ídem).



Por el contrario, el proceso de peroxicoagulación utilizó un ánodo de Fe de sacrificio para suministrar Fe²⁺ soluble a la solución, donde el exceso de Fe³⁺ precipita como Fe III hidratado

óxido $[\text{Fe}(\text{OH})]_3^+$. Luego, una alta concentración de radicales se degradó mediante los OH y su coagulación con el precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Mientras que el H_2O_2 se acumula en el medio durante los procesos de electro-fenton y fotoelectro-fenton, en la peroxicoagulación se consume completamente, probablemente debido a su rápida reacción con la alta concentración de Fe^{2+} presente en el medio dando una alta concentración de radicales. Esto podría explicar la degradación eficiente del 4-clorofenol y la anilina por peroxi-coagulación, en comparación con su ineficiente destrucción por electrocoagulación realizada con un cátodo de grafito, donde el H_2O_2 no se produce de manera significativa (ídem). Donde obtuvieron:

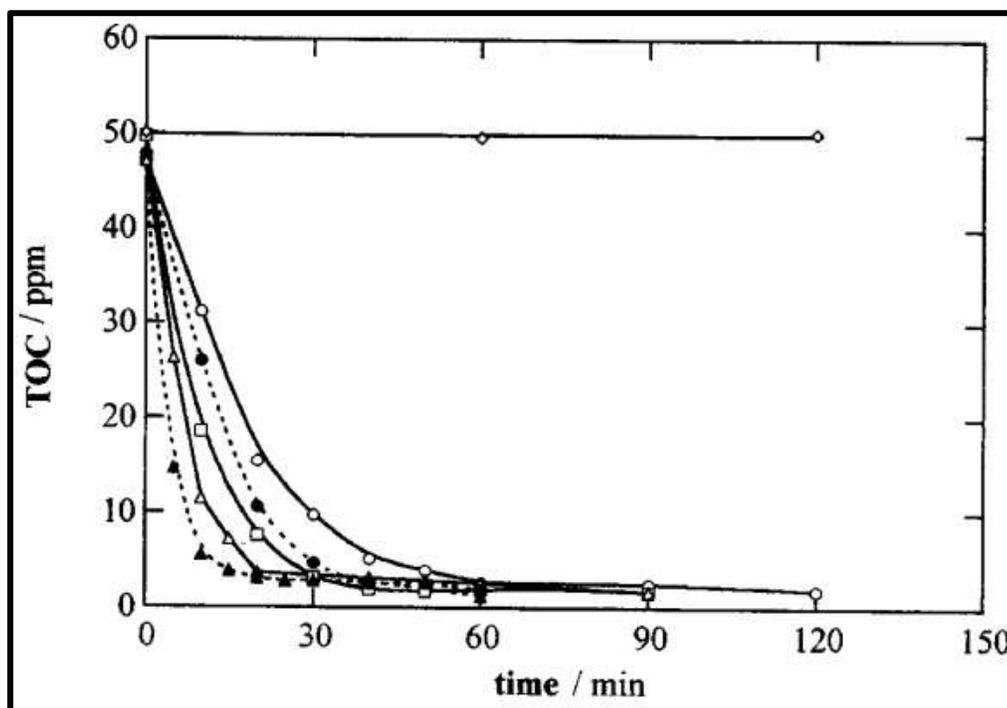


Figura 6.14. Remoción de TOC vs. tiempo de electrólisis para la degradación de 100 mL de una solución de 4-CPA de 97 ppm en 0.05 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ de pH inicial 3.0. (◇). Electrocoagulación a 100 mA. Peroxi-coagulación en (○) 100, (□) 300 y (△) 450 mA. Fotoperoxi-coagulación en (●) 100 y (▲) 450 mA.

Fuente: Brillas et al., (2003).

Ambos procesos siempre estuvieron acompañados de una precipitación progresiva de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Valores reproducibles para la desintegración de TOC soluble (relacionados con todos los compuestos orgánicos presentes en el medio) se obtuvieron en todas las condiciones experimentales. Como ejemplo, la figura 6.14 muestra la remoción comparativa de TOC para una solución de herbicida de 97 ppm a pH 3.0, cuando se electrolizó a diferentes corrientes constantes durante un máximo de 2 horas como por tales métodos, así como por

electrocoagulación. Para estos ensayos, no se reguló el pH de la solución, alcanzando valores finales que oscilaron entre 5.6 y 6.2. No se puede observar la degradación del herbicida bajo electrocoagulación a 100 mA, lo que indica que el precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formado no retiene 4-CPA. Por el contrario, el TOC de la solución se reduce rápidamente cuando el H_2O_2 se electrogenera mediante peroxicoagulación y fotoperoxi-coagulación a 100 mA. Como puede verse en la figura 6.14, más del 95% de la eliminación de TOC se logra después de 1 hora de ambos tratamientos (ídem).

Este comportamiento puede ser explicado por la rápida reacción del 4-CPA y sus productos con $\bullet\text{OH}$ debido a la electrogeneración estequiométrica simultánea de H_2O_2 por el cátodo de difusión de O_2 y Fe^{2+} por oxidación del ánodo. Además, la disminución del TOC soluble se acelera mediante la coagulación de los productos de oxidación con el precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, como se analiza a continuación. La tasa más rápida de descomposición del TOC encontrada para la fotoperoxi-coagulación a 100 mA puede estar relacionada con una mayor tasa de producción de $\bullet\text{OH}$ debido a la reacción 35 y/o fotodescomposición adicional de intermedios estables en condiciones de peroxicoagulación (ídem).

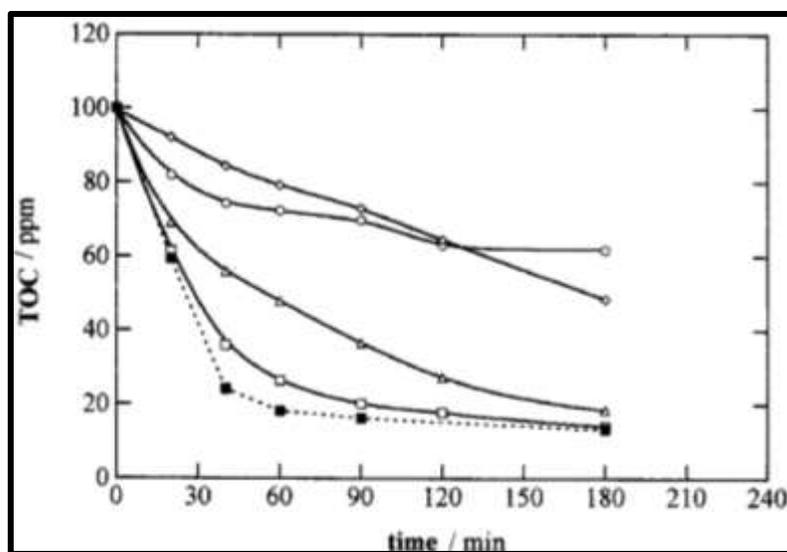


Figura 6.15. Reducción de TOC para el tratamiento de peroxi-coagulación de 100 mL de soluciones de 4-CPA de 194 ppm en Na_2SO_4 0.05 M + H_2SO_4 pH inicial de: (○) 2.0, (□) 3.0, (△) 4.0 y (◇) 6.0 a 100 mA. Curva (■) corresponde a la degradación de la solución de pH 3.0 por fotoperoxi-coagulación en las mismas condiciones.

Fuente: Brillas et al., (2003).

Para aclarar el posible efecto del pH sobre la degradación del 4-CPA, se electroizaron soluciones de herbicidas de 194 ppm de pH 2.0, 3.0, 4.0 y 6.0 a 100 mA y 35 °C, durante 3 horas. Estos experimentos se llevaron a cabo ajustando continuamente el pH de la solución a su valor inicial añadiendo pequeños volúmenes de H₂SO₄ 0.5 M cada 10 minutos. Como se ilustra en la figura 6.15, la peroxicoagulación no tiene suficiente poder oxidativo para descontaminar rápidamente las soluciones de pH 2.0 y 6.0, porque sólo se alcanzan reducciones máximas de TOC de 38 y 53%, respectivamente. La degradación más rápida ocurre a pH 3.0, donde la solución final alcanza el 86% de descontaminación, aunque a pH 4.0, el método ya es lo suficientemente potente como para destruir el 84% del TOC (ídem).

La figura 6.15 también muestra que la fotoperoxi-coagulación a pH 3.0 provoca un aumento significativo en la tasa de degradación del herbicida, pero solo permite un ligero aumento en su reducción máxima de TOC hasta el 88%. Este comportamiento sugiere que, bajo la acción de la luz ultravioleta, los intermedios no se fotodescomponen, y luego se destruyen más rápidamente por la producción de más •OH a partir de la reacción de foto-fenton (ídem).

Estos hallazgos indican que el pH 3.0 es óptimo para los tratamientos de peroxicoagulación y fotoperoxi-coagulación, bajo regulación de pH. Dado que este pH es similar al pH óptimo 2.8 reportado para la reacción de fenton, la eliminación más rápida de TOC encontrada a pH 3.0 puede asociarse con la tasa de producción más rápida de •OH mejorando la destrucción de todos los orgánicos. Además, si se comparan los resultados obtenidos para ambos métodos sin y con regulación del pH. Se puede concluir que la degradación del 4-CPA es favorecido cuando el pH de la solución no está regulado (ídem).

Las consideraciones anteriores nos permiten establecer que la fotoperoxi-coagulación tiene una capacidad oxidativa ligeramente superior a la peroxicoagulación, aunque ambas técnicas producen una rápida y completa de contaminación de aguas contaminadas con 4-CPA dentro de un amplio rango de condiciones experimentales trabajando sin regulación de pH. Sin embargo, cuando se regula el pH de la solución, se vuelven más eficientes a un pH óptimo de 3.0. También es digno de mención que ambos métodos son más efectivos para destruir soluciones de este herbicida que sus tratamientos electro fenton y fotoelectro-fenton (ídem).

En trabajos previos se han encontrado que una solución de 4-CPA de 97 ppm de pH 3.0 con Fe^{2+} 1 mM tratada a 100 mA y necesita alrededor de 3 horas para lograr el 98% de remoción de TOC por el proceso fotoelectro-fenton, mientras que para el proceso electro-fenton solo logra reducir TOC en un 60%. Después de 3 horas de tratamiento. Estos resultados son mucho más pobres que los obtenidos por peroxicoagulación y fotoperoxi-coagulación, ya que los dos últimos requieren menos de 1 hora para degradar más del 95% de la misma solución en condiciones operativas similares (ídem).

Se ha demostrado que las soluciones ácidas de 4-CPA pueden degradarse rápidamente mediante peroxicoagulación y fotoperoxi-coagulación utilizando un ánodo de Fe y un cátodo de difusión de O_2 . Esto es posible debido a la rápida producción de OH oxidante. La identificación y cuantificación de productos estables por cromatografía de fase inversa y de exclusión iónica permiten establecer que el 4-CPA se oxida a 4-clorofenol y ácido glicólico. Una mayor degradación del 4-clorofenol produce 4-clorocatecol, hidroquinona y p-benzoquinona, que se transforman en ácido oxálico a través de los ácidos málico, maleico y fumárico. En este proceso, la mayor parte del cloro contenido en el herbicida inicial se libera al medio en forma de ion cloruro. El ácido glicólico también se degrada a ácido oxálico, generando ácidos glioxílico y fórmico como intermedios. El ácido fórmico se convierte directamente en CO_2 . Una parte del ácido oxálico forma complejos Fe^{3+} oxalato, y todas estas especies son finalmente oxidado a CO_2 (ídem).

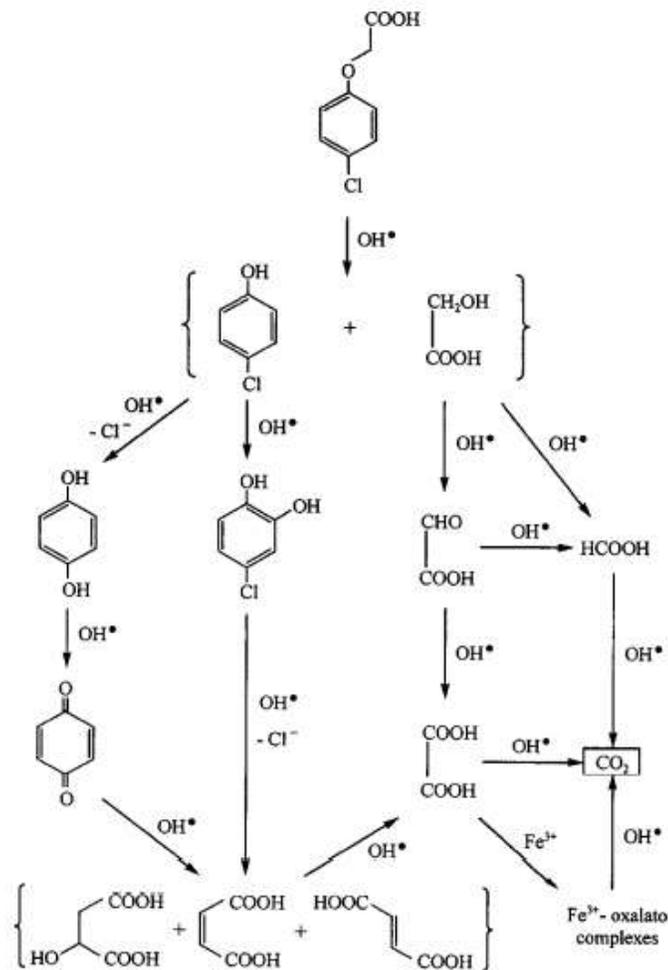


Figura 6.16. Secuencia de reacción propuesta para la degradación de 4-CPA.

Fuente: Brillas et al., (2003).

6.16.4. CUANTIFICACIÓN DE RADICALES HIDROXILO

Nagarajan et al. (2016), realizaron la comparativa de fotocatalizadores activos de luz visible y UV mediante cuantificación de radicales hidroxilo”. Su principal objetivo fue determinar la capacidad de producción de $\bullet\text{OH}$ en fotocatalizadores semiconductores y para la determinación de los mismos utilizaron una sonda química: la cumarina para producir 7-hidroxicumarina, el único producto de hidroxilación fluorescente de esta reacción para cuantificar indirectamente $\bullet\text{OH}$ producidos. La absorbancia de la cumarina se controló utilizando un espectrofotómetro UV-vis Cary 300 Scan a 277 nm, con una velocidad de exploración de 400 nm min^{-1} . La fluorescencia de la 7-hidroxicumarina se midió en un espectrofotómetro de luminiscencia PerkinElmer LS 50 B, utilizando una longitud de onda de excitación de 332 nm y una longitud

de onda de emisión a 456 nm. La anchura de la rendija de excitación y emisión fue de 4 mm y la velocidad de exploración fue de 200 nm min⁻¹.

Donde obtuvieron que el fotocatalizador P25 bajo luz ultravioleta produjo la mayor concentración de •OH (16.9 mM), seguido de WO₃ (0.56 mM) y Pt-C₃N₄ (0.25 mM). También se determinó la tasa máxima de producción de •OH para P25, WO₃ y Pt-C₃N₄ y se encontró que era 35.6 mM hr⁻¹, 0.28 mM hr⁻¹, 0.88 mM hr⁻¹, respectivamente. Se concluyó que, si en el futuro se van a fabricar fotocatalizadores que absorben luz visible con el propósito de oxidación fotocatalítica, sus tasas (y cantidades) de producción de •OH deben determinarse y compararse con P25 (ídem).

6.16.5. LA ELIMINACIÓN DE NIVELES BAJOS DE MATERIA ORGÁNICA

Harrington y Pletcher (1999), llevaron a cabo la investigación de “La eliminación de niveles bajos de materia orgánica de soluciones acuosas utilizando Fe (II) y peróxido de hidrógeno formado in situ en electrodos de difusión de gas”. Debido a la creciente aparición de contaminantes orgánicos por las diferentes industrias en aguas residuales carentes de un correcto tratamiento.

Su objetivo fue la degradación de bajas concentraciones de contaminantes orgánicos como fenol, anilina y ácido acético, implementando un cátodo de difusión de oxígeno recubierta con una tela de carbono-politetrafluoroetileno no catalizado. Todas las soluciones contenían Na₂SO₄ 50 mM, pH 2 y Fe (II) 1 mM, para la electrogeneración in situ de H₂O₂. Donde obtuvieron la siguiente tabla de información (ídem).

- a. Tiempo para la eliminación del 90% de la DQO.
- b. Eficiencia actual para una eliminación del 90% de DQO.

C (mM)	-E (mV) vs. SCE	I (mA cm ⁻²)	T 90 ^a (s)	Φ90 ^b (%)
Anilina	800	50	1740	50
0.5	1000	70	1020	64
	1200	95	800	56
Ácido acético	600	25	3225	59
2.0	800	48	1800	66
	1000	73	1350	65
	1200	100	825	67
	1400	130	570	70
Formaldehído				
3.0	500	50	750	80
6.5	500	52	2580	63

Tabla 6.4. La eliminación de compuestos orgánicos utilizando un cátodo de difusión de gas de carbono XC72-R.

Fuente: Harrington y Pletcher, (1999).

Se confirmó que la demanda química de oxígeno en soluciones acuosas resultante de una amplia gama de compuestos orgánicos (incluidos compuestos aromáticos y alifáticos y colorantes azo) puede reducirse a <10 ppm utilizando peróxido de hidrógeno electrogenerado en presencia de Fe (II). También se demuestra que los electrodos de difusión de gas fabricados mediante la serigrafía de una capa activa de polvo de carbono XC72-R/8% PTFE sobre un soporte de papel de fibra de carbono permiten que la destrucción se complete a densidades de corriente de 0.1 A cm⁻² (con un gas oxígeno alimentación) (ídem).

6.16.6. GENERACIÓN DE RADICALES HIDROXILO EN EL PROCESO ELECTRO-FENTON

Kubo y Kawase (2018), realizaron la “generación de radicales hidroxilo en el proceso de peroxicoagulación con producción electroquímica in situ de reactivos fenton mediante cátodo de electrodo de difusión de gas y ánodo de hierro”. Debido a que el suministro externo y

continuo de reactivos fenton a los reactores se ha convertido en un obstáculo para el uso práctico de los procesos fenton. Se examinó la generación de $\bullet\text{OH}$ bajo la densidad de corriente constante (J) usando un potenciostato de tres electrodos. Donde evaluaron las siguientes condiciones de trabajo: J: 0.83, 1.7, 3.3, 5.8 y 8.3 mA cm^{-2} . pH: 2, 3, 4 y 5 (ídem).

Obtuvieron que a las densidades de corriente de 0.83 y 1.7 mA cm^{-2} , las cantidades de $\bullet\text{OH}$ generado aumentaron de forma bastante gradual y monótona después del rápido aumento inicial y después de 480 minutos alcanzaron 0.0098 y 0.018 mM, respectivamente. Más allá de $J= 3.3 \text{ mA cm}^{-2}$, la cantidad de $\bullet\text{OH}$ generada disminuyó después del rápido aumento inicial. Las cantidades máximas de $\bullet\text{OH}$ generadas a densidades de corriente de 3.3, 5.8 y 8.3 mA cm^{-2} fueron 0.017, 0.022 y 0.021 mM, respectivamente. La tasa de generación más alta de $\bullet\text{OH}$ se obtuvo para $J = 5.8 \text{ mA cm}^{-2}$. Con un mayor aumento en la corriente, como se muestra en la figura 6.17, para la generación de $\bullet\text{OH}$, se observa claramente que la generación de $\bullet\text{OH}$ en el proceso de electro-fenton se vio significativamente afectada por el pH de la solución. Las cantidades máximas de $\bullet\text{OH}$ generado obtenidas a pH 2, 3, 4 y 5 fueron 0.0084, 0.022, 0.016 y 0.0047 mM, respectivamente. Estos resultados confirmaron que el pH óptimo de la solución para la generación de $\bullet\text{OH}$ en el proceso electro-fenton es 3, como se muestra en la figura 6.18 (ídem).

Donde concluyeron que a generación $\bullet\text{OH}$ se mejoró con el aumento de la densidad de corriente. La generación máxima de $\bullet\text{OH}$ en el presente sistema electro-fenton se obtuvo a la densidad de corriente de 5.8 mA cm^{-2} . Se encontró que el pH óptimo para la generación de $\bullet\text{OH}$ en el proceso de electro-fenton era 3 (ídem).

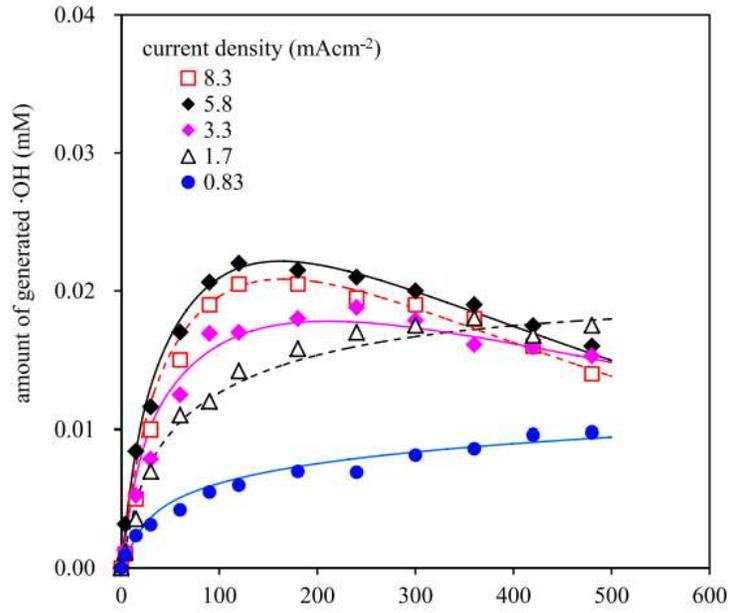


Figura 6.17. Generación de radicales hidroxilo con $J= 5.8 \text{ mA cm}^{-2}$.

Fuente: Kubo y Kawase, (2018).

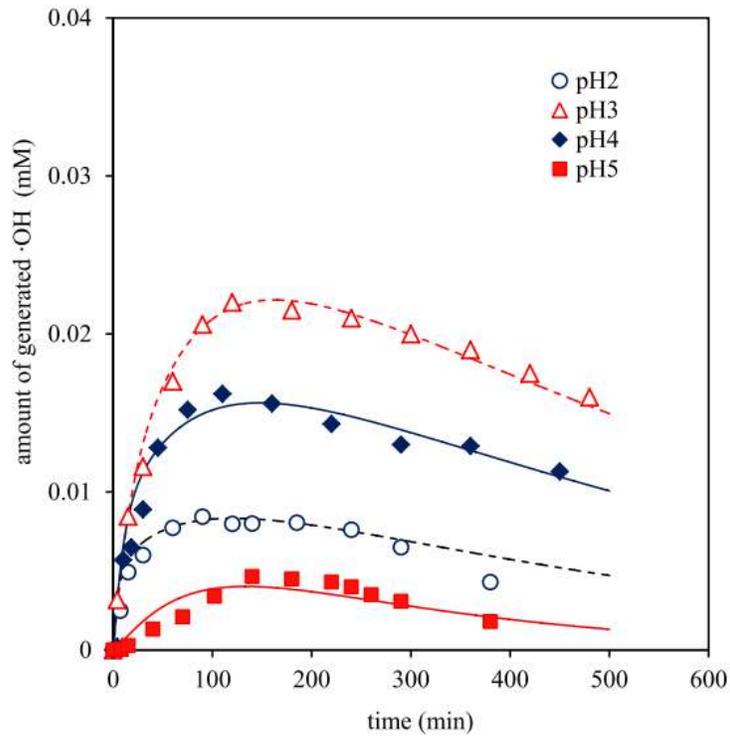


Figura 6.18. Generación de radicales hidroxilo a pH 3.

Fuente: Kubo y Kawase, (2018).

6.16.7. ELIMINACIÓN DE ACRILONITRILO MEDIANTE PEROXICOAGULACIÓN (PC)

Ren et al (2018), llevaron a cabo la investigación de “eliminación de acrilonitrilo de alta eficiencia energética mediante peroxicoagulación (PC) con cátodo de fieltro de grafito modificado: factores de influencia, posible mecanismo”. El consumo energético de los procesos de oxidación avanzada suele ser alto debido al tiempo de electrolisis necesario para un porcentaje permisible en la remoción de contaminantes. Se estudió comparativamente mediante electro-fenton (EF) y electrocoagulación (EC), evaluando las siguientes condiciones de trabajo: pH: 3, 7, 9, 11 y $J= 50, 100, 200$ y 300 . Obteniendo los siguientes resultados.

6.16.7.1. Electrocoagulación:

Figura 6.19. Representa el curso temporal de la eficiencia de eliminación de acrilonitrilo a pH inicial 3, 7, 9, 11, con condiciones de acrilonitrilo 100 mg L^{-1} , Na_2SO_4 0.05 M y $I= 100 \text{ mA}$. La tendencia de eliminación de acrilonitrilo al valor de pH investigado fue $\text{pH} = 7$ (83.16%) > $\text{pH} = 9$ (73.64%) > $\text{pH} = 3$ (65.16%) > $\text{pH} = 11$ (59.88%). Además, como se muestra en la figura 6.20 con 100 mg L^{-1} de acrilonitrilo, Na_2SO_4 0.05 M y $\text{pH} 7$, el EEC fue el más bajo a 50 mA (8.46 kWh kg^{-1}), la eliminación de acrilonitrilo fue insatisfactoria. El EEC aumentó drásticamente de 14.43 a $83.16 \text{ kWh kg}^{-1}$ con la corriente aumentada de 100 a 300 mA , mientras que la eliminación de acrilonitrilo no aumentó significativamente. Por lo tanto, se consideró que 100 mA era la corriente óptima (ídem).

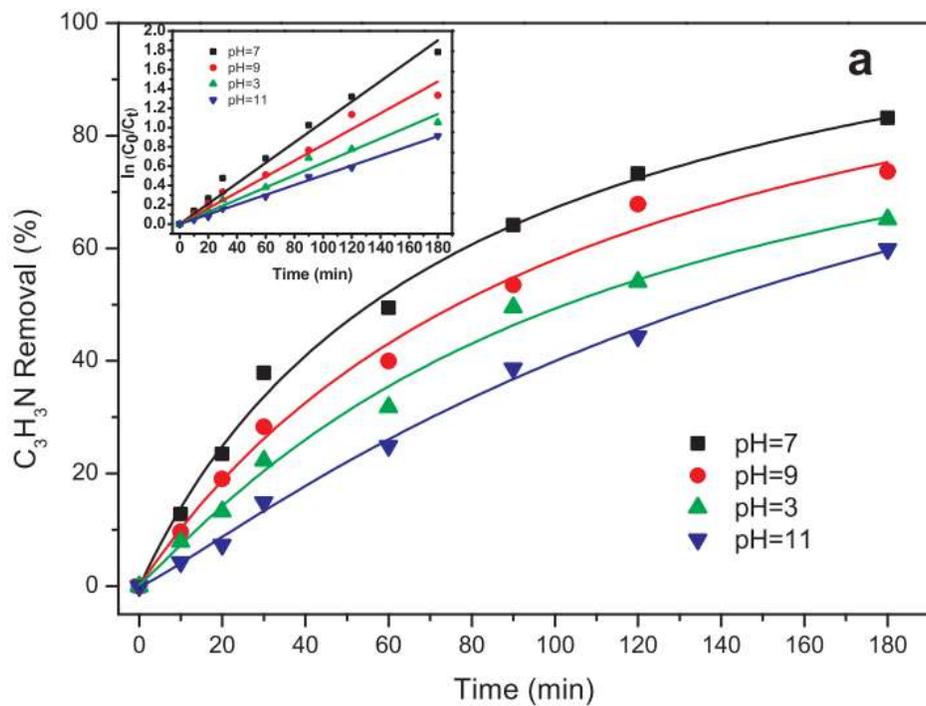


Figura 6.19. Influencia del pH (a) en la eliminación de acrilonitrilo por EC.

Fuente: Ren et al., (2018).

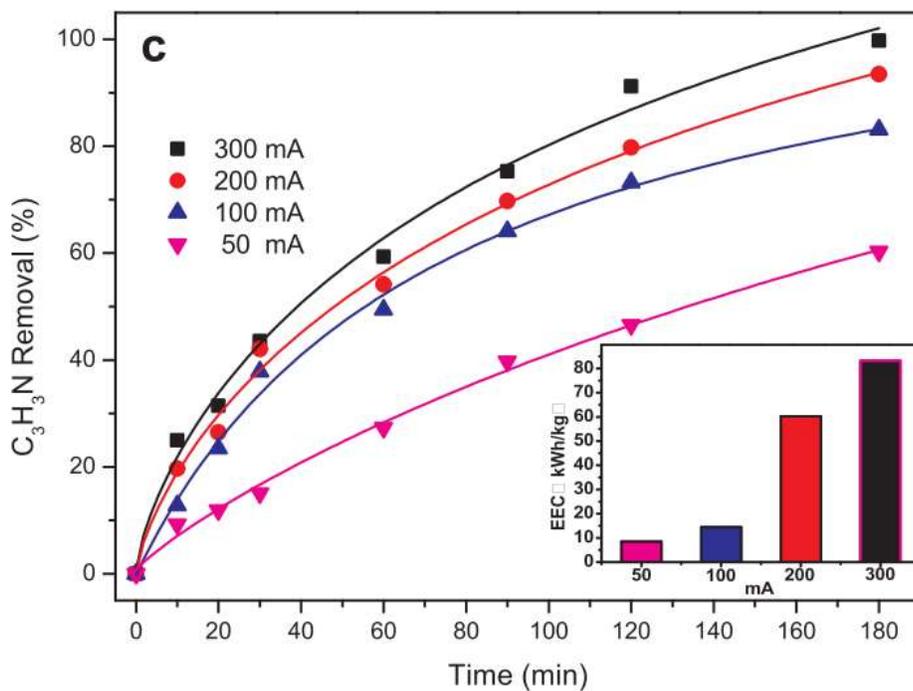


Figura 6.20. Influencia de la corriente aplicada (c) en la eliminación de acrilonitrilo por EC.

Fuente: Ren et al., (2018).

6.16.7.2. Electro-fenton:

En la figura 6.21 bajo condiciones de acrilonitrilo 100 mg L^{-1} , Na_2SO_4 0.05 M , $I= 100 \text{ mA}$, Fe^{2+} 0.4 mM y caudal de oxígeno 80 mL min^{-1} , se muestra, cuando el pH aumentó de 3 a 11, la eficiencia de remoción de acrilonitrilo disminuyó de 72.32% a 37.70%. Se llevaron a cabo experimentos a la corriente aplicada en el rango de 50 a 300 mA (ídem).

En la figura 6.22 bajo condiciones de acrilonitrilo 100 mg L^{-1} , Na_2SO_4 0.05 M , pH 3.0, Fe^{2+} 0.4 mM , caudal de oxígeno 80 mL min^{-1} , se observó que una corriente aplicada aumentada mejoraba la eficacia de eliminación de acrilonitrilo, desde 47.1% a 50 mA hasta 86.4% a 300 mA (ídem).

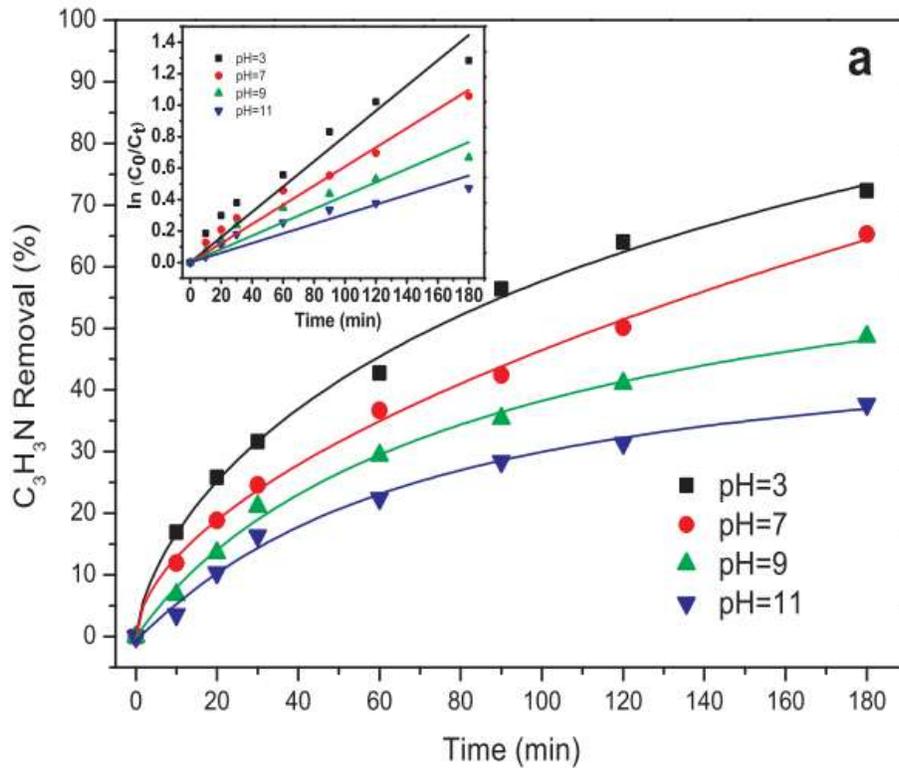


Figura 6.21. Influencia del pH inicial sobre la eliminación de acrilonitrilo por EF.

Fuente: Ren et al., (2018).

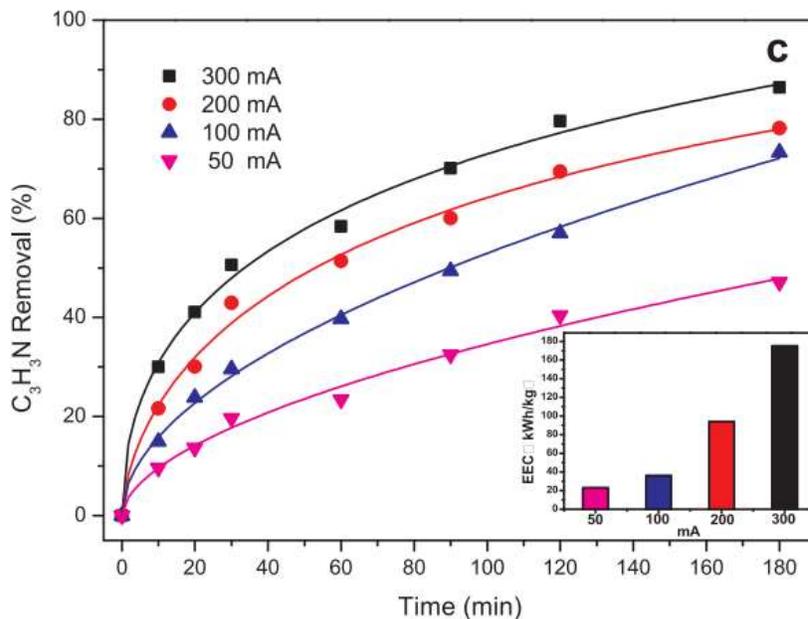


Figura 6.22. Influencia de la corriente aplicada sobre la eliminación de acrilonitrilo por EF.

Fuente: Ren et al., (2018).

6.16.7.3. Peroxicoagulación:

Como se muestra en la figura 6.23, con condiciones de acrilonitrilo 100 mg L^{-1} , Na_2SO_4 0.05 M , $I= 100 \text{ mA}$ y caudal de oxígeno 80 mL min^{-1} , la remoción más lenta ocurrió a pH 3.0, donde la remoción de acrilonitrilo alcanzó 75.16% después de 180 min, un valor menor al 86.2% y 89.2% a pH 11 y 9.0, respectivamente. La remoción más rápida ocurrió a pH 7.0, donde la eficiencia de remoción alcanzó el 88.4% en menos de 120 minutos (ídem).

Estos hallazgos indicaron que el efecto combinado entre EC y EF fue el más obvio a pH 7.0. Además, la eficiencia de remoción de acrilonitrilo osciló entre el 75.16% y el 91.3% en el PC a medida que el pH inicial aumentaba de 3 a 11. Para las condiciones de acrilonitrilo 100 mg L^{-1} , Na_2SO_4 0.05 M , pH 7 y caudal de oxígeno 80 mL min^{-1} , la eficiencia de eliminación de acrilonitrilo aumentó de 79.87% a 97.3% y de 42.3% a 73.3% respectivamente con el aumento de corriente de 50 a 300 mA (figura 6.24) (ídem).

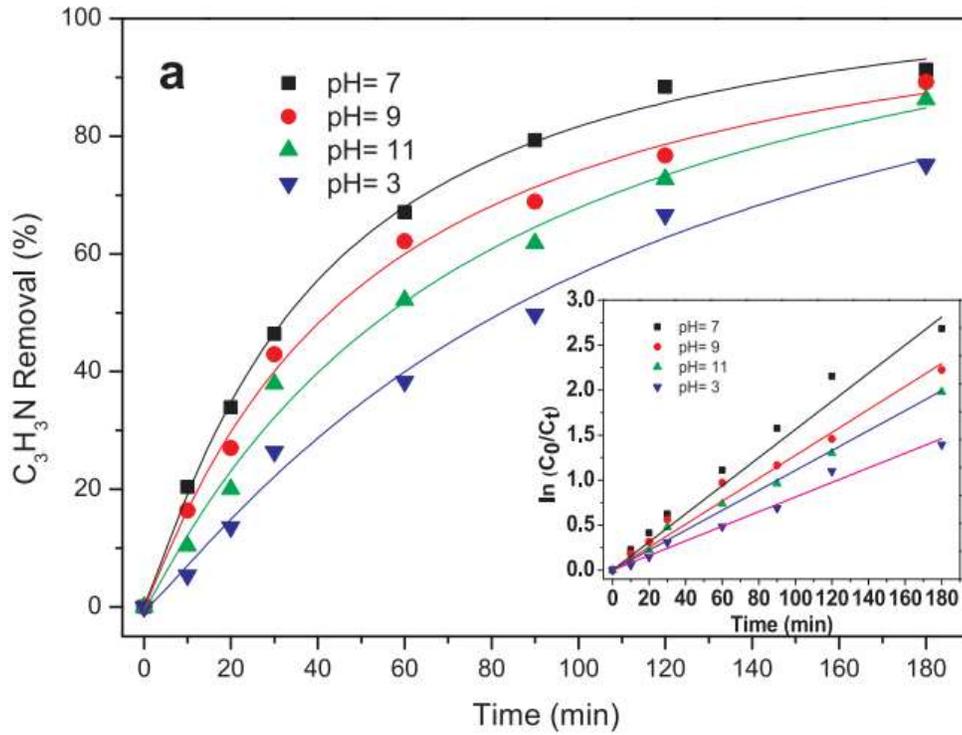


Figura 6.23. Influencia del pH en la eliminación de acrilonitrilo por PC.

Fuente: Ren et al., (2018).

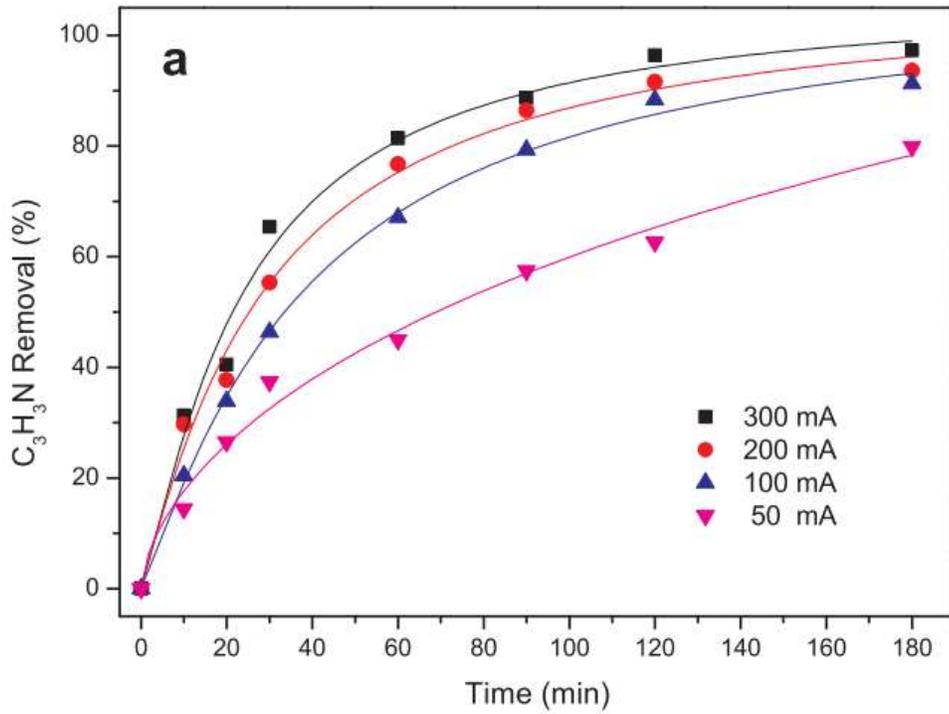


Figura 6.24. Influencia de la corriente sobre el acrilonitrilo por PC.

Fuente: Ren et al., (2018).

Los resultados mostraron que el acrilonitrilo se eliminó lenta e ineficazmente por EC y EF, mientras que por PC no solo fue más rápido, sino también efectivo en amplios rangos de pH de 3.0-9.0, lo que superó las limitaciones de pH para EC y EF. Además, el consumo de energía eléctrica (EEC) de EF, EC y PC fue 36.01, 14.43 y 3.08 kWh kg⁻¹ respectivamente, lo que resultó que la PC era fue más económica (ídem).

7. MATERIALES Y MÉTODOS

7.1. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

Se utilizó una celda electrolítica sin división, con una chaqueta de calentamiento la cual era abastecida por un recirculador de la marca Polyscience de agua común para mantener la celda a 25 °C durante el experimento. La celda se encontraba sobre una parrilla de agitación de la marca Barnstead Thermolyne modelo Cimarec la cual controlaba un agitador magnético implementado para el transporte de masa dentro de la celda. El reactor estaba constituido por un ánodo y un cátodo, ambos planos, con una distancia inter-electrodos de 1 cm, el ánodo utilizado para la determinación de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) fue de Ti/Pt, y para el proceso de peroxicoagulación se implementó un ánodo de Fe.

El cátodo utilizado para ambas producciones fue un cátodo de difusión de oxígeno, el cual estaba conectado en la parte superior del mismo a una línea de oxígeno libre de hidrocarburos. Dicho oxígeno es usado para evitar las trazas de hidrocarburos del oxígeno común que terminan por intervenir en la reacción fenton. Dicha línea era controlada por un medidor de flujo de la marca Cole Parmer la cual mantenía el flujo constante de 1.00 L min^{-1} necesario para la generación de H_2O_2 . El cátodo estaba constituido por un alambre y una malla de Ni/Cr utilizados para la conducción de la energía eléctrica, y una tela de grafito-politetrafluoretileno donde ocurre la reducción del oxígeno para la producción de H_2O_2 . La celda fue alimentada con una fuente de poder de la marca GW INSTEK modelo GPE-3323.



Celda electrolítica sin división, con chaqueta de calentamiento.



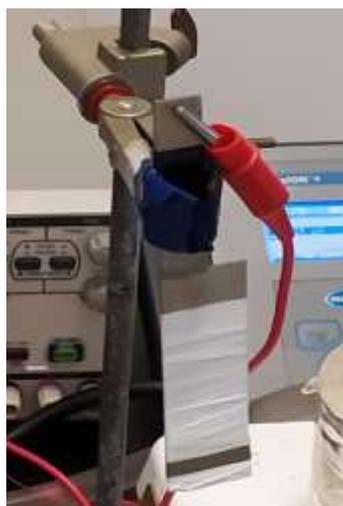
Recirculador de agua común para mantener la celda a 25 °C.



Parrilla de agitación.



Agitador magnético.



Ánodo de Ti/Pt.



Ánodo de Fe.

 <p>Cátodo de difusión de oxígeno.</p>	 <p>Tela de Carbón-PTFE.</p>
 <p>Medidor de flujo</p>	 <p>Fuente de poder.</p>
 <p>Oxígeno libre de hidrocarburos.</p>	

Tabla 7.1 Descripción del sistema experimental.

Fuente: Propia.

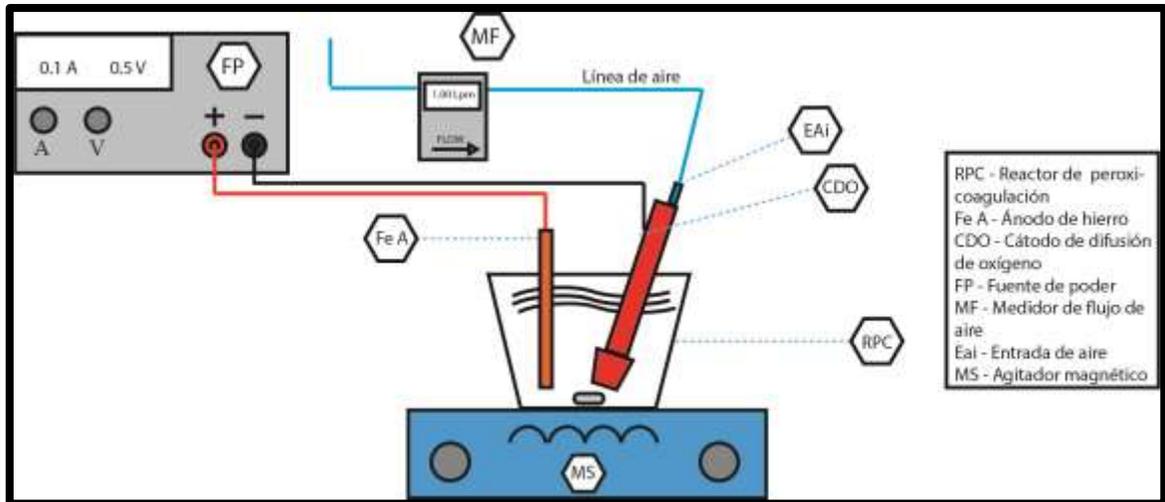


Figura 7.1. Representación gráfica del montaje experimental.

Fuente: Propia.



Figura 7.2. Sistema experimental.

Fuente: Propia.

7.2. REACTIVOS UTILIZADOS

- Agua desionizada (H_2O).
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) comercial al 30%.
- Sulfato de sodio (Na_2SO_4), anhídrido granular 99% de pureza, de la marca J.T Baker.
- Oxisulfato de Titanio ($TiO(SO_4)$) 99.99% de pureza, de la marca Sigma-Aldrich.
- Cumarina ($C_9H_6O_2$) (HPLC) 99% de pureza de la marca Sigma-Aldrich.
- 7-hidroxycumarina ($C_9H_6O_2$) 99.5% de pureza, de la marca SUPELCO.
- Hidróxido de sodio ($NaCl$) 99% de pureza de la marca J.T Baker.
- Ácido clorhídrico (HCl) 35-38% de pureza, de la marca J.T Baker.
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) 95.4% de pureza, de la marca J.T Baker.
- Oxígeno libre de hidrocarburos (O_2).

7.3. ELECTROGENERACIÓN DE H_2O_2

Para el proceso de peroxicoagulación se requiere una correcta electrogeneración de H_2O_2 , para ello se llevó a cabo la cuantificación del mismo.

Para la cuantificación de H_2O_2 , se empleó el montaje experimental descrito anteriormente utilizando ánodo de Ti/Pt y cátodo de difusión de oxígeno con el flujo constante de oxígeno libre de hidrocarburos a razón de 1.00 L min^{-1} , para la electrogeneración de H_2O_2 , evaluando con el sistema descrito a continuación los siguientes factores:

- Producción de H_2O_2 con las siguientes densidades de corriente: 3.18 mA cm^{-2} , 9.54 mA cm^{-2} , 15.91 mA cm^{-2} , 22.28 mA cm^{-2} a pH 3.
- Producción de H_2O_2 con distinto pH: 3, 5, 7 y 9. Con una densidad de corriente de 22.28 mA cm^{-2} .

7.3.1. Cuantificación de H_2O_2

Para cuantificar el H_2O_2 se realizó una curva de calibración con H_2O_2 comercial al 30% a diferentes concentraciones, en un rango de 1 a 6 mM, utilizando el método de oxisulfato de titanio $TiO(SO_4)$, el cual se basa en la formación del complejo H_2TiO_4 (fórmula 7.1), dicha

reacción presenta señal fuerte a longitud de onda, λ de 406 nm (Vigil, 2016). La curva de calibración se muestra en anexos. Una vez obtenida la curva de calibración del reactivo se llevó a cabo la cuantificación del H_2O_2 electrogenerado. Como electrolito soporte se utilizó sulfato de sodio (Na_2SO_4) 0.05 M, utilizando un volumen de reacción de 50 mL.

La cuantificación se realizó con intervalos de medición de 5 minutos durante 30 minutos de electrólisis, para lo cual se tomaron alícuotas de 2.5 mL de H_2O_2 , 40 μ l de $TiO(SO_4)$ y se aforó con agua desionizada en un matraz volumétrico de 5 mL, se homogeneizó la muestra para posteriormente verter parte de la solución en una celda de cuarzo para medir su absorbancia en el espectrofotómetro de UV-VIS a una λ de 406 nm. Se analizó la absorbancia por medio de un espectrofotómetro de UV-VIS de la marca Hach modelo DR6000 (figura 7.3).



Figura 7.3. Espectrofotómetro de UV-VIS.

Fuente: Propia.

7.4. ACTIVACIÓN DEL ÁNODO DE HIERRO

Para llevar a cabo los siguientes objetivos se realizó la activación del ánodo retirando de la barra de acero la capa exterior de carbón mediante una electrólisis durante 1 hora en una solución de 25 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.5 M, con una intensidad de corriente de 0.08 A (figura 7.4). Se obtuvo la remoción de acero al carbón, para posteriormente limitar el área a 3 cm^2 como se muestra en la figura 7.5.



Figura 7.4. Electrólisis para la remoción de acero al carbón de la barra de hierro.

Fuente: Propia.



Figura 7.5. Ánodo de hierro, con un área geoméricamente activa de 3 cm^2 .

Fuente: Propia.

7.5. GENERACIÓN DE $\bullet\text{OH}$

Se implementó el sistema electroquímico descrito anteriormente sustituyendo el ánodo de Ti/Pt por un ánodo de hierro (Fe). Como electrolito soporte se utilizó sulfato de sodio (Na_2SO_4) 0.05 M, utilizando un volumen de reacción de 50 mL.

7.5.1. Cuantificación de $\bullet\text{OH}$

Para la cuantificación de $\bullet\text{OH}$ se realizó una curva de calibración con 7-Hidroxycumarina a diferentes concentraciones en un rango de 1 a 6 μM , utilizando el método indirecto de 7-Hidroxycumarina ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$) (Maezono et al., 2010). La curva de calibración se muestra en anexos. Se analizó la intensidad de fluorescencia por medio de un espectrofotómetro de fluorescencia de la marca Agilent Technologies modelo Cary Eclipse, ($\lambda_{\text{ex}} = 332 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 456 \text{ nm}$ y slit 5) (figura 7.6). La cumarina reacciona directamente con el radical $\bullet\text{OH}$ para producir el compuesto altamente fluorescente, 7-hidroxycumarina (fórmula 7.2) (Maezono,2010).

Se realizaron intervalos de medición de 5 minutos en una electrólisis de 30 minutos. Para una correcta cuantificación se utilizaron filtros estériles para jeringa, con los cuales, las alícuotas fueron filtradas directamente en la celda de cuarzo para no generar interferencia en el haz de luz emitido por el espectrofotómetro de fluorescencia debido al hierro electrogenerado en la solución. Los $\bullet\text{OH}$ se determinaron de manera indirecta mediante la señal de la 7-Hidroxycumarina ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$) por intensidad de fluorescencia, con la siguiente configuración: $\lambda_{\text{ex}} = 332 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 456 \text{ nm}$ y slit 5. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.



Figura 7.6. Espectrofotómetro de fluorescencia.

Fuente: Propia.



7.6. DETERMINACIÓN DEL HIERRO ELECTROGENERADO

Para la cuantificación del hierro electrogenerado se implementó la Segunda Ley de Faraday. Los cálculos se llevaron a cabo en una hoja de cálculo del programa informático Excel. Utilizando la siguiente formula:

$$W = \frac{I * T * M}{n * F} \quad (7.4)$$

Donde: W = cantidad de metal que se ha corroído o depositado [g]

I = corriente [A]

T = tiempo que dura el proceso [s]

M = masa atómica del metal [g mol⁻¹]

n = valencia del metal

F = constante de Faraday = 96500 [A.s mol⁻¹]

“Las cantidades de elementos o radicales diferentes liberados por la misma cantidad de electricidad, son proporcionales a sus pesos equivalentes” (Díaz, 2008).

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1. VARIABLES DE ESTUDIO. ELECTROGENERACIÓN DE H₂O₂

8.1.1. Evaluación de las diferentes densidades de corriente

Para la generación de H₂O₂ se utilizó el sistema experimental descrito anteriormente compuesto principalmente por un cátodo de difusión de oxígeno y ánodo de Ti/Pt con una superficie de contacto de 3 cm² a pH 3 variando las densidades de corriente (J). Se determinó la concentración de H₂O₂ producido electroquímicamente en un espectrofotómetro UV-VIS mediante la absorbancia determinada a una longitud de onda de 404 nm. Los resultados demostraron que a mayor J se obtuvo una mayor producción de H₂O₂. En esta investigación se realizaron tiempos de electrólisis de 30 minutos, por lo tanto, la J= 22.28 mA cm⁻² fue la más productiva obteniendo un valor de 10.072 mM, y la más baja J= 3.18 mA cm⁻², la cual produjo 0.418 mM de H₂O₂ (los resultados presentados son los valores promedio de resultados de experimentos por triplicado). Esta tendencia estuvo de acuerdo con la de producción de H₂O₂, lo cual es razonable ya que la velocidad de reacción electroquímica está determinada principalmente por la corriente, de modo que, a mayor corriente, más rápida es la generación electroquímica de H₂O₂.

Ren et al, 2018 llevaron a cabo experimentos a la corriente aplicada en el rango de 50 a 300 mA, observaron que una corriente aplicada aumentada mejoraba la eficacia de eliminación de acrilonitrilo, desde 47.1% a 50 mA hasta 86.4% a 300 mA. Mencionan que dicho fenómeno puede ser responsable del aumento en la producción de H₂O₂ a una corriente más alta lo que lleva a una mayor cantidad de •OH generado. El aumento de la densidad de corriente puede acelerar la transferencia de electrones entre las soluciones reactivas y promover la reacción de reducción de oxígeno. Además, la oxidación anódica se mejoraría a una densidad de corriente más alta, lo que resultaría una mayor cantidad de oxígeno disuelto. Estos dos factores llevaron a una mayor producción de H₂O₂ a mayor densidad de corriente. La principal ventaja en el sistema es la gran cantidad de H₂O₂ electrogenerado independientemente de la densidad de corriente aplicada.

Yu et al, 2015 evaluaron la concentración de H₂O₂ después de 1 hora aumentó de 7.1 a 42.2 mg L⁻¹, con el aumento de la densidad de corriente de 10 a 60 A m⁻². La figura 8.1 demuestra la

producción de H_2O_2 , la cual nos indicó que conforme transcurra el tiempo de electrólisis mayor será la concentración de H_2O_2 .

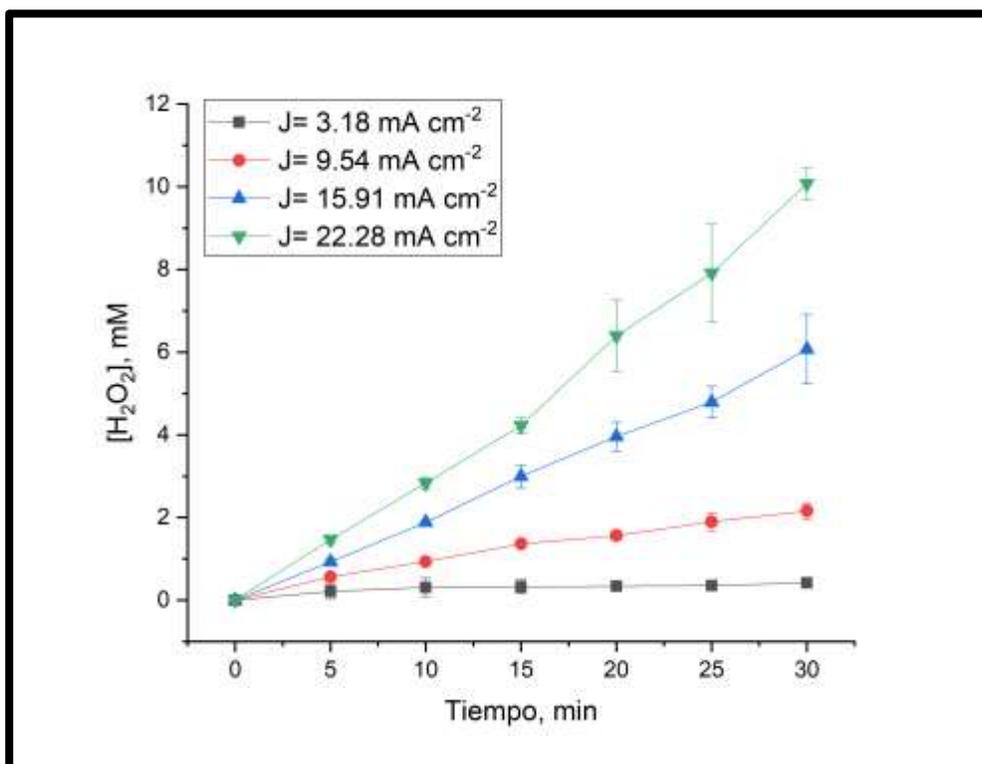


Figura 8.1. Comportamiento de la producción de H_2O_2 con pH 3 a distintas densidades de corriente.

Fuente: Propia.

8.1.2. Evaluación de los diferentes valores de pH

Para la determinación de H_2O_2 se empleó el sistema experimental descrito anteriormente, con una $J = 22.28 \text{ mA cm}^{-2}$, variando los valores de pH. Los valores de pH para la determinación de H_2O_2 fueron pH 5, 7 y 9, donde se obtuvo la mayor producción de H_2O_2 a pH 5 la cual produjo 8.816 mM de H_2O_2 . Para pH 7 y 9 los cuales produjeron 5.402 y 6.796 mM respectivamente su producción fue parecida en 20 minutos de electrólisis, sin embargo, los siguientes 10 minutos pH 9 demostró una mayor producción de H_2O_2 de acuerdo a la figura 8.2.

Tomando en cuenta que pH 3 obtuvo un valor de 10.072 mM, dicho pH generó la más alta concentración de H_2O_2 debido a la alta concentración de H^+ en un tiempo de electrólisis de 30 minutos. Para los siguientes valores de pH, la cantidad de H^+ no fue problema para generar H_2O_2 , pero la cantidad de H^+ fue mayor a pH 3. Así que pH 3 y 5 demostraron una tendencia

común en la generación de H_2O_2 , tomando como una ventaja la generación de H_2O_2 a pH 5 similar a pH 3.

Para pH 7 y 9 las concentraciones se invirtieron tomando en cuenta que pH 7 generaría más H_2O_2 que pH 9, tomando en cuenta la descomposición del H_2O_2 en un medio alcalino. En los primeros 20 minutos pH 7 y 9 se comportaron casi iguales en producción de H_2O_2 . El aumento en pH 9 en los últimos 10 minutos podría atribuirse a que pH 7 tuvo una mayor cantidad de H^+ en comparación con pH 9, estos compitieron con el H_2O_2 electrogenerado generando moléculas de agua. Caso contrario a pH 9 mismo que se encontró con una menor cantidad de H^+ debido a su alcalinidad, produciendo en los últimos 10 minutos una pequeña diferencia en la generación de H_2O_2 . No se generó una alta descomposición de H_2O_2 a pH 9 el cual se encuentra en un rango ligeramente alcalino. Ren et al, 2018 reportaron que el pH es uno de los factores operativos clave que influyen en el rendimiento del proceso electro-fenton implementando un fieltro de grafito como cátodo, burbujeando oxígeno a 80 mL min^{-1} . Observaron la producción más alta de H_2O_2 (258.4 mg L^{-1}) alcanzada a pH 7.0, (en un tiempo de electrólisis de 180 minutos) y el rendimiento de H_2O_2 disminuyó levemente en condiciones más ácidas (pH 3.0) o alcalinas (pH 9.0-11.0). Esta tendencia podría explicarse por el H^+ , que competiría con el H_2O_2 formado a pH 3.0. Mencionan que todas las curvas sugirieron que la producción de H_2O_2 aumentó rápidamente en los primeros 40 minutos y luego se mantuvo en un estado estable lo que podría atribuirse a la competencia entre la electrogeneración de H_2O_2 y la descomposición de H_2O_2 . Los pH ácidos son recomendables para la generación de H_2O_2 en tiempos de electrólisis no muy largos (30 – 60 minutos). Para tiempos de electrólisis mayores a 60 minutos, se recomienda un pH neutro. Yu et al, 2015 generaron H_2O_2 , cuando el pH inicial fue de 3, 5, 7, 9 y 10, la concentración de H_2O_2 después de 1 hora fue 443.6, 450, 472.9, 459.8 y 430.8 mg L^{-1} , respectivamente. La eficiencia actual de la producción de H_2O_2 a pH = 3, 5, 7, 9 y 10 fue 68.9%, 69.1%, 74.7%, 70% y 66.4%, respectivamente. Estos hechos apoyaron que el pH no influyó significativamente en los rendimientos de H_2O_2 , aunque se observó un ligero aumento de la acumulación de H_2O_2 a pH 7.

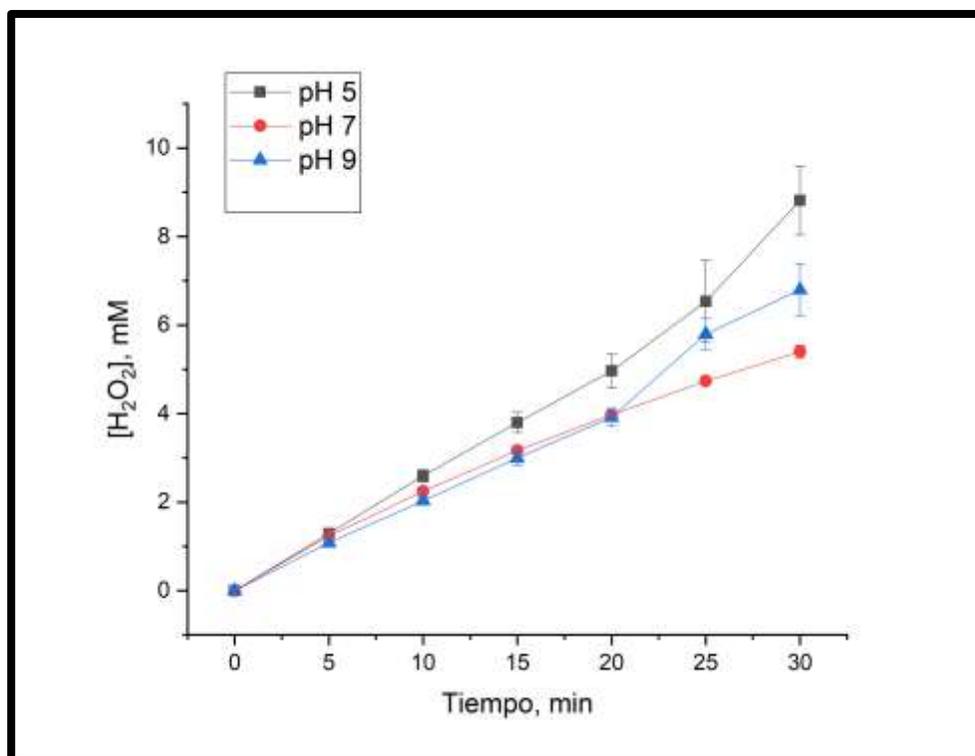


Figura 8.2. Comportamiento de la producción de H₂O₂ utilizando pH 5, 7 y 9 con $J = 22.28 \text{ mA cm}^{-2}$.

Fuente: Propia.

8.2. VARIABLES DE ESTUDIO. GENERACIÓN DE $\bullet\text{OH}$

8.2.1. Evaluación de las diferentes densidades de corriente

Para la generación de $\bullet\text{OH}$ se aplicó un cambio en el sistema experimental, el ánodo de Ti/Pt fue sustituido. Después de dicha sustitución se utilizó el mismo sistema mencionado anteriormente. Se utilizó un cátodo de difusión de oxígeno y un ánodo de hierro con una superficie de contacto de 3 cm^2 a pH 3, evaluando las densidades de corriente acordadas, más la adición de cumarina ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$) a 0.25 mM a la solución electrolítica. La figura 8.3 muestra la generación de $\bullet\text{OH}$ a partir de $J = 3.18 \text{ mA cm}^{-2}$, la cual generó una concentración de $8.504 \text{ }\mu\text{M}$. Se logró un comportamiento ascendente y constante para una electrólisis de 30 minutos.

Vasudeban, 2014 evaluó la densidad de corriente debido a que es uno de los factores importantes en procesos electroquímicos. Para examinar los efectos de la densidad de corriente, se llevaron a cabo una serie de experimentos utilizando una solución con 2.5 mg/L

de fenol, a pH 2,0, variando la densidad de corriente de 0.02 a 0.1 A dm⁻². Las eficiencias de remoción de fenol fueron 29, 46, 67, 90 y 92% para densidades de corriente de 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 y 0.1 A dm⁻² respectivamente, comprobando la correcta eficiencia de remoción con densidades de corriente relativamente bajas. El punto más alto en la generación de •OH se presentó a los 30 minutos de electrólisis, siendo así, a medida que el tiempo de electrólisis aumentó las concentraciones de H₂O₂ y Fe²⁺ incrementaron, obteniendo una mayor concentración de •OH conforme el tiempo de electrólisis transcurrió. De acuerdo a lo antes mencionado, la densidad de corriente más baja favoreció en la producción de los reactivos generados in situ. Como anteriormente se demostró en la figura 8.1, J= 3.18 mA cm⁻² fue la densidad de corriente que menor concentración de H₂O₂ produjo. En la generación de •OH con un ánodo de Fe, la densidad de corriente también se vio reflejada en la electrogeneración de Fe²⁺. J= 3.18 mA cm⁻² no generó un exceso de Fe²⁺ ni de H₂O₂, encontrando un punto correcto para ambos reactivos en la producción de •OH, donde la generación de •OH fue creciendo en 20 minutos de electrólisis, para mantenerse constante en la parte final, encontrando una mayor concentración de •OH a los 30 minutos de electrólisis.

Kubo y kawase, 2018 examinaron la generación de •OH donde evaluaron distintas densidades, J: 0.83, 1.7, 3.3, 5.8 y 8.3 mA cm⁻² a pH 3, donde obtuvieron que a las densidades de corriente de 0.83 y 1.7 mAcm⁻², las cantidades de •OH generado aumentaron de forma bastante gradual y monótona después del rápido aumento inicial y después de 480 min alcanzaron 0.0098 y 0.018 mM, respectivamente. Más allá de J= 3.3 mA cm⁻², la cantidad de •OH generada disminuyó después del rápido aumento inicial. Las cantidades máximas de •OH generadas a densidades de corriente de 3.3, 5.8 y 8.3 mA cm⁻² fueron 0.017, 0.022 y 0.021 mM, respectivamente. La tasa de generación más alta de •OH se obtuvo para J = 5.8 mA cm⁻².

Se calculó la concentración de Fe²⁺ en el sistema electrolítico mediante la Segunda Ley de Faraday, la tabla se muestra en anexos, los resultados de la concentración de Fe²⁺ electrogenerado para J= 3.18 mA cm⁻² fueron de 104.18 mg L⁻¹ dicha concentración se vio reflejada al final de la electrólisis en su forma insoluble, siendo una desventaja para el proceso de peroxicoagulación. Para J= 9.54 mA cm⁻² y J= 15.91 mA cm⁻² se notó una concentración mayor de Fe²⁺ al final de la electrólisis, donde ambas densidades de corriente

produjeron 312.56 y 520.93 mg L⁻¹ respectivamente, como se mencionó en la metodología, las muestras fueron filtradas para su evaluación, donde se encontró que a pesar de la alta cantidad de hierro electrogenerado se dio la generación de •OH obteniendo concentraciones de 15.257 y 15.811 μM, para J=9.54 mA cm⁻² y J= 15.91 mA cm⁻² respectivamente, siendo una gran ventaja para el sistema de peroxicoagulación. Las concentraciones pudieron ser mayores pero el exceso de Fe²⁺ limitó la generación de •OH, donde el Fe²⁺ y Fe³⁺ reaccionaron con el •OH. Conforme el tiempo de electrólisis avanzó el pH de la solución electrolítica aumentó de 3 a un promedio de pH= 3.38 al final de la electrolisis para J= 9.54 mA cm⁻² y para J= 15.91 mA cm⁻², el cambio promedio en el pH de la solución fue de 4.8-5.7 respectivamente.

Nidheesh, 2018 menciona que a partir de pH 5 los óxidos de hierro comienzan a formarse en sus diferentes números de oxidación. Por lo tanto, los [Fe(OH)]₂⁺ también atacan a los •OH, disminuyendo su concentración. Su máxima generación la alcanzaron a una media de 15 minutos, donde las concentraciones de •OH solo pudieron aumentar insignificativamente y mantenerse en su mejor concentración a los 30 minutos, a pesar del exceso de hierro. Por último, todas las características en contra mencionadas en las densidades de corriente anteriores se vieron reflejadas en J= 22.28 mA cm⁻², la cual no logró generar una concentración de •OH cercana a los valores anteriormente evaluados, independientemente del Fe²⁺ en exceso como las densidades de corriente mencionadas anteriormente. Las altas concentraciones de Fe²⁺ en exceso hicieron prácticamente nula la generación de •OH, donde dicha densidad de corriente produjo 1.112 μM de •OH a los 30 minutos de electrolisis, donde la generación de lodos de hierro fue la más elevada. En promedio el pH para J= 22.28 mA cm⁻² fue de 6.0 al final de la electrolisis. Debido al incremento en el pH de la solución a pH 6, el hierro se encuentra presente principalmente como Fe(OH)₃ (García-Segura et al, 2017), lo que disminuyó la tasa de generación de radicales •OH mediante la reacción fenton. Además, también se supone una reducción en la electrogeneración de H₂O₂ debido al aumento en el pH.

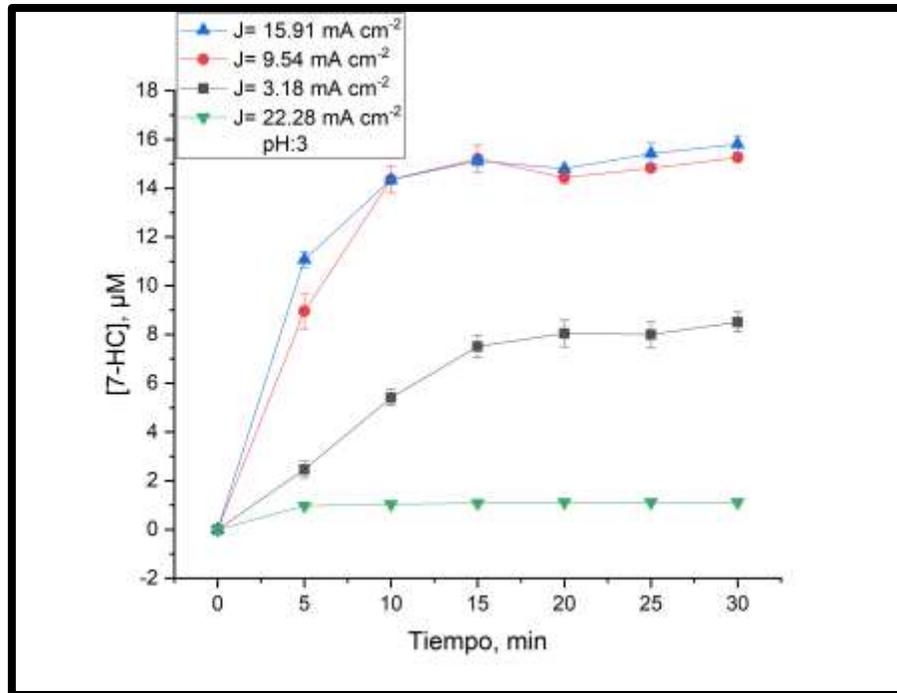


Figura 8.3. Comportamiento de la producción de $\bullet\text{OH}$ con pH 3 a distintas densidades de corriente con un cátodo de difusión de oxígeno y ánodo de hierro.

Fuente: Propia.

8.2.2. Evaluación de los diferentes valores de pH

De acuerdo al sistema y método experimental descrito anteriormente para la generación y determinación respectivamente de $\bullet\text{OH}$, se llevaron a cabo los experimentos con una $J = 3.18 \text{ mA cm}^{-2}$ (debido a su baja generación de lodos) con pH 3, 5, 7 y 9. La generación de $\bullet\text{OH}$ fue mayor a pH 3 (ácido), se obtuvieron valores de $8.504 \mu\text{M}$ de $\bullet\text{OH}$. Como se mencionó en el apartado anterior. El punto más alto en la generación de $\bullet\text{OH}$ se presentó a los 30 minutos de electrólisis, siendo así, a medida que el tiempo de electrólisis aumentó las concentraciones de H_2O_2 y Fe^{2+} incrementaron, obteniendo una mayor concentración de $\bullet\text{OH}$ a medida que el tiempo transcurría, esto ocurrió debido a la producción moderada de los reactivos generados in situ a causa de la baja densidad de corriente, siendo $J = 3.18 \text{ mA cm}^{-2}$ la mejor en la producción de $\bullet\text{OH}$ debido al pH óptimo 3 el cual se elevó en promedio a 3.42 al finalizar la electrólisis, dicha incremento no tuvo un gran impacto en la generación de $\bullet\text{OH}$.

Brillas et al, 2003 evaluaron el efecto del pH sobre la degradación del 4-CPA, se electrolizaron soluciones de herbicidas de 194 ppm a pH 2.0, 3.0, 4.0 y 6.0 a 100 mA y 35 °C, durante 3 horas.

Para pH 2.0 y 6.0 no se consiguió el suficiente poder oxidativo para descontaminar rápidamente las soluciones reduciendo de 38 y 53% de TOC, respectivamente. La degradación más rápida ocurrió a pH 3.0, logrando una descontaminación del 86%. Un caso similar sucedió a pH 5 el cual produjo 7.214 μM , dicha concentración es cercana a la concentración obtenida a un pH óptimo (3), debido a que sigue siendo considerado pH ácido.

Nidheesh, 2018 menciona que el hierro en sus formas de óxido comienza a formarse a pH 5 en bajas concentraciones. La diferencia en la concentración de ambas se debe a la generación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ debido a que el pH cambio rápidamente de 5 - 6.2 a los 5 minutos de electrólisis y finalizando la electrólisis con un promedio de 6.10. De acuerdo con García-Segura et al, 2017, los $\text{Fe}(\text{OH})_3$ predominan en un rango de pH de 6 - 10. Dichos factores llevaron a una menor concentración $\bullet\text{OH}$ en el proceso.

Vasudeban, 2014 informa que la cinética de conversión de Fe^{2+} a Fe^{3+} se ve fuertemente afectada por el pH, la carga superficial de la partícula coagulante también varía con el pH. En general, a pH más bajo, el Fe^{2+} es cada vez más soluble a diferencia de pH alto que se vuelve insoluble. A pH más bajo, los protones de la solución se reducen a H_2 en el cátodo y no se puede producir la misma proporción de iones hidróxido. A pesar de elevar su pH rápidamente la generación de $\bullet\text{OH}$ fue muy aceptable. La figura 8.4 muestra un comportamiento ascendente en 30 minutos de electrólisis donde comenzaron a generarse los $\bullet\text{OH}$ de manera moderada y conforme transcurrió el tiempo de electrólisis la concentración de $\bullet\text{OH}$ aumentó.

La electrogeneración de H_2O_2 impulsó a la generación de $\bullet\text{OH}$, sumando el hecho de que pH 5 es ligeramente ácido y pH 6 es considerado un pH con una proporción ligeramente ácida. Para pH 7 y 9 que produjeron 6.680 y 6.273 μM respectivamente se notó un comportamiento ascendente en los 30 minutos de electrólisis. El H_2O_2 no fue problema en la generación de $\bullet\text{OH}$ debido a su electrogeneración constante para ambos valores de pH. Ruiz, 2008 menciona que se ha demostrado que el H_2O_2 es relativamente estable a $\text{pH} < 9$, por encima de este valor el H_2O_2 sufre descomposición. La velocidad de descomposición aumenta a medida que la solución es más alcalina, permitiendo una buena generación de $\bullet\text{OH}$, no muy lejana a los valores de pH anteriores, siendo esta característica su principal ventaja, la electrogeneración constante de H_2O_2 . Para pH 7 durante la electrólisis hubo una pequeña disminución de su valor, obteniendo

un promedio de 6.70 a los 30 minutos de electrolisis y para pH 9 el valor de pH promedio final fue de 7.93.

Ambos rangos de pH se vieron afectados ligeramente en la generación de $\bullet\text{OH}$ debido a los hidróxidos de hierro presentes en la solución electrolítica, mostrando una pequeña desventaja. Como se mencionó anteriormente la electrogeneración de reactivos es moderada debido a la baja densidad de corriente utilizada, pero conforme el tiempo de electrolisis transcurrió la concentración de $\bullet\text{OH}$ aumentó, el comportamiento de los últimos 3 valores de pH es similar como se muestra en la figura 8.4 demostró que los resultados son levemente diferenciados por los cambios en los valores de pH evaluados.

A pesar de no ser considerados valores de pH óptimos se demostró una generación creciente de $\bullet\text{OH}$ en electrolisis de 30 minutos. Kubo y Kawase, 2018 evaluaron la generación de $\bullet\text{OH}$ con los siguientes valores de pH: 2, 3, 4 y 5, con una $J= 5.8 \text{ mA cm}^{-2}$. Donde observaron claramente que la generación de $\bullet\text{OH}$ en el proceso de electro-fenton se vio significativamente afectada por el pH de la solución. Las concentraciones máximas de $\bullet\text{OH}$ generado obtenidas a pH 2, 3, 4 y 5 fueron 0.0084, 0.022, 0.016 y 0.0047 mM, respectivamente.

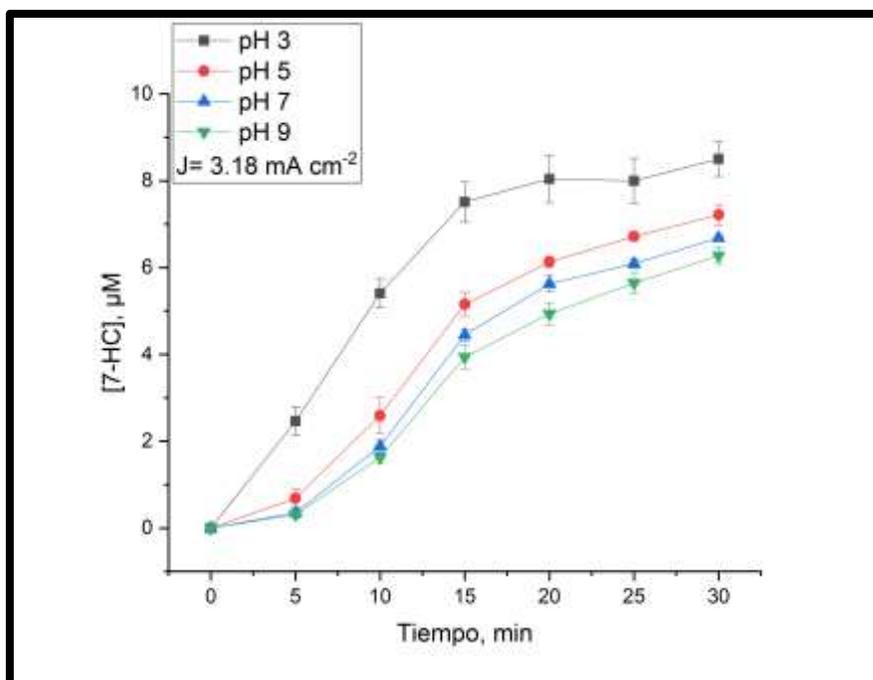


Figura 8.4. Comportamiento de la producción de $\bullet\text{OH}$ a diferentes tipos de pH con una densidad de corriente de 3.18 mA cm^{-2} .

Fuente: Propia.

8.3. VARIABLES DE ESTUDIO. RESULTADOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

Tomando en cuenta que el factor más significativo para la generación de $\bullet\text{OH}$ fue la densidad de corriente, dicho factor infiere directamente en la estequiometría para la generación de $\bullet\text{OH}$, por ello mismo se optó por la densidad de corriente más baja de todas las evaluadas. Mediante el software estadístico Statgraphics Centurion XVI se realizó un diseño experimental 2^2 con dos puntos al centro para la identificación del segundo factor más significativo de los 2 parámetros de operación seleccionados (pH y tiempo de electrólisis) y de esta manera, reducir el número de factores de prueba en una posible continuación de los experimentos para la generación de $\bullet\text{OH}$ en el proceso de peroxicoagulación. La matriz experimental y los resultados de la generación de $\bullet\text{OH}$ obtenidos en cada experimento se presentan en la tabla 8.1.

Experimentos	pH	Tiempo (minutos)	$\bullet\text{OH}$ (μM)
1	6.0	17.5	5.365238547
2	3.0	30.0	7.929017844
3	9.0	30.0	6.105182452
4	3.0	5.0	2.792290092
5	6.0	17.5	5.365238547
6	9.0	5.0	0.300079583
7	6.0	17.5	4.840909171
8	3.0	30.0	8.683568168
9	9.0	30.0	6.492725196

10	3.0	5.0	2.659618278
11	6.0	17.5	4.840909171
12	9.0	5.0	0.417173978

Tabla 8.1. Matriz experimental del diseño 2^2 con 2 puntos centrales.

Fuente: Propia.

8.3.1. ANOVA

Esta prueba se realizó bajo el supuesto de que los datos están distribuidos normalmente. Si valor p es menor a $\alpha=0.05$ con un nivel de confianza del 95%, se concluye que el efecto correspondiente es estadísticamente diferente de cero, es decir, tal efecto está activo o influye de manera significativa sobre el parámetro de respuesta. Entre más bajo sea el valor p de un efecto, indicará que los factores son más significativos. ANOVA analiza la significancia de las interacciones, por lo que los factores con sus interacciones van de la mano, si el factor no es significativo pero su interacción lo es, el factor se queda, al contrario que, si el factor es significativo, pero ninguna de sus interacciones, dichas interacciones se pueden eliminar (Gutiérrez y De la Vara, 2012).

La interacción entre pH y tiempo no es significativa por lo cual no es tomada en cuenta. Los valores de R^2 y R^2_{aj} permiten comparar la variabilidad explicada por el modelo frente a la variación total y cuantifican el porcentaje de variabilidad presente en los datos y que es explicado por el modelo; por ello, son deseables valores próximos a 100. En general, para fines de predicción se recomienda que el coeficiente de correlación ajustado (R^2_{aj}) sea de al menos 70% (ídem).

El estadístico R^2 indica que el modelo, así ajustado, explica 97.5503% de la variabilidad en $\bullet\text{OH}$. El estadístico R^2_{aj} , que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 96.1504% (tabla 8.2). (Treviño, 2015). Realizó un diseño experimental 2^4 para reducir el número de experimentos para la remoción de naftaleno y fenantreno con ánodos Ti/IrO₂ y Ti/SnO₂. Determinó que los factores significativos, de mayor a menor influencia en el porcentaje de remoción de DQO fueron los siguientes: Tiempo de

electrólisis, interacción tiempo de electrólisis-densidad de corriente, densidad de corriente, interacción densidad de corriente-caudal de recirculación.

Se obtuvieron los siguientes resultados ubicados de mayor a menor efecto en la generación de •OH:

B: Tiempo

A: pH

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A: pH	9.46778	1	9.46778	34.72	0.0006
B: Tiempo	66.4877	1	66.4877	243.81	0.0000
AB	0.0583111	1	0.0583111	0.21	0.6578
Bloques	0.00027075	1	0.00027075	0.00	0.9757
Error total	1.90891	7	0.272702	$R^2 = 97.5503 \%$ $R^2_{aj} = 96.1504 \%$	
Total (corr.)	77.923	11			

Tabla 8.2. ANOVA del diseño 2^2 con 2 puntos centrales.
Fuente: Propia.

Error estándar del est.	0.522208
Error absoluto medio	0.329076
Estadístico Durbin-Watson	2.84888 (P=0.9002)
Autocorrelación residual de Lag 1	-0.439153

Tabla 8.3. ANOVA del diseño 2^2 con 2 puntos centrales.
Fuente: Propia.

8.3.2. Diagrama de Pareto estandarizado.

El software estadístico llevó a cabo una comparativa entre el valor absoluto del efecto estandarizado es mayor que el valor crítico de tablas de la distribución T de Student con v grados de libertad: $t_{\alpha/2, v}$, donde α es el nivel de significancia prefijado para la prueba ($\alpha= 0.05$), y v son los grados de libertad asociados al error. En la figura 8.5 se puede observar la influencia (positiva o negativa) de cada factor y sus interacciones. Por lo cual, un incremento en la variable tiempo aumentaría la generación de $\bullet\text{OH}$.

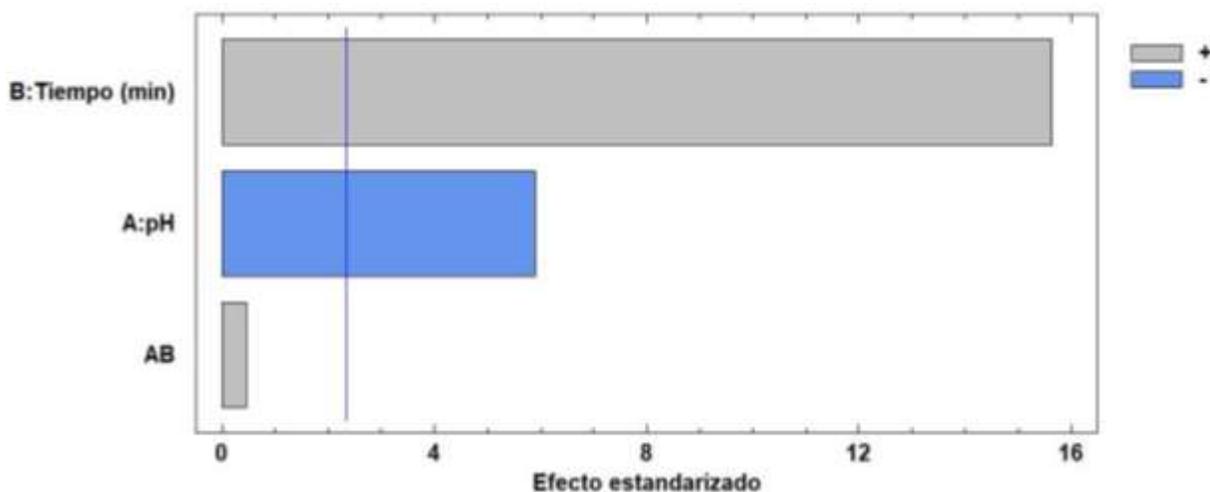


Figura 8.5. Diagrama de Pareto estandarizado para la generación de $\bullet\text{OH}$.

Fuente: Propia.

8.3.3. Efectos principales.

El efecto principal de un factor se representa de manera gráfica como, en el eje horizontal se ubican los niveles del factor y en el eje vertical se encuentra la media de la respuesta observada en los correspondientes niveles. En la figura 8.6 se aprecia que, el efecto principal individual tiempo fue mayor que el del factor pH.

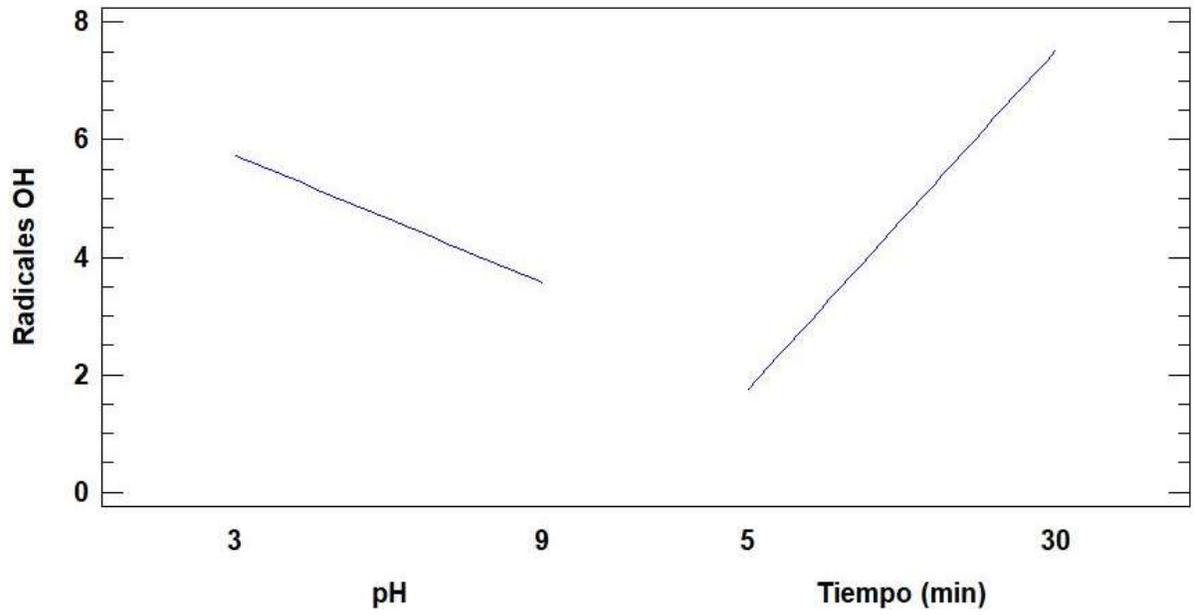


Figura 8.6. Efectos principales para la generación de $\bullet\text{OH}$.

Fuente: Propia.

9. CONCLUSIÓN

A razón de los objetivos planteados, para la evaluación de la generación de H_2O_2 a diferente densidad de corriente y pH. Se concluyó que se puede generar H_2O_2 en todos los rangos de pH (ácido, neutro y alcalino) mostrando un crecimiento constante en las gráficas, demostrando que a mayor densidad de corriente aplicada mayor será la producción de H_2O_2 , donde las mejores condiciones para dicha producción se vieron con $J= 22.28 \text{ mA cm}^{-2}$ y pH 3, sabiendo que el pH óptimo para la generación de H_2O_2 . Dichas condiciones experimentales se implementaron como base para la comparación con otros rangos de pH.

El incremento en la densidad de corriente no influyó en la mayor generación de $\bullet\text{OH}$, un cambio de 9.54 a 15.91 mA cm^{-2} demostró una similitud en la producción de $\bullet\text{OH}$, por lo tanto, se concluye que 15.91 mA cm^{-2} permite la mayor generación, alcanzando un máximo de concentración durante los primeros minutos 15 minutos de electrolisis.

En virtud de los resultados obtenidos en el desarrollo experimental de esta investigación se llegó a la comprobación de la hipótesis planteada donde se logró la generación de $\bullet\text{OH}$ a razón de los valores de pH utilizados para la evaluación del proceso de peroxicoagulación. Es posible la generación de $\bullet\text{OH}$ en un rango de pH ligeramente ácido (5) a neutro (7) y alcalino (9). Las generaciones son moderadas debido a que se implementó una densidad de corriente baja por la necesidad de encontrar una estequiometría $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{2+}$.

Como se mencionó anteriormente en el apartado de resultados del diseño experimental, la densidad de corriente es el factor que más influye en la generación de $\bullet\text{OH}$ debido a la estequiometría que el mismo genera. Se llegó a la conclusión de que el factor tiempo de electrolisis es el factor que más influye en la generación de $\bullet\text{OH}$ en comparación con el factor pH. Se concluye que los niveles individuales que mayor influencia en la generación de $\bullet\text{OH}$ son los siguientes (colocados de mayor a menor importancia): Densidad de corriente, tiempo de electrolisis y pH.

La presente investigación funciona como referencia a futuras investigaciones buscando la optimización de dicho proceso, donde se demostró la generación de $\bullet\text{OH}$ en valores de pH que van del rango ácido a lo alcalino (3-9). Es posible la generación de $\bullet\text{OH}$ en un valor de pH donde

el proceso de electrocoagulación inicia (7) en el proceso de peroxicoagulación.

Es posible la generación de $\bullet\text{OH}$ procesos en una misma fase, con un pH favorable para ambos. A partir de los resultados obtenidos se podrían generar distintas hipótesis, tomando en cuenta que solo se evaluó la generación de $\bullet\text{OH}$. Por lo tanto, es posible la continuidad en el presente trabajo de investigación.

10. RECOMENDACIONES

Se aconseja una limpieza química con ácido sulfúrico (H_2SO_4) para remover la corrosión, misma que se genera cuando el ánodo no está en funcionamiento. Para el cátodo de difusión de oxígeno es recomendable que después de cada electrólisis donde se generen $\bullet\text{OH}$ se lleve a cabo un lavado químico para evitar la pasivación del mismo, la cual sería generada debido al taponamiento de los poros de la tela de grafito-PTFE con Fe^{2+} y Fe^{3+} . Evitando perjudicar la reducción del O_2 en la tela y obtener una correcta producción de H_2O_2 . Se sugiere que para electrólisis de 30 minutos se añada mínimo en una ocasión H_2SO_4 para mantener el pH óptimo (3) y así mantener creciente y/o constante la producción de $\bullet\text{OH}$. Situación similar al evaluar un $\text{pH} > 3$, donde se recomienda añadir NaOH para mantener el pH deseado. Por último, es recomendable el secado del cátodo de difusión de oxígeno antes de correr algún experimento.

11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Angulo, M., Betancourt, A. (2008). “Optimización de los parámetros de operación en un proceso de tratamiento de aguas por electro-oxidación”. [Tesis de licenciatura, Universidad EAFIT, Medellín, Colombia].
- Baeza, A., García, A. (2011). Principios de electroquímica analítica. Universidad Autónoma de México, 36-38.
- Baldemar, J. (2013). “Aplicación de diseño de experimentos para el análisis de secado de un producto”. Innovaciones, 146-151.
- Brillas, E., Boye, B., Marième, M. (2003). “Peroxi-Coagulation and Photoperoxi-Coagulation Treatments of the Herbicide 4-Chlorophenoxyacetic Acid in Aqueous Medium Using an Oxygen-Diffusion Cathode”. Journal The Electrochemical Society, 148-154. doi: 10.1149/1.1543950
- Brillas, E., Mur, E., Casado, J. (1996). “Iron (II) Catalysis of the Mineralization of Aniline Using a Carbon-PTFE 02-Fed Cathode”. Journal of The Electrochemical Society, 50-52. doi: 10.1149/1.1836528
- Curo, L., Mendoza, R. (2020). “Tratamiento de efluentes de la industria curtiembre, etapa pelambre mediante electro – fenton”. [Tesis de licenciatura, Universidad César Vallejo. Lima, Perú].
- Domènech, X., Jardim, W., Litter, M. (2004). “Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes”. ReseachGate, 3-9. <https://www.researchgate.net/publication/237764122>
- Duarte, F., Maldonado-Hódar, F., Pérez-Cadenas, A., Madeira, L. (2008). “Fenton-like degradation of azo-dye Orange II catalyzed by transition metals on carbon aerogels”. Applied Catalysis B: Environmental, 141-142. doi: 10.1016/j.apcatb.2008.07.006
- Fuentes, J. (2018). “Proceso de electroprecipitación para la remoción y recuperación de sales de cromo de efluentes de la industria de la curtiduría”. [Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional. Ciudad de México, México].
- García-Rodríguez, O., Bañuelos, J., El-Ghenymy, A., Godínez, L., Brillas, E., Rodríguez-Valadez, F. (2016). “Use of a carbon felt–iron oxide air-diffusion cathode for the mineralization of Malachite Green dye by heterogeneous electro-fenton and UVA

photoelectro-fenton processes”. Journal of Electroanalytical Chemistry, 43-44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.01.035>

- García-Segura, S., Eiband, M., Melo, J., Martínez-Huitle, C. (2017). “Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies”. ELSEVIER, 268-269. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.047>
- Garza, J. (2013). “Aplicación de diseño de experimentos para el análisis de secado de un producto (Experiment design application for analysis of the drying a product) ”. UANL, 145-158.
- Gonzáles, M. (2018). “Descontaminación y desinfección de aguas residuales mediante tecnología electroquímica”. [Tesis de maestría, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C. Querétaro, México].
- Gutiérrez, H., De la Vara, R. (2008). Análisis y diseño de experimentos. (2.a ed). ISBN-10: 970-10-6526-3
- Harrington, T., Pletcher, D. (1999). “The Removal of Low Levels of Organics from Aqueous Solutions Using Fe(II) and Hydrogen Peroxide Formed In Situ at Gas Diffusion Electrodes”. Journal of The Electrochemical Society, 2984-2988.
- Hong, J., Ying, F., Yao, F., Qing-Xiang, G. (2003). “Studies on the extraction of phenol in wastewater”. ELSEVIER, 179-180. doi:10.1016/S0304-3894(03)00176-6
- Huaman, I., Danielle, L., Rafaele, L., Milagros, M. (2019). “Influencia de la concentración de H₂O₂ y el tiempo de tratamiento en la reducción de DQO de las aguas servidas por Fotocatálisis Heterogénea”. [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional del Centro del Perú, Huancayo, Perú].
- Kubo, D., Kawase, Y. (2018). “Hydroxyl radical generation in electro-fenton process with in situ electro-chemical production of fenton reagents by gas-diffusionelectrode cathode and sacrificial iron anode”. Journal of Cleaner Production, 686-688. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.231>
- Maezono, T., Tokumura, M., Sekine, M., Kawase, Y. (2010). “Hydroxyl radical concentration profile in photo-fenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II”. Chemosphere, 1423-1424. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.11.052

- Medel, A. (2013). “Incineración electroquímica de compuestos fenólicos en matrices complejas”. [Tesis de doctorado, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C. Querétaro, México].
- Medel, A., Esquivel, K., Méndez, E., Hernández-López, J., Ramírez, J., Cárdenas, J., Frausto, R., Godínez, L., Bustos, E., Meas, Y. (2014). “Novel Electrochemical Treatment of Spent Caustic from the Hydrocarbon Industry Using Ti/BDD”. Hindawi, 1-2. <https://doi.org/10.1155/2015/829136>
- Medel, A., Treviño-Reséndez, J., Brillas, E., Meas, Y. (2019). “Contribution of cathodic hydroxyl radical generation to the enhancement of electro-oxidation process for water decontamination”. ELSEVIER, 5-6. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135382>
- Mejía, S. (2005). “Tratamiento de efluentes líquidos a través de procesos acoplados de Electroflocculación y generación in situ del Reactivo de fenton”. [Tesis de maestría, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C. Querétaro, México].
- Moñino, A., y Galdos, A. (2008). “Exposición a la contaminación por actividad petrolera y estado de salud de la Comuna Yamanunka y estado de salud de la Comuna Yamanunka (Sucumbíos, Ecuador) (Sucumbíos, Ecuador)”. [Tesis de licenciatura, Universitat Autònoma de Barcelona, España].
- Nagarajan, S., Skillen, N., Fina F., Zhang, G., Randorn, C., Lawton, A., Irvine, J., Robertson, P. (2016). “Comparative assessment of visible light and UV active photocatalysts by hydroxyl radical quantification”. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 14-15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.10.034>
- Nápoles, J., Ávalos, R., Pérez, N., Marañón, A., Díaz, E. (2007). “Impacto ambiental de la industria petrolífera de Santiago de Cuba. caracterización”. Tecnología Química, Volumen. XXVII, 2, 83-91.
- Nidheesh, P. (2018). “Removal of organic pollutants by peroxicoagulation”, Springer International Publishing AG 2, 1-10. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0752-5>
- Nidheesh, P., Gandhimathi, R. (2012). “Trends in electro-fenton process for water and wastewater treatment: An overview”. ELSEVIER, 2-4. doi:10.1016/j.desal.2012.05.011

- Quispe, O. (2017). “Recuperación electrolítica de cromo (iii) de efluentes de curtido de pieles de animales” [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional del Altiplano. Puno, Perú].
- Reis, F., Beati, A., Rocha, R., Assumpção, M., Santos, M., Bertazooli, R., Lanza, M. (2011). “Use of Gas Diffusion Electrode for the In Situ Generation of Hydrogen Peroxide in an Electrochemical Flow-By Reactor”. I&EC research, 649-650. [dx.doi.org/10.1021/ie201317u](https://doi.org/10.1021/ie201317u)
- Ren, G., Zhou, M., Su, P., Liang, L., Yang, W., Mousset, E. (2018). “Highly energy-efficient removal of acrylonitrile by peroxi-coagulation with modified graphite felt cathode: Influence factors, possible mechanism”. Chemical Engineering Journal, 468-472. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.115>
- Robles, I. (2011). “Optimización de las variables de operación de un prototipo industrial que emplea la tecnología fotoelectroquímica de fenton para la remoción de contaminantes en agua”. [Tesis de maestría, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C. Querétaro, México].
- Rodríguez, M. y Barrera, C. (2020). Procesos de oxidación en el tratamiento de agua (1.ª ed). ISBN 978-607-633-188-0
- Rodriguez, O., Peralta-Hernandez, J., Goonetilleke, A., Bandala, E. (2017). “Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review”. Chemical Engineering Journal, 12-13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
- Ruiz, E. (2008). “Síntesis electroquímica de percarbonato de sodio por medio de reacciones anódicas y catódicas acopladas” [Tesis de maestría, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C. Querétaro, México].
- Torres, J. y Zapata, C. (2016). “Protección catódica con corriente impresa de un acero ASTM A-36, enterrado en suelo franco arenoso húmedo” [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional de Trujillo. Trujillo, Perú].
- Treviño, J. (2015). “Remoción de naftaleno y fenantreno en agua mediante un sistema de electrooxidación acoplado a biorreactor con membranas”. [Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México].

- Valdez, K. (2014). “Estudio de la reducción de compuestos orgánicos en agua residual salina mediante microorganismos halotolerantes”. [Tesis de maestría, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C. Querétaro, México].
- Vasudevan, S. (2014). “An efficient removal of phenol from water by peroxi-electrocoagulation processes”. *Journal of Water Process Engineering*, 54-55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.05.002>
- Vigil, H. (2016). “Mineralización del herbicida asulam a través del proceso foto electro-fenton y seguimiento a través del sistema MSC” [Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León. Nuevo León, México].
- Yatagai, T., Ohkawa, Y., Kubo, D., Kawase, Y. (2016). “Hydroxyl radical generation in electro-fenton process with a gas-diffusion electrode: Linkages with electro-chemical generation of hydrogen peroxide and iron redox cycle ”. *Journal of Environmental Science and Health, Part A 3*, 2-8. doi: 10.1080/10934529.2016.1229935
- Yu, F., Zhou, M., Yu, X. (2015). “Cost-effective electro-fenton using modified graphite felt that dramatically enhanced on H₂O₂ electro-generation without external aeration”. *ELSEVIER*, 183-185. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.166>
- Zhi-Rong, L., Ling, Z., Yuan-Hua, D. (2015). “Quantitative characterization of hydroxyl radical generation in a goethite-catalyzed fenton-like reaction”. *Chemosphere*, 8-9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.066>

12. ANEXOS

12.1. CURVAS DE CALIBRACIÓN

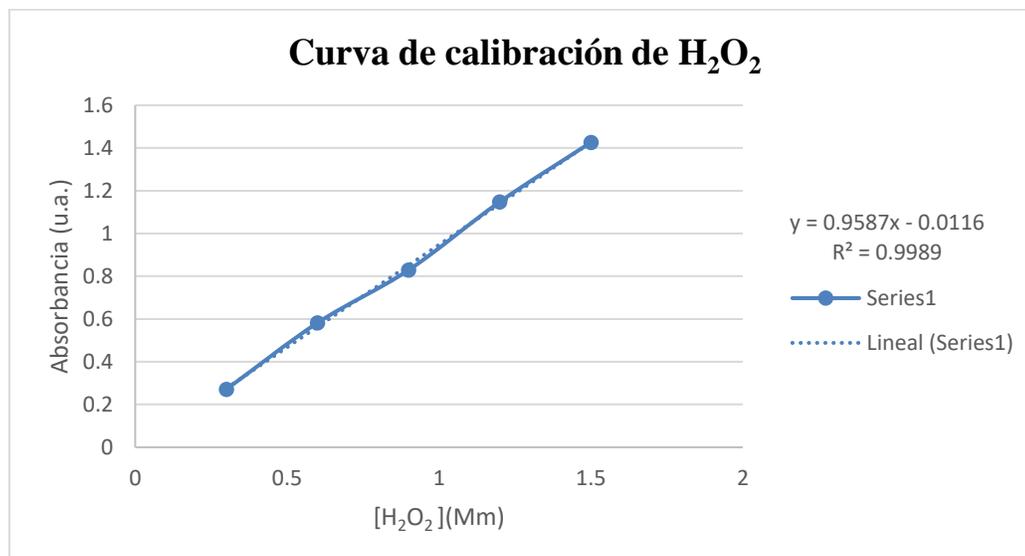


Figura 12.1. Curva de calibración de H₂O₂.

Fuente: Propia.

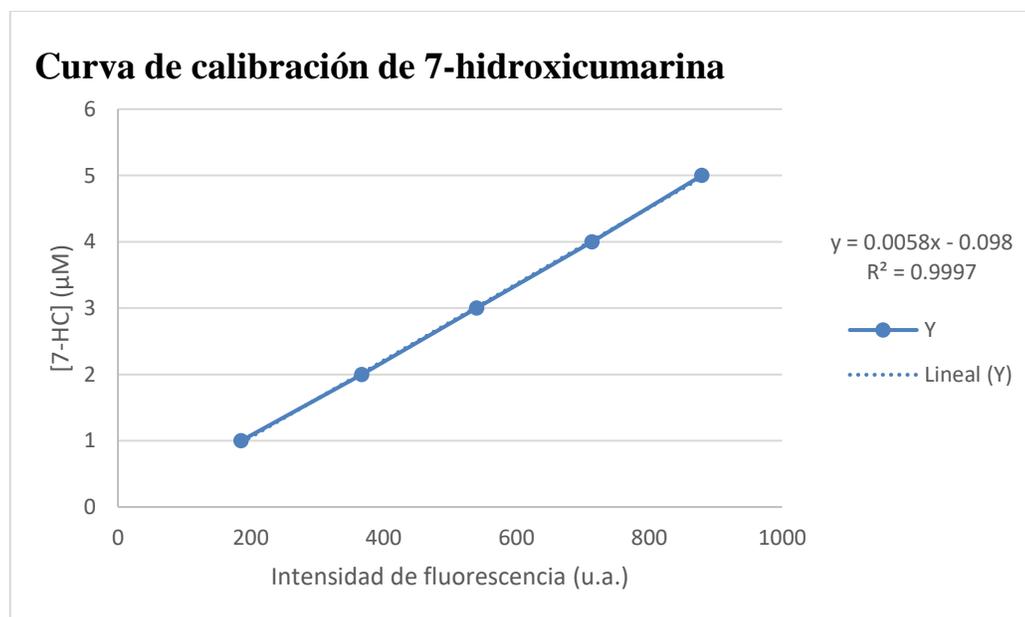


Figura 12.2. Curva de calibración de 7-hidroxicumarina.

Fuente: Propia.

12.2. DETERMINACIÓN DE HIERRO ELECTROGENERADO

Densidad de corriente.	J= 3.18 mA cm ⁻²	9.54 mA cm ⁻²	15.91 mA cm ⁻²	22.28 mA cm ⁻²
Tiempo	0	0	0	0
5	0.86822304	2.60466912	4.341115199	6.077561279
10	1.73644608	5.209338239	8.682230399	12.15512256
15	2.60466912	7.814007359	13.0233456	18.23268384
20	3.472892159	10.41867648	17.3644608	24.31024512
25	4.341115199	13.0233456	21.705576	30.38780639
30	5.209338239	15.62801472	26.0466912	36.46536767

Tabla 12.1. Determinación de hierro electrogenerado a diferente densidad de corriente.

Fuente: Propia.

12.3. VALORES DE PH DURANTE EL TIEMPO DE ELECTRÓLISIS

Tiempo (minutos)	Densidad de corriente (J): (mA cm ⁻²)			
	J= 3.18	J= 9.54	J= 15.91	J= 22.28
0	3.02	3.02	3.02	3.02
5	3.2	3.38	5.94	6.49
10	3.3	4.25	6.14	6.52
15	3.4	5.91	6.36	6.61
20	3.6	6.02	6.4	6.65
25	3.8	6.26	6.5	6.75
30	3.92	6.3	6.78	7.2
Promedio	3.38	4.80	5.72	6.00

Tabla 12.2. Valores de pH durante el tiempo de electrólisis, con diferentes valores de J, a un pH inicial de 3.

Fuente: Propia.

Tiempo (minutos)	Densidad de corriente: 3.18 mA cm⁻²			
	3	5	7	9
0	3.02	4.94	6.96	9.02
5	3.3	6.2	6.84	8.45
10	3.39	6.27	6.72	7.95
15	3.45	6.31	6.63	7.62
20	3.61	6.4	6.59	7.34
25	3.8	6.49	6.5	7.22
30	3.97	6.48	6.44	6.98
Promedio	3.42	6.10	6.70	7.93

Tabla 12.3. Valores de pH durante el tiempo de electrólisis, con diferentes valores de pH, a una J= 3.18 mA cm⁻².

Fuente: Propia.