



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

CONSTRUCCIÓN DE DOS CELDAS  
ELECTROQUÍMICAS ESCALA LABORATORIO  
PARA LA ELECTROGENERACIÓN DEL  
REACTIVO DE FENTON Y PARA OXIDACIÓN  
ANÓDICA

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

P R E S E N T A :

**I.Q. ELOY ISARAIN CHÁVEZ GUERRERO**

TUTOR:

**DR. ALFONSO DURÁN MORENO**

2006





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: M. en C. María Teresa Leal Ascencio

Secretario: Dr. Pedro Roquero Tejeda

Vocal: Dr. Alfonso Durán Moreno

1<sup>er</sup>. Suplente: M. en I. Ulises Morales Ortiz

2<sup>do</sup>. Suplente: Dra. María Teresa Orta Ledesma

**NOMBRE DEL LUGAR**

Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental, Laboratorio 301  
Conjunto E, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, UNAM, México D.F.

**TUTOR DE TESIS:**

DR. ALFONSO DURÁN MORENO

---

**FIRMA**

## *Dedicatoria*

### *A Dios.*

*Por darme la oportunidad de estar aquí, vivo. Por ayudarme en esos momentos tan difíciles, cuando me faltaban fuerzas, cuando todo estaba oscuro...*

### *Eclesiastés 2:24*

*No hay cosa mejor para el hombre sino que coma y beba, que su alma se alegre en su trabajo.  
También he visto que esto es de la mano de Dios.*

## *Agradecimientos*

### *A mis padres*

*No existen palabras que puedan expresar toda mi gratitud. Por todo lo que me han dado en la medida de sus posibilidades, quienes con muchos esfuerzos y sacrificios, me dieron la oportunidad de seguir adelante, gracias...los Amo.*

### *A mis hermanos*

*Por su honestidad, sinceridad y experiencias compartidas en todos estos años.*

### *A Thalía Huanosta Gutiérrez*

*Gracias por caminar conmigo, por compartir una sonrisa, una mirada y muchos sueños... por demostrar con acciones más que con palabras el significado de te amo. "Si ves las estrellas encontraras el cinturón de Orión y si trazas una línea encontraras mi nombre... bueno en realidad es una T. Todo esto fue en una noche de estrellas en el Salto... te acuerdas"*

### *A la M. en C. María Teresa Leal Ascencio:*

*Por su apoyo incondicional en la realización de este trabajo, así mismo por los cambios sugeridos. Gracias por su confianza... en verdad la estimo.*

### *Oscar Vallejo Puerta:*

*Por ser asesor técnico en el apartado del polímero, por sus contribuciones teórico practicas realizadas a lo largo del trabajo y por ser un excelente amigo.*

### *Al I.Q Ricardo Iván Macias Ontiveros:*

*No hay palabras para agradecer el día en que sus consejos y sus buenas sugerencias, hicieron que se quemara y disolviera uno de mis electrodos, lo único que puedo decir es que es un buen amigo.*

### *Otoniel Carranza Díaz:*

*Camarada, que escucha y sabe dar buenos consejos. Compañero de parranda.*

*A las niñas lindas: Ivonne Reyes Luz, Judith Trujillo Machado y Dulce Merari Cid León. Por compartir buenos momentos en la carrera, por sus consejos y su ayuda incondicional en estos años. Gracias niñas lindas las amo.*

### *A los que ya no están conmigo:*

*No existen palabras que puedan agradecer a todas y cada una de las personas que en su momento compartieron sus experiencias.*

## *Reconocimientos*

*Al Dr. Alfonso Durán Moreno:*

*Gracias por la libertad brindada durante el desarrollo del trabajo. Por no cortar mis alas... ni mis sueños... por dejarme hacer lo que yo creía.*

*Al Dr. Ulises Morales Ortiz:*

*Por dedicarme muchas horas de su tiempo, por su ayuda incondicional en la realización y revisión del trabajo. Más que un asesor...un muy buen amigo con quien charlar y sonreír de las cosas buenas de la vida...gracias.*

*Al Dr. Pedro Roquero Tejeda:*

*Por la confianza que me brinda, por cada uno de sus consejos, por sus palabras de aliento. Por confiar en mí, por ser amigo...haaa...y lo más importante...por sus correcciones al trabajo.*

---

## ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS.....	5
ÍNDICE DE FIGURAS.....	7
RESUMEN.....	13
ABSTRACT.....	15
GLOSARIO DE TÉRMINOS.....	17
JUSTIFICACIÓN.....	19
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	20
1.2 OBJETIVO GENERAL.....	22
1.2.1 Objetivos particulares.....	22
1.3 METAS.....	22
1.4 HIPÓTESIS.....	23
1.4.1 Hipótesis particulares.....	23
CAPÍTULO 2 FUNDAMENTOS.....	24
2.1 TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE AGUAS RESIDUALES.....	24
2.2 REACTIVO DE FENTON.....	25
2.2.1 Especies químicas que generan el reactivo de Fenton.....	25
2.2.2 Electrogenación del reactivo de Fenton.....	30
2.2.3 Reactividad de las especies oxidantes.....	34
2.2.4 Reactividad del radical hidroxilo.....	35
2.2.5 Reacciones químicas del radical hidroxilo en agua.....	35
2.2.6 Reacciones implicadas en el proceso Fenton.....	36
2.2.7 Tipos de celdas electroquímicas.....	38
2.2.8 Celdas con electrogeneración de peróxido.....	42
2.2.9 Celdas de electrogeneración de peróxido de hidrógeno en medio alcalino.....	43
2.3 ELECTRODOS.....	47
2.3.1 Electrodo de referencia.....	51
2.4 MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO.....	55
2.4.1 Factores que afectan el rendimiento del proceso.....	56
2.4.2 Aplicaciones.....	56
2.5 APLICACIÓN DEL REACTIVO DE FENTON PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.....	56
2.6 TIPOS DE AGUAS RESIDUALES.....	57
2.7 FACTORES QUE INFLUYEN EN EL REACTIVO DE FENTON.....	60
2.7.1 Concentración de hierro.....	60
2.7.2 Concentración de peróxido.....	61
2.7.3 Identificación de intermediarios.....	61
2.7.4 Temperatura.....	63
2.7.5 Potencial de hidrógeno (pH).....	63
2.7.6 Tiempo de reacción.....	65
2.8 CONDICIONES QUE AFECTAN A LA CELDA ELECTROQUÍMICA.....	65
2.8.1 Presión del oxígeno.....	65
2.8.2 Recirculación de oxígeno.....	65

2.8.3	Pureza de oxígeno.....	66
2.8.4	Oxigenación en el flujo del electrolito.....	66
2.8.5	Cambio en el voltaje de celda por la presión.....	67
2.8.6	Espesor del lecho.....	67
2.8.7	Área catódica.....	67
2.8.8	Partícula de grafito.....	67
2.8.9	Flujo del líquido.....	67
2.8.10	Transferencia de masa.....	68
2.8.11	Caídas de presión.....	69
2.8.12	Altura del lecho catódico.....	69
2.8.13	Recirculación del catolito.....	69
2.8.14	Caídas de potencial.....	69
2.8.15	Efecto de la concentración del electrolito.....	70
2.8.16	Efecto del pH.....	70
2.9	OXIDACIÓN ANÓDICA.....	71
2.9.1	Mecanismo de oxidación anódica.....	72
2.9.2	Tipos de celdas empleadas en la oxidación Anódica.....	73
2.9.3	Patentes para el tratamiento de agua por métodos electroquímicos.....	76
2.9.4	Electrodos empleados en la oxidación anódica.....	76
2.9.5	Electroquímica de grupos funcionales.....	77
2.9.6	Factores que influyen en la oxidación anódica.....	79
2.10	CONSIDERACIONES PARA UNA CELDA ELECTROQUÍMICA.....	80
2.11	CONSIDERACIONES TEÓRICAS SOBRE LA ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE LA POLIANILINA.....	81
2.11.1	Polianilina.....	81
2.11.2	Síntesis de la polianilina.....	81
2.11.3	Morfología y estructura.....	83
2.11.4	Convenciones.....	85
2.12	CONSIDERACIONES TEÓRICAS SOBRES DSA.....	88
2.12.1	Ánodos dimensionalmente estables.....	88
2.12.2	Propiedades y aplicaciones del electrodo de Ti/PtPdO.....	91
2.12.3	Factores que afectan al recubrimiento.....	93
CAPITULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....		94
3.1	METODOLOGÍA PARA EL ESTABLECIMIENTO DE LAS MEJORES CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA CELDA ELECTROQUÍMICA CON COMPARTIMIENTOS ANÓDICOS Y CATÓDICOS.....	96
3.2	METODOLOGÍA PARA LAS PRUEBAS DE REMOCIÓN DE COLOR, MEDIANTE REACTIVO QUÍMICO Y CELDA ELECTROQUÍMICA SEPARADA POR MEMBRANAS.....	98
3.2.1	Determinación de remoción de color.....	98
3.3	DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LAS CELDAS ELECTROQUÍMICAS.....	103
3.3.1	Reactor electroquímico DC-R-01.....	103
3.3.2	Reactor electroquímico DC-R0-02.....	106
3.3.3	Descripción del funcionamiento para los reactores electroquímicos.....	108
3.3.4	componentes del sistema.....	109



---

3.4	PRUEBAS PARA LA ELECTRODEPOSICIÓN DE LA POLIANILINA.....	110
3.4.1	Pruebas para la generación de peróxido de hidrógeno con fibras de acero con y sin recubrimiento de polianilina.....	112
3.5	METODOLOGÍA EMPLEADA PARA PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DSA.....	112
3.5.1	Preparación del electrodo de Ti/RuO <sub>2</sub> .....	113
3.5.2	Preparación del electrodo de Ti/PtPdO.....	113
3.6	CURVAS VOLTAMPEROMÉTRICAS SOBRE LOS ELECTRODOS EMPLEADOS EN LA OXIDACIÓN ANÓDICA.....	114
3.7	PRUEBAS DE POTENCIALES DE OXIDACIÓN PARA EL FENOL SOBRE LOS ELECTRODOS EMPLEADOS EN LA OXIDACIÓN ANÓDICA.....	114
3.8	METODOLOGÍA PARA LA EVALUACIÓN DE DEGRADACIÓN DEL CONTAMINANTE EN LAS CELDAS ELECTROQUÍMICAS.....	116
3.8.1	Módulo uno.....	116
3.8.2	Módulo dos.....	117
	CAPITULO 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	122
4.1	ESTABLECIMIENTO DE LAS MEJORES CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA CELDA CON COMPARTIMIENTOS ANÓDICOS Y CATÓDICO.....	122
4.2	REMOCIÓN DE COLOR PARA LA CELDA ELECTROQUÍMICA SEPARADA POR MEMBRANAS.....	124
4.3	ELECTRODEPOSICIÓN DE POLIANILINA.....	128
4.4	CARACTERIZACIÓN DE LA POLIANILINA.....	131
4.4.1	Microscopía electrónica.....	131
4.4.2	Caracterización de la polianilina después de ser utilizada.....	134
4.5	GENERACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO CON FIELTRO DE CARBÓN, FIBRAS DE ACERO CON Y SIN RECUBRIMIENTO DE POLIANILINA.....	135
4.6	PRUEBAS VOLTAMPEROMETRICAS SOBRE LOS ELECTRODOS EMPLEADOS PARA LA OXIDACIÓN ANÓDICA.....	139
4.6.1	Potenciales de oxidación para el electrodo de Ti.....	139
4.6.2	Potenciales de oxidación para el electrodo de Ti/RuO <sub>2</sub> .....	140
4.6.3	Potenciales de oxidación para el electrodo de Ti/PtPdO.....	141
4.6.4	Potenciales de oxidación para los electrodos de Ti, Ti/RuO <sub>2</sub> , Ti/PtPdO.....	142
4.7	POTENCIALES DE OXIDACIÓN PARA EL FENOL.....	143
4.7.1	Potenciales de oxidación para el fenol sobre electrodo de Ti/RuO <sub>2</sub> .....	143
4.7.2	Potenciales de oxidación para el fenol sobre electrodo de Ti/PtPdO.....	144
4.8	PRUEBAS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA SOBRE LOS ELECTRODOS DIMENSIONALMENTE ESTABLES.....	147
4.8.1	Microscopía electrónica sobre electrodo Ti/RuO <sub>2</sub> .....	147
4.8.2	Microscopía electrónica sobre electrodo Ti/PtPO.....	150
4.8.3	Comparación entre el recubrimiento de Ti/PtPdO y Ti/RuO <sub>2</sub> .....	152
4.9	EVALUACIÓN DE DEGRADACIÓN EN LAS CELDAS ELECTROQUÍMICAS.....	154
4.10	COMPARACIÓN ENTRE LAS DIFERENTES CELDAS ELECTROQUÍMICAS EMPLEADAS.....	166
	CAPITULO 5 CONCLUSIONES.....	172
	Recomendaciones.....	174

---



---

BIBLIOGRAFÍA.....	176
ANEXOS.....	187
Técnicas analíticas.....	187
Metodología para la preparación de las soluciones para la determinación del peróxido de hidrogeno y de hierro II.....	191
Construcción de curvas de calibración.....	194
Metodología para uso de los equipos.....	196
Planos constructivos de las celdas.....	201
Preparación de los electrodos empleados.....	217
Resultados remoción de fenol, electroFenton celda dividida.....	220
Remoción de fenol, para la celda separada por membranas.....	225
Caracterización por difracción de rayos X para el PtPdO y RuO <sub>2</sub> .....	228

**ÍNDICE DE TABLAS**

Tabla 2.1	Límites de predominancia para algunas especies del Fe.....	26
Tabla 2.2	Propiedades físicas del peróxido de hidrógeno comparado con el agua.....	28
Tabla 2.3	Efecto de adición de iones metálicos en la rapidez de descomposición del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	29
Tabla 2.4	Límites de dominio para el H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	29
Tabla 2.5	Constantes de reacción con radicales OH <sup>*</sup> de compuestos orgánicos.....	34
Tabla 2.6	Poder de oxidación relativa de diferentes especies químicas.....	35
Tabla 2.7	Tipos de celdas empleadas para la electrogeneración del reactivo de Fenton....	45
Tabla 2.8	Patentes de generación de peróxido de hidrógeno.....	47
Tabla 2.9	Tipos de macroelectrodos más comunes.....	48
Tabla 2.10	Electrodos tridimensionales más comunes.....	48
Tabla 2.11	Electrodos empleados en el tratamiento de aguas para la electrogeneración del reactivo de Fenton.....	50
Tabla 2.12	Patentes de electrodos.....	51
Tabla 2.13	Potenciales en función de la concentración (ECS).....	53
Tabla 2.14	Potenciales en función de la concentración (Ag/AgCl).....	54
Tabla 2.15	Electrodos de referencia.....	54
Tabla 2.16	Membranas aplicadas al proceso Fenton.....	56
Tabla 2.17	Efluentes tratados por el reactivo de Fenton.....	58
Tabla 2.18	Industrias que emplean procesos de oxidación avanzada para el control de la contaminación.....	59
Tabla 2.19	Compuestos oxidables por el reactivo de Fenton.....	60
Tabla 2.20	Potenciales de media onda y potencial estándar para la oxidación del fenol.....	72
Tabla 2.21	Celdas empleadas en la oxidación anódica.....	75
Tabla 2.22	Patentes para el tratamiento de agua por métodos electroquímicos.....	76
Tabla 2.23	Electrodos DSA empleados en la oxidación anódica.....	77
Tabla 3.1	Condiciones de operación de celda.....	98
Tabla 3.2	Condiciones experimentales de los ensayos remoción de color.....	99
Tabla 3.3	Condiciones de operación para el recubrimiento PANi.....	112
Tabla 3.4	Condiciones de operación para los electrodos DSA.....	114
Tabla 3.5	Potenciales de trabajo para el electrodo de Ti.....	115
Tabla 3.6	Potenciales de trabajo para el electrodo de Ti/RuO <sub>2</sub> .....	115
Tabla 3.7	Potenciales de trabajo para electrodo de Ti/PtPdO.....	115
Tabla 3.8	Condiciones de celda a evaluar, electroFenton.....	116
Tabla 3.9	Orden de muestreo módulo uno, condición uno.....	116
Tabla 3.10	Condiciones bajo las cuales operó la celda electroFenton.....	117
Tabla 3.11	Condiciones bajo las cuales operó la celda Ti.....	118
Tabla 3.12	Orden de muestreo módulo dos, condición uno, Ti.....	118
Tabla 3.13	Condiciones bajo las cuales operó la celda remoción fenol, Ti.....	119
Tabla 3.14	Condiciones bajo las cuales operó la celda, Ti/RuO <sub>2</sub> .....	119
Tabla 3.15	Orden de muestreo módulo dos, condición tres, Ti/RuO <sub>2</sub> .....	119

---

Tabla 3.16	Condiciones bajo las cuales operó la celda remoción de fenol Ti/RuO <sub>2</sub> .....	120
Tabla 3.17	Condiciones bajo las cuales operó la celda, Ti/PtPdO.....	120
Tabla 3.18	Orden de muestreo módulo dos, condición cinco, Ti/PtPdO.....	120
Tabla 3.19	Condiciones bajo las cuales operó la celda remoción fenol Ti/PtPdO.....	121
Tabla 4.1	Condiciones de celda y concentraciones obtenidas.....	123
Tabla 4.2	Disminución del color medido en unidades Pt-Co segunda etapa reactivo químico.....	126
Tabla 4.3	Disminución del colorante medido en unidades Pt-Co, reactivo electroquímico ..	127
Tabla 4.4	Análisis de los elementos (PAni).....	131
Tabla 4.5	Condiciones de operación empleadas para la electrogeneración del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	135
Tabla 4.6	Análisis de los elementos para RuO <sub>2</sub> .....	147
Tabla 4.7	Análisis de los elementos para Ti/PtPdO.....	150
Tabla 4.8	Disminución del color y porcentaje de remoción para las tres diferentes condiciones de operación de celda electroFenton .....	155
Tabla 4.9	Disminución del color y porcentaje de remoción para las tres diferentes condiciones de operación de celda, Titanio.....	158
Tabla 4.10	Disminución de fenol para la mejor condición de operación de celda.....	160
Tabla 4.11	Disminución del color y porcentaje de remoción para las tres diferentes condiciones de operación de celda Ti/RuO <sub>2</sub> .....	161
Tabla 4.12	Disminución del color y porcentaje de remoción para los dos diferentes pH de celda Ti/RuO <sub>2</sub> .....	163
Tabla 4.13	Disminución del color y porcentaje de remoción para las tres diferentes condiciones de operación de celda, Ti/PtPdO.....	164
Tabla 4.14	Disminución de fenol y porcentaje de remoción para la mejor condición de operación de celda Ti/PtPdO.....	165
Tabla 4.15	Disminución del color y porcentaje de remoción para los dos diferentes pH de celda Ti/PtPdO.....	166
Tabla 4.16	Porcentaje de remoción para los sistemas electroquímicos y fisicoquímico.....	168
Tabla 4.17	Comparación de los sistemas electroquímicos para obtener la eficiencia eléctrica.....	169
Tabla 4.18	Grado de pasivación en los sistemas electroquímicos.....	171

---

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama de Pourbaix para el Fe.....	27
Figura 2.2	Diagrama de equilibrio electroquímico para el H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en agua.....	30
Figura 2.3	Fenton clásico.....	31
Figura 2.4	ElectroFenton.....	31
Figura 2.5	ElectroFenton con generación de Fe <sup>2+</sup> .....	32
Figura 2.6	ElectroFenton con generación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y regeneración de Fe <sup>2+</sup> .....	32
Figura 2.7	ElectroFenton con la generación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y Fe <sup>2+</sup> .....	32
Figura 2.8	Foto Fenton.....	33
Figura 2.9	Degradación del p-Nitrofenol.....	62
Figura 2.10	Efecto del pH en la reacción de Fenton.....	64
Figura 2.11	Perfil de la evolución del pH en la reacción de Fenton.....	64
Figura 2.12	Mecanismo de reacción, polimerización de la anilina.....	82
Figura 2.13	C-PAni = químico, E.PAni = electroquímico.....	83
Figura 2.14	Diversos estados de oxidación de la PAni: Leucoesmeraldina base, Leucoesmeraldina sal, Esmeraldina base, Esmeraldina sal, Pernigranilina base,i, Penigranilina sal.....	84
Figura 2.15	Estados redox de la polianilina.....	85
Figura 2.16	Voltamperometría de -300 mV a 1200 mV, $v = 30$ mV/s, en 1 ciclo de potencia, ET: acero inoxidable 316, CE: acero inoxidable 304, ER: ECS, solución de Anilina 1 M y 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	86
Figura 2.17	Voltamperometría de -300 mV a 1200 mV, $v = 30$ mV/s, en 1 ciclo de potencia, ET: acero inoxidable 316, CE: acero inoxidable 304, ER: ECS, solución de Anilina 1 M y 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	87
Figura 2.18	Morfología de una capa de óxido de rutenio sobre una malla de titanio.....	90
Figura 3.1	Metodología para la electrogeneración del reactivo de Fenton y oxidación anódica.....	95
Figura 3.2	Configuración del sistema electroquímico.....	97
Figura 3.3	Celda electroquímica de compartimientos anódicos y catódico.....	97
Figura 3.4	Metodología para la prueba de intervalo de remoción del colorante Fenton clásico.....	101
Figura 3.5	Metodología para solución reactivo químico, remoción de colorante Fenton clásico.....	102
Figura 3.6	Metodología para solución reactivo electroquímico, remoción de colorante.....	103
Figura 3.7	Representación esquemática del reactor uno.....	105
Figura 3.8	Mecanismo de oxidación electroquímica de compuestos orgánicos en el ánodo.....	107
Figura 3.9	Representación esquemática del reactor dos.....	107
Figura 3.10	Diagrama del sistema electroFenton.....	109
Figura 3.11	Diagrama del sistema para la oxidación anódica.....	110
Figura 3.12	Celda en que se efectuó la electropolimerización de la polianilina.....	111

---

Figura 3.13	Sistema en que se efectuó la electrodeposición.....	111
Figura 4.1	Remoción de color %; reactivo químico.....	125
Figura 4.2	Disminución del color en un periodo de 100 minutos.....	125
Figura 4.3	Remoción del colorante en %, segunda etapa, reactivo químico.....	126
Figura 4.4	Remoción del colorante en %, reactivo electroquímico.....	127
Figura 4.5	Remoción del colorante.....	128
Figura 4.6	Voltamperometría de -300 mV a 1200 mV, barrido de potencial 30 mV/s, 10 ciclo de potencia, ER: ECS, ET: acero ASMT 304, CE: acero 304, en 1 M de Anilina y 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	128
Figura 4.7	Voltamperometría de -300 mV a 1200 mV, barrido de 30 mV/s, 10 ciclos de potencia, ER: ECS, ET: acero ASMT 316, CE: acero 304, solución 0.5 M Anilina y 0.5 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> con proceso convectivo sobre el electrodo.....	129
Figura 4.8	Voltamperometría de -300 mV a 1000 mV, barrido de 30 mV/s, 12 ciclos de potencia, ER: ECS, ET: acero ASMT 316, CE: acero 304, solución 0.5 M de Anilina y 2 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	130
Figura 4.9	Análisis de los elementos, electrodo acero inoxidable/Polianilina.....	131
Figura 4.10	SEM Película de polianilina parcialmente depositada sobre acero inoxidable....	132
Figura 4.11	Deposición de polianilina, con H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2 M a dos ciclos de -300 1 1500 mv, barridos de 30 mV, con una ventana de -300 a 1000 mV en 12 ciclos, 0.5 M de Anilina.....	133
Figura 4.12	Microtubos que poseen un diámetro inferior a 0.25 μm a 0.30 μm.....	134
Figura 4.13	Los microtubos no presentan cambios significativos después de ser sometidos a condiciones de oxidación y reducción por parte del sistema.....	135
Figura 4.14	Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> con tres diferentes condiciones de operación empleando como cátodo fieltro de carbón .....	136
Figura 4.15	Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> con tres diferentes condiciones de operación empleando como cátodo fibras de acero recubiertas con polianilina .....	137
Figura 4.16	Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> con dos diferentes condiciones de operación empleando como cátodo fibras de acero sin recubrimiento .....	138
Figura 4.17	Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> con tres diferentes materiales bajo las mejores condiciones.....	138
Figura 4.18	Voltamperometría, solución 1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH de 3, ET: Ti, CE: Grafito, ER: ECS, con 5 ciclos, v: 50 mV/s.....	139
Figura 4.19	Voltamperometría, solución 1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , con un pH de 3, ET: Ti/RuO <sub>2</sub> , CE: Grafito, ER: ECS, con 2 ciclos, v: 50 mV/s.....	140
Figura 4.20	Voltamperometría, solución 1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , con un pH de 3, ET: Ti/PtPdO, CE: Grafito, ER: ECS, con 2 ciclos, v: 50 mV/s.....	141
Figura 4.21	Voltamperometría, solución 1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH de 3, ET: Ti, Ti/RuO <sub>2</sub> y Ti/PtPdO, CE: Grafito, ER: ECS, v: 50 mV/s.....	142
Figura 4.22	Voltamperometría, solución de fenol (200 mg/L), 1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH de 3, ET: Ti/RuO <sub>2</sub> , CE: Grafito, ER: ECS, ventana de -1000 a 1300 mV, v: 50 mV/s...	143
Figura 4.23	Voltamperometría, solución de fenol (1000 mg/L), 1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH de 3, ET: Ti/RuO <sub>2</sub> , CE: Grafito, ER: ECS, ventana de -2000 a 1000, 1500 y 2000 mV, v: 50 mV/s.....	144

---

Figura 4.24	Voltamperometría, solución de fenol (200 mg/L), 1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH de 3, ET: Ti/PtPO, CE: Grafito, ER: ECS, ventana de -1000 a 1300 mV, v: 50 mV/s..	145
Figura 4.25	Voltamperometría, solución de fenol (200 mg/L), 1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH de 3, ET: Ti/PtPO, CE: Grafito, ER: ECS, ventana de -700 a 1200 mV, v: 50 mV/s....	145
Figura 4.26	Voltamperometría, solución de fenol (1000 mg/L), 1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH de 3, ET: Ti/PtPO, CE: Grafito, ER: ECS, ventana de -2000 a 1000 a 1500 mV, v: 50 mV/s.....	146
Figura 4.27	Voltamperometría, solución de fenol (200 mg/L), 1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH de 3, ET: Ti, CE: Grafito, ER: ECS, ventana de -700 mV a 1200 mV, 1300 mV y 1500 mV, v: 50 mV/s.....	146
Figura 4.28	Voltamperometría, solución de fenol (1000 mg/L), 1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH de 3, ET: Ti/, CE: Grafito, ER: ECS, ventana de -2000 a 1000 mV, 1500 mV, 2000 mV y -1500 mV a 1200 mV, v: 50 mV/s. ....	147
Figura 4.29	Análisis de los elementos, electrodo Ti/RuO <sub>2</sub> .....	148
Figura 4.30	Recubrimiento de RuO <sub>2</sub> sobre Ti, obtenido por descomposición térmica.....	149
Figura 4.31	Recubrimiento de RuO <sub>2</sub> al ser sometido a una temperatura superior a los 500 °C.....	150
Figura 4.32	Análisis de elementos sobre el electrodo Ti/PtPdO.....	151
Figura 4.33	Depósito de PtPdO sobre malla de titanio efectuado por pintado, activado por descomposición térmica.....	151
Figura 4.34	Speedmap, microscopía electrónica sobre electrodo Ti/PtPdO.....	152
Figura 4.35	Comparación de la morfología de los recubrimientos, Ti/PtPdO y Ti/RuO <sub>2</sub> .....	153
Figura 4.36	Porcentaje de remoción del azul de metileno, electroFenton.....	155
Figura 4.37	Disminución de fenol, porcentaje de remoción y caída del potencial del sistema.....	156
Figura 4.38	Porcentaje de remoción de color, Titanio.....	158
Figura 4.39	Cambio de potencial del sistema para 0.25 Ampere.....	160
Figura 4.40	disminución de fenol, porcentaje de remoción y caída del potencial del sistema.....	162
Figura 4.41	Eficiencia eléctrica de los sistemas electroquímicos.....	170
Figura 4.42	Grado de pasivación en los sistemas electroquímicos.....	171

## ABREVIATURAS

ACE	Eficiencia aparente de corriente
AO	Proceso de Antraquinona
Ag/AgCl	Electrodo de plata, cloruro de plata
DDB	Diamante Dopados con Boro
FC	Fenton Clásico
COT	Carbono orgánico total
CE	Contra electrodo
DCA	Densidad de corriente anódica ( $A/m^2$ )
DCC	Densidad de corriente catódica ( $A/m^2$ )
DQO	Demanda química de oxígeno (mg/L)
DSA	Ánodos dimensionalmente estables
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid
EF-FeRE	ElectroFenton con regeneración de $Fe^{2+}$
EF-FeOx	ElectroFenton con la generación de $Fe^{2+}$ por oxidación de $Fe^0$ y regeneración de $Fe^{3+}$ a $Fe^{2+}$
EF- $H_2O_2$ -FeRe	Electro Fenton con la generación de $H_2O_2$ y regeneración del ion $Fe^{2+}$
EF- $H_2O_2$ -FeOx	Electro Fenton con la generación de $H_2O_2$ y $Fe^{2+}$
E.P.P	Electrodos porosos percolados
CAG	Carbón activado granular
GDE	Electrodos difusión de gas
mA	Mili Amperes
$\mu S$	Micro Siemens
NHE	Electrodo normal de hidrógeno
n	Número de electrones trasferidos
OD	Oxígeno disuelto (mg/L)
PAni	Polianilina
pH	Potencial de hidrógeno
POA	Proceso químico de oxidación avanzada
ppm	Partes por millon
Pt-Co	Unidades de color Platino-Cobalto
PTFE	Politetrafluoroetileno
RE	Electrodo de referencia
RCV	Carbón vítreo reticulado
SEM	Microscopía electrónica de barrido
ECS	Electrodo de calomel saturado
Ti	Titanio
Ti/PtPdOx	Óxido de platino paladio sobre Titanio
Ti/RuO <sub>2</sub>	Óxido de Rutenio sobre Titanio
TTER	Reactor electroquímico tridimensional de tres fases
UV	Luz ultravioleta
UV-CF/EF	Luz ultravioleta-Fenton clásico o ElectroFenton
ET	Electrodo de trabajo



NOMENCLATURA

A	Ampere
A	Área del electrodo (cm <sup>2</sup> )
ACN	Acetonitrilo
As	Área electródica (cm <sup>-1</sup> )
c (ENT)	Concentración de entrada (mg/L)
c (SAL)	Concentración de salida (mg/L)
c(0)	Concentración en tiempo cero (mg/L)
c(t)	Concentración en tiempo t (mg/L)
°C	Grados Celsius
DMF	N-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfoxido
E	Potencial (V)
E°	Potencial estándar (V)
Ecelda	Voltaje de celda (V)
$E_{pc}$	Potencial de pico catódico (mV)
$E_{pa}$	Potencial de pico anódico (mV)
$\Delta E$	Diferencia de potencial (V)
$\Delta G^{\circ f}$	Cambio de energía de Gibbs estándar de formación
$\Delta m$	Diferencial de concentración ( $\square c$ )
$\Delta mt$	Diferencial de concentración teórico ( $\Delta c_T$ )
F	Faraday (96485.3 Culombios/Mol)
$f$	Eficiencia de corriente
$\Phi$	Eficiencia de corriente global
$\Theta_o$	Rendimiento operacional
$\Theta_p$	Rendimiento global
I	Corriente (A = C/s)
$I_T$	Corriente total (C/s)
$I_L$	Corriente límite (C/s)
J	Densidad de corriente (A/cm <sup>2</sup> )
km	Coefficiente de transporte medio (m/s)
l	longitud (m)
$i_a$	Corriente anódica (Amperes)
$i_c$	Corriente catódica (Amperes)
$i_p$	Corriente de pico
K	Constante de reacción (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
mp	Cantidad de reactivo convertido en el producto deseado (mg/L)
m(0)	Cantidad inicial de reactivo (mg/L)
m(t)	Cantidad que queda cuando se procesa la reacción (mg/L)
nr	Coefficiente estequiométrico del reactivo.
np	Coefficiente estequiométrico del producto

$\eta_{ac}$	Sobre potencial de activación (V)
$\eta_{conc}$	Sobre potencial de concentración (V)
$\eta$ químico	Sobre potencial químico (V)
$\eta\Omega$	Sobre potencial óhmico (V)
$Q_p$	Carga necesaria para el producto deseado (C=Coulomb)
$Q_T$	Carga total (C)
$Q_v$	Caudal constante ( $m^3/s$ )
$R$	Resistencia (Ohm)
$Re$	Número de Reynolds
$R_f$	Rendimiento Faradaico
$RHE$	Electrodo de referencia de hidrógeno
$\rho_{st}$	Rendimiento espacio tiempo
$Sh$	Número de Sherwood
$Sp$	Selectividad global
$t$	Tiempo (s, h)
$v$	Rapidez de barrido ( $mVs^{-1}$ )
$h$	Espesor del canal (m)
$d$	Diámetro del cilindro (m)
$e$	Espacio consecutivo entre dos promotores
$V_E$	Volumen del electrodo ( $m^3$ )
$V_R$	Volumen fijo del electrolito ( $cm^3$ )
$T_{st}$	Espacio tiempo
$X_r$	Tasa de conversión

---

Construcción de dos celdas electroquímicas escala laboratorio para la electrogeneración del reactivo de Fenton y para oxidación anódica

## RESUMEN

En el presente trabajo se probaron dos tecnologías electroquímicas, la electrogeneración del reactivo de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ) y la oxidación anódica, que permitirán llevar a cabo la remoción de un colorante y de fenol en soluciones sintéticas, a través de la construcción y búsqueda de nuevos materiales para el montaje de dos celdas electroquímicas.

El trabajo se dividió en dos etapas. En la primera etapa se utilizó una celda electroquímica de tipo filtro prensa de flujo continuo con un cátodo tridimensional de fieltro de carbón y un ánodo bidimensional de hierro; y una monocelda con ánodo y cátodo bidimensionales. En ambas celdas se buscaron las mejores condiciones de operación para electrogenerar el peróxido de hidrógeno, mediante la reducción del oxígeno en el cátodo.

Las pruebas de remoción de color y fenol empleando el reactivo de Fenton y Fenton electrogenerado fueron poco satisfactorias, en el proceso Fenton electrogenerado se tuvo una baja producción de peróxido de hidrógeno y como consecuencia se obtuvieron bajas remociones de fenol y color. Estas bajas remociones de color y fenol justificaron experimentos complementarios utilizando electrodos con un recubrimiento (polianilina) que tuvo características electrocatalíticas que favorecerían la generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el compartimiento catódico de la celda dividida.

El recubrimiento orgánico conocido como polianilina, fue obtenido por electrodeposición a diferentes potenciales. Se realizaron pruebas en la deposición sobre dos diferentes soportes (acero 316 y 304) así como en dos medios dopantes ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Con los electrodos recubiertos se realizaron pruebas de electrogeneración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  las cuales se compararon con pruebas realizadas con electrodos testigo de fibras de acero inoxidable (material sin recubrimiento) y el fieltro de grafito (material empleado en las celdas electroquímicas a optimizar).

Para la comparación de los tres materiales se emplearon las tres mejores condiciones de operación obtenidas para el fieltro de grafito. Adicionalmente se efectuó una caracterización del polímero orgánico mediante microscopía electrónica para determinar su estructura y su morfología.

La segunda etapa consistió en el diseño, construcción y funcionamiento de una celda electroquímica para evaluar la oxidación anódica empleando electrodos tipo DSA.

Como parte del diseño y construcción, se procedió a la preparación de electrodos de Rutenio oxidado sobre una malla de Titanio ( $\text{Ti/RuO}_2$ ) y de Platino Paladio oxidado sobre una malla de titanio ( $\text{Ti/PtPdO}$ ) mediante la técnica de descomposición térmica.

Los materiales recubiertos fueron caracterizados por microscopía electrónica para determinar la homogeneidad del depósito así como su análisis elemental. A los electrodos se les efectuaron pruebas voltamperométricas para determinar el valor de los potenciales a los cuales podrían presentar pasivación, disolución del sustrato o decapado.

Mediante voltamperometría cíclica se determinaron los potenciales de oxidación para la solución sintética conteniendo fenol. Las pruebas de remoción de color se realizaron en medio ácido y neutro para cuantificar el efecto del pH.

En la primera etapa del proyecto, en las pruebas de electrogeneración del reactivo de Fenton, se obtuvieron 17.66 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  empleando el cátodo de fieltro de grafito. Al comparar los resultados

obtenidos con el método de Fenton clásico (adición de  $H_2O_2$  y de sales de hierro a la solución a tratar) y el método electroFenton, se obtuvieron eficiencias de remoción muy similares para el colorante.

Para la electrosíntesis del polímero, se determinó que las mejores condiciones experimentales corresponden a utilizar  $H_3PO_4$  2 M con dos ciclos de potencial de -300 a 1500 mV seguido de 12 ciclos, de -300 a 1000 mV a una rapidez de barrido de 30 mV/s, sin agitación con una concentración de 0.5 M de anilina. El polímero depositado por voltamperometría cíclica, electrogeneró 12 mg/L de peróxido de hidrógeno funcionando como cátodo en la celda dividida, mientras que el fieltro de grafito generó un 30% más. Las pruebas por microscopía electrónica revelaron que el polímero posee una gran área superficial debido a la formación de pequeñas fibras (menores a 0.25  $\mu m$ ).

En la segunda etapa experimental, con los resultados de las pruebas voltamperométricas se determinó que existe una pasivación del Ti a potenciales mayores de 4 V; mientras que para los otros materiales su comportamiento es estable a dichos potenciales y su comportamiento obedece la ley de Ohm. Los electrodos recubiertos en estas pruebas no presentaron fenómenos de disolución del sustrato (Ti) ni decaído. En las pruebas voltamperométricas para el fenol se obtuvieron potenciales de oxidación (sobre el Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/PtPdO) entre 800 y 1000 mV este valor se encuentra por encima de lo reportado (671 mV) por Huang (1991), lo que significa que el sistema tendrá un mayor consumo energético para realizar la oxidación del contaminante. La caracterización por microscopía electrónica sobre el recubrimiento de Ti/RuO<sub>2</sub> reveló un espesor de película menor a 800 nm este valor es considerado aceptable considerando la cantidad de capas aplicadas, así como el método de deposición. La distribución de las especies en el depósito Ti/PtPdO fue de manera uniforme para ambas especies. La remoción del color en la monocelda (ánodo de hierro y cátodo de grafito) no fue menos eficiente, ya que sólo se obtuvieron remociones de 70%. Para las celdas de oxidación anódica la remoción fue de 47.3% empleando un ánodo de Titanio, de 90% para el Ti/RuO<sub>2</sub> y superiores a 92% para el Ti/PtPdO. Por otra parte, se determinó que se tiene una mejor remoción de color con pH cercanos de 3, con respecto de valores próximos a 7. El sistema con el que se obtuvo el mayor porcentaje de remoción de color fue en el que se utilizó la oxidación anódica con el electrodo de Ti/PtPdO. En la remoción de fenol, los mejores resultados se obtuvieron con el electrodo de Ti/RuO<sub>2</sub>.

Con base en lo anterior se concluye que las tecnologías electroquímicas son técnicamente viables para remover sustancias orgánicas como el fenol o el azul de metileno contenidos en soluciones sintéticas que simulan aguas residuales. De las dos tecnologías probadas: electroFenton y oxidación anódica, los mejores resultados de remoción se obtuvieron con la segunda mencionada aunque también es la que presenta el mayor consumo de energía. Es conveniente realizar estudios complementarios para optimizar el funcionamiento de las celdas electroquímicas construidas en el presente trabajo para llegar a mediano plazo a tener una tecnología con aplicaciones viables a nivel industrial.

---

Construction of two laboratory-scale electrochemical cells for the electrogeneration of Fenton's reagent and anodic oxidation

ABSTRACT

In this work two electrochemical technologies were proven, first the electrogeneration of Fenton's reagent ( $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ) and then the anodic oxidation. Both technologies allow to carry out color and phenol removal in a synthetic solution, by means of the constructions of two electrochemical cells and the research of new materials. The work was divided in two stages. In the first stage of research a continuous flow press filter cell type with a three dimensional cathode made of felt coal and a two dimensional anode made of iron was used. Also a two dimensional anode and cathode was used.

In both cells the best operational conditions for the hydrogen peroxide electrogeneration by oxygen reduction in cathode were search by means of oxygen reduction at the cathode. Test for color and phenol removal using Fenton were not satisfactory as well electrogeneration of Fenton's reagent tests because of low  $\text{H}_2\text{O}_2$  production (limiting reagent) carrying low color and phenol removal. This fact justified complementary experiment with a polianiline coated electrode which has an electrocatalytic character that favored  $\text{H}_2\text{O}_2$  production in the cathodic compartment at the divided cell. An organic coating well known as polianiline was synthesized by electrodeposition at different potentials. Two different means of support were tested for deposition: iron 316 and 304. As well as in two different means of doping materials:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Electrogeneration tests of  $\text{H}_2\text{O}_2$  with coated electrodes were carried out and compared with other tests done with stainless steel fiber used as witness electrode (not coated material) and graphite felt (this material was used in the cell to be optimize). For the comparison of the tree materials the tests were carried with graphite felt best operational conditions. Also polianiline SEM was performed.

Second stage of research consisted on the design, construction and working of an electrochemical cell to evaluate anodic oxidation using DSA type electrodes.

As part of the design and construction of the cell, the Ruthenium oxidize electrodes were prepared over Titanium mesh ( $\text{Ti}/\text{RuO}_2$ ) and Platinum Palladium oxidize over Titanium mesh ( $\text{Ti}/\text{PtPdO}$ ) by thermal decomposition. Elemental analysis of these coated materials and SEM were perform in order to determine structure and homogeneity in deposition. Voltamperometric tests were carried out to establish potential values at which pasivation (metal superficial corrosion), substratum dissolution or stripped coat could happened. Phenol synthetic solution oxidation potentials were established by cyclic voltamperometry. pH effects on color removal tests were studied by tests in acid and neuter solutions.

In first stage of the work results at electrogeneration of Fenton's reagent using graphite felt cathode tests gave 17.66 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$  /L.

---

By comparison of results obtain with classic Fenton's method ( $H_2O_2$  with iron salts together with the synthetic solution) and the electroFenton method, color removal efficiency was very similar. Best operational conditions for polymer electro synthesis were found to be  $H_3PO_4$  2M in two different potential cycles of 300 and 1500 mV followed by twelve potential cycles of -300 and 1000 mV at 30mV/s scanning speed with out agitation in a 0.5 M aniline solution Working as a cathode at the divided cell, the organic polymer deposit, electrogenerated 12 mg  $H_2O_2$  /L, while better results were obtain (over 30% more) using electrogenerated coal felt. SEM reveal a big superficial area due to small fiber formations (smaller than 0.25  $\mu m$ ).

In second stage of the work voltamperometric results at potential values higher than 4 V showed pasivation of Ti. The rest of the materials Ti/RuO<sub>2</sub> and Ti/PtPdO didn't showed this behavior at same conditions (results follow Ohm's law).

Test with coated electrodes probed no substrate breakup phenomena and no superficial strip. It was obtain an oxidation potential on Ti/RuO<sub>2</sub> for voltamperometric test for phenol between 800 and 1000 mV. SEM for Ti/RuO<sub>2</sub> coating reveal a layer thickness less than 800nm. The deposit distribution of species in Ti/PtPdO was found to be uniform for both species (Pt and Pd). Color removal in the monocell were anode was made of iron and cathode was made of graphite was inefficient because only a 70% of removal was reach. As for anodic oxidation cell using a Titanium anode color removal was 47.3%, for Ti/RuO<sub>2</sub> was 90%, and for Ti/RuO<sub>2</sub> higher than 92%.

Best removal conditions were obtain at pH close to 3 compared to pH close to 7 .The higher percentages color removal were obtained with Ti/RuO<sub>2</sub> electrode system. As for phenol removal best results were obtain by Ti/RuO<sub>2</sub> electrode system. Based on results it is possible to say that these are reliable proven electrochemical technologies that can be implemented for organic reagents removal such as methylene blue and phenol in synthetic solutions (simulating wastewaters). From both electrochemical technologies: electroFenton and anodic oxidation best results are for anodic oxidation even do has the highest energy incomes. Complementary studies are required for optimizing the operation of electrochemical cells built We are looking forward to probe these technologies that can be implemented in middle term for reliable applications in industrial technology needs.

## GLOSARIO DE TÉRMINOS

**Ampere:** Es la unidad de intensidad de corriente eléctrica forma parte de las unidad básica del sistema internacional. Equivale a una intensidad de corriente tal que al circular por dos conductores paralelos, rectilíneos, de longitud infinita, de sección circular despreciable y separados entre sí, en el vacío, una distancia de un metro, producen una fuerza entre los conductores de  $2 \times 10^{-7}$  Newtons por cada metro del conductor. Se representa con el símbolo A. A la carga que trasporta una corriente de un amperio en un segundo. Se le llama Coulomb.

**Anión:** Especie iónica (sea átomo o molécula) con carga eléctrica negativa, esto es con exceso de electrones. Los aniones se describen con un estado de oxidación negativo. Estas especies migran hacia el ánodo por efecto de un campo eléctrico.

**Ánodo:** Electrodo internamente positivo de una célula electrolítica hacia donde migran los aniones dentro del electrolito y en donde ocurre la oxidación.

**Catión:** Especie iónica (sea átomo o molécula) con carga eléctrica positiva, esto es con defecto de electrones. Los cationes se describen con un estado de oxidación positivo. Estas especies migran hacia el cátodo por efecto de un campo eléctrico.

**Cátodo:** Electrodo internamente negativo de una célula electrolítica hacia donde migran los cationes dentro del electrolito y donde ocurre la reducción.

**Conductividad:** Es la habilidad o capacidad de un medio para permitir el paso de la corriente eléctrica. También es definida como la propiedad natural característica de cada cuerpo que representa la facilidad con la que los electrones pueden pasar por el, y su unidad es el siemens por metro.

**Conducción iónica:** Conducción de electricidad por el movimiento de iones a través de una solución.

**Conducción electrónica:** Conducción de electricidad a través de un metal por desplazamiento electrónico.

**Coulomb:** Unidad de carga eléctrica, la cantidad de electricidad transportada en un segundo por una corriente de un ampere.

**Electrodo:** Sistema o interfase metal-ion metálico en solución. El electrodo de carga positiva se le denomina ánodo y el de carga negativa cátodo.

**Electrolito:** Sustancia en disolución acuosa que se descompone al paso de una corriente eléctrica. Los electrolitos son principalmente, los ácidos, las bases y las sales disueltas en agua o en otro disolvente apropiado. Dichas sustancias se encuentran parcialmente ionizadas, teniendo los iones de distinta carga comportamiento eléctrico opuesto.

**Faraday:** Cantidad de electricidad necesaria para separar de una solución electrolítica un equivalente químico y su valor es de  $9.64853 \cdot 10^4$  C.

**Ion:** Especie (átomo o molécula) cargada por pérdida o ganancia de electrones. Un átomo que pierde un electrón forma un ion de carga positiva, llamado catión; un átomo que gana un electrón forma un ion de carga negativa, llamado anión.

**Pasivación:** Pérdida de reactividad química de un metal bajo ciertas condiciones, se debe principalmente a la formación, en el metal de capas de óxido protectoras.

**Potencial estándar:** Es el potencial de una reacción redox, cuando está en equilibrio, con respecto al cero. Cuando el potencial estándar supera al cero, tenemos una reacción de oxidación. Cuando el potencial estándar no lo supera, tenemos una reacción de reducción. El potencial estándar de los electrones se expresa en voltios (V).

**Radical libre:** Es una molécula (orgánica o inorgánica), extremadamente inestable y, por tanto, con un gran poder reactivo con una vida media muy corta. Los radicales libres tienen una configuración de capas abiertas por lo que llevan uno o más electrones no apareados que son muy susceptibles de crear un enlace con otro átomo o molécula.

**Resistencia:** Es la oposición que ofrece un material al paso de la corriente eléctrica. La resistencia de un circuito eléctrico determina —según la llamada ley de Ohm— cuánta corriente fluye en el circuito cuando se le aplica un voltaje determinado. La unidad de resistencia es el ohmio, que es la resistencia de un conductor si es recorrido por una corriente de un amperio cuando se le aplica una tensión de 1 voltio. La abreviatura habitual para la resistencia eléctrica es R, y el símbolo del ohmio es la letra griega omega,  $\Omega$ .

**Sobre potencial:** Exceso de voltaje del teóricamente calculado, que se debe aplicar en ciertas electrólisis, para que ocurran la transformación de especies químicas a rapidez apreciables.



## JUSTIFICACIÓN

En los últimos quince años se ha intensificado la publicación de trabajos técnicos en los que se reportan aplicaciones ambientales para celdas electroquímicas, enfocándose principalmente al tratamiento de aguas residuales. Tal es el caso de los procesos de oxidación avanzada y las diversas combinaciones que existen entre cada uno de los agentes oxidantes de tratamiento como pudieran ser:  $O_3/UV$ ,  $UV/TiO_2$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $H_2O_2/UV$  por mencionar sólo algunos. El empleo de dichas tecnologías va a depender del tipo de efluente a tratar y del grado de tratamiento requerido.

En trabajos anteriores demuestran que es posible disminuir la materia orgánica disuelta en las aguas residuales empleando métodos electroquímicos, dicho proceso presenta ciertas ventajas sobre los sistemas con tratamiento convencional, ya que es capaz de tratar aguas de origen industrial (Sáez et al; 1998) o aguas mixtas (municipal e industrial) (Durán et al; 2002) que contengan sustancias tóxicas y recalcitrantes con baja biodegradabilidad (Huang et al; 1993., Panizza y Cerisola, 2001) con altas concentraciones de sal y elevadas temperaturas.

Muchas de las sustancias contaminantes presentes en aguas residuales, son electroquímicamente activas, por lo que los métodos electroquímicos representan una opción para el tratamiento de dichos efluentes.

El proceso electroquímico consiste en aplicar una corriente directa por medio de electrodos, interconectados a una fuente de energía eléctrica (fuente de poder), los cuales son sumergidos en el efluente a tratar por un intervalo de tiempo que permita la remoción del contaminante. En dichas reacciones se efectúa una oxidación en el ánodo y una reducción en el cátodo.

El proceso electroFenton consiste en generar radicales hidroxilo, mediante la combinación de peróxido de hidrógeno generado vía electroquímica y iones de hierro en condiciones ácidas.

La oxidación anódica consiste en una serie de reacciones óxido reducción (Redox), donde se efectúan reacciones anódicas indirectas y directas en las que el oxígeno presente en el agua a tratar es transferido a los productos que deben oxidarse.

El presente trabajo comprende la construcción y búsqueda de nuevos materiales para la elaboración de celdas electroquímicas capaces de tratar una solución sintética que simule aguas residuales industriales conteniendo un colorante y fenol, así mismo el poder establecer las óptimas condiciones de operación para cada una de las celdas.



## CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

El tratamiento de las aguas residuales surge de la urgente necesidad de disminuir la carga de contaminantes a la que están sometidos los cuerpos receptores o para una posterior reutilización de ésta.

Dentro de los procesos de tratamientos de aguas residuales, existen muchos métodos; cada uno va a depender del tipo de efluente con que se disponga y el grado de tratamiento requerido para su reutilización.

Dentro de los procesos de tratamiento convencionales podemos mencionar los tratamientos primarios, comprendidos en la mayoría de las veces por separaciones físicas; tratamientos secundarios conformados básicamente por procesos biológicos, y los tratamientos conocidos como procesos avanzados, cuyo objetivo es la remoción de contaminantes que no pudieron ser removidos en las etapas anteriores.

El tratamiento de aguas residuales por métodos electroquímicos, es un área poco explorada, que presenta algunas ventajas sobre los sistemas de tratamiento convencional, ya que es posible de tratar aguas de origen industrial o municipal que contengan sustancias orgánicas, compuestos tóxicos, metales pesados, alta concentración salina, así como elevadas temperaturas, lo que implicaría un problema para los procesos biológicos.

Como la inmensa mayoría de las sustancias contaminantes que se encuentran presentes en el agua residual son electroquímicamente activas, se plantea a la electroquímica como una vía para el tratamiento de efluentes líquidos contaminados, el cual permitirá la destrucción de la demanda química de oxígeno en aguas, así como la eliminación de compuestos tóxicos.

El tratamiento vía electroquímica, básicamente consiste en conducir una corriente directa por medio de electrodos, interconectados a una fuente de energía eléctrica, los cuales son sumergidos en el efluente a tratar por un intervalo de tiempo que permita la remoción del contaminante. En dichas reacciones se efectúa una oxidación en el ánodo y una reducción en el cátodo.

Para el proceso conocido como electroFenton, consiste en generar radicales hidroxilo, mediante la combinación de peróxido de hidrógeno y iones  $Fe^{2+}$  en solución generados vía electroquímica en condiciones ácidas.

Por otra parte se tiene la oxidación anódica, la cual basa su potencial en procesos electródicos donde se originan reacciones óxido reducción, estas se efectúan mediante reacciones anódicas indirectas y directas en las que el oxígeno que se encuentra en el agua a tratar es trasferido a los productos que deben oxidarse.

El presente trabajo comprende la construcción y búsqueda de nuevos materiales para la construcción de celdas electroquímicas capaces de tratar una solución sintética simulando aguas residuales industriales conteniendo un colorante y fenol, así mismo establecer las condiciones óptimas de operación para cada una de ellas.

El trabajo queda constituido por cinco capítulos.

El capítulo dos es la base conceptual, que comprende la revisión bibliográfica de las diferentes celdas electroquímicas empleadas para la electrogeneración del reactivo de Fenton, así como los diferentes tipos de reactores electroquímicos empleados en la oxidación anódica y los diferentes factores que afectan su rendimiento.

El capítulo tres lo conforma la metodología, la cual está dividida en dos grandes etapas, la primera de ellas consiste en determinar las mejores condiciones de operación para una celda dividida por membranas de intercambio y la evaluación en términos de remoción, para una solución la cual contiene colorante y fenol; así como la electrosíntesis de un polímero orgánico con características conductoras, capaz de resistir potenciales de reducción en una solución ácida; la segunda etapa se integró por el diseño, selección de materiales y construcción de las celdas electroquímicas que electrogenerarán el reactivo de Fenton y llevarán a cabo la oxidación anódica. Efectuándose pruebas voltamperométricas sobre los electrodos preparados por descomposición térmica, así como la determinación de los potenciales de oxidación del fenol sobre dichos electrodos, para finalmente llevar a cabo la remoción del contaminante en las celdas.

El capítulo cuatro presenta el análisis y discusión de los resultados de los experimentos para cada una de las etapas y la comparación de las tres diferentes celdas (electroFenton celda dividida, electroFenton celda no dividida y oxidación anódica monocelda) empleadas para remover el contaminante.

Por último, el capítulo cinco presentan las conclusiones y recomendaciones de manera puntual para cada una de las celdas electroquímicas.

El anexo está integrado por las técnicas analíticas empleadas en la determinación de las especies de interés, curvas de calibración, características de las celdas electroquímicas y los planos constructivos, así como las recomendaciones para su uso.

## 1.2 OBJETIVO GENERAL

Tratamiento de soluciones sintéticas que simulen aguas residuales industriales mediante la construcción de dos celdas electroquímicas a escala laboratorio basadas en el principio de oxidación anódica y electrogeneración del reactivo de Fenton.

### 1.2.1 Objetivos particulares

- Establecer las condiciones óptimas de operación para la mayor obtención de  $H_2O_2$  como son: Voltaje y relación de recirculación para el  $H_2O_2$  en una celda electroquímica separada por membranas.
- Diseñar y seleccionar los materiales adecuados para la construcción de una nueva monocelda electroquímica con electrodos bidimensionales, para generar el reactivo de Fenton.
- Establecer las condiciones óptimas de operación de la monocelda electroquímica con electrodos bidimensionales, para obtener la mayor remoción de contaminantes orgánicos mediante la aplicación de una corriente constante.
- Diseñar y seleccionar los materiales adecuados para la construcción de la monocelda electroquímica con electrodos bidimensionales para efectuar la oxidación anódica.
- Establecer las condiciones óptimas de operación de la monocelda para efectuar la oxidación anódica y obtener la mayor remoción de contaminantes orgánicos mediante la aplicación de una corriente constante.

## 1.3 METAS

- Realizar una actualización bibliográfica sobre los conocimientos relacionados a la utilización de celdas electroquímicas de oxidación, aplicadas en el tratamiento de aguas residuales.
  - Evaluar la eficiencia del reactor en lo referente a las especies involucradas en el reactivo de Fenton para la celda electroquímica separada por membranas.
  - Determinar las condiciones óptimas de funcionamiento de las celdas.
-

- Evaluar la eficiencia de las celdas en lo referente a la remoción del colorante azul de metileno y fenol
- Comparar el proceso electroFenton (celda dividida) con la celda de oxidación anódica y la monocelda de electroFenton, en lo referente a la remoción del colorante azul de metileno y del fenol.

#### 1.4 HIPÓTESIS

- Si en celdas electroquímicas se utiliza un arreglo eléctrico adecuado de ánodos y cátodos inmersos en una solución con contaminantes, al aplicar una intensidad de corriente eléctrica se llevarán a cabo reacciones de oxidación y reducción, entonces se efectuarán reacciones que permitirán la remoción de los contaminantes presentes en la solución.

##### 1.4.1 Hipótesis particulares

- Si en una celda electroquímica se controlan la concentración de oxígeno disuelto y el pH (ácido), al aplicar una intensidad de corriente eléctrica se llevarán a cabo reacciones de oxidación para ánodos de hierro y de reducción de oxígeno sobre cátodos de carbón, con las cuales se producirán entonces las especies químicas que conforman el reactivo de Fenton  $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ .
- Si se emplean fibras de acero inoxidable recubiertas con polianilina como cátodo, se efectuará la reducción de oxígeno vía dos electrones, se favorecerá entonces la formación de  $H_2O_2$ .
- Si en una celda electroquímica se utilizan electrodos dimensionalmente estables como ánodos recubiertos de  $RuO_2$  y  $PtPdO$ , soportados sobre sustrato de Ti, se efectuará la oxidación de la materia orgánica presente en la solución.

## CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS

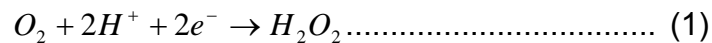
### 2.1 TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE AGUAS RESIDUALES.

El tratamiento de efluentes industriales por métodos electroquímicos es una de las muchas alternativas que existen para el tratamiento de las aguas residuales, éstos sistemas presentan ciertas ventajas sobre los procesos de tratamientos convencionales ya que son capaces de tratar aguas de origen industrial (Sáez et al; 1998) o municipal que posean altas temperaturas, sustancias orgánicas con baja biodegradabilidad (Panizza y Cerisola, 2001).

En dicho proceso se lleva a cabo una oxidación anódica indirecta o directa, para realizar una completa mineralización de los contaminantes en ánodos dimensionalmente estables (DSA) como SnO<sub>2</sub>. (Chamarro et al; 2001) ayudando a la disminución de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), (Kang y Hwang, 1999).

La oxidación de compuestos orgánicos disueltos en las aguas residuales, puede ser tratada por la generación de agentes químicos *in situ*, tales como iones hipoclorito, ozono y peróxido de hidrógeno, obteniéndose remociones de contaminantes orgánicos tales como formaldehído, anilina, fenol, por peróxido de hidrógeno en solución ácida.

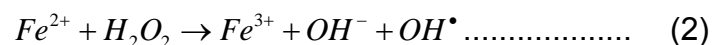
El peróxido de hidrógeno es electrogenerado continuamente mediante la reducción del oxígeno en la superficie del cátodo, en la ecuación 1 se muestra la reacción en medio ácido.



El grafito, el carbón reticular vítreo y fieltro de carbón son usados en muchos de los casos como cátodo para generar peróxido de hidrógeno, ya que exhiben intervalos de actividad electroquímica hacia la reducción del oxígeno, alto sobrepotencial para la evolución de hidrógeno y baja actividad catalítica para la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Yeager et al; 1984).

Dichas propiedades pueden incrementarse o disminuirse por una superficie química o electroquímica dependiendo de la naturaleza del electrodo.

El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en presencia de Fe<sup>2+</sup> conduce a la formación de un radical altamente oxidante acorde al mecanismo de Fenton (Kavitha et al; 2004).



## 2.2 REACTIVO DE FENTON

El reactivo de Fenton fue descubierto hace más de 100 años; sin embargo, su aplicación como un proceso de oxidación de compuestos orgánicos tóxicos y no biodegradables fue practicada hasta los años sesentas (Huang et al; 1993).

El reactivo de Fenton consiste en la combinación de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso (sales de Cu para la oxidación de cianuros y compuestos sulfurados, Eckenfelder, 1989), bajo condiciones de presión atmosférica y temperatura entre los 20 y los 40 °C, aunque también puede ser llevado a temperaturas de 100 °C y presiones de 3 atmósferas sin riesgo de descomposición del peróxido, este proceso es llevado a cabo bajo condiciones ácidas entre un intervalo de pH de 2 – 4, bajo dichas condiciones puede degradar muchos de los compuestos orgánicos, provocando en ellos (Martínez y López, 2000):

- Un rompimiento en sus enlaces moleculares, dando origen a nuevas estructuras de compuestos orgánicos; esto los posibilita para un posterior tratamiento biológico.
- Se efectúa una oxidación parcial del contaminante, lo que provoca una disminución de la toxicidad del efluente.
- Se lleva a cabo una oxidación total de los compuestos orgánicos por lo que el contaminante se vuelve una sustancia menos agresiva para los cuerpos receptores.

El proceso Fenton no es exclusivo para el tratamiento de las aguas residuales ya que éste también ha demostrado tener éxito en el tratamiento de aguas subterráneas teniendo la ventaja de ser efectuado *in situ* (Nesheiwat y Swanson, 2000), así como en la mejora de la sedimentabilidad de los lodos (Lu et al; 2003).

### 2.2.1 Especies químicas que generan el reactivo de Fenton

#### 2.2.1.1 Hierro

El hierro es un metal que en estado puro es de color blanco plateado, dúctil, maleable, y un excelente conductor del calor, pertenece al grupo VIII de la tabla periódica, posee dos grados de oxidación  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  (compuesto ferroso y férrico) es estable al aire seco pero bajo ciertas condiciones de humedad es atacado formándose en su superficie una capa de color rojiza (óxido hidratado) conocido como herrumbre.

Las sales del  $\text{Fe}^{2+}$  (sales ferrosas) en forma cristalizada son de color verde y en forma anhidra son blancas o de color amarillo (pálido).

Por otro lado las sales de  $\text{Fe}^{3+}$  (sales férricas) en forma cristalizada son de color amarillo, a causa de las especies  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ , sin embargo el color puede cambiar debido a la facilidad de formar complejos con grupos orgánicos.

Los colores amarillos pueden intensificarse en presencia de cianuro o cloruros, y se decoloran en presencia de fluoruro, fosfato y pirofosfato lo decoloran, los colores rojizos se forman por el complejo acetato, el color rojo oscuro por el tiocianato, el EDTA aumenta el color amarillo en medio protonado.

La especie  $\text{Fe}^{3+}$  es un catión más ácido que la especie  $\text{Fe}^{2+}$  por lo que es más estable en un medio acuoso ácido, pero estas especies no son las únicas ya que existen  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  con una concentración importante en medios alcalinos que pueden precipitar como sales básicas de color pardo rojizo.

La tabla 2.1 muestra los límites de predominancia para las diversas especies del hierro, así como el potencial en función del pH.

Tabla 2.1 Límites de predominancia para algunas especies del Fe.

Especies químicas	Potencial en función del pH
$\text{Fe}^{2+} / \text{HFeO}_2^-$	pH = 10.53
$\text{Fe}^{3+} / \text{FeOH}^{2-}$	pH = 2.43
$\text{FeOH}^{2+} / \text{FeOH}_2^-$	pH = 4.69
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{-3}$	$E_0 = 0.771$
$\text{Fe}^{2+} / \text{FeOH}^{2-}$	$E_0 = 0.914 - 0.0591 \text{ pH}$
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}(\text{OH})_2^-$	$E_0 = 1.197 - 1.182 \text{ pH}$
$\text{HFeO}_2^- / \text{Fe}(\text{OH})_2^-$	$E_0 = -0.675 + 0.0591 \text{ pH}$
$\text{HFeO}_2^- / \text{FeO}_4^{2-}$	$E_0 = 1.001 - 0.0738 \text{ pH}$
$\text{Fe}^{3+} / \text{FeO}_4^{2-}$	$E_0 = 1.700 - 0.1580 \text{ pH}$
$\text{FeOH}^{2+} / \text{FeO}_4^{2-}$	$E_0 = 1.652 - 0.1379 \text{ pH}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ / \text{FeO}_4^{2-}$	$E_0 = 1.559 - 0.1182 \text{ pH}$

(Pourbaix 1963)

Una manera más cómoda de interpretar los valores de potencial vs. Potencial de hidrógeno para el hierro es mediante los diagramas de Pourbaix (figura 2.1), en que se pueden visualizar las zonas de predominio para las diversas especies formadas por el Fe, las cuales son la zona de pasivación, zona de inmunidad y tres zonas de corrosión (pourbaix 1963).



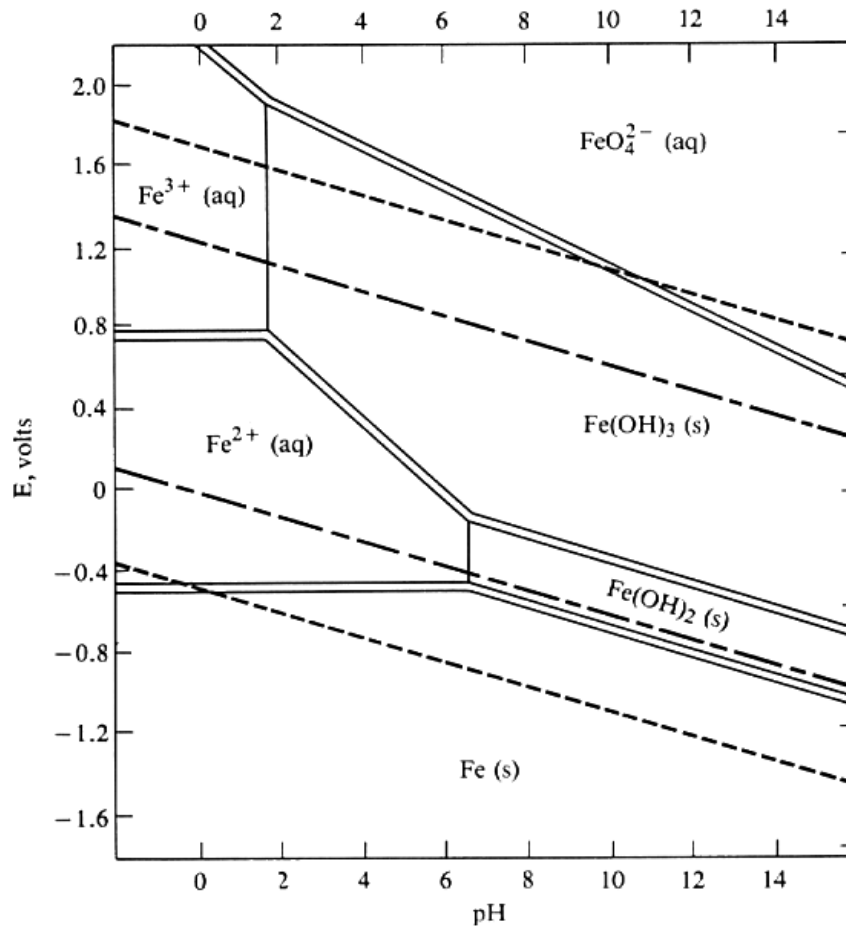


Figura 2.1 Diagrama de Pourbaix para el Fe

### 2.2.1.2 Peróxido de hidrógeno

La obtención del peróxido de hidrógeno se remonta al año de 1818, cuando por vez primera Hencé Thenard hizo reaccionar peróxido de bario con ácido nítrico para así producir  $\text{H}_2\text{O}_2$  en bajas concentraciones, dicho proceso puede ser mejorado utilizando ácido hipoclorhídrico, una de las desventajas del proceso de Thenard es que sólo un 3% era manufacturado, con un alto costo y poca estabilidad.

Posteriormente surgen otros procesos (1853) con Meidinger quien descubrió que el producir  $\text{H}_2\text{O}_2$  podía generarse electrolíticamente del ácido sulfúrico en un medio acuoso.

En 1924 Reidel y Lowstein utilizaron sulfato de amonio bajo condiciones de electrolisis, en lugar de ácido sulfúrico, como resultado se obtuvieron concentraciones sumamente altas.

En el 1932 Walton y Filson propusieron producirlo mediante la oxido-reducción de hidrazo-benceno, tiempo después Pfeleiderer desarrolló un proceso alcalino del hidrazo benceno en

que se obtenía peróxido de sodio y una amalgama, que era utilizada para reducir el azobenceno, pero el proceso tenía ciertos inconvenientes que fueron resueltos por Riedl quien desarrolló el proceso de antraquinona, a dicho proceso se le conoce como AO process.

El proceso de oxidación del 2-propanol fue desarrollado por Shell Chemicals durante los años 1957-1980, descubierto por Harris en 1954 quien demostró que la oxidación primaria y secundaria de alcoholes forman  $H_2O_2$  con el correspondiente aldehído y cetona, los aldehídos formados en la reacción con alcoholes primarios son fácilmente oxidados, y no requieren un catalizador especial porque es catalizada por una pequeña cantidad de peróxido que es añadida a la fuente de alimentación del 2-propanol, la reducción de subproductos puede ser lograda oxidando el 2-propanol y continuar la oxidación.

Desde hace muchos años se han propuesto varios métodos para la preparación y purificación del  $H_2O_2$  como es el caso de algunos procesos electroquímicos, donde se da una producción simultánea de ozono que se forma en el ánodo y el  $H_2O_2$  en el cátodo, los oxidantes son generados del agua y oxígeno en una resina de intercambio. Los electrocatalizadores investigados han sido el oro, grafito, carbón por mencionar sólo algunos.

Tabla 2.2 Propiedades físicas del peróxido de hidrógeno comparado con agua.

Propiedad	$H_2O_2$	Agua
Punto de fusión ( $^{\circ}C$ )	-0.43	0.0
Punto de ebullición ( $^{\circ}C$ )	150.2	100
Calor de fusión (J/g)	368	334
Calor de vapor ( $J\ g^{-1}\ K^{-1}$ )		
25 $^{\circ}C$	1519	2443
p. b.	1387	2258
Calor específico ( $J\ g^{-1}\ K^{-1}$ ) líquido 25 $^{\circ}C$	2.629	4.182
Densidad relativa ( $g\ cm^{-3}$ )		
0 $^{\circ}C$	1.4700	0.9998
20 $^{\circ}C$	1.4500	0.9980
25 $^{\circ}C$	1.4425	0.9971
Viscosidad (m Pa s)		
0 $^{\circ}C$	1.819	1.792
20 $^{\circ}C$	1.249	1.002
Temperatura crítica $^{\circ}C$	457	374.2
Presión crítica (M Pa)	20.99	21.44
Índice de refracción ( $\eta_D^{20}$ )	1.4084	1.3330
Descomposición (10 %)	89 $^{\circ}C$	--

(Jones, 1999)

Tabla 2.3 Efecto de adición de iones metálicos en la velocidad de descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Ion metálico	Cantidad agregada (ppm)	Actividad del oxígeno perdido en 24 h. a 100 °C (%)
Ninguno	---	2
Al (III)	10	2
Sn (IV)	10	2
Zn (II)	10	10
Fe (III)	1.0	15
Cu (II)	0.01	24
Cr (II)	0.1	96

(Jones, 1999)

Qiang, et al (2002) realizó estudios de la estabilidad del peróxido de hidrógeno a diferentes temperaturas con diferentes potenciales de hidrógeno, concluyendo que a pH menores de 9 el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es relativamente estable en un intervalo de temperatura de 10 a 50 °C para periodos menores a 96 horas, pero a pH > 9 existe una marcada descomposición a periodos mayores de 96 horas.

La tabla 2.2 muestra las propiedades físicas del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y la tabla 2.3 muestra el efecto de los diferentes iones metálicos y como influyen en la velocidad de descomposición del peróxido, así mismo la tabla 2.4 se pueden observar los límites de dominio en función del pH; una forma más fácil de interpretar dichos límites es mediante la figura 2.2.

Tabla 2.4 Límites de dominio para el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

H <sup>+</sup> / OH <sup>-</sup>	pH = 7.00
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / OH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	pH = 11.63
H <sup>-</sup> / H <sup>+</sup>	E <sub>0</sub> = -1.125
H <sup>-</sup> / OH <sup>-</sup>	E <sub>0</sub> = -0.717-0.0591pH
H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	E <sub>0</sub> = 1.776-0.0886 pH
H <sup>+</sup> / HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	E <sub>0</sub> = 2.119-0.1181 pH
OH <sup>-</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	E <sub>0</sub> = 1.362-0.0293 pH
OH <sup>-</sup> / HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	E <sub>0</sub> = 1.706-0.0591 pH

(Pourbaix, 1963)

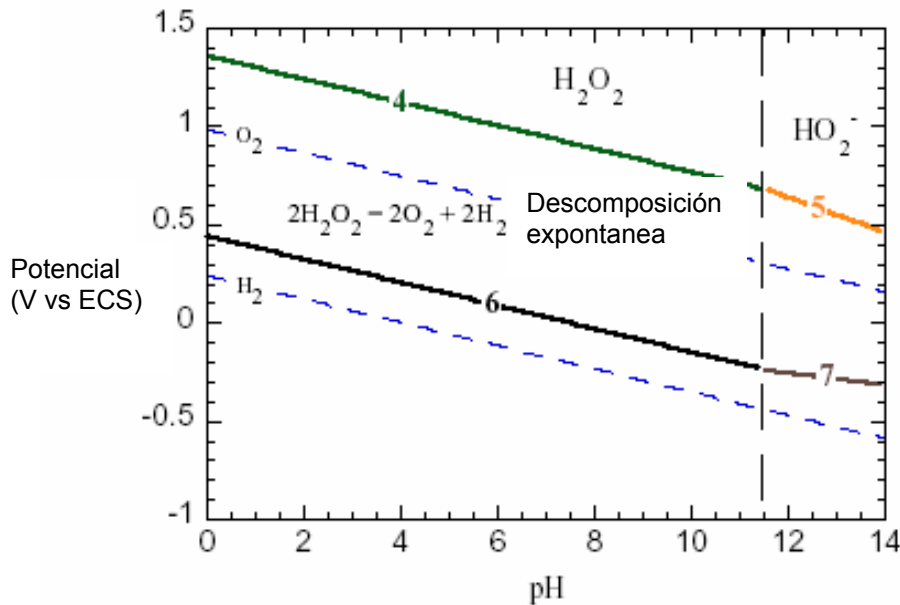


Figura 2.2 Diagrama de equilibrio electroquímico para el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en agua.

### 2.2.2 Electrogenación del reactivo de Fenton

La electrogeneración del reactivo de Fenton para aguas residuales, reside en hacer conducir una corriente directa a través de dos electrodos, interconectados a una fuente de energía eléctrica, dichos electrodos pueden ser de hierro (ánodo), grafito, carbón vítreo, filtros de carbón (cátodo) estos son sumergidos una solución electrolítica con un pH ácido, en que se efectúa la disolución anódica del electrodo de hierro, liberando en la solución los iones  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y en el cátodo de carbón se realiza la reducción del oxígeno provocando la generación de peróxido de hidrógeno (Ventura et al; 2002).

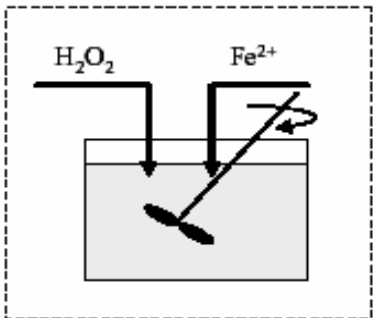
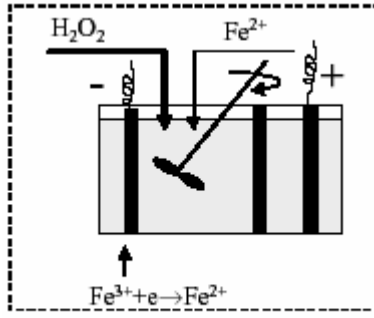
Este tratamiento basa su potencial en la electrogeneración de peróxido de hidrógeno y iones  $\text{Fe}^{2+}$  que originan diversas reacciones para la formación de iones  $\text{OH}^-$  (Lloyd et al; 1996), llevándose a cabo reacciones de óxido reducción, teniendo aplicación en efluentes que se caracterizan en ser parcialmente o prácticamente nada biodegradables, donde los tratamientos convencionales (procesos biológicos) presentaría problemas de operación; para valores altos de DQO que puedan contener una alta concentración salina o incluso una alta toxicidad que impidiera el crecimiento biológico para un sistema de tratamiento de lodos activados (Chou et al; 1999).

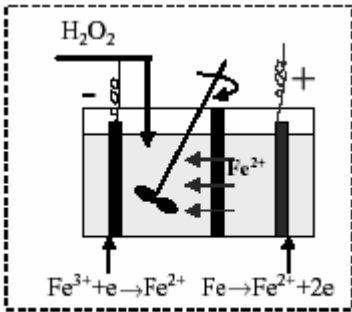
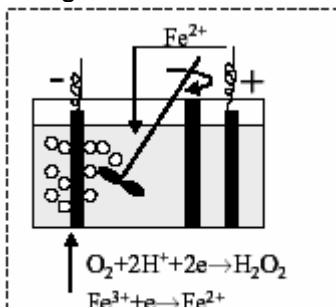
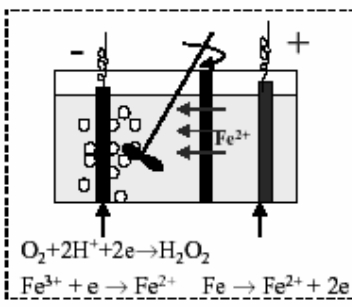
Por otra parte cuando el efluente a tratar es parcialmente biodegradable o francamente no biodegradable; el proceso electroquímico puede transformarlos en compuestos más biodegradables, permitiendo la unión a procedimientos biológicos, conocidos como procesos bioelectroquímicos.

También posee la ventaja de trabajar a presión atmosférica y temperatura ambiente, haciéndolo un sistema seguro, siendo una de sus características el ser modular, permitiendo incrementos de capacidad para el tratamiento del efluente, independientemente de la procedencia, ya sea urbana o industrial, siendo la energía eléctrica su único tipo de energía por lo que no produce contaminación atmosférica.

Por lo que respecta a su manejo es sumamente fácil, ya sea para arrancar o parar el sistema, puesto que si no hay fuente de energía no funciona, ya que la energía eléctrica es su único camino para la descontaminación del agua., de esta manera podría decirse que utiliza como materia prima a un “reactivo limpio”.

Las figuras 2.3 hasta la 2.8 muestran las diversas variantes existentes para llevar a cabo la remoción de contaminantes mediante el método Fenton.

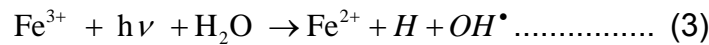
<p>Figura 2.3 Fenton clásico</p>  <p>CF</p>	<p>La figura mostrada a la izquierda, ejemplifica al proceso conocido como Fenton clásico. (FC) El cual consiste en la adición de los reactivos implicados, peróxido de hidrógeno con cierta concentración y una sal de sulfato de hierro para la generación de los iones <math>Fe^{2+}</math>, en un medio ácido para promover dicha reacción. Al sistema se le proporciona agitación para un mezclado uniforme de los reactivos y efectuar la reacción de manera satisfactoria, generalmente el proceso se efectúa a temperatura ambiente y a una atmósfera de presión.</p>
<p>Figura 2.4 ElectroFenton</p>  <p>EF-FeRe</p>	<p>Este proceso es una variante del proceso conocido como electroFenton con regeneración de <math>Fe^{2+}</math> (EF-FeRE) se basa en la adición de los reactivos tanto de peróxido de hidrógeno como una sal de sulfato de hierro para la generación de iones <math>Fe^{2+}</math>, mismos que son regenerados por medio de un diferencial de potencial en el cátodo, en medio ácido, el sistema cuenta con agitación para un mezclado uniforme de los reactivos, provocando flujos de convección forzada para efectuar la reacción de manera satisfactoria y la transferencia de masa no sea un paso limitante, llevándose a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica. Según Tzedakis et al. (1989) el proceso es empleado en la síntesis de fenol por oxidación directa del benceno, el ánodo consiste en una placa de titanio el cátodo es de mercurio, la celda se encuentra separada por un diafragma cerámico.</p>

<p>Figura 2.5 ElectroFenton con generación de <math>Fe^{2+}</math></p>  <p style="text-align: center;"><b>EF-FeOx</b></p>	<p>Aquí se muestra otra variante del proceso conocido como electroFenton con generación de <math>Fe^{2+}</math> por oxidación de <math>Fe^0</math> y regeneración de <math>Fe^{3+}</math> a <math>Fe^{2+}</math>(EF-FeOx) basado en la adición de peróxido de hidrógeno y generación de iones de hierro <math>Fe^{2+}</math> en el compartimiento anódico, (ánodo de sacrificio) mismos que son regenerados por medio de una diferencia de potencial en el cátodo, ambos compartimentos (anódico y catódico) se encuentran divididos por una membrana que permite el paso de los iones <math>Fe^{2+}</math>, en medio ácido, el sistema posee agitación para promover flujos de convección forzada, y efectuar la reacción. El proceso es llevado a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica, siendo aplicado para el tratamiento de aguas residuales que contienen herbicidas, plaguicidas e insecticidas (Qiang et al; 2002).</p>
<p>Figura 2.6 ElectroFenton con generación de <math>H_2O_2</math> y regeneración de <math>Fe^{2+}</math></p>  <p style="text-align: center;"><b>EF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-FeRe</b></p>	<p>En esta otra figura se observa el proceso conocido como electroFenton con generación de <math>H_2O_2</math> (EF- <math>H_2O_2</math>-FeRe) y regeneración del ion <math>Fe^{2+}</math>. El sistema se basa en la adición de sales de hierro, para que en el medio se liberen los iones <math>Fe^{2+}</math>, el peróxido de hidrógeno es generado mediante la oxidación del oxígeno por medio de un potencial en el cátodo, el cual es de carbón politetrafluoroetileno, (PTFE) el ánodo es de platino (99.99%), ambos compartimentos anódico y catódico no se encuentran divididos por membranas, la reacción se efectúa en medio ácido con agitación. Generalmente son aplicados a la síntesis orgánica y descontaminación de las aguas residuales (Brillas et al; 1998).</p>
<p>Figura 2.7 ElectroFenton con la generación de <math>H_2O_2</math> y <math>Fe^{2+}</math></p>  <p style="text-align: center;"><b>EF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-FeOx</b></p>	<p>Este otro proceso es mucho más completo, es conocido como electroFenton con la generación de <math>H_2O_2</math> y <math>Fe^{2+}</math> (EF- <math>H_2O_2</math>-FeOx) basado en la electrogeneración de peróxido de hidrógeno en el compartimiento catódico mediante la reducción de oxígeno y la electrogeneración de los iones de hierro <math>Fe^{2+}</math> generados en el compartimiento anódico mediante un ánodo de sacrificio (hierro) mismos que son promovidos mediante una diferencia de potencial. Ambos compartimentos anódico y catódico se encuentran divididos por una membrana catiónica que permite el paso de los iones <math>Fe^{2+}</math> efectuándose la reacción en medio ácido con agitación mecánica para un mezclado uniforme de las especies, el proceso generalmente es llevado a cabo a temperatura ambiente y una atmósfera de presión en términos generales. Es empleado en la eliminación de herbicidas, e insecticidas presentes en aguas residuales (Brillas et al; 1998).</p>

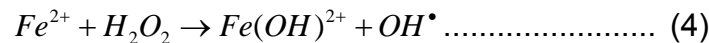
2.2.2.1 Foto-Fenton

Foto-Fenton es una de las diversas variantes que existen para la generación del reactivo de Fenton, basado en el empleo de luz para llevar a cabo la reacción de reducción foto catalítica de iones férricos  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  de esta manera se consigue una mayor generación de la especie  $Fe^{2+}$  que estará presente en el efluente a tratar, esto se logra mediante la radiación con luz ultravioleta (UV) considerando longitudes de onda, que van de 300 a 400 nm, en dichos intervalos se puede conseguir la mineralización de compuestos orgánicos, muchos de los cuales son de naturaleza tóxica o considerados como refractarios para los procesos biológicos convencionales e incluso la coagulación floculación presenta ciertos inconvenientes para dichos efluentes como es el caso de los colorantes debido a las complejas estructuras poliaromáticas (aminas aromáticas) (Arslan et al; 1999).

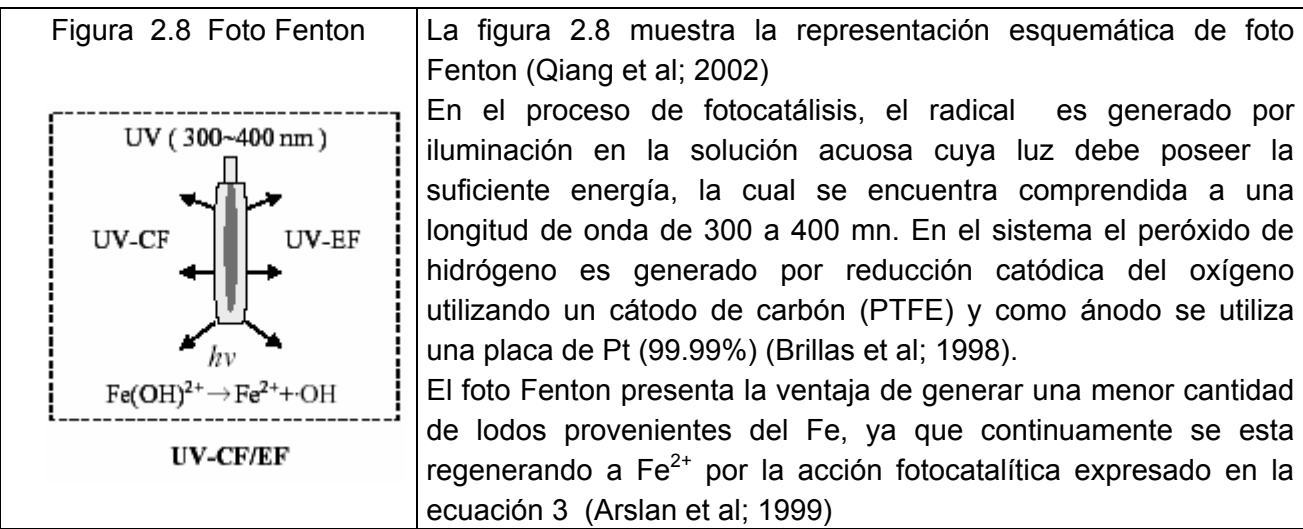
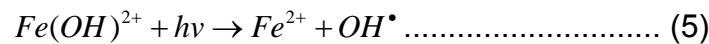
La reacción de foto-Fenton está formada por la siguiente reacción:



Se efectúa la foto reducción y un radical hidroxilo ( $OH^{\bullet}$ ) es generado, produciéndose un ion  $Fe^{2+}$ , éste reaccionará con el  $H_2O_2$  para producir  $Fe^{3+}$  y  $OH^{\bullet}$  y de esta manera continuar el ciclo.



Algunas investigadores atribuyen que esta descomposición  $Fe(OH)^{2+}$  conduce a la formación del radical  $OH^{\bullet}$  y la regeneración, quedando expresado con la siguiente reacción (Feng et al., 2004).



Feng (2004) estudia el proceso de degradación del fenol mediante el proceso foto Fenton empleando una lámpara de mercurio de presión media demostrando que si es posible obtener remociones significativas en tiempo menores de una hora para concentraciones de 100 mg/L.

Por otra parte hay quienes han realizado estudios con una variante del foto Fenton utilizando la radiación solar (Kavitha et al; 2004), este proceso es mejor conocido como Fenton solar.

Los estudios fueron llevados a cabo por Silva et al. (2004) a una longitud de onda entre 320 a 400 nm, para el tratamiento de efluentes provenientes de una industria de tintas con concentraciones de 662.3 ppm y 21786 ppm, de COT, obteniendo remociones del 75% para periodos de 60 minutos, demostrando que el proceso puede ser aplicado de manera exitosa para efluentes de la industria de tintas.

### 2.2.3 Reactividad de las especies oxidantes

Anteriormente se mencionó que el proceso Fenton es un proceso de oxidación avanzado, no selectivo, que provoca la oxidación de las sustancias orgánicas disueltas en agua. Adicionalmente cuando este reactivo es aplicado a las aguas residuales de origen doméstico se lleva a cabo una coagulación-floculación tal y como lo reporta Durán et al. (2004) debido a la reacción efectuada por el peróxido de hidrógeno y el  $\text{Fe}^{2+}$  para la formación de radicales  $\text{OH}^{\bullet}$  que son los responsables de efectuar la oxidación (Von et al; 1997).

Estos radicales pueden ser generados por medio de varios procesos como son:  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{UV}/\text{O}_3$ ,  $\text{UV}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , donde el ion  $\text{Fe}^{2+}$  en la mayoría de los casos es proporcionado por una sal, y la reacción efectuada en dichos compuestos orgánicos es de tipo irreversible.

A continuación se enlistan las constantes de reacción con radicales  $\text{OH}^{\bullet}$  de compuestos orgánicos. (Legube y Karpel, 1999).

Tabla 2.5 Constantes de reacción con radicales  $\text{OH}^{\bullet}$  de compuestos orgánicos

Soluto	$k_{\text{OH}} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
Benceno	$7.8 \cdot 10^9$
Nitrobenceno	$3.9 \cdot 10^9$
Tolueno	$3.0 \cdot 10^9$
m-xileno	$7.5 \cdot 10^9$
Ácido fórmico	$1.3 \cdot 10^8$
Ion formiato	$3.2 \cdot 10^9$
Ácido oxálico	$1.4 \cdot 10^6$
Ion oxalato	$7.7 \cdot 10^6$
Ácido acético	$1.6 \cdot 10^7$
Ion acetato	$8.5 \cdot 10^7$
Ácido succínico	$3.1 \cdot 10^8$
Ácido salicílico	$2.2 \cdot 10^{10}$
Ion salicilato	$1.6 \cdot 10^{10}$



2.2.4 Reactividad del radical hidroxilo.

El radical hidroxilo es una molécula de alta reactividad. Dicha, especie es capaz de existir independientemente, contiene un electrón no apareado formado por la ruptura de enlaces covalentes, dicho comportamiento resulta muy agresivo y genera reacciones en cadena, por lo que es considerado como una de las especies químicas más reactivas con un poder de oxidación de 2.06. (Nesheiwat y Swanson, 2000).

Otros investigadores reportan que el radical OH• posee un potencial de oxidación de 2.8 V con respecto a NHE (He et al; 2004, Kavitha et al; 2004) y una vida media de  $1 \cdot 10^{-4}$  s (He-Chun et al; 2002).

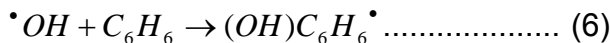
Tabla 2.6 Poder de oxidación relativa de diferentes especies químicas.

Especies	Poder de oxidación relativo (Cl <sub>2</sub> =1.0)
Fluoruro	2.23
Radicales Hidroxilo	2.06
Oxígeno atómico	1.78
Peróxido de Hidrógeno	1.31
Radicales Perhidroxilo	1.25
Permanganato	1.24
Ácido hipobromoso	1.17
Bióxido de Cloro	1.15
Ácido hipocloroso	1.10
Ácido hipoyodoso	1.07
Cloruro	1.00
Bromuro	0.08
Yoduro	0.54

2.2.5 Reacciones químicas del radical hidroxilo en agua

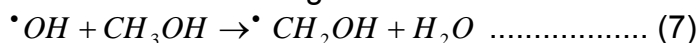
Las reacciones en las cuales se encuentra presente el radical hidroxilo en agua se dividen en cuatro tipos los cuales se enuncian a continuación.

◆ Adición:



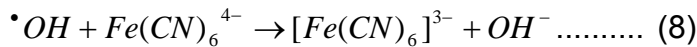
Adición de un radical hidroxilo a un compuesto insaturado alifático u aromático, el producto forma un radical libre (radical ciclohexadienil).

◆ Abstracción de hidrógeno:



El radical libre y agua son formados.

- ◆ Transferencia de electrón:



El ion de un estado de valencia alto es formado, o un átomo o radical libre es un ion mononegativo es oxidado.

- ◆ Radical de interacción:



El radical hidroxilo reacciona con otro radical hidroxilo o con un no radical para formar un producto estable.

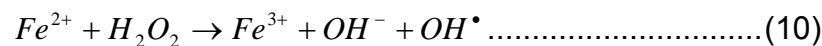
En la aplicación del reactivo de Fenton para el tratamiento de aguas residuales, las condiciones de reacción se ajustan a los primeros dos mecanismos predominantemente y las velocidades típicas de reacción entre los radicales hidroxilo y la materia orgánica son de  $10^9 - 10^{10} \text{ K (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ .

Investigaciones más recientes han demostrado que la velocidad para efectuar la remoción de dichos compuestos generalmente obedece a ecuaciones de segundo orden que pueden ir de  $1 \cdot 10^7$  a  $1 \cdot 10^{10} \text{ K (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$  (De Laat et al, 1999).

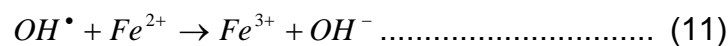
### 2.2.6 Reacciones implicadas en el proceso Fenton

Desafortunadamente no ha sido posible desarrollar un modelo cinético detallado sobre cada una de las reacciones, se sabe que las reacciones involucran un gran número de intermediarios y reacciones elementales, en que el agente responsable de la oxidación es el radical hidroxilo  $OH^\bullet$ , el cual se caracteriza por ser sumamente reactivo, formado por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en medio ácido, (Szpyrkowincz et al; 2000), cabe hacer mención que la velocidad de reacción se ve limitada, ya que ésta está relacionada directamente con la concentración del catalizador (hierro) y las condiciones del medio.

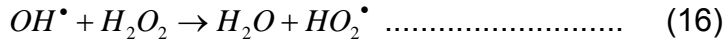
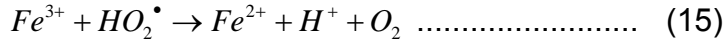
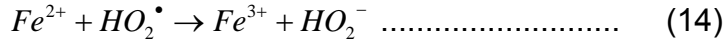
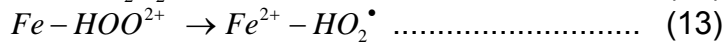
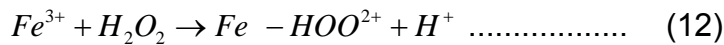
El mecanismo propuesto para los radicales hidroxilo y la especie oxidada genera la siguiente ecuación química:



el radical hidroxilo puede reaccionar con otro  $Fe^{2+}$ .



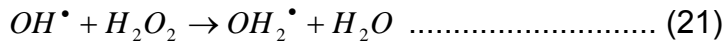
El  $Fe^{3+}$  descompone catalíticamente al  $H_2O_2$  siguiendo un mecanismo que involucra a radicales hidroxilo e hidroperóxido, de esta manera se tienen (Chamarro et al; 2001):



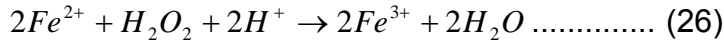
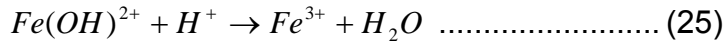
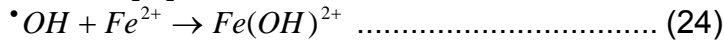
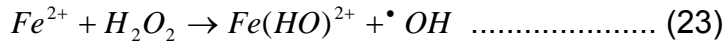
Existiendo unas series de reacciones en cadena:



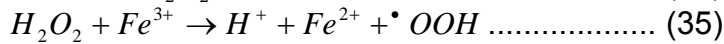
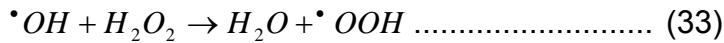
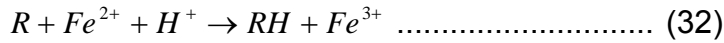
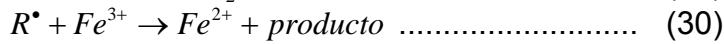
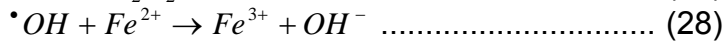
Efectuándose una serie de reacciones secundarias las cuales son:



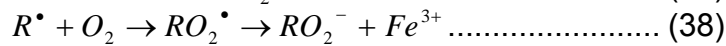
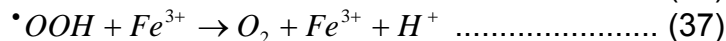
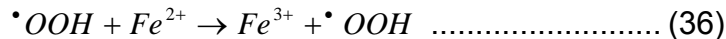
Las ecuaciones anteriormente mostradas, no son las únicas ya que también existen las reacciones en la ausencia de un sustrato oxidable (Craig, W. Jones, 1999).



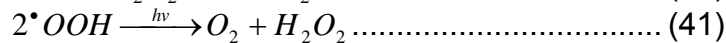
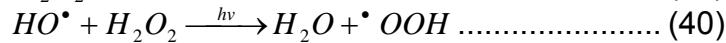
Las reacciones en presencia de sustratos orgánicos son las siguientes:



Reacciones en competencia del poder oxidativa



Reacciones con fotocatalisis de peróxido de hidrógeno



2.2.7 Tipos de celdas electroquímicas

Existen diferentes tipos de celdas electroquímicas empleadas para llevar a cabo la reacción de Fenton, así como la electrogeneración de dichas especies del reactivo.

A continuación se describen algunos tipos de celdas.

- Panizza y Cerizola (2001) reportan el tratamiento de agua residual proveniente del lavado para la regeneración de torres de intercambio iónico, dichas aguas contienen ácido naftalen sulfónico, con un valor de DQO de 1361 mg/L.

Estos autores proponen una celda individual de 200 mL, a la cual se le proporciona agitación y calor, utilizan un electrodo de referencia de calomel colocado en un capilar a 3 mm de la superficie del cátodo. Utilizan un alambre de platino de 3 cm<sup>2</sup> de área como ánodo y un fieltro de grafito comercial (15 cm<sup>2</sup> y 0.6 cm de espesor., BET < 1 m<sup>2</sup>/g) como cátodo, el contacto eléctrico del cátodo está construido por un alambre de platino.

La superficie del fieltro de grafito fue modificado por tratamiento electroquímico, el cual fue sumergido a una solución 0.5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por 30 minutos, posteriormente fue lavado con agua destilada y secado con aire.

Durante la electrolisis la solución fue saturada con oxígeno, la temperatura fue mantenida a 35 °C, ajustando continuamente el pH a 4 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La electrolisis fue llevada a cabo con un potenciostato y la cantidad de electricidad fue medida con un coulombímetro.

- Durán et al. (2002) trataron aguas industriales y combinadas mediante el empleo de una celda electroquímica de 2 L (vaso de vidrio), la cual posee un electrodo de grafito sólido de forma cilíndrica (barra), con una área de contacto de  $35.8 \text{ cm}^2$  y un ánodo de hierro (cilindro hueco) con una área efectiva de  $289.4 \text{ cm}^2$  y una pureza del 98%, en la cual se proporciona oxígeno en el fondo de dicho recipiente, hasta lograr la saturación de la solución, con agitación constante para homogeneizar la fase acuosa – gas, el agua residual mixta a tratar se ajustó a un valor de 3.5 (pH) con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La corriente eléctrica suministrada fue de 0.2 a 1.0 A en ambos electrodos. El máximo tiempo de reacción probado fue de 1 hora.
- La celda propuesta por Ventura et al. (2002) demostró ser exitosa en la degradación de la atrazina, el experimento fue realizado en una celda de 25 mL con cátodo de mercurio ( $12 \text{ cm}^2$ ) y alambre de platino como ánodo ( $4 \text{ cm}^2$ ) conteniendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . ( $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). Como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl. El contacto eléctrico para el electrodo de mercurio fue un alambre de platino, la celda fue llenada con una solución de atrazina ( $2.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), hierro en solución sulfúrica fue agregado proporcionando iones férricos ( $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). El pH fue de 2.50 a 2.55, con oxigenación por 15 minutos (oxígeno puro) antes de la electrolisis, se introdujo una corriente de nitrógeno sobre la solución y se adicionó peróxido de hidrógeno a la solución ( $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). El potencial impuesto en la reducción fue de  $-0.5 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$  proporcionando agitación mecánica (600 rpm) y una temperatura ambiente de 20-25 °C.
- Brillas et al, (2003) llevaron a cabo la mineralización del herbicida 3,6 dicloro-2 metoxi, con una concentración de 115 a 230 ppm, a un pH 2.8 usando la electrolisis, ésta es efectuada en una celda abierta cilíndrica conteniendo 100 mL con un termostato y agitación. El ánodo es Pt con  $10 \text{ cm}^2$  (99.99% de pureza) usado como cátodo, carbón – PTFE con un área de  $3.1 \text{ cm}^2$ , y un flujo de  $\text{O}_2$  de 20 ml /min, consiguiendo una mineralización del 60-70% para una corriente de 450 mA y un tiempo de reacción de 4 h, con una eficiencia de corriente aparente (ACE) de 1.5.
- Brillas et al. (2000) efectuaron la mineralización del ácido 2,4- diclorofenoxi-acético (230 ppm) por electroFenton empleando una celda cilíndrica de 100 mL, con un ánodo de platino  $10 \text{ cm}^2$ , y cátodo de carbón (PTFE) los cuales fueron utilizados para la producción *in situ* de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , suministrando  $\text{O}_2$  puro con un pH de 3, la degradación se efectuó en un tiempo de 4 horas con una remoción de 87%, utilizando una corriente constante de 450 mA. Cabe mencionar que el electrodo de carbón fue construido específicamente para este fin.

- Huang et al. (1999) trataron aguas residuales procedentes de la industria petrolera con Hexamina en los bioefluentes. Para tratar estas aguas el autor propone un celda cuyas dimensiones son de 10 cm L x 10 cm W x 10 cm H, con un ánodo reticulado de titanio y un cátodo de acero reticulado, con un pH <3 y una temperatura de 25 °C, en las que se burbujeó aire en el seno de la solución con una concentración de 200 a 300 mg/L, obteniendo un 86% de remoción en un periodo de 3 horas.
- La celda que proponen Brillas et al. (2002) para la degradación de la anilina, con una concentración de 1000 ppm, (780 ppm de COT) a un pH de 3 y una temperatura de 40 °C, dicha celda posee una configuración de filtro prensa AB conteniendo electrodos con un área de 100 cm<sup>2</sup>, estos se encuentran en contacto con la solución y separada 5 mm, la celda posee un promotor de turbulencia. El cátodo es de carbón (PTFE), con ánodo de titanio platinado (Ti/Pt) al cual se alimenta oxígeno puro, la solución es introducida a la celda y constantemente es recirculada (modo batch) a una tasa de 200 a 900 L h<sup>-1</sup>.

El flujo de la celda fue dividido en dos flujos paralelos, y la electrolisis fue realizada a corriente constante de 20 A en un periodo de 2 horas, el COT fue reducido de 300 ppm, a 183 ppm que corresponden a un 61% de degradación, para un periodo de 5 horas se obtuvo un 95% de remoción.

- El tipo de celda propuesto por Lee et al. (2003) para la degradación de 2,4,6 trinitrotolueno posee dos compartimentos empacados con medidas de 2 cm \* 5 cm el volumen de trabajo es de 23 mL. El electrodo es de fieltro de grafito y carbón vítreo reticular (RCV, 60 ppi) con una placa de grafito que funciona como colectora de corriente, el ánodo y cátodo son separados por una membrana de intercambio catiónica (Aldrich Nafion 450), la diferencia de potencial fue medida utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl colocado en el centro del reactor. El reactor operó con una recirculación de 1 mL/min, la solución fue continuamente oxigenada a una velocidad de 25 mL/min, la temperatura se mantuvo constante a 25 °C, el potencial catódico suministrado fue de -0.6 V, con un 63% de remoción (44 µM) en un periodo de 3 horas.
- La celda propuesta por Wang y Lemley. (2002) consiste en dos vasos de 250 mL que sirven como medias celdas anódica y catódicas, unidas por un puente salino con una solución saturada de la misma sal (0.04 M NaCl celda anódica y 0.16 M NaCl celda catódica), dicho puente es utilizado para unir las dos celdas, en que se agregan 200 mL de una solución de Diazinon (O,O dietilen O-2isopropil metilpirimida-4-y fosforotioato) con una concentración de 100 mM, el sistema cuenta con agitación continua en ambas celdas. Mediante un potencial aplicado al ánodo (Fe, 2 cm x 10

cm x 0.2 cm) se liberó  $\text{Fe}^{2+}$ , el cátodo fue de grafito (1 cm d.i y 10 cm L) fue colocado en la celda catódica. La corriente suministrada fue de 0.050 A, obteniéndose un rendimiento de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con respecto al  $\text{Fe}^{2+}$  de 4:1, la temperatura de operación fue de  $25 \pm 0.5$  °C.

- Drogui et al. (2001) utilizan una celda electroquímica de forma cilíndrica, con una longitud de 30 cm, está compuesta por dos compartimientos que se encuentran separados por un diafragma que permite el paso de los iones, el electrolito soporte posee una conductividad de 250  $\mu\text{S}$ , para una concentración de  $1 \cdot 10^{-3}$  M de sulfato de sodio. El cátodo es de carbón vítreo reticular con un área de 177  $\text{cm}^2$  (fieltro de carbón RCV 4000, porosidad 0.94 y fibras de 10mm a 12 mm), el ánodo es de titanio con un área de 67  $\text{cm}^2$ , la recirculación del sistema es de 140 L/h. con mezclado perfecto y una concentración de oxígeno disuelto de 8 a 10 mg/L. En dicha celda se efectúa la remoción de fenol (35 mg/L), ácido salicílico (31 mg/L) y ácidos húmicos (26 mg/L) obteniendo remociones menores de 50% en periodos mayores a 100 minutos. Aplicando un potencial de 1.0 A. la remoción de la turbiedad fue evaluada, teniendo un 80% de remoción en un periodo de 250 minutos con potenciales de 2.5 A.
- Fockedey y Lierde Van. (2002) hacen pruebas en una celda comercial (Electrocell AB, Sweden) con una capacidad de 300 mL por cámara, la cual está constituida por dos cámaras; la configuración es tipo filtro prensa conformado por un cátodo de carbón vítreo reticular y ánodo de titanio recubierto con  $\text{SnO}_2$ , las cámaras electroquímicas se encuentran separadas por una membrana catiónica (Nafion 350). La celda funcionó a corriente constante, con una densidad de corriente de 100  $\text{A}/\text{m}^2$  con una configuración flow-by (flujo de corriente perpendicular al flujo del electrolito); el pH de trabajo fue de 3, con un suministro de oxígeno puro a la cámara catódica; la concentración del electrolito fue de 0.25 M de  $\text{NaSO}_4$  para proporcionar suficiente conductividad al sistema y la temperatura fue de 22 a 23 °C; La concentración de fenol empleada en fue de 2.38 g/L.
- Chun et al. (2002) proponen un reactor tridimensional de tres fases (TTER) para la degradación de contaminantes orgánicos, tal es el caso de la anilina, dicha solución se preparó a una concentración de 400 ppm en 250 mL que fueron suministrados al reactor (modo batch) con un tamaño de  $14 * 12 * 6$  ( $\text{cm}^3$ ). Al sistema se introdujo aire comprimido por el fondo, a una tasa de 0.1 L/min, los dos principales electrodos son placas de grafito, ánodo y cátodo ( $14 \text{ cm} * 12 \text{ cm} * 6 \text{ cm}$ ) situados 8 cm uno del otro; CAG es usado como lecho móvil con una área superficial de 870.0  $\text{m}^2/\text{g}$  con un tamaño de partícula de 3.5 a 5.1 mm, se realizó un ajuste del pH a 2 y 3, mediante la adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la cantidad de  $\text{FeSO}_4$  suministrado fue de 0.25 g, las condiciones a las que operó: potencial 10 V, durante un tiempo de 30 minutos, presentando valores de remoción cercanos al 81.7%

### 2.2.8 Celdas con electrogeneración de peróxido

- La celda se enfoca en la electrogeneración de peróxido de hidrógeno en electrodos de difusión de gas (GDE) propuesta por Madhu et al. (2003), el cátodo se encuentra en solución acuosa, a temperatura ambiente y presión atmosférica, dicha celda posee una cámara anódica y catódica con una área de electrólisis de  $0.19 \text{ dm}^2$  la geometría del GDE es de forma circular, cuya área es de  $0.19 \text{ dm}^2$ , el sistema utiliza como ánodo al platino. El DGE fue preparado conforme Katoh y Nishiki. (1994) de carbón comercial negro (Cabot Corporation Vulcan XC-72) y politetrafluoroetileno (PTFE) en polvo fino (Dupont Mitsuit Fluorochemical, 30 J). La mezcla fue aplicada en ambos lados de la tela de carbón (Zoltek, PWB-3) y horneado a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , haciendo la matriz permeable, la mitad de la cámara estuvo compuesta de gránulos Nafion-H, la celda estaba separada por una membrana permeable catiónica (Nafion 112). Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

Densidad de corriente ( $\text{A}/\text{dm}^2$ )	voltaje de celda (V)	producto [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] (mM)
1	3.5	132.5
3	4.9	147.0
5	5.6	135.2
5 (10 mL/h)	5.6	125.0
5 (25 mL/h)	5.6	68.2
7	7.0	57.3
10	8.2	40.0

- Qiang et al. (2002) generaron peróxido de hidrógeno mediante el empleo de placas paralelas de grafito (Carbon America, Bay City, MI) con tres diferentes geometrías catódicas, mediante la reducción del oxígeno (99.6%) y aire con un flujo de  $8.2 \times 10^{-2} \text{ mol}/\text{min}$ , los compartimientos anódicos y catódicos poseen un volumen de 3.15 L y 4.50 L respectivamente, la celda cuenta con una membrana de intercambio catiónica (Neosepta CMX, Electrosynthesis company, Lancaster NY) para separar los compartimientos. Utilizando un electrolito soporte de perclorato de sodio ( $\text{NaClO}_4$ ) a temperatura controlada y condiciones ácidas ( $\text{pH} = 2$ ). El sistema utilizó un electrodo de SCE como electrodo de referencia indicando un potencial catódico óptimo de  $-0.5 \text{ V}$ , con una densidad de corriente promedio de  $6.4 \text{ A}/\text{m}^2$  la cual es independiente de la geometría del cátodo, teniendo una eficiencia de corriente del 81%. El experimento fue llevado a potencial constante y corriente constante. La máxima cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  obtenida para el sistema fue de 79 mg/L después de 2 horas de electrólisis.



- Khoufi et al. (2004) proponen una variante del proceso Fenton para la remoción de compuestos polifenólicos por el método conocido como electroFenton. Se utilizó un recipiente de 250 mL, con 200 mL de una solución sintética de reactivos fenólicos, los cuales fueron homogeneizados por agitación, el recipiente fue transformado en una celda electroquímica mediante el acondicionamiento de electrodos los cuales consisten en placas de acero que fueron introducidas a la solución y distanciados a 1.5 cm. El área total efectiva de los electrodos es de 20 cm<sup>2</sup>, la corriente fue suministrada por una fuente de poder con una densidad de corriente de 7.5 A/dm<sup>2</sup>. La solución se ajustó a un pH de 4, adicionalmente se suministró peróxido de hidrógeno con una concentración de 1 g/L antes de suministrar la corriente eléctrica. La reacción se llevó a cabo por un tiempo de 4 horas con lo cual se consiguió una remoción del 90% para compuestos monoaromáticos.

### 2.2.9 Celdas de electrogeneración de peróxido de hidrógeno medio alcalino

- Yamada et al. (1999) proponen una celda experimental con un compartimiento dual de 50 cm<sup>2</sup>, dicho reactor “trickle-bed electrodes” fue desarrollado para la producción de peróxido de hidrógeno por reducción catódica del oxígeno. Al sistema se le suministró un voltaje de 2.1 V y una densidad de corriente de 1500 Am<sup>-2</sup>, obteniéndose una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en un 5% y una solución de NaOH al 2.1% el ánodo y el cátodo son divididos por una membrana de intercambio catiónica (Nafion 117, Dupont).

El ánodo es de acero inoxidable con un peso y un área superficial de 150 g/m<sup>2</sup> y 22 cm<sup>2</sup>/g el tamaño del electrodo es de 50 cm<sup>2</sup> y el tamaño de celda 50 x 100 mm (Nasuron, Nippon Seisen Company) el cátodo es de fieltro de carbón, (GF-20, Nippon Carbon Company) como colectores de corriente se tienen placas de níquel, la solución utilizada NaOH (2 mol L<sup>-1</sup>) con 250 ppm EDTA que fueron suministrados en el fondo del compartimiento anódico.

- Oloman et al. (1979) desarrollaron un reactor electroquímico (trickle-bed) para llevar a cabo la producción de una solución de peróxido de hidrógeno alcalino vía reducción de oxígeno, dicho reactor posee las siguientes dimensiones: 50 mm de ancho, 1.5 a 6 mm de espesor, una altura de 0.5, .78, 2 m, a través de una celda que consiste en un delgado lecho de grafito particulado empacado a manera de sándwich (0.3-1.0 mm) con un área superficial promedio de 1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, el lecho fue contenido en empaques de asbesto y neopreno, separado de la placa anódica por una membrana porosa. El modo de operación consistió en la introducción del flujo de manera descendente para el hidróxido de sodio (2 M) y oxígeno gaseoso a contracorriente. El flujo de la corriente es perpendicular al flujo del electrolito, en que previamente se disolvió oxígeno al

99.5% (Canadian Liquid Air in Standard cylinders). El sistema operó con una densidad de corriente de  $1200 \text{ A m}^{-2}$  y un voltaje de celda de 1.8 V, con una configuración bipolar.

La concentración alcanzada de peróxido es de 0.7 M para una altura de celda de 0.5 m. La reducción catódica del oxígeno se efectuó en una celda electroquímica para la obtención de peróxido de hidrógeno, la cual se encuentra dividida por una membrana catiónica.

El anolito se bombea a la cámara anódica (45 cm altura, 5 cm ancho, 1 cm espesor) de igual manera el catolito es enviado a la cámara catódica (42 cm altura, 5 cm ancho, 1 cm espesor, área de placa catódica  $20 \text{ cm}^2$ ), ambas corrientes son preenfriadas, y una corriente de oxígeno es suministrado en el tanque de alimentación (durante 2 h.) o dentro de la cámara catódica por medio de un distribuidor de oxígeno (12 puntos de 0.01 cm a lo largo de 80 cm de un tubo de teflón), el cátodo lo conforma grafito particulado (0.28-0.35 mm) y el ánodo es una placa de acero inoxidable (316).

La solución utilizada consistió en NaOH (0.1 M a 1.0 M) la cual fue saturada con oxígeno en el tanque de alimentación o por la introducción simultanea de oxígeno junto con la solución.

En el sistema se observó que la eficiencia de corriente decrece con la concentración de peróxido, y para el sistema de dos fases la concentración máxima de peróxido se incrementa con la altura del lecho, tanto la eficiencia de corriente y la tasa de producción de peróxido decrecen con la velocidad de flujo del catolito. Para el cátodo fluidizado de tres fases, la velocidad de producción de peróxido, así como la eficiencia de corriente se incrementan con la velocidad de flujo del catolito y de oxígeno. (Oloman et al., 1975).

Los trabajos reportados anteriormente se resumen en la Tabla 2.7.

**Tabla 2.7 Tipos de celdas empleadas para la electrogeneración del reactivo de Fenton**

Capacidad de celda	Electrodo de referencia	Ánodo	Cátodo	Oxígeno	Temperatura	pH	Diferencia de potencial	Tipo de agua	Tiempo de remoción	Eficiencia de remoción	Observaciones	Autor
200 mL Vaso de vidrio	SCE	Platino 3 cm <sup>2</sup>	Filtro de grafito 15 cm <sup>2</sup> espesor .6 cm, 1 m <sup>2</sup> /g	Saturación	35 °C	4 con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-----	Provenientes de torres de intercambio	5 Horas	87-89 %	Se ajusto pH continuamente Se agrego FeSO <sub>4</sub>	(Paniza y Cerizola, 2001)
2000 mL Vaso de vidrio	No posee	Hierro 289.4 cm <sup>2</sup>	Grafito sólido 35.8 cm <sup>2</sup>	Saturación (30 min)	Ambiente	3.5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.2-1.0 A	Aguas combinadas e industrial	0-60 minutos	77-80 %	Mejores condiciones 60 minutos y 0.8 A	(Durán et al; 2002)
25 mL Vaso de vidrio	Ag/AgCl H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 <sup>-3</sup>	Platino 4 cm <sup>2</sup>	Mercurio 12 cm <sup>2</sup>	O <sub>2</sub> puro 15 minutos	20-25 °C	2.5-2.55 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-.5 V Ag/AgCl	Atrazina 2.3*10 <sup>-5</sup> Mol L-1	4 horas	90 %	Hierro en solución H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3*10 <sup>-5</sup> Incremento del pH	(Ventura et al; 2002)
100 mL	-----	BDD 3 cm <sup>2</sup>	Grafito Barra 3 cm <sup>2</sup>	O <sub>2</sub> puro	35 °C	3 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	450 mA	Herbicida 100 mg/L COT	16 horas	> 80 %	Se adicionó Fe <sup>2+</sup> .5, 1 y 2 mM	(Brillas et al; 2004)
100 mL Cilindrica	-----	Platino 10 cm <sup>2</sup>	Barra de grafito 3 cm <sup>2</sup>	O <sub>2</sub> puro	25 °C	2.8 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	450 mA	3,6 Dicloro 2 Metoxi (230-115 ppm)	4 horas	66 %	Se adiciona Fe <sup>2+</sup> y Fe <sup>3+</sup>	(Brillas et al; 2000)
10000 mL	-----	Titanio RuO <sub>2</sub> /Ir O <sub>2</sub>	Acero Titanio grafito	saturación	Ambiente	2.5 <	DCC 2 A/m2 DCA 112 A/m2 Vol. 3-7	Hexamina	5 horas	66 %	Adición sulfato ferrico	(Chou et al; 1999)
100 mL	-----	Platino 10 cm <sup>2</sup>	Carbón PTFE 3.1 cm <sup>2</sup> (electrodo preparado)	O <sub>2</sub> puro 20 mL/min	25 °C	3.0 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	450 mA corriente constante	2-4 ácido dicloro fenoxi acético (100 mL, 230 ppm)	4 horas	87 %	Adición de FeSO <sub>4</sub> (1.0 mM), eficiencia de corriente aparente 4.7	(Brillas et al; 2000)
1000 mL	-----	Titanio	Acero	Aire	25 °C	pH < 3	0.6 A 6.0 Vol.	Hexamina (204 mg/L)	3 horas	86 %	Se adicionó 600 mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(Huang et al; 1999)
-----	-----	Ti/Pt titanio platinado cm <sup>2</sup>	carbón (PTFE) 100 cm <sup>2</sup>	O <sub>2</sub> puro	40 °C	3	20 A	Anilina mg/L 1000 ppm (780 TOC)	2 horas 5 horas	61 % 95 %	Celda filtro prensa, que divide el flujo y se efectua una coagulación presenta eficiencia con un ánodo de Fe	(Brillas et al; 2002)

Capacidad de celda	Electrodo de referencia	Ánodo	Cátodo	Oxígeno	Temperatura	pH	Diferencia de potencial	Tipo de agua	Tiempo de remoción	Eficiencia de remoción	Observaciones	Autor
23 mL Vaso de vidrio	Ag/AgCl	platino	fieltro de grafito y carbón reticular vítreo 2 cm * 5 cm	oxigenada a una velocidad de 25 mL/min	25 °C,	3.5-5.5	-0.6 V	2,4,6 trinitrotolueno (44 µM)	3 horas	63 %	Celda tipo filtro prensa de dos compartimentos la cual se encuentra empacada por el fieltro de carbón.	(Lee et al; 2003)
250 mL Vaso de vidrio	-----	Fe, 2 cm x 10 cm x 0.2 cm	grafito de 1 cm (i.d.) 10 cm (L)	-----	25.5 ± 0.5 °C,	2-3	0.050 A, 12.7 V	Diazinon (O,O dietilen O-2isopropil metilpirimida-4-yl Phosphorothioate) concentración de 100 µM	14 minutos	-----	Celdas unidas por un puente salino se adiciona peróxido en el compartimiento anódico.	(Wang y Lemley, 2002)
30 mL Cilindrica	-----	titanio cubierto con RuO <sub>2</sub> 67 cm <sup>2</sup>	fieltro de carbón RCV 4000 177 cm <sup>2</sup>	Aire 8 mg/L a 10 mg/L	ambiente	-----	1 A – 2.5 A	fenol (35mg/L), ácido salicílico (31 mg/L), ácido benzoico (mg/L), y ácidos húmicos (26 mg/L)	100 minutos	Cercanos al 50 %	Con recirculado, y sin adición de sustancias químicas, salvo sulfato de sodio para aumentar conductividad	(Drogui et al; 2001)
300 mL Filtro prensa	-----	Titanio / SnO <sub>2</sub>	Tiene carbón reticular vítreo 6500 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	oxígeno puro	22- 23 °C	3	100 A/m <sup>2</sup>	Fenol (2.38 g/L)	-----	50 %	separados por una membrana cationica (Nafion 350 con 0.25 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	(Fockede y Lierde Van, 2002)
1008.00 mL Lecho fluidizado	-----	Placa de carbón	Placa de carbón	Aire	ambiente	2-3 a 7.5	10 V a 30 V	Anilina 400 ppm	30 minutos	81.7 %	Rector de lecho fluidizado con carbón como electrodos	Chun He et al; (2002)

A continuación se presentan dos patentes mexicanas relevantes sobre procesos de generación de peróxido de hidrógeno.

Tabla 2.8 Patentes de generación de peróxido de hidrógeno.

Número de patente	Descripción
163172	Procedimiento para fabricar peróxido de hidrógeno mediante la reducción y oxidación alternativas de una antraquinona alquilada como el material de trabajo, disuelta en un solvente para constituir una solución líquida que se reduce con gas de hidrógeno, mientras que fluye a través de un catalizador de hidrogenación sustentado como un lecho fijo a un régimen suficiente para retener el gas de hidrógeno como burbujas en una fase líquida continua de la solución de trabajo, caracterizado por dispersar el gas de hidrógeno en la solución de trabajo con un mezclador estático antes de ponerse en contacto con el catalizador de hidrogenación. ( <a href="http://www.impi.gob.mx/">http://www.impi.gob.mx/</a> ) (cita textual)
163046	Solución estable de peróxido de hidrógeno de alta pureza. Comprende una solución acuosa del 25 al 30% de peróxido de hidrógeno, que contiene un residuo máximo al evaporar de 20 mg/L de un estabilizador que comprende de 0.1 a 1.4 mg/kg de estaño, de 0.1 a 2.5 mg/kg de fosfato, agregado como un ácido fosfórico orgánico seleccionado preferentemente del grupo que consiste de ácido aminotri-s(metilenfosfónico), ácido de etilendiaminotetra-(metilen-fosfónico) y ácido 1-hidroxi-etil-1,1-difosfónico, y de 0.1 a 5.5 mg/kg de un ácido hidroxicarboxílico, seleccionado preferentemente del grupo que consiste de ácido cítrico, ácido láctico y ácido tartárico. ( <a href="http://www.impi.gob.mx/">http://www.impi.gob.mx/</a> ) (cita textual)

### 2.3 ELECTRODOS

Cuando se llevan a cabo las reacciones químicas en superficies llamadas comúnmente reacciones heterogéneas., en éstas se observa una gran dependencia entre la velocidad de flujo y la naturaleza de la superficie, para algunas la velocidad puede ser sumamente pequeña, en cambio para otras comúnmente metales la velocidad es grande, en dichas superficies se dice que catalizan la reacción.

Los conductores son la fuente de electrones durante las reacciones electroquímicas en las que existe una gran dependencia entre la velocidad de reacción y la superficie del electrodo.

Los electrodos se clasifican por el tipo de polarización en la que trabajan, la tabla 2.9 muestra los materiales más comunes.

Tabla 2.9 Tipos de macroelectrodos más comunes.

Electrodo	Reacción	Electrolito	Material del electrodo
Cátodo	Evolución de hidrógeno	Neutro o Básico	Acero al carbón, inoxidable, Níquel
		Ácido o Básico	Aleaciones de Ni-Mo, Ni-Acero
	Reducción de O <sub>2</sub>	Ácido o Básico	Platino disperso en fibras porosas de carbón
	Otras reacciones	Varios	Pb, carbón en partículas, óxidos de silicio.
Ánodo	Evolución de O <sub>2</sub>	Ácido, Básico, Neutro	Pt-Ti, PbO <sub>2</sub> , Ni, Co, Acero, Acero inoxidable
		Neutro, Ácido	Ti-RuO <sub>2</sub> , carbones

Tabla 2.10 Electrodo tridimensionales más comunes.

Tipo de electrodo	Material
Rejillas enrolladas	Ti
Espumas	Ni, Ti, Cu
Reticulado	C
Granular	Cu, Ag, Mn, C

Un aspecto relevante es la geometría que posea el electrodo, así como la búsqueda del área activa por lo que se han propuesto la utilización de electrodos tridimensionales con áreas específicas grandes, lo que lleva a la utilización de materiales porosos. No por esto los electrodos bidimensionales han dejado de ser prácticos, ya que existen procesos en que se requiere este tipo de electrodos, tal es el caso de la electrorefinación.

Es de mencionar el gran interés que se tiene por los electrodos porosos percolados (E.P.P), en la que estos suelen ser utilizados cuando se tienen soluciones diluidas, y por tanto se pueden suministrar bajas densidades de corriente, dado que la densidad de corriente límite o densidad de corriente máxima admisible es proporcional a la concentración, de tal manera que los E.P.P permiten una:

- Alta productividad por unidad de volumen, ya que este es un parámetro que relaciona la productividad / inversión.
- Mejora la eficiencia, dado que aumenta notablemente el área y además puede actuar como promotor de turbulencia del electrolito que fluye entre los espacios libres.

- Cuantificar el espesor del compartimiento de la celda y como consecuencia sus costos.

Los electrodos también se pueden clasificar con respecto al tipo de configuración que posee la celda cuando existen más de dos electrodos, dichas configuraciones son (Keith, 1995):

- Configuración monopolar: es aquella que en cada electrodo tiene su propia alimentación eléctrica la cual va a requerir bajos voltajes y altas corrientes.
- Configuración bipolar, se presenta cuando los electrodos terminales están conectados al circuito eléctrico, que por el contrario al monopolar, utiliza altos voltajes y bajas corrientes.

Otro aspecto importante es la configuración de acuerdo con el sentido del campo eléctrico y del flujo de la solución (Keith, 1995).

Electrodos de flujo paralelo también conocidos como “flow-through” en que la dirección general de flujo del electrolito y la de la corriente eléctrica son paralelas, dicho arreglo es poco compatible con el tratamiento de grandes caudales, pero es sumamente útil para pruebas de laboratorio, donde se corroboran los modelos teóricos sobre nuevos materiales.

Electrodo tipo cruzado también conocido como “flow-by” en el cual la dirección general del flujo del electrolito es perpendicular a las líneas de corriente eléctrica, el arreglo es más compatible con el tratamiento de grandes caudales.

En cuanto a materiales de construcción de electrodos existe una variedad de nuevos materiales, así como texturas que permanentemente han mejorado brindando mayores eficiencias, tal es el caso de las nuevas configuraciones como electrodo poroso de configuración paralela “flow-through-porous-electrode” o el electrodo poroso de configuración cruzada “flow-by-porous-electrode”.

Existiendo una gran variedad de estos como: granulares, telas metálicas, metales desplegados, “espumas metálicas”, carbono vítreo reticulado (RVC), fieltros de fibras metálicas, estos últimos considerados como secundarios frente a las tres categorías (electrodos granulares, metal desplegado y metal reticulado). En la Tabla 2.11 se presenta un resumen sobre reportes en los que se han utilizado diferentes electrodos para el tratamiento de aguas.

Tabla 2.11 Electrodo empleados en el tratamiento de aguas para la electrogeneración del reactivo de Fenton

Autor	Electrodo de referencia	Ánodo	Cátodo
Paniza y Cerizola; 2001	Calomel	Cable de platino de 3 cm <sup>2</sup> como ánodo	Filtro de grafito comercial (15 cm <sup>2</sup> de espesor 0.6 cm BET < 1 m <sup>2</sup> /g)
Durán et al; 2002	No utiliza	Hierro de forma cilíndrica hueca superficie efectiva de 289.4 cm <sup>2</sup> y una pureza del 98%.	Grafito sólido con forma cilíndrica en barra con un área efectiva de 35.8 cm <sup>2</sup>
Ventura et al; 2002	Ag/AgCl	Platino con área superficial de 4 cm <sup>2</sup> .	Mercurio (12 cm <sup>2</sup> de área)
Brillas et al; 2004	No utiliza	Boron-Doped Diamond (BDD) área 3 cm <sup>2</sup>	Barra de grafito con un área superficial de 3 cm <sup>2</sup>
Brillas et al; 2003	No utiliza	Pt de 10 cm <sup>2</sup> con 99.99% de pureza	Carbón – PTFE con un área de 3.1 cm <sup>2</sup>
Brillas et al; 2000	No utiliza	Platino 10 cm <sup>2</sup>	Carbón (PTFE) el electrodo de carbón fue construido específicamente para este fin.
Chou et al; 1999	No utiliza	Titanio recubierto con RuO <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub> (DSA),	Acero, titanio y grafito con una relación 1:10 ánodo cátodo
Huang et al; 1999	No utiliza	Retícula de Titanio	Acero reticulado
Brillas et al; 2002	No utiliza	Ti/Pt Titanio platinado área de 100 cm <sup>2</sup>	Carbón (PTFE) área de 100 cm <sup>2</sup>
Lee et al; 2003	Ag/AgCl		Filtro de grafito y carbón reticular vítreo (RCV, 60 ppi)
Wang y Lemley; 2002	No utiliza	Fe 2 cm x 10cm x 0.2 cm	Grafito de 1 cm x 1 cm x 10 cm (L)
Drogui et al; 2001	No utiliza	Titanio cubierto con RuO <sub>2</sub> con una área superficial de 67 cm <sup>2</sup>	RCV con una área de 177 cm <sup>2</sup> filtro de carbón RCV 4000 con una porosidad de 0.94 con baja resistencia hidráulica fibras de 10 μm 12 mm de espesor
Fockedey y Lierde Van; 2002	No utiliza	Titanio revestido con Sb-doped SnO <sub>2</sub>	Carbón reticular vítreo
Chun et al; 2002	No utiliza	Placa de grafito de 14 cm * 6 cm * 2 cm	Placa de grafito de 14 cm * 6 cm * 2 cm



Tabla 2.12 Patentes de electrodos (1991 – 1996)

Número de patente	Descripción
166747	<p>Cátodo electroquímico y materiales para el mismo</p> <p>Comprende:</p> <p>a) Mezclar una suspensión espesa de partículas de carbono con una solución de sal de plata a fin de formar una suspensión de plata de partículas de carbón que contiene plata.</p> <p>b) Impregnar una cinta continua fibrosa no tejida conductora con una dispersión que comprende partículas de carbono que contienen plata y un material polimérico no fibroso, para retener las partículas de carbono que contienen plata en la cinta continua. (<a href="http://www.impi.gob.mx/">http://www.impi.gob.mx/</a>) Cita textual</p>
162727	<p>Ánodo electroquímico</p> <p>Método y aparato mejorados para producir hierro con una estructura parecida a la esponja a partir de partículas de óxido de hierro.</p> <p>Caracterizado por, mezclar partículas de un reductor sólido que contiene carbón con partículas de óxido de hierro, cargar la mezcla de dicho reductor sólido y óxido de hierro a un contenedor, colocar rápidamente y confinar dicho contenedor cargado dentro de un recipiente ventilado permanentemente montado en un horno, calentar externa y continuamente dicho recipiente en dicho horno para calentar dicha mezcla a una temperatura por encima de 700 °C para reducir dichas partículas de óxido de hierro a hierro metálico, operar dicho contenedor para prevenir que dicha mezcla se pegue a dicho recipiente refractario durante el paso de calentamiento del proceso y enseguida, remover dicho contenedor y hierro metálico de dicho horno.</p> <p>(<a href="http://www.impi.gob.mx/">http://www.impi.gob.mx/</a>) Cita textual</p>
162738	<p>Mezcla para ánodo para una celda electroquímica.</p> <p>Se refiere a una mezcla para ánodo para una celda electroquímica que comprende un polvo activo para ánodo y una carboximetilcelulosa eslabonada transversalmente.</p> <p>(<a href="http://www.impi.gob.mx/">http://www.impi.gob.mx/</a>) Cita textual</p>

### 2.3.1 Electrodo de referencia

Los procesos electroquímicos son llevados a cabo en la interfase metal solución, que se encuentran en contacto con un electrolito y no es posible medirlos de manera absoluta, por lo que es necesario el empleo de un dispositivo que cuantifique la diferencia de potencial existente en el sistema.

De esta manera se adoptó por utilizar un electrodo patrón, que es el electrodo normal de hidrógeno, al cual se le asignó el valor de cero, el electrodo está constituido por una lámina de platino platinado, el cual se le hace burbujear hidrógeno gas a presión de una atmósfera sumergida en una solución ácida a 25 °C, en las condiciones mencionadas el potencial de este electrodo, es únicamente función del pH, en base a la siguiente expresión:

$$E = 0.059 \text{ pH} \dots\dots\dots (42)$$

Tomando como referencia al electrodo de hidrógeno, el potencial de cualquier metal sumergido en una solución de sus iones de actividad igual a la unidad, corresponde a la fuerza electromotriz de una pila en la cual el semi elemento metal/solución actúa como cátodo y el electrodo de H<sub>2</sub> como ánodo.

Todos aquellos semielementos que unidos a un electrodo normal de hidrógeno den un potencial de pila negativo, tendrán un potencial de reducción más negativo que el del hidrógeno o sea menor que 0. De esta forma se construye la serie electroquímica de los metales.

Las dificultades operativas que presenta el manejo de un electrodo de hidrógeno, es su fragilidad para la mayoría de las aplicaciones prácticas, lo que ha dado lugar a la utilización de otros electrodos de referencia que deben de reunir determinadas condiciones.

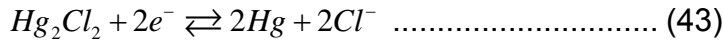
- Ser manejables
- Construcción sencilla
- El potencial de óxido reducción permanezca constante respecto al electrodo de hidrógeno.

Como electrodos de referencia se han utilizado los siguientes:

#### 2.3.1.1 Electrodo calomelanos

Conformado por mercurio cubierto por una capa de cloruro insoluble (calomelanos), Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en equilibrio, con una disolución de cloruro potásico, KCl, que puede ser 0.1 N, 1N o saturada.

El contacto eléctrico con el mercurio se realiza por medio de un conductor de platino. La reacción del electrodo calomelanos es:



Así pues, si el electrodo actúa como ánodo (-) la reacción es hacia la izquierda, ← (oxidación); si el electrodo actúa como cátodo (+) la reacción es hacia la derecha, → (reducción).

Acontinuación se dan los potenciales para el electrodo de calomel con las concentraciones de KCl más comúnmente utilizadas.

Tabla 2.13 Potenciales en función de la concentración (SCE).

Electrodo de calomel	Potencial (Vol) 25 °C
Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /KCl saturado	0.2412 ± 0.002
1 N	0.2801 ± 0.002
0.1 N	0.3337 ± 0.002
1 Molal	0.2810 ± 0.002
3.5 N	0.2501

(Villarreal 1975)

2.3.1.2 Electrodo de plata/cloruro plata (Ag / AgCl)

Está formado por un cable de Ag sobre el cual se deposita AgCl, vía electroquímica, en una solución de NaCl o KCl, en la cual el cable de Ag actúa como ánodo.

La reacción electródica es la siguiente:



Cuyo potencial de equilibrio a 25°C es:

$$E = 0.2224 - 0.059 \log [Cl^-] \dots\dots\dots (45)$$

La tabla 2.14 muestra como el potencial del electrodo depende de la concentración de la solución en la cual el electrodo está sumergido.

Tabla 2.14 Potenciales en función de la concentración.

Electrodo de plata cloruro de plata	Potencial (Vol) 25 °C
Ag/AgCl/KCl sat	0.210
0.001 M	0.401
0.010 M	0.343
0.100 M	0.288
1.000 M	0.235
a = 1 M	0.2222

(Villarreal, 1975)

Entre las ventajas que presenta es la sencillez de su preparación y su gran estabilidad.

La tabla 2.15 muestra de manera condensada los electrodos de referencia más comúnmente utilizados así como sus potenciales correspondientes.

Tabla 2.15 Electrodos de referencia.

Tipo de electrodo	Reacción electródica	Potencial a 25°C V vs. ENH
Calomelanos Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2Hg + 2Cl <sup>-</sup>	E = 0.276 - 0.059 log [Cl <sup>-</sup> ] KCl sat. E = 0.244 V coeficiente temperatura: - 0.65 mV/°C
Mercurio/sulfato mercurioso Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2Hg + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	E = 0.6151 - 0.295 log [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sat. E = 0.710 V
Plata/cloruro de plata Ag/AgCl, Cl <sup>-</sup>	AgCl + 1e <sup>-</sup> ⇌ Ag + Cl <sup>-</sup>	E = 0.2224 - 0.0591 log [Cl <sup>-</sup> ] coeficiente temperatura: - 0.6mV/°C 0.1 M KCl E = 0.288 V 1 M KCl E = 0.222 V agua mar E = 0.250 V

Son pocos los investigadores que hacen referencia a la utilización de electrodos de referencia para las celdas electroquímicas en la electrogeneración del reactivo de Fenton, a continuación se mencionan a algunos.

- Paniza y Cerizola (2001) reportan la utilización de un electrodo de referencia ECS colocado a 3 mm de la superficie del cátodo.
- La celda propuesta por Ventura et al., (2002) utilizó el electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia, el potencial impuesto fue de  $-0.5 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ .
- El tipo de electrodo de referencia propuesto por (Lee et al., (2003) es el Ag/AgCl colocado en el centro del reactor.

#### 2.4 MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Algunos de los procesos electroquímicos aplicados al tratamiento de aguas residuales, permiten la recuperación de productos de químicos peligrosos para el medio ambiente, aspecto que ha cobrado una gran importancia en los últimos años (Sáez et al; 1998).

Por tal motivo el tratamiento electroquímico aplicado a las aguas residuales se considera como una tecnología limpia, la cual efectúa de manera conjunta reacciones redox en celdas divididas o no divididas.

Como se mencionó anteriormente, en muchos de los casos las celdas electroquímicas se encuentran separadas por membranas aniónicas o catiónicas, dichas celdas se pueden dividir en pilas de diálisis por difusión y pilas electrolíticas, éstas ultimas generalmente poseen una configuración de placas paralelas entre las cuales se coloca una o más membranas de intercambio iónico (Voortman et al; 1992).

Estas membranas permiten dividir la celda en anolito, que es la celda adyacente al ánodo, y el catolito que es la celda adyacente al cátodo. La carga es transportada por los aniones y cationes, la membrana de intercambio catiónico permite el paso únicamente a los cationes (especies con carga positiva) y las de intercambio aniónico a los aniones (especies con cargas negativas).

Las membranas de intercambio iónico se fabrican de polímeros orgánicos que contienen grupos de intercambio catiónicos o aniónicos, las primeras tienen grupos sulfonato o carboxilato mientras que las otras contienen grupos amonios cuaternarios. Las membranas de intercambio aniónicas limitan el paso de iones  $\text{H}^+$  y las de intercambio catiónico limitan el paso de iones  $\text{OH}^-$  (Mallevalle et al; 1998)

#### 2.4.1 Factores que afectan el rendimiento del proceso.

- Niveles deseados de eliminación o transformación de iones.
- Valor de la sustancia química de interés.
- Consumo de energía.
- Régimen de tratamiento.
- Costo de vida útil de los componentes.

#### 2.4.2 Aplicaciones

Las aplicaciones de celdas o reactores electroquímicos se dividen en cinco categorías que son:

- Separación de sales en pilas electrolíticas de dos celdas.
- Separación de sales en pilas electrolíticas de tres celdas.
- Separación de sales en pilas de celdas múltiples.
- Electrodialisis.
- Diálisis por difusión.

La tabla 2.16 reporta varios de los trabajos en que se hace uso de membranas de intercambio iónico en celdas electroquímicas empleadas en el proceso Fenton.

Tabla 2.16 Membranas aplicadas al proceso Fenton.

Membrana de intercambio catiónica Aldrich Nafion 450 (Lee, et al., 2003)
Membrana de intercambio catiónica Nafion 350 (Fockedey et al., 2002)
Membrana permeable catiónica Nafion 112 (Madhu et al., 2003)
Membrana de intercambio catiónica Neosepta CMX, Electrosynthesis company, Lancaster NY (Qiang et al; 2002)
Membrana de intercambio catiónica Nafion 117, Dupont (Yamada et al., 1999)
Membrana de intercambio Aniónica AMI-7001 Anion (López, 2004)

#### 2.5 APLICACIÓN DEL REACTIVO DE FENTON PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

La tratabilidad de las aguas residuales puede llevarse a cabo de manera eficiente por el reactivo de Fenton, lográndose:

- ◆ Aumento de la biodegradabilidad para compuestos refractarios a procesos biológicos.

- ◆ Reducción de la toxicidad mediante el rompimiento de la molécula.
- ◆ Remoción del color y turbiedad mediante coagulación-floculación.
- ◆ Disminución de la materia contaminante como: DBO, DQO y COT.

Cabe mencionar que los subproductos generados ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) no representan un problema ambiental, por lo que puede considerarse como un método seguro (Tang y Tassos, 1997).

## 2.6 TIPOS DE AGUAS RESIDUALES

La cantidad de contaminantes contenidos en las aguas residuales es de origen variado y diverso, en muchos casos es sumamente difícil de cuantificar cada una de las especies presentes, por lo que técnicas analíticas como la DBO o DQO permiten cuantificar la cantidad de materia orgánica u oxidable que se encuentra disuelta en los efluentes.

El proceso Fenton pese a ser un proceso de oxidación avanzada, no en todos los casos es eficiente ya que existen sustancias que son pasivas al ataque del reactivo como los compuestos clorados que demandan mayores tiempos y temperaturas elevadas como es el caso del iso-propanol que es susceptible de ser oxidado pero produce intermediarios como la acetona, que es un compuesto totalmente refractario a la oxidación mientras que otras sustancias químicas son susceptibles de ser oxidadas con relativa facilidad como es el caso del fenol o benceno.

La aplicación del reactivo de Fenton ha sido estudiado por diversos investigadores para el tratamiento y remoción de contaminantes para diversos tipos de aguas, ya sean industriales, mixtas e incluso domésticas, estas son citadas en la tabla 2.17.

Tabla 2.17 Efluentes tratados por el reactivo de Fenton.

Sustancia Oxidada	Observación																
Aminas Aromáticas (solución sintética)	Degradación de aminas por medio de la transformación en productos insolubles, mineralización del compuesto y rompimiento de anillos aromáticos. (Casero et al; 1997)																
Colorantes Azo (efluente industrial)	Degradación de mezcla de aguas residuales proveniente de la industria de los pigmentos Azo. (amarillo y rojo) (Kim, Y; 2004)																
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Parámetro</th> <th>Promedio (mg/L)</th> <th>Parámetro</th> <th>Promedio</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>DQO<sub>Cr</sub></td> <td>1640</td> <td>TSS</td> <td>305</td> </tr> <tr> <td>DQO<sub>Mn</sub></td> <td>330</td> <td>VSS</td> <td>74</td> </tr> <tr> <td>DBO<sub>5</sub></td> <td>480</td> <td>pH</td> <td>7.5</td> </tr> </tbody> </table>	Parámetro	Promedio (mg/L)	Parámetro	Promedio	DQO <sub>Cr</sub>	1640	TSS	305	DQO <sub>Mn</sub>	330	VSS	74	DBO <sub>5</sub>	480	pH	7.5
Parámetro	Promedio (mg/L)	Parámetro	Promedio														
DQO <sub>Cr</sub>	1640	TSS	305														
DQO <sub>Mn</sub>	330	VSS	74														
DBO <sub>5</sub>	480	pH	7.5														
Atrazina (solución sintética)	Plaguicida [2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-s-triacina] ( $2.3 \cdot 10^{-5}$ mol /L) degradación a través de reacciones de hidroxilación y de alquilación. (Ventura et al; 2002)																
Herbicida Clorofenoxi	Destrucción de herbicida [ácido 4- cloroxifenoxi-acetico, ácido 4-cloro-2-metilfenoxi-acetico, ácido 2,4-diclorofenoxi-acetico] (concentración equivalente 100 mg/L de COT) son destruidos los órgano clorados. (Brillas et al; 2004)																
Ácido naftalen sulfónico, ácido antraquinona sulfónico	Tratamiento de agua residual de regeneración proveniente de torres de resinas de intercambio, ácido naftalen sulfónico, ácido antraquinona sulfónico, ácido naftalen sulfónico (26.1 mg/L), DQO:1361 mg/L, fenol, 16.5 mg/L, antraquinona 24.6 mg/L, ácido disulfónica antraquinona 138.3 mg/L, ácido hidroxí naftalen sulfónica 176.1 mg/L. (Panizza y Cerizola; 2001 )																
Agua industrial y Agua combinada	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Parámetro</th> <th>Agua combinada</th> <th>Agua industrial</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>DQO</td> <td>176 mg/L</td> <td>865 mg/L</td> </tr> <tr> <td>Turbiedad</td> <td>14 NTU</td> <td>179 NTU</td> </tr> <tr> <td>Color (Pt-Co)</td> <td>194 (Pt-Co U)</td> <td>550 (Pt-Co U)</td> </tr> </tbody> </table> (Duran et al; 2002)	Parámetro	Agua combinada	Agua industrial	DQO	176 mg/L	865 mg/L	Turbiedad	14 NTU	179 NTU	Color (Pt-Co)	194 (Pt-Co U)	550 (Pt-Co U)				
Parámetro	Agua combinada	Agua industrial															
DQO	176 mg/L	865 mg/L															
Turbiedad	14 NTU	179 NTU															
Color (Pt-Co)	194 (Pt-Co U)	550 (Pt-Co U)															
Ácido 3,6-dicloro-2 metoxibenzoico	Mineralización de herbicida ácido 3,6-dicloro-2metoxibenzoico [dicamba] (concentración de herbicida, 230-115 ppm) (Brillas et al; 2003)																
Herbicida clorofenoxi	4 Compuesto resistente a la biodegradación y con toxicidad moderada, dentro de las muchas sustancias que han sido oxidadas por radicales OH <sup>•</sup> se encuentran: 4 cloro, 2 metoxi, 2-4 dicloro fenoxi y 2,4,5 triclorofenoxi en medio acuoso. (Brillas et al; 1999)																
Tratamiento de Hexamina	Hexamina contenida en aguas residuales, compuesto refractario en la industria petrolera, con concentración de 15000 y 40 000 mg/L de DQO La hexamina contribuye con un 65% DQO. (200-400 mg/L) (Chou et al; 1999)																
Ácido 2,4-diclorofenoxi-acetico	Plaguicida usado para control selectivo de hierba, considerado moderadamente tóxico. (clase II), (230 ppm), (Brillas et al; 2000)																
Hexamina	Aguas residuales procedentes de la industria petrolera. Se ha encontrado Hexamina en los bioefluentes, con una concentración de 200 a 300 mg/L, (Huang et al; 1999).																



Degradación de la anilina	Degradación de anilina con una concentración de 1000 ppm, (780 ppm de TOC) a un pH de 3 y una temperatura de 40 °C. (Brillas et al; 2002).
Degradación de 2,4,6 trinitrotolueno	Con una concentración de (44 µM) a 25 °C, con un 63 % de remoción en un periodo de 3 horas. (Lee et al; 2003)
Solución sintética	Solución de Diazinon (O,O dietilen O-2isopropil metilpirimida-4-y l Phosphorothioate) con una concentración de 100 µM. (Wang y Lemley; 2002)
Solución sintética fenol, ácido salicílico, benzoico , y húmicos	Oxidación de compuestos puros disueltos en agua destilada como fenol (35mg/L), ácido salicílico (31 mg/L), ácido benzoico (mg/L), y ácidos húmicos (26 mg/L), aplicando un potencial de 1 A – 2.5 A, con remociones cercanas al 50% en periodos de 100 minutos. (Drogui et al; 2001)
Degradación de una solución sintética de anilina	Degradación de anilina con una concentración de 400 ppm, a un pH de 2 a 3 a temperatura ambiente con remoción del 81.7 %, en un periodo de 30 minutos (Chun et al; 2002).

La tabla 2.18 muestra las industrias que emplean procesos de oxidación avanzada para el control de la contaminación en sus efluentes, así como el tipo de contaminante.

Tabla 2.18 Industrias que emplean procesos de oxidación avanzada para el control de la contaminación.

Contaminante	Procesamiento de animales	Química	Alimentos	Procesamiento de metales	Farmacéutica	Pulpa y papel	Refinería	Remediación de suelos	Tenerías	Textil	Aguas residuales
DQO		*			*	*	*		*	*	*
Color		*	*		*	*				*	*
Hidrocarburos		*			*		*	*			
Halógenos orgánicos		*		*	*			*			
Fenólicos		*			*		*	*			
Tioles	*				*		*	*			

(Tabla adaptada del Jones, 1999)

Así mismo existen compuestos susceptibles de ser oxidados mediante el reactivo de Fenton, los cuales son mostrados en la tabla 2.19.

Tabla 2.19 Compuestos oxidables por el reactivo de Fenton.

ÁCIDOS	ALCOHOLES	ALDEHIDOS	AROMÁTICOS	AMINAS	OTROS
Cadena abierta: Fórmico Propiónico	Cadena abierta: Metanol Etanol Isopropanol Terbutanol	Cadena abierta: Formaldehído Acetaldehído Isobutaraldehído Glioxal	Monocíclicos: Benceno Fenol Hidroquinona	Cadena abierta: Dietilamina Dimetilformamida n-propilamina Propilendiamina	Eteres: Tetrahidro Furano
Monosustituído: Láctico Málico	Cíclicos: Fenil metanol (bencilico)	Cíclicos: Benzaldehído	Policíclicos: Tolueno Xileno	Cíclicos: Anilina	Cetonas: Metil-etil-cetona Dihidroxi- acetona
Polisustituídos: Glucónico Tartárico	Poliolés: Etilen glicol Glicerol Propilendiol	Sustituídos: Tricloro Acetaldehído	Sustituídos: Clorobenceno Clorofenoles Trinitrotolueno Para-nitrofenol	Derivados: Ácido etilen Dinitrilo Tetracético Explosivos	Varios: Antraquinona Pigmentos (mono y diazo)

(Martínez y López, 2000)

## 2.7 FACTORES QUE INFLUYEN EN EL REACTIVO DE FENTON

El proceso de oxidación de compuestos contaminantes presentes en las aguas residuales se ven influenciados por cinco variables las cuales se enuncian a continuación:

### 2.7.1 Concentración de hierro

No se encontraron reportes que presenten evidencias de la formación de radicales hidroxilo en ausencia de iones  $Fe^{2+}$  o  $Fe^{3+}$ , caso contrario cuando se adiciona cierta concentración de hierro la reacción se cataliza en el medio.

Existen ciertos intervalos óptimos para cada tipo de agua residual, la cual está relacionada directamente con la cantidad de hierro agregado. Según Kang y Hwang (1999) a valores superiores a 500 mg/L de sulfato ferroso no se incrementan los valores de remoción, considerando que se debe determinar la dosis óptima de acuerdo a los costos de operación y de capital.

La relación típica del  $Fe: H_2O_2$  se encuentra entre 1:5 y 1:10 (Masa/Masa) sin embargo a niveles de hierro menores de 25-50 mg/L se pueden requerir excesivos tiempos de reacción (10 a 24 horas) esto es en particular cierto para la oxidación de ácidos orgánicos que secuestran el hierro y lo remueven del ciclo de catálisis.

El reactivo de Fenton es más efectivo como pretratamiento, donde se tienen DQO mayores de 500 mg/L debido a la poca selectividad para los contaminantes.

Cabe recalcar que la mejor dosis del reactivo de Fenton es variable de acuerdo a cada tipo de agua a tratar y está definida por tres factores:

- ◆ Umbral de concentración mínimo de 3-15 mg/L el cual permite que se lleve a cabo la reacción en un periodo razonable de tiempo para llevar a cabo la reducción de los contaminantes orgánicos.
- ◆ Una relación constante de Fe sustrato por encima del valor umbral mínimo, típicamente es 1 parte de Fe por 10 a 50 partes de sustrato lo que produce los productos finales deseados.
- ◆ Una dosis adicional de Fe satura las propiedades quelantes en las aguas residuales lo cual es necesario para poder compensar el efecto del hierro que es secuestrado e impedido para catalizar la formación de radicales hidroxilo.

La dosis de hierro puede ser expresada como una relación, con respecto al peróxido de hidrógeno, los rangos típicos son de 1 parte de Fe por 5 a 25 partes de peróxido de hidrógeno generalmente expresados peso Fe / peso H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

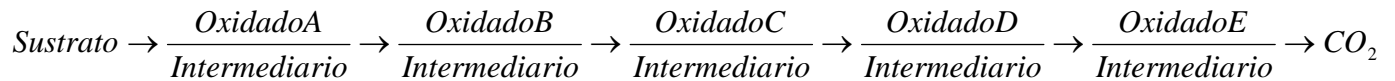
#### 2.7.1.1 Efecto del estado de oxidación del hierro (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)

El tipo de sales de hierro empleados, así como la forma iónica en que se encuentren presentes (Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>) serán un factor importante a considerar, ya que éste se encarga de catalizar los radicales hidroxilo en el reactivo de Fenton, dicha reacción se lleva a cabo en presencia del peróxido de hidrógeno y la materia orgánica a degradar, sin embargo si la dosis del reactivo es baja (10 – 25 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) debe preferirse al sulfato ferroso, otros utilizan las sales de cloruro o sulfato de hierro, pero cuando se utilizan las primeras tienden a formar cloruros, a altas concentraciones del reactivo de Fenton.

Un aspecto técnico importante es la posibilidad de reutilizar el hierro del reactivo de Fenton, ya que éste puede ser reciclado después de haber efectuado la reacción para esto es necesario aumentar el pH para hacer que el hierro flocule y así poder separarlo por sedimentación, finalmente los lodos son acidificados para nuevamente solubilizar al hierro.

#### 2.7.2 Concentración del peróxido

La reactividad del radical hidroxilo es no selectiva a la degradación de materia orgánica, por lo que es necesario conocer los subproductos formados que se llevan a cabo en las aguas residuales que son tratadas, los siguientes subproductos se esquematizan en una serie de reacciones de la manera siguiente:



cada una de las transformaciones posee una rapidez de reacción diferente para el caso de los compuestos fenólicos pueden formarse productos intermedios (quinonas) las cuales para poder llegar a una mineralización secundaria requieren una cantidad importante de peróxido de hidrógeno, esto se presenta cuando el pretratamiento de las aguas residuales contiene sustancias orgánicas que se tienen por objeto reducir su toxicidad, de esta manera se observa que al aumentar la cantidad de peróxido, se presenta una disminución de la DQO pero no así de su toxicidad, esto continúa hasta incrementar la dosis de peróxido de hidrógeno hasta el valor límite, después del cual cualquier aumento en la dosis de peróxido reflejará una disminución de la toxicidad del agua a tratar.

### 2.7.3 Identificación de intermediarios

Como se mencionó anteriormente la formación de intermediarios es un aspecto muy importante a considerar para llevar a cabo la degradación de la materia orgánica contaminante en el mecanismo de Fenton, ya que la formación de las diversas especies demandará una mayor cantidad de reactivo ya sea Fe o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Para el caso del *p*-Nitrofenol (figura 2.9) según reportan los investigadores Alegría et al., (2003) los intermediarios de oxidación fueron identificados mediante un espectrofotómetro de masa detectando las especies químicas como *p*-Nitrocatecol, Hidroquinona y derivados de dibenzofurano en el caso de la mineralización, ésta fue monitoreada mediante la disminución de la DQO.

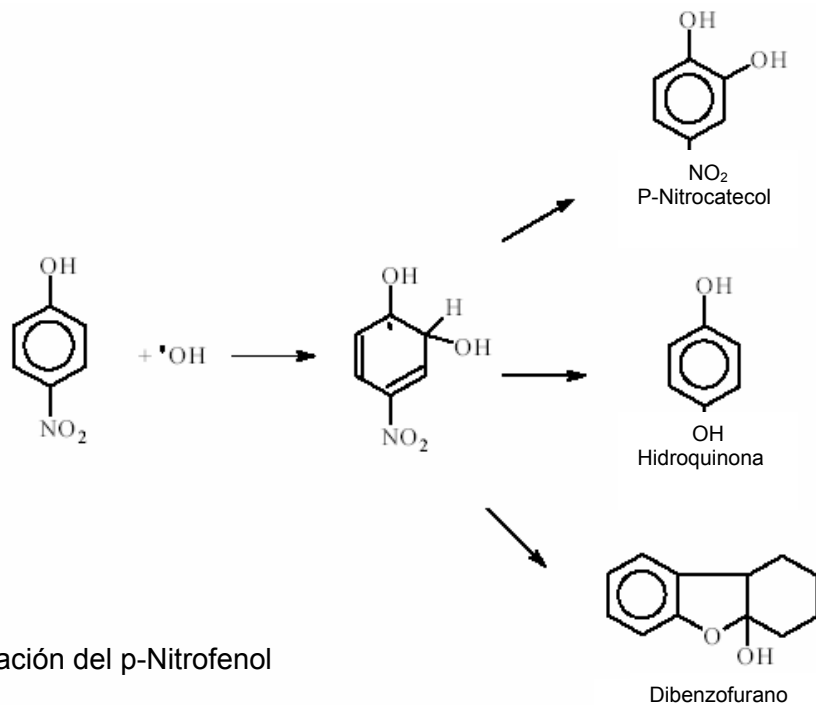


Figura 2.9 Degradación del *p*-Nitrofenol

#### 2.7.3.1 Inhibidores del reactivo de Fenton

El proceso Fenton puede ser inhibido por agentes quelantes como fosfatos, EDTA, formaldehído, ácido cítrico y oxálico.

También el proceso se ve afectado por la adición de sales como es el caso del NaCl ( $1 \cdot 10^{-4}$  M a un pH de 2.8 y una temperatura de 25 °C) para la mezcla de reacción 1:5:1 *p* nitrofenol, peróxido de hidrógeno, Fe(II) respectivamente según reporta Alegría et al., (2003).

#### 2.7.4 Temperatura

La rapidez de la oxidación química por parte del reactivo de Fenton se ve incrementada por la temperatura, generalmente la temperatura empleada se encuentra en los intervalos de 20 y 40 °C a una atmósfera de presión pero en caso contrario de que la temperatura sea incrementada por encima de los 50 °C se lleva a cabo una descomposición de peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno.

Es posible realizar incrementos de temperatura por encima de los 100 °C, sin que se corra el riesgo de descomposición del peróxido cuando éste es sometido a operaciones en las cuales se tengan más de 3 atmósferas de presión (Martínez et al; 2000).

Una aspecto a considerar es la cantidad de peróxido de hidrógeno a reaccionar ya que la reacción es exotérmica y por razones de seguridad se recomienda no exceder de 10-20 mg/L, implementando mecanismos de control.

#### 2.7.5 Potencial de hidrógeno (pH)

Como se mencionó anteriormente en el proceso Fenton el nivel de acidez o pH debe mantenerse en un intervalo de 3 a 6 para evitar la precipitación del catalizador, que tiene lugar cuando se tienen valores de pH mayores de 5, los valores óptimos pueden ser apreciados en la figura 2.11 (Walling, 1975) en que se muestra en el lado básico la transición de hierro para formar el ion ferroso hidratado hasta una especie férrica coloidal. Esta última descompone catalíticamente el peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua sin formar radicales hidroxilo.

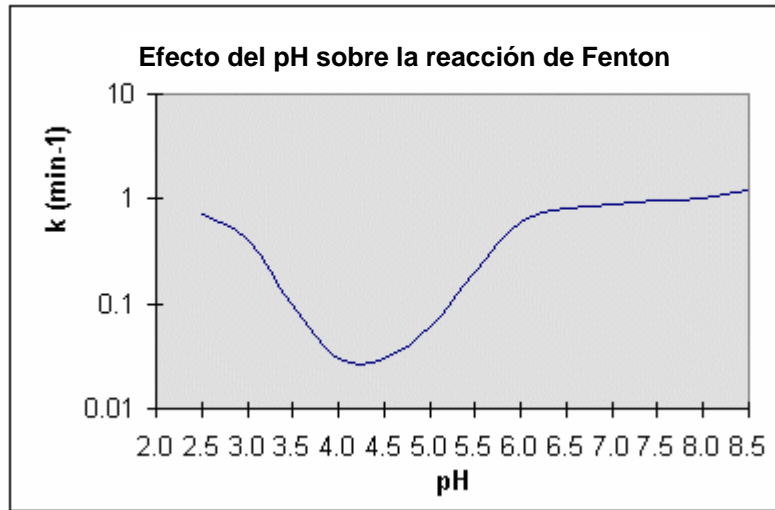


Figura 2.10 Efecto del pH en la reacción de Fenton.

La disminución de la eficiencia de la reacción en un pH ácido es poco pronunciado dada la función logarítmica del pH que generalmente concierne a las aplicaciones con altas dosis de reactivo, como se puede ver en el gráfico para una agua residual que posee un pH de 6, el perfil típico de evolución del pH, durante la reacción se observa dos inflexiones la primera de ellas es causada por la adición de  $\text{FeSO}_4$ , el cual contiene residuos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la segunda ocurre cuando el peróxido de hidrógeno es agregado y continúa gradualmente a una rapidez que depende de la concentración del catalizador, dicho comportamiento es a la desfragmentación de materia orgánica en ácidos orgánicos, la ausencia de la disminución del pH puede significar que la reacción se ha inhibido y que la concentración de peróxido está aumentando en la mezcla de reacción, en aguas residuales que poseen concentraciones elevadas, es recomendable llevar a cabo la reacción por pasos, con cantidades dosificadas de peróxido y no toda la dosis de una sola vez, bajo este esquema es necesario ajustar el pH para evitar que el pH descienda demasiado y se provoque la inhibición de la reacción.

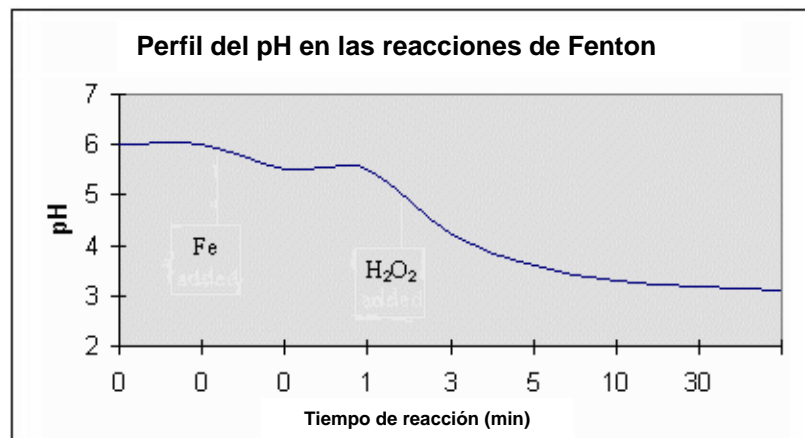


Figura 2.11 Perfil de la evolución del pH en la reacción Fenton.

### 2.7.6 Tiempo de reacción

El tiempo empleado para llevar a cabo la mineralización o transformación de la materia presente en las aguas residuales va a depender de varias variables, muchas de ellas estarán relacionadas directamente con la cantidad de dosis del catalizador y de las características propias del agua residual, para aguas con altas concentraciones de contaminantes, o con sustancias complejas, para esto las reacciones implicadas pueden tomar varias horas, en tal situación lo que se recomienda es la adición de los reactivos por pasos ya que es más efectiva que si se agrega todo el reactivo de una sola vez.

Cabe mencionar que algunas aguas residuales pueden adquirir un color oscuro cuando se agregan las especies reaccionantes (peróxido de hidrógeno y  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) pero paulatinamente el color se va perdiendo conforme avanza la reacción de manera completa.

## 2.8 CONDICIONES QUE AFECTAN A LA CELDA ELECTROQUÍMICA

### 2.8.1 Presión del oxígeno

El papel que desempeña el oxígeno en la generación del peróxido de hidrógeno es fundamental, ya que si éste no se encuentra disuelto a una concentración mayor a los 6.5 mg/L se obtendrán un rendimiento bajo de peróxido, por el contrario cuando se encuentra presente en una concentración mayor a dicho valor se favorece de manera significativa la reducción del oxígeno en el compartimiento catódico, como ha sido reportado por Oloman et al., (1979), quienes mencionan un incremento de 0.64 - 0.85 M cuando se incrementa la presión de 450 a 1140 kPa. Dicho análisis menciona que el incremento de peróxido de hidrógeno es proporcional al incremento en la presión del oxígeno, este mismo efecto fue confirmado por Davison et al., (1983).

### 2.8.2 Recirculación de oxígeno

En muchas celdas electroquímicas se efectúa una variedad de reacciones anódicas, que en principio pueden ser usadas para la promover la generación de peróxido de hidrógeno la más común es la reacción de evolución de oxígeno, pero esta reacción generalmente se ve limitada por la baja solubilidad del oxígeno en una solución acuosa, la solubilidad del oxígeno en una solución 0.1 M de NaOH a 20 °C y 1 atmósfera de presión es de  $1.31 \cdot 10^{-3}$  M (Oloman et al; 1975).

Según Yamada et al., (1999) el oxígeno proveniente del compartimiento anódico puede ser alimentado al compartimiento catódico proporcionando la mitad de los requerimientos estequiométricos para efectuar la reducción del oxígeno, el exceso del oxígeno agotado proveniente de la salida del cátodo puede ser recolectado para un reciclado; dichos

investigadores reportan una reducción de  $15 \text{ Lmin}^{-1}$  de oxígeno a sólo  $6 \text{ Lmin}^{-1}$  para la alimentación en el compartimiento catódico, con respecto a la eficiencia de corriente no se observan problemas significativos ya que ésta cae de 97.9% a 97.6% usando oxígeno recirculado.

### 2.8.3 Pureza de oxígeno

El efecto de utilizar diferentes concentraciones de oxígeno fue realizado por Yamada et al., (1999) efectuando una comparación entre la utilización de aire (20.9%  $\text{O}_2$ ), de oxígeno puro (99.6%  $\text{O}_2$ ), aire sintético (21.0%  $\text{O}_2$ ) y oxígeno PSA (95.0%  $\text{O}_2$ ) en una celda electroquímica, la cual alimenta al sistema con dichos flujos para efectuar la reducción catódica del oxígeno en la celda electroquímica para la electrogeneración de peróxido de hidrógeno en medio alcalino, reportando una reducción en la eficiencia de corriente del 60% para un funcionamiento de 3 horas cuando es suministrado aire al sistema. Mientras que en los otros casos no reporta una disminución significativa en periodos largos, incluso para el sistema con oxígeno PSA se observa un incremento en la eficiencia de corriente.

### 2.8.4 Oxigenación en el flujo de electrolito

El introducir un flujo de oxígeno junto con el flujo del catolito a la cámara catódica se observa que la rapidez de producción de peróxido de hidrógeno puede verse incrementada de manera significativa, según trabajos realizados por Oloman et al., (1975).

Cuando la velocidad del oxígeno usado es de 10 a 100 veces los requerimientos estequiométricos y la rapidez de producción de peróxido de hidrógeno es determinada por la velocidad de transferencia de oxígeno dentro del catolito, donde la velocidad de flujo de catolito está en relación directa con la cantidad de oxígeno suministrado, de esta manera se tiene una alta producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con un flujo alto de electrolito así como de oxígeno.

Este mismo efecto fue evaluado por Qiang et al., (2002) en una celda electroquímica donde utilizó oxígeno (99.6%) contra aire, y demuestra que existe un incremento en la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al incrementar la velocidad de flujo de alimentación, demostrando que existe una diferencia de concentración para  $\text{H}_2\text{O}_2$  alcanzada en un tiempo de 120 minutos, con un flujo de  $8.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/min}$ , teniendo una concentración de 30 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizando aire y para el oxígeno se utilizó un flujo de alimentación de  $0.82 \cdot 10^{-2} \text{ mol/min}$  obteniendo 50 mg/L para el mismo tiempo, finalmente para un flujo de alimentación de  $4.1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/min}$  la concentración alcanzada es de 70 mg/L.



#### 2.8.5 Cambio en el voltaje de celda por la presión.

Según reporta Oloman et al., (1979) no existe un cambio significativo en el voltaje de celda debido al incremento de presión pero se reporta una caída de 0.1 V a  $1000 \text{ A m}^{-2}$  cuando la presión se incrementa de 790 a 1580 kPa, cabe aclarar que dichas presiones son poco usuales en los sistemas electroquímicos.

#### 2.8.6 Espesor del lecho.

Oloman et al., (1979) efectuaron la evaluación del espesor de lecho para una configuración de celda tipo filtro prensa, reportando que en términos generales se observa un incremento en la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  cuando el espesor va de 1.5 a 3 mm adicionalmente observaron un aumento de la eficiencia de corriente. Sin embargo, un incremento del lecho a 6 mm no proporciona una mejora significativa. Concluyeron que la mayor concentración obtenida fue de 1.05 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  con un espesor de lecho de 3 mm.

#### 2.8.7 Área catódica

Los procesos electroquímicos no son ajenos a los procesos químicos o catalíticos, donde el área de contacto es un factor importante, ya que en ésta se llevan a cabo las reacciones correspondientes. Los resultados mostrados por Qiang et al., (2002) indican que la densidad de corriente límite es independiente de la geometría y que al incrementar el área superficial es una opción conveniente para incrementar la corriente límite y consecuentemente la rapidez de generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### 2.8.8 Partícula de grafito

Contrario a lo que se pensaría, el tener un menor tamaño de partícula proporcionando una gran área de contacto que favorezca la tasa de transferencia de masa no incrementa la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Oloman et al., (1975) determinaron que un decremento en el tamaño de la partícula de 0.5 a 0.2 mm no presenta un efecto significativo en la producción de peróxido de hidrógeno.

#### 2.8.9 Flujo del líquido.

Es considerado como uno de los segundos parámetros más importantes, ya que un decremento en la velocidad de flujo aumentara la concentración de peróxido de hidrógeno en el sistema (Oloman et al., 1975, Oloman et al., 1979, Davison et al; 1983).

### 2.8.10 Transferencia de masa.

Como es bien sabido la transferencia de masa es un parámetro muy importante en el diseño de un reactor electroquímico y la productividad de la especie de interés puede verse limitada por procesos de difusión a través de la capa límite existente entre el electrodo y la solución a electrolizar, como consecuencia se presenta el efecto más negativo, la resistencia eléctrica en el electrodo y la solución, dándose un aumento en el consumo de la energía eléctrica.

Bajo dichas condiciones se utilizan promotores de turbulencia los cuales tendrán dos efectos positivos: El primero de ellos es la geometría que presente el electrodo, el cual deberá incrementar de manera importante la velocidad del flujo del fluido y la turbulencia local, proporcionando un coeficiente de transferencia de masa entre el líquido y la superficie del electrodo. El segundo corresponde a la regularidad de la textura, así como la configuración geométrica que inducen a una pseudo uniformidad de distribución espacial en la velocidad de transferencia de masa local.

Storck y Hutin, (1980) proponen un modelo en que evalúan la distribución del coeficiente de transferencia de masa en un canal, el cual contiene cilindros de diferentes diámetros colocado a diferentes distancias. La expresión que relaciona el comportamiento para cilindros colocados a la mitad del canal, así como la velocidad de transferencia de masa puede ser correlacionada por la siguiente relación empírica.

$$Sh = 1.19 * Re^{0.61} * Sc^{1/3} * (H/e)^{0.5} * (d/H)^{1.5} \dots\dots\dots(47)$$

Donde:

Sh: Sherwood

Re: Reynolds

H: Espesor del canal

d: Diámetro del cilindro

e: Espacio consecutivo entre dos promotores

El modelo para la transferencia de masa plantea que existe una importante desviación del promedio de transferencia de masa dependiendo del tipo de promotor considerado.

Otros investigadores proponen la configuración de una celda modo rectangular la cual está separada por tres baffles que proporcionan una alta transferencia de masa y bajas velocidades de flujo que pueden ser logradas creando un flujo serpentin en la celda, concluyendo que los altos coeficientes de transferencia de masa son efectuados en la entrada de la celda, con un gradual decremento en la transferencia de masa a la salida del flujo (Oduoza et al; 2002).

### 2.8.11 Caídas de presión

Las caídas de presión a través de la celda electroquímica aumentan de manera sustancial el consumo energético mecánico y como consecuencia se tiene un aumento en el consumo de energía. Storck y Hutin, (1980) plantean un modelo para encontrar el mejor arreglo entre electrodos, así como la distancia entre ellos, involucrando el factor de fricción.

### 2.8.12 Altura del lecho catódico

Según Oloman et al., (1975) existe una relación directa entre la altura del lecho catódico de la celda electroquímica y la cantidad de peróxido producido. Cuando el sistema posee una configuración tipo flujo pistón, el arreglo permite una mayor transformación de la especie, ya que el electrolito corre a todo lo largo del electrodo, el cual proporciona una mayor área de contacto y como consecuencia se efectúa la reacción electroquímica de manera más conveniente.

### 2.8.13 Recirculación del catolito

La acumulación de peróxido en el recirculado del catolito se debe a que el catolito es continuamente saturado antes de entrar al reactor, este procedimiento da un relativo incremento en la concentración de peróxido, pero en dicho estado, cae la eficiencia de corriente, debido al incremento de peróxido y un decremento a la solubilidad de oxígeno en el catolito (Oloman et al; 1975).

### 2.8.14 Caídas de potencial

La consideración que se debe efectuar en el diseño de una celda electroquímica es la distancia que existe entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo, con una membrana separando el compartimiento anódico del catódico, si se realiza tal consideración, el sistema presenta de manera muy general un  $\Delta E$  que consiste en tres partes:

Caída de potencial en la interfase electrodo solución causada por la activación polarización y polarización concentración oxígeno disuelto (OD).

Caída  $I \cdot R$  en la solución electrolítica que obedecen a las leyes de Ohm.

Resistencia eléctrica que ofrece la membrana de intercambio la cual favorecerá o desfavorecerá la migración de los protones al compartimiento anódico o catódico.

En los sistemas electroquímicos lo más recomendable es que exista la menor distancia entre electrodos, a una menor distancia se tendrá una menor caída de potencial, teniendo como consecuencia directa un menor consumo de energía (Qiang et al; 2002)

#### 2.8.15 Efecto de la concentración del electrolito

Qiang et al., (2002) investigó el efecto de la concentración del electrolito soporte a corriente constante, él demostró que existe una caída considerable de potencial entre el ánodo y el cátodo para una concentración de 0.01 M a 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, existiendo una caída de potencial importante para una concentración mayor de 0.1 M, el potencial decrece de manera no tan importante debido al decremento de los coeficientes de actividad de los iones, lo que indica que las aguas residuales pueden ser usadas directamente como electrolito soporte para generar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Wang y Lemley., (2002) realizaron un estudio para poder evaluar el efecto que se tiene entre dos diversos tipos de sales empleadas como electrolito soporte (NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y la repercusión de las concentraciones para la solución salina reportando que no se detectó marcadas diferencias entre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NaCl y el efecto de la concentración concuerda con los estudios realizados por Qiang et al., (2002).

#### 2.8.16 Efecto del pH

Anteriormente se ha mencionado que la electrogeneración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se ve favorecida en solución ácida, ya que obedece a la siguiente reacción donde se efectúa la reducción del oxígeno en el cátodo y se da un consumo de protones, estos puede provenir de la solución en que se efectúa la electrólisis o del ácido presente en la solución.



Una alta concentración de protones puede promover la evolución del H<sub>2</sub> y reducir la eficiencia de corriente, los resultados indican que un pH de 2 es óptimo, ya que con un pH arriba de 2 habrá una insuficiencia de protones y por debajo de pH 2 decrece la generación del peróxido, debido a la evolución de hidrógeno, por otra parte un pH 3 puede favorecer la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cuando hay trazas de metales, por lo que a un pH de 2 se obtienen eficiencias de 84% y a un pH = 3 se tiene 69% (Qiang et al; 2002).

## 2.9 OXIDACIÓN ANÓDICA

El tratamiento de efluentes mediante oxidación química es considerado como un proceso caro comparado con procesos convencionales como los sistemas biológicos, en contraparte se encuentran los procesos químicos que presentan buena efectividad pero con la desventaja de tener costos elevados causados por el consumo de productos oxidantes ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}^-$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ) aunado a la posibilidad de generar subproductos tóxicos (organoclorados).

El tratamiento de las aguas residuales puede ser mejorado mediante el uso de la electroquímica. Ya sea mediante procesos de remoción de iones metálicos (Sáez et al; 1998).

Algunos oxidantes pueden ser generados vía reacciones electroquímicas tal es el caso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Brillas et al; 2004), otros de los procesos para efectuar la remoción de contaminantes mediante procesos electroquímicos son la electrodiálisis, intercambio iónico, electroflotación, electrocoagulación o el empleo de la oxidación anódica para efectuar la oxidación total o parcial del contaminante.

El uso de los electrodos con recubrimientos metálicos en su forma oxidada es una tecnología que se empezó a utilizar a mediados de los 60, la invención de este tipo de electrodos fue por Henry Beer quien en 1965 obtuvo la patente de este tipo de electrodos, denominándose más tarde ánodos dimensionalmente estables (DSA).

En la última década se han estudiado una amplia variedad de materiales para la construcción de electrodos DSA para ser utilizados en la transformación de compuestos que en su mayoría son de naturaleza orgánica. Los electrodos estudiados son: platino, paladio, oro, en forma dispersa sobre diferentes medios de soporte pasando por los tipos DSA, electrodos carbonosos, carbón vítreo y los DDB.

La oxidación electroquímica en compuestos orgánicos ha sido reportada en trabajos previos (Szpyrkowicz et al; 2001) utilizando ánodos dimensionalmente estables como electrodos de trabajo. Dicho proceso es adecuado para realizar la oxidación de efluentes que contiene contaminantes altamente tóxicos como el fenol.

El proceso efectuado de manera adecuada lleva a cabo una degradación completa. Es fundamental contar con materiales electródicos que posean una eficiencia elevada en la eliminación y transformación de compuestos de naturaleza orgánica, una buena estabilidad, así como altos potenciales para la oxidación que favorezcan la evolución de oxígeno.

Las reacciones de oxidación presentan pocos estudios, pese a que muchos de los procesos forman parte de la electroquímica tradicional.

La tabla 2.20 presenta algunos de los potenciales de media onda, potencial estándar para la oxidación del fenol y diversos compuestos orgánicos.

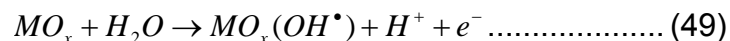
Tabla 2.20 Potenciales de media onda y potencial estándar para la oxidación del fenol

Compuesto	$E_{1/2}$ (V vs ECS)	$E^{\circ}$ (V vs ECS)
Fenol	0.633	0.640
o-clorofenol	0.625	0.621
m-clorofenol	0.734	0.785
p-clorofenol	0.653	0.681
o-nitrofenol	0.684	0.873
m-nitrofenol	0.855	0.824
p-nitrofenol	0.924	0.886
o-cresol	0.556	0.557
m-cresol	0.607	0.547
p-cresol	0.543	0.542
catecol	0.349	0.347
Resorcinol	0.613	0.541
Hidroquinona	0.534	0.542
Pirogalol	0.622	0.612
Ácido benzoico	0.451	0.428
Ácido salicílico	0.845	0.748
Ácido galico	0.674	0.681
Anilina	0.700	0.692

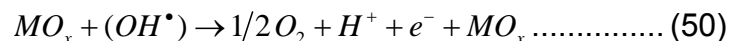
(Huang et al; 1991)

### 2.9.1 Mecanismo de la oxidación anódica

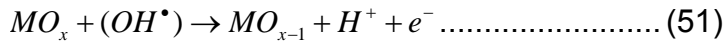
En este primer paso el radical hidroxil es absorbido y  $\text{OH}^{\bullet}$  es formado



En el caso de “óxidos inertes” donde los sitios electroactivos están ausentes débilmente los radicales hidroxilo son adsorbidos y se promueve la oxidación para formar dióxígeno, por lo que es llamado mecanismo peróxido (Peróxido de hidrógeno es probablemente un intermediario).



Para óxidos de metal con sitios electroactivos (típicamente metales nobles) el radical hidroxilo puede ser estabilizado por la interacción con el catión metálico causando un incremento en su estado de oxidación el cual es catalíticamente activo para la reacción de evolución de oxígeno adsorbido.



La descomposición de esta especie inestable da origen al oxígeno molecular (Correa et al; 1996).



### 2.9.2 Tipos de celdas empleadas en la oxidación anódica

- Brillas et al., (2004) ha realizado la degradación del herbicida ácido 4 clorofenoxi acético, ácido 4 cloro 2 metoxi fenoxi acético, ácido 2,4 diclorofenoxi acético, y ácido 2,4,5 triclorofenoxi acético, utilizando electrodos DDB como ánodos (3 cm<sup>2</sup>), con los cuales se consigue la completa mineralización, en una celda de 100 mL, como cátodo utilizó grafito, (3 cm<sup>2</sup>) en una solución acuosa conteniendo 0.05 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a un pH de 3.0 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) la concentración equivalente en la solución es de 100 mg COT/L, electrolizándose a corriente constante; a la celda se le adicionó oxígeno puro a razón de 20 mL/min y se mantuvo una temperatura de 35 °C, obteniéndose una remoción del 70% del TOC a 450 mA durante 3 horas.
- Szpyrkowicz et al., (2001) reporta haber realizado el estudio comparativo para diversos ánodos DSA con los cuales obtuvo remociones superiores al 39% durante un periodo no mayor a los 40 minutos para colorantes con una DQO de 1425 mg/dm<sup>3</sup> y una remoción de color mayor al 90%. La solución posee una conductividad de 134 μS cm<sup>-1</sup> por lo que se tuvo la necesidad de agregar 7140 mg dm<sup>-3</sup> de NaCl.

La celda posee un volumen útil de 0.7 dm<sup>3</sup>, con agitación constante, esta se encuentra equipada con una placa de 10 \* 10 cm como ánodo, como cátodo utilizó acero inoxidable de las mismas dimensiones, las condiciones de operación fueron realizadas a corriente constante (2 A dm<sup>-2</sup>) el potencial anódico fue monitoreado por un electrodo de ECS, a una temperatura de 25 °C, con un pH neutro.

- Otras de las celdas empleadas para llevar a cabo la remoción del 2 clorófenol, presente en aguas residuales es el empleo de un reactor cuyo volumen es de 60 mL,

en el cual se introduce una solución sintética con 100 mg/L de dicho contaminante, el electrolito soporte consistió en una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (5 g/L), a un pH de 6. Para efectuar la oxidación anódica se utilizó carbón como ánodo y como cátodo Níquel poroso con un área efectiva de  $5 \text{ cm}^2$ . Cong et al., (2005) reporta una remoción de 60% en 5 horas a 6 mA.

- La celda propuesta por Azni et al., (2002) emplea una membrana de separación que divide el compartimiento anódico y catódico, el ánodo consiste en un tubo de titanio cubierto internamente por óxido de iridio y platino, el cátodo es una barra de platino cubierta de pyrocarbon, un diafragma cerámico cubierto con óxido de zirconio itrio y aluminio funciona como membrana.

La celda posee un volumen de 500 mL al cual se introducen 300 mL de fenol a una concentración máxima de 100 mg/L (como electrolito soporte conteniendo un 10% de NaCl), lográndose una remoción del 98% en una hora, operando a una corriente constante de 18 V.

- Los estudios efectuados en la remoción de Hexamina, fue realizada en un reactor rectangular (10 cm largo \*10 cm ancho, 100 cm alto) operando a corriente constante (Chou et al; 1999). El ánodo fue de titanio recubierto con  $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$  (DSA), el cátodo fue de grafito (cilíndrico) con una relación de trabajo ánodo cátodo de 1:10.

La solución sintética consistió en 5 litros a la cual se le sometió a una recirculación de 9 L/min, adicionalmente se adicionó sulfato férrico. Las densidades de corriente fueron de (DCC)  $42 \text{ A/m}^2$  y (DCA)  $112 \text{ A/m}^2$ , con un voltaje de celda que varió de 3 a 7 V dependiendo de la densidad de corriente seleccionada, la eficiencia de remoción del reactor en términos de DQO fue del 66% en un periodo de 5 h con un ajuste del pH a 2.1.



Tabla 2.21 Celdas empleadas en la oxidación anódica.

Capacidad de celda (mL)	Electrodo de trabajo	Contra electrodo	Electrodo de referencia	Electrolito	pH	Concentración de contaminante	Voltaje o corriente de celda	Tiempo de remoción (horas)	Autor
150	Ti/SnO <sub>2</sub>	Ti/Pt Ti	No utilizó	0.5 N Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12	Solución de fenol 1000 ppm	4 V.	1 a 8	Kötz, et al; 1991.
100 mL Volumen Tratado 30 L	Ti/Pt	Grafito	No utilizó	0.05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		1000 ppm solución de Anilina	20 A	6 horas 16% TOC	Brillas et al; 2002.
100 ml	DDB	Grafito	No utilizó	0.05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.0	Solución con 100 mg/L TOC	100 a 450 mA	3 horas 70% TOC	Brillas et al; 2004.
0.7 dm <sup>3</sup>	Ti/Pt	Acero inoxidable	Calomel saturado	NaCl	4.5	Colorante con una DQO de 1424 mg/dm <sup>3</sup>	(2 A dm <sup>-2</sup> )	9% DQO 40 % color	Szpyrkowicz et al; 2001.
0.7 dm <sup>3</sup>	Ti/RuO <sub>2</sub> - TiO <sub>2</sub>	Acero inoxidable	Calomel saturado	NaCl	4.5	Colorante con una DQO de 1424 mg/dm <sup>3</sup>	(2 A dm <sup>-2</sup> )	26% DQO 42% color	Szpyrkowicz et al; 2001.
0.7 dm <sup>3</sup>	Ti/SnO <sub>2</sub> - Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Acero inoxidable	Calomel saturado	NaCl	4.5	Colorante con una DQO de 1424 mg/dm <sup>3</sup>	(2 A dm <sup>-2</sup> )	23% DQO 45% color	Szpyrkowicz et al; 2001.
0.7 dm <sup>3</sup>	Ti/Pt-Ir	Acero inoxidable	Calomel saturado	NaCl	4.5	Colorante con una DQO de 1424 mg/dm <sup>3</sup>	(2 A dm <sup>-2</sup> )	39% DQO 50% color	Szpyrkowicz et al; 2001.
0.7 dm <sup>3</sup>	Ti/MnO <sub>2</sub> - RuO <sub>2</sub>	Acero inoxidable	Calomel saturado	NaCl	4.5	Colorante con una DQO de 1424 mg/dm <sup>3</sup>	(2 A dm <sup>-2</sup> )	10% DQO 46 % color	Szpyrkowicz et al; 2001.
0.7 dm <sup>3</sup>	Ti/RhO <sub>x</sub> - TiO <sub>2</sub>	Acero inoxidable	Calomel saturado	NaCl	4.5	Colorante con una DQO de 1424 mg/dm <sup>3</sup>	(2 A dm <sup>-2</sup> )	29% DQO 47% color	Szpyrkowicz et al; 2001.
0.7 dm <sup>3</sup>	Ti/PdO- Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Acero inoxidable	Calomel saturado	NaCl	4.5	Colorante con una DQO de 1424 mg/dm <sup>3</sup>	(2 A dm <sup>-2</sup> )	25% DQO 48% color	Szpyrkowicz et al; 2001.
60 mL	Carbón	Níquel (5 cm <sup>2</sup> )	No utiliza	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 g/L	6.0	2 Clorofenol 100 mg/L	6 mA	60% en 5 horas	Cong et al; 2005
500 mL	Ti/IrO <sub>x</sub> - PtO <sub>x</sub>	Pt/Pyrocarbon	No utiliza	NaCl 10 %	/	fenol con 100 mg/L	18 V	98% en 1 hora	Azni et al; 2002

### 2.9.3 Patentes para el tratamiento de agua por métodos electroquímicos

Tabla 2.22 Patentes para el tratamiento de agua por métodos electroquímicos (1991 - 1996).

Número de patente	Descripción
178300	Método mejorado para el tratamiento electroquímico de aguas residuales mediante el uso de distintos agentes y mecanismos electroquímicos purifican el agua, estando en el presente caso el método caracterizado por un agente coagulante que es el fierro en estado de $Fe^{+2}$ , el cual es generado en celdas electroquímicas. ( <a href="http://www.impi.gob.mx/">http://www.impi.gob.mx/</a> ) (Cita textual)
170566	Procedimiento para el tratamiento de líquidos tales como el agua mediante la emisión <i>in situ</i> de iones de metal a partir de electrodos sumergidos en una corriente de este líquido y llevados a unos potenciales eléctricos distintos. Se modifica la tensión eléctrica entre los electrodos en función de dos parámetros que son respectivamente la resistencia eléctrica instantánea del líquido y la distancia lineal relativa que separa las superficies de los electrodos presentes con el fin de que en cada instante la tensión eléctrica entre los electrodos sea tal que la corriente permanezca sensiblemente constante y que la emisión de iones de metal en el líquido siga siendo sensiblemente idéntica a un valor predeterminado. Dispositivo para la puesta en práctica del procedimiento anteriormente indicado, que incluye un conjunto de control ventajosamente situado dentro de una caja y constituido por unos circuitos y componentes eléctrico y electrónicos conectados por un lado a una fuente de corriente y por otro lado a por lo menos un juego de electrodos y situado en al menos un recipiente llamado "recipiente o vaso de ionización" y provisto de una entrada y de una salida para un líquido a tratar, comprendiendo este conjunto una alimentación con tensión de salida automáticamente entre los electrodos con el fin de que el valor de la corriente de alimentación sea y permanezca sensiblemente constante. ( <a href="http://www.impi.gob.mx/">http://www.impi.gob.mx/</a> ) (Cita textual)

### 2.9.4 Electroodos empleados en la oxidación anódica

Como anteriormente se ha mencionado cada día es más amplia la utilización de electrodos conocidos como DSA para el tratamiento de aguas residuales que contienen sustancias orgánicas disueltas dados sus altos sobre potenciales de oxidación, bajas resistencia dentro del sistema y la ventaja de ser utilizados en condiciones ácidas neutras e incluso alcalinas con mejores resultados estas últimas.

La tabla muestra los diversos materiales empleados en la oxidación anódica, así como las diversas sustancias removidas por los electrodos.

Tabla 2.23 Electrodos DSA empleados en la oxidación anódica.

Tipo de electrodo	Compuesto oxidado	Referencia
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	fenol	(Kötz, et al; 1991)
DDB	fenol, para-ácido hidroxibenzoico, catecol, hidroquinona	Polcaro et al; 2003
Ti/Pt	1000 ppm solución de anilina	Brillas et al; 2002
DDB	Solución con 100 mg/L TOC	Brillas et al; 2004
Ti/Pt	Colorante con una DQO de 1424 mg/dm <sup>3</sup>	Szpyrkowicz et al; 2001.
Ti/RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Colorante con una DQO de 1424 mg/dm <sup>3</sup>	Szpyrkowicz et al; 2001.
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Colorante con una DQO de 1424 mg/dm <sup>3</sup>	Szpyrkowicz et al; 2001.
Ti/Pt-Ir	Colorante con una DQO de 1424 mg/dm <sup>3</sup>	Szpyrkowicz et al; 2001.
Ti/MnO <sub>2</sub> -RuO <sub>2</sub>	Colorante con una DQO de 1424 mg/dm <sup>3</sup>	Szpyrkowicz et al; 2001.
Ti/RhO <sub>x</sub> -TiO <sub>2</sub>	Colorante con una DQO de 1424 mg/dm <sup>3</sup>	Szpyrkowicz et al; 2001.
Ti/PdO-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Colorante con una DQO de 1424 mg/dm <sup>3</sup>	Szpyrkowicz et al; 2001.
Carbón	2 clorofenol 100 mg/L	Cong et al; 2005
Ti/IrO <sub>x</sub> -PtO <sub>x</sub>	Fenol con 100 mg/L	Azni et al; 2002

Los electrodos propuestos en este trabajo para la celda electroquímica de oxidación anódica pretenden evaluar la eficiencia de remoción para un colorante así como la de un compuesto orgánico (fenol) utilizando al Pt y al Pd, dichos metales presentan dos características muy importantes como son una alta estabilidad electroquímica y altos sobrepotenciales de oxidación lo que los hace ser muy atractivos y ventajosos con respecto a otros, como el PbO<sub>x</sub> que por su naturaleza presenta restricciones ambientalmente hablando. Adicionalmente la combinación de Pt, Pd no ha sido probado con fines ambientales, abriendo la posibilidad de crear una nueva área de estudio.

## 2.9.5 Electroquímica de grupos funcionales

### 2.9.5.1 Grupos funcionales con oxígeno presente

Los ácidos carboxílicos son susceptibles de ser oxidados en un proceso bielectrónico o momoelectrónicos, en base al material del electrodo, características propias del solvente así como la estructura de la molécula de la cual se parta.

La formación de alcoholes por ácidos carboxílicos denominada reacción de Hofer-Moest, que tiene lugar en disoluciones alcalinas las cuales al efectuarse produce un alcohol con un átomo de C menos que el ácido original.

En el proceso de oxidación de alcoholes primarios y aldehídos conduce a la formación de sus correspondientes ácidos carboxílicos, por otra parte la oxidación de las cetonas es un proceso más difícil.

Por otro lado la formación de fenoles es diferente a la de los alcoholes alifático ya que este puede ser efectuado mediante procesos bielectrónicos o monoelectrónicos en función de las condiciones experimentales por lo que se puede obtener una gran variedad de productos.

#### 2.9.5.2 Grupos funcionales con nitrógeno presente.

Dentro de los compuestos orgánicos que presentan persistencia al proceso de oxidación en solución acuosa son las aminas alifáticas, pero estas pueden ser oxidadas en un medio anhidro y ánodo de platino, caso contrario a las aminas aromáticas que son fácilmente oxidadas con formación de varios y diferentes productos.

Los compuestos halogenuros, sólo pueden ser oxidados mediante el empleo de electrodos de yodo, ya que dichos compuestos (halógenos) más electronegativos forman moléculas cuya oxidación es difícil en las zonas de potenciales accesibles.

Por otro lado los compuestos de yoduro de alquilo durante dicho proceso producen en una etapa inicial iones carbonilo que reaccionan con el solvente en que los yoduros de arilo originan compuestos de acoplamiento, esto debido a la dificultad de formar iones carbonio.

La oxidación de un iodocompuestos alifático en el solvente aprótico (acetonitrilo) produce acetamida N-sustituida por posterior hidrólisis.

#### 2.9.5.3 Grupo de los hidrocarburos

Los hidrocarburos alifáticos presentan una gran resistencia al proceso de oxidación, pero si ésta se efectúa en determinadas condiciones es posible oxidarlas de manera exitosa mediante el proceso de oxidación anódica.

Es de mencionar que la oxidación del metano, etano, propano y todos aquellos compuestos que entren en el grupo de hidrocarburos simples tienen gran importancia por su aplicación en celdas de combustibles.

Por otra parte los hidrocarburos aromáticos son mucho más fáciles de oxidar que los compuestos alifáticos con la formación de productos, esto dependerán en gran medida del material del electrodo, del medio en que se encuentre inmerso y de la naturaleza del sustrato, para el caso del benceno al ser sometido a un proceso de oxidación éste dará como resultado la formación de fenol y éste a su vez se oxidará a quinona en un medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) empleando un electrodo de Pb/PbO<sub>2</sub>, pero en una solución de nitrato de sodio y empleando un ánodo de grafito se formará nitrobenzono.

## 2.9.6 Factores que influyen en la oxidación anódica

### 2.9.6.1 Efecto de la temperatura

Las reacciones electroquímicas al igual que las reacciones químicas no son la excepción en cuanto a la influencia que existe entre la rapidez de reacción y la temperatura.

Pero en las reacciones electroquímicas la temperatura no suele ser un factor tan importante, pero ésta sí modifica la rapidez de las reacciones químicas las cuales surgen como reacciones secundarias de una reacción electroquímica al efectuarse el proceso de transferencia electrónica, en la que primeramente existe una reacción electroquímica seguida de una química por lo que es un factor a tomarse en cuenta dependiendo del proceso a efectuarse.

### 2.9.6.2 Efecto protónico

Las reacciones electroquímicas en muchas de las ocasiones son efectuadas en medios acuosos los cuales se encuentran en un medio protonado, este efecto del ion hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) es generalmente el que da la capacidad donadora de protones del solvente.

De esta manera se puede mencionar que una sustancia puede reaccionar de forma diferente electroquímicamente hablando, mediante mecanismos distintos si el proceso tiene lugar en un solvente prótico o aprótico.

En muchas de las soluciones la concentración de los protones es inevitable en los cuales la especie electroactiva es un ácido o una base, en que el pH de la solución es de suma importancia.

Como medios próticos se encuentra el agua, etanol, mezclas dioxano agua, como medios apróticos se tienen: N, N-dimetilformamida (DMF), acetonitrilo (ACN) dimetilsulfoxido (DMSO) y como donadores de protones se tienen el fenol, ácido benzoico y agua.

## 2.10 CONSIDERACIONES PARA UNA CELDA ELECTROQUÍMICA

Uno de los aspectos más importantes a considerar en el funcionamiento de un reactor electroquímico es el comportamiento hidrodinámico, así como el tipo de reacción anódica o catódica, entre otros parámetros de los cuales se encuentran los siguientes (Wendt y Kreysa, 1999; Walsh, 2000):

- El tipo de funcionamiento, según la variación de la concentración de reactivos en función del tiempo.
- La productividad específica o espacio tiempo-volumen.
- El transporte de los iones en la solución y los fenómenos de transferencia de carga y masa debidos a la reacción sobre la superficie del electrodo.
- Tasa de conversión.
- Selectividad.
- Intercambios térmicos.
- Rendimiento Faradaico.
- Potencial eléctrico de los electrodos.
- Caída Óhmica consecuencia de las resistencias existentes en el reactor.
- Tensión global de la celda.
- Distribución de potencial y densidad de la corriente sobre los electrodos.
- Tipo de configuración eléctrica de los electrodos.

Para poder entender más claramente los conceptos para el diseño de un reactor electroquímico es necesario tener presente lo siguiente:

Tasa de conversión.  
Eficiencia de corriente.  
Eficiencia de corriente global.  
Rendimiento Faradaico.  
Rendimiento global.  
Rendimiento instantáneo.  
Rendimiento operacional.  
Selectividad global.  
Voltaje de celda.  
Energía consumida.  
Área activa del electrodo.  
Coeficiente de transferencia de masa.  
Espacio tiempo.  
Rendimiento espacio-tiempo.  
Cambio de concentración.  
Corriente límite.

## 2.11 CONSIDERACIONES TEÓRICAS SOBRE LA ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE LA POLIANILINA

### 2.11.1 Polianilina

La primera síntesis conocida de la polianilina (PAni) es publicada en 1862, utilizando el término de “negro de anilina” para designar el producto de oxidación de la anilina.

En los últimos años se ha demostrado que el material puede tener muchos fines como es su empleo en recubrimientos para evitar la corrosión (Kilmartin et al; 2002, Tüken et al; 2004) celdas de combustibles, así como sensores o materiales electrónicos e incluso semiconductores (Schultze et al; 2005).

La PAni es un material amorfo, sumamente estable, capaz de soportar temperaturas de 300 °C; es insoluble en la mayoría de los disolventes, dentro de los que se incluye el agua.

La PAni presenta una química compleja y muestra características que la diferencian de otros polímeros orgánicos conductores, esta propiedad tan especial deriva de la presencia del grupo amino.

### 2.11.2 Síntesis de la polianilina

La polianilina es un polímero considerablemente complejo, debido al método de obtención, el cual es mediante procesos redox y por la posibilidad de incorporar protones a la cadena polimérica, más aun asociada a la carga de un anión dopante, la cual se asocia a la carga positiva del polímero dopado, donde las propiedades dependen del grado de acidez del medio en el cual se este sintetizando (Yoon et al; 1997) y el estado de oxidación en la cual se detenga la reacción.

Se han propuesto diversas variaciones del mecanismo de reacción de formación para la PAni, algunas difieren en algunos detalles (Martyak, 2003) pero siempre se postula la generación de un catión radical intermedio a partir de la anilina, el esquema del mecanismo de reacción es mostrado en la figura 2.12 (Muzaffer et al; 2003)

Se asume que la polimerización se lleva a cabo mediante un radical intermediario en la cadena aromática de la unidad monomérica.

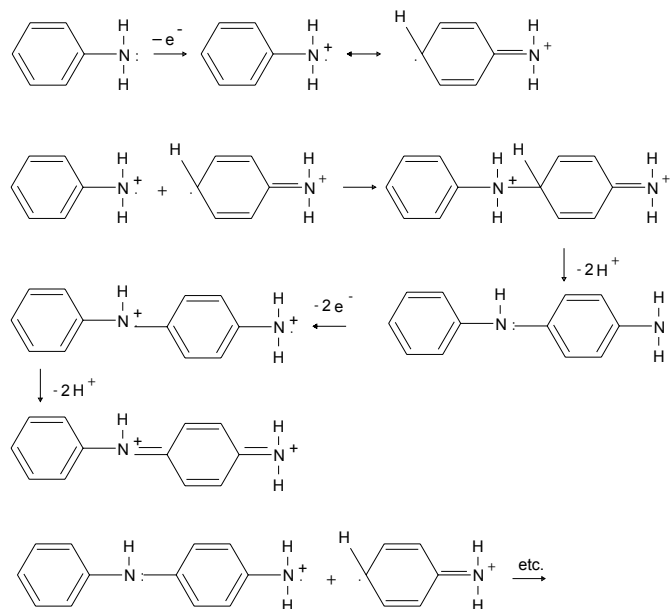


Figura 2.12 Mecanismo de reacción, polimerización de la anilina.

La polianilina es sintetizada por diversos métodos; estos pueden ser químico, por oxidación en presencia de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  o bien electroquímico, en que la superficie presenta cambios dependiendo del método de síntesis, pero sin embargo exhiben comportamiento redox y estabilidad idéntica (Ivanov et al; 2003) (Figura 2.13); el medio de síntesis puede ser en electrolitos acuosos y no acuosos (Schultze et al; 2005).

La literatura reporta que son necesarios dos electrones para poder efectuar la polimerización de la anilina (Innis et al; 2004) y un cierto número más para llevar a cabo la formación de radical catión (monómero) en que se da la transferencia de  $1e^-$ .

Se ha descrito que la reacción de oxidación de la anilina para poder producir polianilina es separada en dos etapas:

La primera etapa es endotérmica y lenta, la cual es dependiente de la temperatura, el pH y la concentración del reactivo, la presencia de oxígeno en la reacción no repercute de manera significativa en la reacción de polimerización.

La segunda etapa se caracteriza por ser rápida, con desprendimiento de energía (exotérmica) que depende de la temperatura y varía con la concentración.



Para la síntesis electroquímica la literatura incluye métodos a potencial constante o por ciclos de potencia

A potencial constante se aplican intervalos que van de 700 a 1200 mV v.s ECS y para los ciclos de potencia se aplican potenciales que van de -200 a 1200 mV v.s ECS mientras otros investigadores reportan potenciales óptimos de -500 a 1500 mV v.s Ag/AgCl (Innis P.C et al; 2004) por lo que hay que determinar el método para el cual se desee un material más homogéneo en la deposición, determinando el tiempo más adecuado y el número de ciclos correspondientemente a cada método a emplear respectivamente.

Cabe hacer mención que la rapidez de deposición para la PAni se ve influenciada por la concentración y no por la acidez del medio.

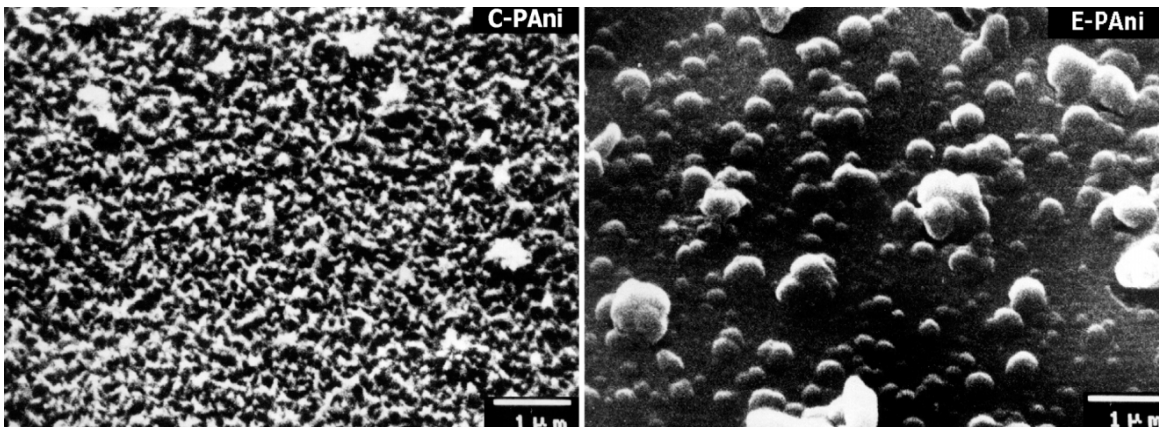


Figura 2.13 C-PAni = químico, E-PAni = electroquímico

### 2.11.3 Morfología y estructura

La unidad básica estructural es descrita por diversos estados de oxidación de la polianilina, cuya estructura contiene diferentes combinaciones de unidades quinóidicas o benzóicas, según el dímero de la anilina, ya sea en un estado totalmente reducido u oxidado (Can et al; 2003).

Las estructuras de interés de la polianilina son:

- Leucoesmeraldina base
- Leucoesmeraldina sal
- Esmeraldina base
- Esmeraldina sal
- Pernigranilina base i
- Pernigranilina sal

Cuando el polímero oxidado pasa a la forma más reducida (leucoesmeraldina), adquiere una coloración amarillenta (Innis P.C et al; 2004), dicho estado se caracteriza por conferirle propiedades no conductoras al polímero.

Por contraparte una de las formas conductoras más importante para el polímero es la esmeraldina sal, que posee un color verde profundo.

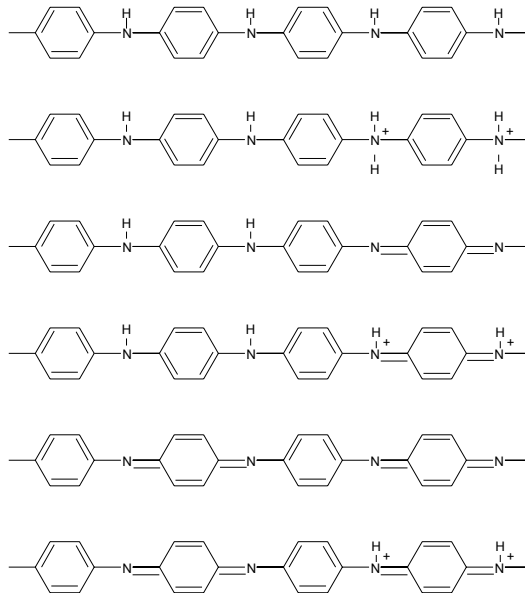


Figura 2.14 Diversos estados de oxidación de la PANi: Leucoesmeraldina base  
Leucoesmeraldina sal, Esmeraldina base, Esmeraldina sal, Pernigranilina base i, Pernigranilina sal

La morfología depende mucho del método de síntesis empleada en su obtención, así como de la temperatura a la cual se sintetice, donde se tiene un valor óptimo para la corriente de pico anódico de 25 °C. Según reporta Zhoua et al., (2004).

Cuando es sintetizada a temperaturas elevadas se obtienen una superficie de forma globular, como consecuencia el material posee cargas específicas altas, propiedad de interés electroquímica, como se había mencionado anteriormente también depende fuertemente de las condiciones de preparación.

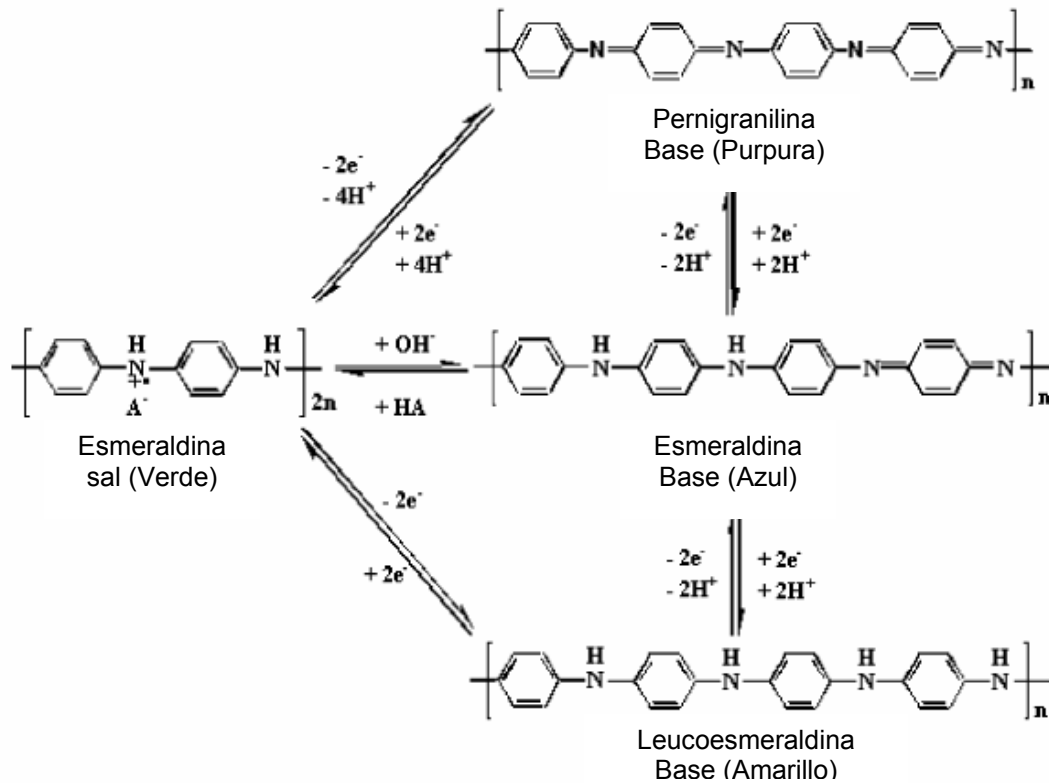


Figura 2.15 Estados redox de la polianilina.

#### 2.11.4 Convenciones

Para poder interpretar correctamente los voltamperogramas que describen las diferentes curvas es necesario tener en cuenta ciertos conceptos, así como las convenciones que se tienen que tomar para las figuras que serán mostradas en los resultados.

En el eje de las abscisas (eje horizontal) corresponde al voltaje, en el que se colocan los potenciales positivos hacia la derecha y los negativos a la izquierda (similar que en la recta numérica), figura 2.16.

Cuando se colocan los potenciales más positivos hacia la derecha las corrientes para la reducción se grafican en forma creciente hacia abajo, denominadas corrientes catódicas y se representan por  $ic$  en consecuencia las corrientes oxidativas (anódicas)  $ia$  se graficarán de forma ascendente

Cuando el barrido de potencial comienza en valores negativos hacia valores positivos se le llama barrido positivo ó barrido en dirección anódica.

La figura 2.16 muestra picos en las corrientes, el potencial al cual se alcanza el pico con la corriente anódica, se llama potencial de pico anódico y se abrevia  $E_{pa}$ , para el potencial de pico catódico se abrevia como  $E_{pc}$ .

Las corrientes que corresponden a los picos se abrevian  $i_a$  y  $i_c$  y se refieren a las corrientes de picos anódicas y catódicas correspondientemente.

Las corrientes pico se miden como corrientes por encima de los niveles de fondo (línea punteada), donde la magnitud de cada corriente de pico es proporcional a la concentración de la especie electroactiva que participa.

La diferencia de voltaje entre los picos es inversamente proporcional al número de electrones que se transfieren conforme a la siguiente expresión:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.059}{n} \dots\dots\dots (53)$$

Dicha ecuación (77) es valida para los pares electroquímicamente reversibles, si la reacción no es reversible en los electrodos, los picos estarán más distantes, por lo que la expresión es sólo valida para los límites de reversibilidad, teniendo esto en cuenta se puede determinar el número de electrones transferidos en la reacción.

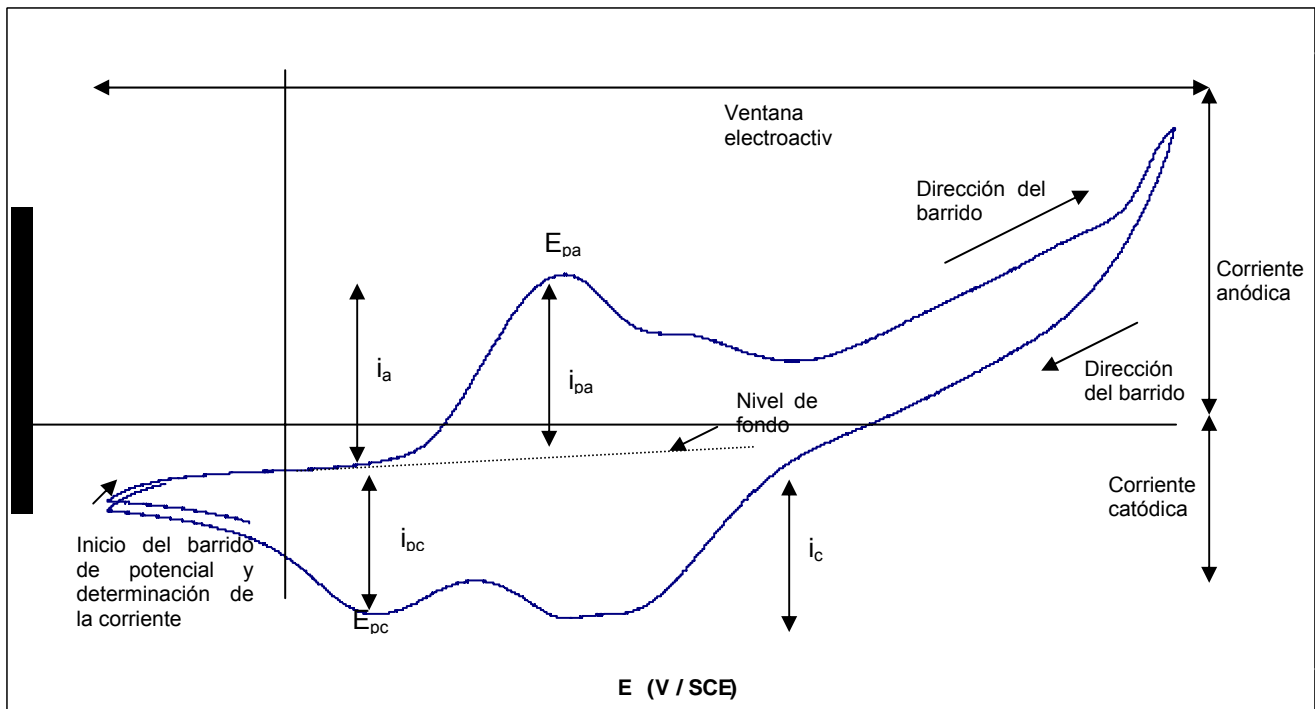


Figura 2.16 Voltamperometría de -300 mV a 1200 mV,  $v = 30\text{mV s}^{-1}$ , en 1 ciclo de potencia, ET: acero inoxidable 316, CE: acero inoxidable 304, ER: ECS, solución de Anilina 1 M y 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

La figura 2.17 muestra un voltamperograma de la electropolimerización de la PANi en medio acuoso, en dicho diagrama se puede observar las diferentes zonas de oxidación y reducción correspondiente al proceso electroquímico para la formación de las diversas especies, conforme a su estado de oxidación.

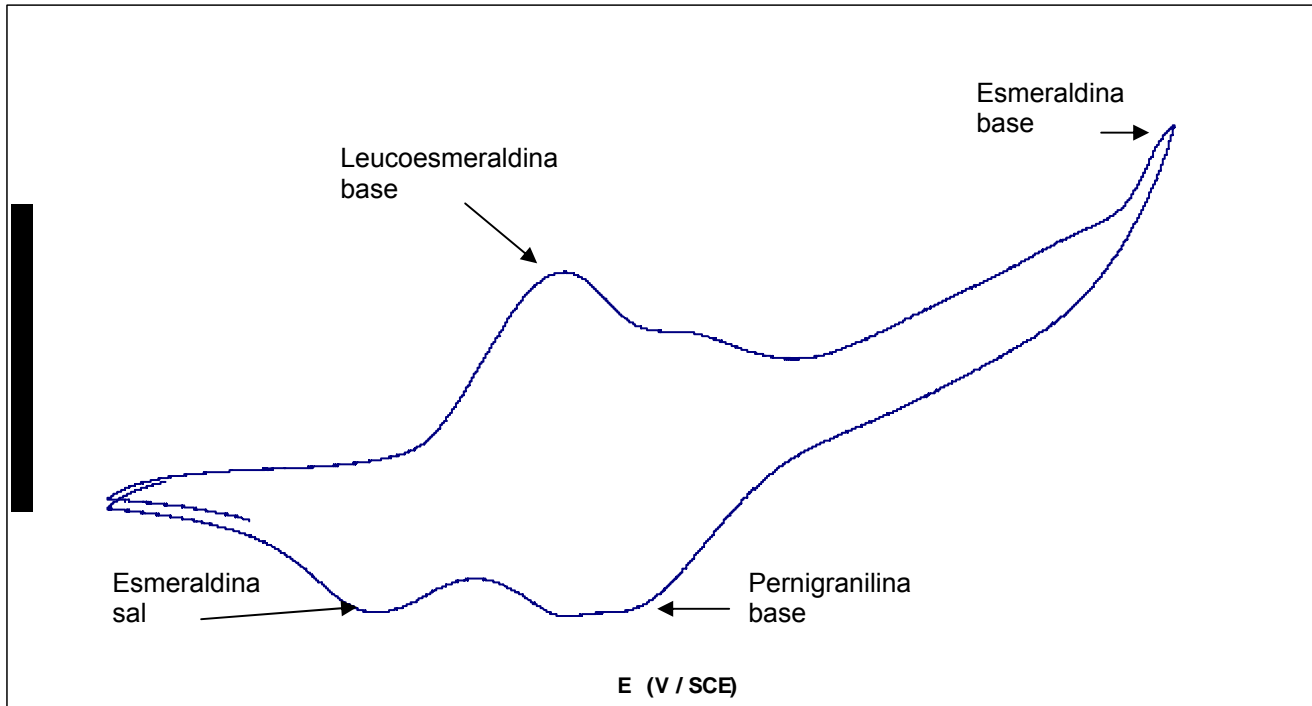


Figura 2.17 Voltamperometría de -300 mV a 1200 mV,  $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ , 1 ciclo de potencia, ET: acero inoxidable 316, CE: acero inoxidable 304, ER: ECS, solución de Anilina 1 M y 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

- Leucoesmeraldina base (Coloración amarilla, su forma es no conductora).
- Leucoesmeraldina sal.
- Esmeraldina base (Coloración azul, su forma es no conductora).
- Esmeraldina sal (Coloración verde, su forma es conductora).
- Pernigranilina base i (Coloración azul púrpura, su forma es no conductora estado más oxidado).
- Pernigranilina sal.

## 2.12 CONSIDERACIONES TEÓRICAS SOBRE DSA

### 2.12.1 Ánodos dimensionalmente estables

Dentro de los procesos electroquímicos se ha despertado gran interés por el desarrollo y aplicación de ánodos dimensionalmente estables para favorecer el desprendimiento de oxígeno en medios o disoluciones ácidas.

Los materiales anódicos (grafito) usados generalmente en procesos industriales tienen ciertos inconvenientes desde el punto de vista de diseño y de proceso como es el presentar valores muy altos de sobrepotencial de oxígeno, como consecuencia esto acarrea un alto consumo de energía en el proceso y como tal la pérdida de competitividad.

Por tal razón se busca el desarrollo de nuevos materiales, lo que ha llevado al desarrollo de los denominados ánodos de dimensiones estables, dichos materiales están compuestos por un metal conocido como metal base, que en la mayoría de los casos es el titanio, sobre el que se depositan las capas de óxidos electrocatalíticos, mediante la técnica de descomposición térmica de las sales de los elementos de interés.

El mayor atractivo de estos electrodos es el presentar valores de bajo sobrepotencial para la evolución de oxígeno, por lo que tienen aplicación en la electrodeposición de metales (Trasatti et al; 1984).

En los últimos años se ha centrado la atención en poder utilizar estos electrodos para efectuar la oxidación directa de compuestos orgánicos principalmente en aquellos que se encuentre el cloro presente, esto es efectuado en celdas divididas por membranas en un medio de condiciones básicas (By L. Davidson et al; 1998).

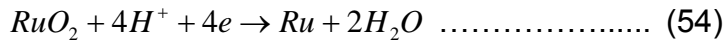
El óxido de rutenio producido por el método de descomposición térmica ha sido ampliamente utilizado en la preparación de DSA (Tamura H and Iwakura Ch., 1982).

#### 2.12.1.1 Propiedades generales para electrodos de $\text{RuO}_x$

La fórmula  $\text{RuO}_x$  es utilizada en la literatura como una manera de referirse al óxido de rutenio, pero es bien conocida la existencia de al menos dos tipos de  $\text{RuO}_x$ , el primero ( $\text{RuO}_2$ ) es obtenido por alta temperatura y el  $\text{RuO}_3$  obtenido por baja temperatura.

Este óxido posee un color característico azul oscuro con brillo metálico, con una gravedad específica de  $7.05 \text{ g/cm}^3$ , la forma de los cristales puros del  $\text{RuO}_2$  adquiere forma tetragonal lo que le confiere dichas características.

Dentro de sus propiedades termodinámicas podemos mencionar que es el más estable dentro de los óxidos de rutenio ( $RuO_4$ ,  $RuO_3$ ), su energía libre de formación es de  $-72.6 \pm 1$  kcal / mol, la entropía estándar de formación es de  $41.4 \pm 1.6$  cal / mol, y el valor de  $\Delta G_f^0$  de potencial estándar puede ser estimado para la reacción:



El cual presenta el límite de estabilidad termodinámico de  $RuO_2$  a reducción electroquímica.

El  $E^0$  asociado con la reacción anterior es de 0.58 V, con respecto al electrodo normal de hidrógeno.

El  $RuO_2$  es químicamente estable en soluciones ácidas, su solubilidad se ha estimado en  $5 \cdot 10^{-28}$  para soluciones ácidas diluidas.

Dentro de las propiedades eléctricas los cristales puros exhiben una conductividad alta, la cual es de  $2 \cdot 10^4$  a  $3 \cdot 10^4$  ohm<sup>-1</sup> comparada con la del Cu  $6 \cdot 10^5$  y la del Hg  $1 \cdot 10^4$  ohm<sup>-1</sup>

La morfología de la capa del  $RuO_2$  depende principalmente del modo de preparación, en dicho material se aprecian microgrumos, (figura 2.18) que se ven gobernados por la naturaleza del soporte, así como del área, esto es debido a las pequeñas expansiones térmicas o el depósito no uniforme en la distribución del soporte, posiblemente también a un incremento rápido de la temperatura del horneado, cabe hacer mención que la reproducibilidad puede ser obtenida con sólo cuidar los detalles de la metodología.

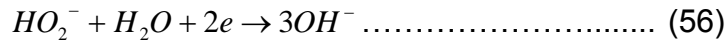
Por otra parte se tiene pocos conocimientos en cuanto al empleo del  $RuO_2$  como electrodo para llevar a cabo la reducción del oxígeno puro el cual es únicamente realizable en una solución alcalina con un potencial encima de 0.9 V (RHE).

Como cátodo aparece en 0.8 (RHE) si el potencial límite anódico es empujado dentro de la región de evolución de oxígeno bajo condiciones cuasiestacionarias, la reacción de reducción del oxígeno comienza en un potencial de 0.9 V (RHE) la reacción bajo la cual se involucra al peróxido es la siguiente:



Tal mecanismo implica una adsorción característica de la superficie del electrodo en la cual hay un rompimiento de los enlaces oxígeno debido a la transferencia de electrones.

Esta reacción puede proceder a través del siguiente paso.

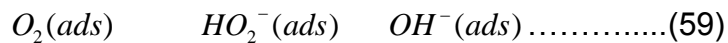


O por una reacción paralela (etapa multielectrónica)



La preferencia de la reacción se deberá principalmente a la reversibilidad de la adsorción - desorción.

Este paso es mostrado de manera general mediante el siguiente esquema



Si la adsorción - desorción es el paso más irreversible entonces el esquema es el más apropiado.

En tal caso la reacción 56 predomina a bajos sobrepotenciales y la reacción (58) se efectúa a altos sobrepotenciales (Gerischer H et al; 1980).

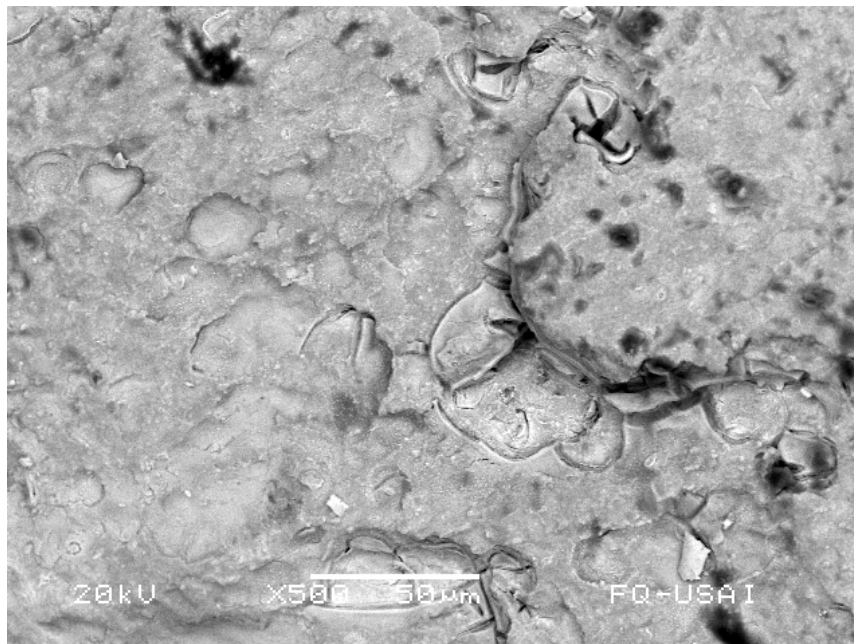


Figura 2.18 Morfología de una capa de óxido de rutenio sobre una malla de Titanio.



### 2.12.1.2 Síntesis del electrocatalizador de Ti/RuO<sub>2</sub>

El recubrimiento que se empleará en el electrodo del reactor DC-R-02 tiene la función de electrocatalizar la reacción en el medio acuoso, para favorecer la reacción de evolución de oxígeno cuando es utilizado como ánodo, dicho electrolizador fue preparado y activado por descomposición térmica de un precursor conteniendo al metal de transición en forma de cloruros disueltos en un solvente apropiado (González Molina; et al 1984) (etanol, isopropanol, butanol, acetona, incluso agua, etc.). La metodología es descrita con detalle en los anexos.

Las ventajas que se obtienen con el recubrimiento son:

- Disminuir los sobrepotenciales de oxígeno con respecto al grafito, lo que disminuye el costo en consumo de energía del proceso.
- Desarrollo de electrodos que se utilicen como ánodos para el desprendimiento de oxígeno en medio ácido.

### 2.12.2 Propiedades y aplicaciones del electrodo de Ti/PtPdO

Estos tipos de electrodos en estado oxidado presentan una excelente conductividad debido a la estructura cristalina adoptada por muchos dióxidos pertenecientes a los metales de transición de la serie 3d, 4d y 5d (Ti, Cr, Mn, Nb, Ru, Rh, Ta, Ir, Pt, etc.).

Muchos de los óxidos formados por dichos metales pueden clasificarse como conductores metálicos con excepción de los óxidos de Ti, Pb y Mn, sin embargo algunos de estos dióxidos metálicos presentan una buena conductividad para ser usados como electrodos (PbO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>) o mediante el empleo de aditivos pueden doparse para aumentar su conductividad.

Esta conformación promueve la dispersión del metal noble mejorando sus propiedades electrocatalíticas.

#### 2.12.2.1 Características del soporte del PtPdO

Dentro de los principales requisitos que debe cumplir el electrodo son:

- Proporcionar una gran área superficial.
- Alta conductividad eléctrica en estado oxidado.
- Excelentes propiedades electrocatalíticas.
- Buena estabilidad mecánica.
- Estabilidad electroquímica.

- Selectividad.
- Disponibilidad.
- No tóxico ni dañino al medio ambiente.

Muchas de las propiedades son necesarias, pero difícilmente se tendrán todas, así que es necesario fijar la atención dependiendo del tipo de aplicación que se desee dar, desde el punto de vista fundamental la actividad catalítica posee mucho interés pero cuando se desea trabajar con densidades de corriente elevadas, la conductividad eléctrica mecánica y electroquímica serán esenciales.

Un aspecto importante a considerar es un brusco aumento en el potencial, lo que es indicativo de que el electrodo presenta una elevada resistencia al paso de corriente, por lo que se dice que dicho electrodo está desactivado.

Para todos los electrodos DSA existen mecanismos de desactivación los cuales son:

- Pasivación del sustrato metálico.
- Disolución del depósito (Corrosión del sustrato).
- Decapado del depósito (Desprendimiento del óxido metálico).

#### 2.12.2.2 Síntesis del electrocatalizador de Ti/PtPdO

Los DSA poseen un medio de soporte conductor sobre el cual se aplica un recubrimiento activo, generalmente es un óxido de metal del grupo del platino y de una mezcla de óxidos de metales que contienen Titanio, Tantalio y como mínimo un óxido más de metal que puede ser Plata, Antimonio, Molibdeno, Wolframio, Vanadio, Bismuto por mencionar sólo algunos. La relación existente del contenido de metal del grupo del platino a los restantes metales de recubrimiento de óxido es de (20:100) a (85:100).

La literatura reporta el empleo de Ti como medio de soporte para la elaboración de electrodos DSA, ya que poseen una gran aplicación en procesos industriales principalmente como electrodos para celdas cloro alcalis (Correa et al; 1996) basados en  $\text{IrO}_2$  y  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  pueden ser usados para la evolución de oxígeno en un medio conteniendo ácido sulfúrico.

### 2.12.3 Factores que afectan al recubrimiento

#### 2.12.3.1 Temperatura

Estudios realizados reportan que éste es un parámetro de suma importancia para todos aquellos recubrimientos realizados vía pirolisis, ya que un incremento de temperatura de 400 a 450 y de 450 a 500 °C decrece la densidad de corriente de pico  $i_p$  y se da un incremento en la diferencia de potencial anódico y catódico (Correa et al; 1996).

#### 2.12.3.2 Espesor de capa

La adherencia del metal a depositar dependerá del número de capas, un número de capas limitado reduce considerablemente la vida útil del electrodo y un exceso de recubrimiento disminuye las propiedades conductoras, la literatura recomienda entre 18 y 20 el número de pirolisis, un número más de capas no garantiza una mayor adherencia.

### CAPITULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este apartado del trabajo se presenta la metodología experimental empleada para efectuar las pruebas de depuración de soluciones sintéticas ya sea fenol o un colorante, usando para dicho fin diferentes celdas electroquímicas.

La figura 3.1 muestra el diagrama de flujo para cada una de las etapas involucradas, así como la estrategia seguida.

Como primera etapa se planteó la búsqueda de las mejores condiciones de operación variando el potencial de celda y relación de recirculación para una celda electroquímica (celda dividida). Posteriormente se realizaron pruebas de remoción de color empleando el reactivo de Fenton (Fenton clásico) y Fenton electrogenerado (celda dividida) utilizando las mejores condiciones con las cuales se tuvo la máxima generación de peróxido de hidrógeno, evaluando la eficiencia de remoción obtenida en la celda.

En la segunda etapa se sustituyeron los internos del reactor por un polímero orgánico que soporta potenciales a reducción y que es capaz de electrogenerar peróxido de hidrógeno. Se realizaron diversas pruebas para la electrodeposición del polímero, posteriormente se efectuó una evaluación en la generación de peróxido de hidrógeno. Se comparó la eficiencia con el fieltro de carbón, así como el acero inoxidable 304 (soporte del polímero).

La tercera etapa consistió en el diseño y construcción de dos nuevas celdas, una de ellas que electrogeneró el reactivo de Fenton en una monocelda (celda no dividida) y la otra efectuó una oxidación anódica empleando tres diversos materiales, dos de ellos recubiertos por técnicas de descomposición térmica. A dichos materiales (electrodos) se les efectuaron pruebas voltamperométricas, así como la determinación de los potenciales de oxidación para el fenol; finalmente se efectuó el análisis y evaluación en términos de remoción de color y fenol en las celdas, así como la comparación de resultados para cada uno de los sistemas.

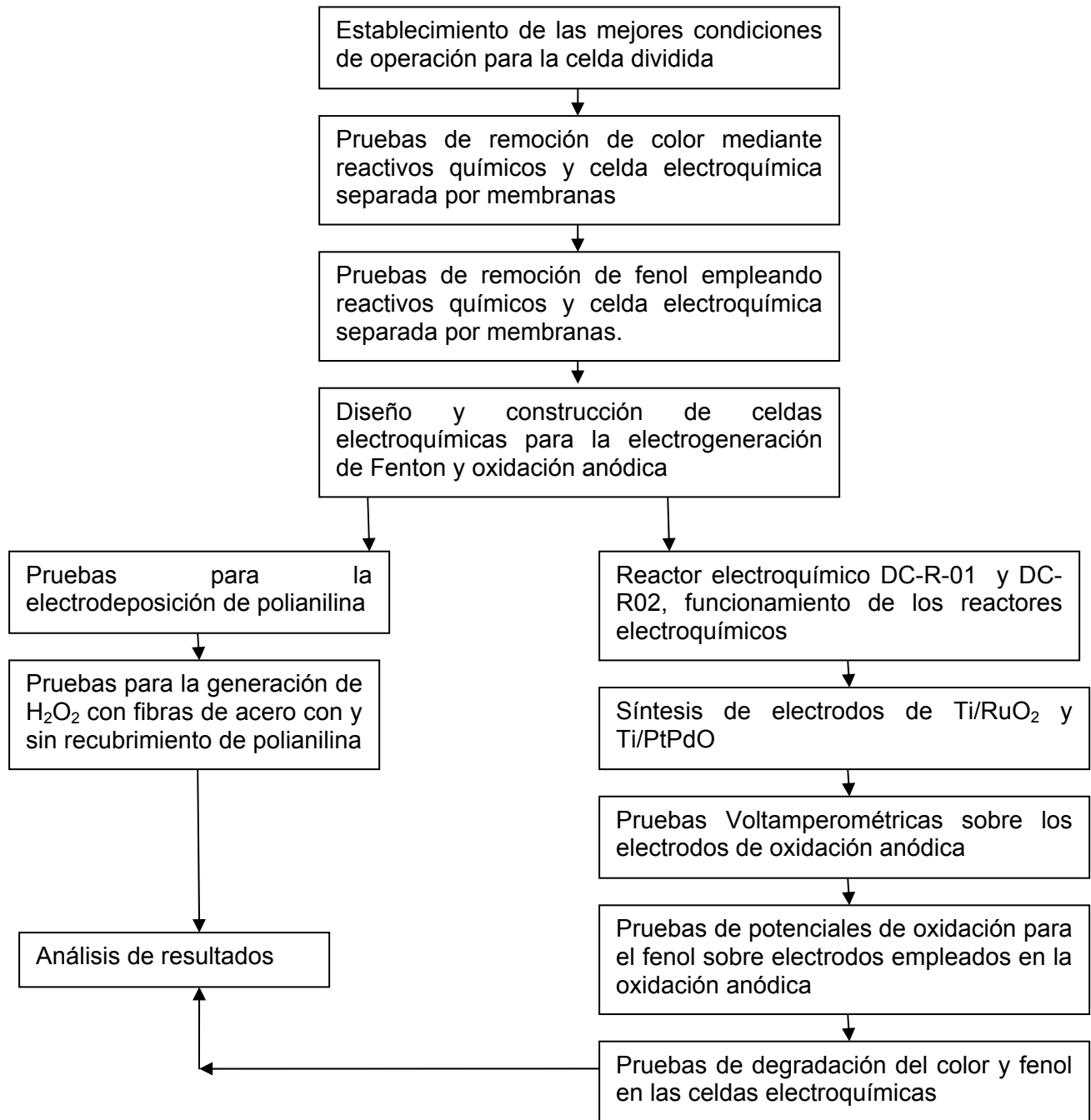


Figura 3.1 Metodología para la electrogeneración del reactivo de Fento y oxidación anódica.

### 3.1 METODOLOGÍA PARA EL ESTABLECIMIENTO DE LAS MEJORES CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA CELDA ELECTROQUÍMICA CON COMPARTIMIENTOS ANÓDICOS Y CATÓDICO.

El procedimiento se basó en establecer las mejores condiciones de operación de celda electroquímica, para la electrogeneración de peróxido de hidrógeno, mediante la variación del Voltaje, relación de recirculación y flujo de entrada por parte de los electrolitos empleados.

Para éste fin se utilizó una celda electroquímica de compartimientos separados por una membrana (figura 3.3), integrada por tres compartimientos, dos anódicos ( $50.96 \text{ cm}^3$ ) y uno catódico ( $63.71 \text{ cm}^3$  el fieltro de grafito ocupa un volumen de  $25 \text{ cm}^3$  por lo que el volumen efectivo es de  $38.71 \text{ cm}^3$ ) para generar electroquímicamente el reactivo de Fenton.

El compartimiento catódico cuenta con un electrodo tridimensional de fieltro de grafito para efectuar la reducción del oxígeno mediante el mecanismo descrito por la reacción 1 la distribución de corriente fue mediante placas recubiertas de carbón, el compartimiento anódico se encuentra situado a los lados del reactor, cuyos electrodos consisten en dos placas de hierro dulce con un 98% de pureza.

La distribución de corriente se dio de manera directa para disminuir las resistencias, los compartimientos se encuentran separados por membranas (Ultrex Membrane AMI-7001 Anion) aniónicas, la configuración de celda fue Flow-by (el flujo de corriente es perpendicular al flujo del electrolito) el cual proporciona una distribución de corriente más uniforme en el electrodo tridimensional.

La celda fue conectada a un circuito hidráulico compuesto de dos bombas peristálticas para forzar el flujo del electrolito a cada una de las cámaras correspondientes, las bombas fueron ajustadas para proporcionar un flujo de  $10 \text{ mL/min}$ , durante el experimento se mantuvo un pH de 3 mediante la adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3), el electrolito soporte consistió en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con una concentración  $0.1 \text{ M}$ , para aumentar la conductividad, adicionalmente se aireo la solución hasta saturación (oxígeno disuelto a  $585 \text{ mmHg}$  México D.F; a temperatura ambiente) el experimento fue llevado a corriente constante, la electrogeneración del peróxido de hidrógeno fue seguida por espectrofotometría a  $410 \text{ nm}$ , todos los reactivos utilizados fueron grado analítico, la diferencia de potencial fue proporcionada por una fuente de poder "Laboratory DC power supplí GPR-3060D".

La figura 3.2 muestra el arreglo del sistema electroquímico y en la tabla 3.1 se dan las condiciones de operación evaluadas.

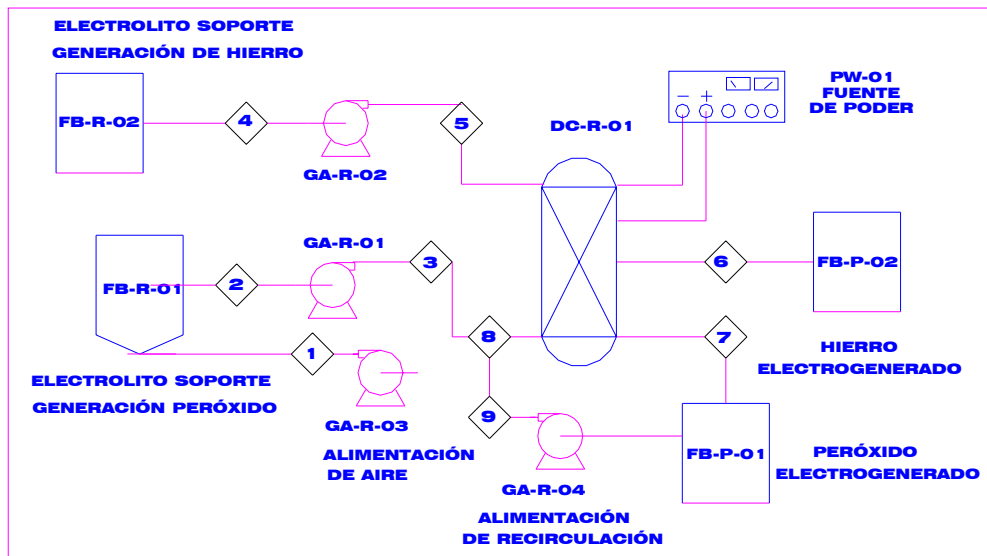


Figura 3.2 Configuración del sistema electroquímico.

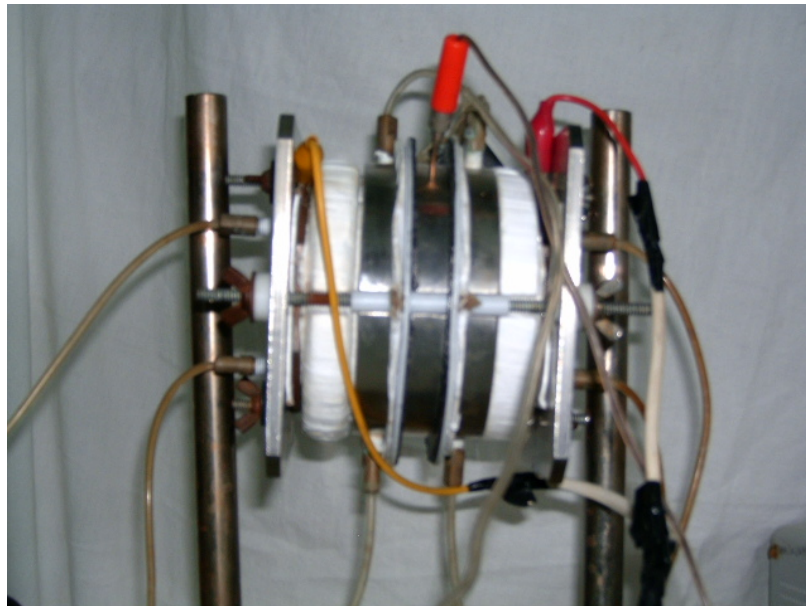


Figura 3.3 Celda electroquímica de compartimientos anódicos y catódico.

Tabla 3.1 Condiciones de operación de celda.

Condiciones de operación	EXPERIMENTOS						
	1	2	3	4	5	6	7
Amperaje A	0.01-0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03
Voltaje V	1.3	1.3	1	1.2	1.2	1.3	1.3
Caudal (corriente 3) mL/min	10	5	5	10	10	10	10
Recirculación mL/min	0.0	0.0	5	10	10	0	10
Flujo total de entrada mL/min	10	5	10	20	20	10	20
TRH (min) compartimiento catódico	3.87	7.74	3.87	1.93	1.93	3.87	1.93
Recirculación oxigenada mL/min	No	No	No	Si	No	No	No
Temperatura	Ambiente	Ambiente	Ambiente	Ambiente	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Oxígeno	Saturación	Saturación	Saturación	Saturación	Saturación	Saturación	Saturación
pH	3	3	3	3	3	3	3

### 3.2 METODOLOGÍA PARA LAS PRUEBAS DE REMOCIÓN DE COLOR, MEDIANTE REACTIVO QUÍMICO Y CELDA ELECTROQUÍMICA SEPARADA POR MEMBRANAS.

#### 3.2.1 Determinación de remoción de color

El propósito de éste apartado fue evaluar la remoción de color mediante el reactivo de Fenton, así como el establecimiento del intervalo en el cual es posible obtener un porcentaje de eliminación considerable, empleando para éste fin las mejores condiciones de operación de celda, manteniendo la concentración fija de peróxido de hidrógeno y de hierro.

Posteriormente se realizó una comparación entre el Fenton clásico ( $H_2O_2$  y  $FeSO_4$ ) y el reactivo de Fenton electrogenerado por medio de una celda electroquímica de compartimientos separados por una membrana aniónica, figura 3.3.

Los reactivos empleados fueron grado analítico, el agua con la que se prepararon las disoluciones es desionizada (Modulab Analytica).

1. Solución preparada de azul de metileno a una concentración de 300 mg/L
2. Solución preparada de peróxido de hidrógeno 20 mg/L (Reactivo de T.J BAKER)
3. Solución de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $1.08 \cdot 10^{-4}$  M (6 mg/L de Fe).
4. Salida en el reactor electroquímico de peróxido de hidrógeno (valor ajustado a  $20 \pm 2$  mg/L)



5. Salida en el reactor electroquímico (valor ajustado a  $Fe^{2+}$  6 mg/L)
6. Solución preparada de ácido sulfúrico (98.8%) relación 1:3 (Reactivo de T.J BAKER)
7. El pH se midió por medio del equipo pH – metro, Orion Model 720 A, y la determinación del color mediante un Colorímetro HANNA HI93727.

El experimento se dividió en dos etapas.

La primera de estas etapas, consistió en determinar el intervalo de concentración del colorante, para el cual es efectivo el reactivo de Fenton, (Fenton Clásico), dicha concentración fue capaz de proporcionar un porcentaje de remoción, que pueda ser cuantificado dentro del intervalo de detección del colorímetro (550, Pt-Co), en función del tiempo, las cantidades de las alícuotas serán: 10 mL, 25 mL, 50 mL y 100 mL de colorante (300 mg/L).

Algunos autores recomiendan una relación de peróxido de hidrógeno-Hierro (II) 20:1 respectivamente (Gregor 1992, Powell 1992).

La segunda etapa fue dividida en dos partes:

La primera de ellas, fue la parte química (Fenton clásico).

La segunda consistió en la electrogeneración del reactivo de Fenton.

Dichos sistemas fueron capaces de cubrir el intervalo encontrado en la primera parte, la concentración del peróxido fue de 20 mg/L y 6 mg/L para la sal de Hierro, para Fenton clásico y para los reactivos electrogenerados se realizaron ajustes para obtener dicha concentración.

La cuantificación del porcentaje de remoción se evaluó en función del tiempo.

Las condiciones experimentales se resumen en la tabla 3.2

Tabla 3.2 Condiciones experimentales de los ensayos remoción de color

Experimento	Concentración de colorante (mg/L)	Dosis reactivos (mg/L)	pH	Sistema
Primera etapa	15, 37.5, 75, 150	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1.105 g/L, Fe <sup>2+</sup> 6 mg/L	3.0	Fenton Clásico
Segunda etapa, Parte uno	1.5, 3, 4.5, 6 y 7.5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20 mg/L, Fe <sup>2+</sup> 6 mg/L	3.0	Fenton Clásico
Segunda etapa, Parte dos	1.5, 3, 4.5, 6 y 7.5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20 mg/L, Fe <sup>2+</sup> 6 mg/L	3.0	Fenton Electrogenerado

Análisis de datos

El término remoción fue usado para cuantificar el nivel de disminución de color, este fue calculado mediante la siguiente expresión:

$$\text{Remoción de Color en \%} = \{(\text{Co}-40) - (\text{C}-40)\} / (\text{Co}-40) * 100$$

Donde

Co y C: Concentración inicial y final de color

40: Factor de calibración empleado para el agua destilada.

El efecto dilución fue considerado y es representado por la siguiente expresión:

$$C_1V_1 = V_2C_2$$

$C_1$  = Concentración del colorante (mg/L)

$C_2$  = Concentración del colorante en la solución (mg/L)

$V_1$  = Cantidad de la alícuota del colorante (mL).

$V_2$  = Cantidad vertida de las especies  $\text{H}_2\text{O}_2$  y Fe (mL).

#### 3.2.1.1 Primera etapa

##### Solución reactivo químico

Se agregaron alícuotas de 10 mL, 25 mL, 50 mL y 100 mL de solución de azul de metileno a los matraces A, B, C y D respectivamente (concentraciones de 15, 37.5, 75 y 150 mg/L), posteriormente se adicionaron 100 mL de una solución  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $1.08 \cdot 10^{-4}$  M, ajustando el pH a un valor de 3, con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; al sistema se le suministro agitación constante, posteriormente se vertieron 100 mL de solución de peróxido de hidrógeno ajustando el pH a 3, con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

La toma de muestras se efectuó cada 10 minutos, los valores se midieron en unidades Pt-Co con el colorímetro por un intervalo total de 100 minutos, la figura 3.4 muestra la metodología.

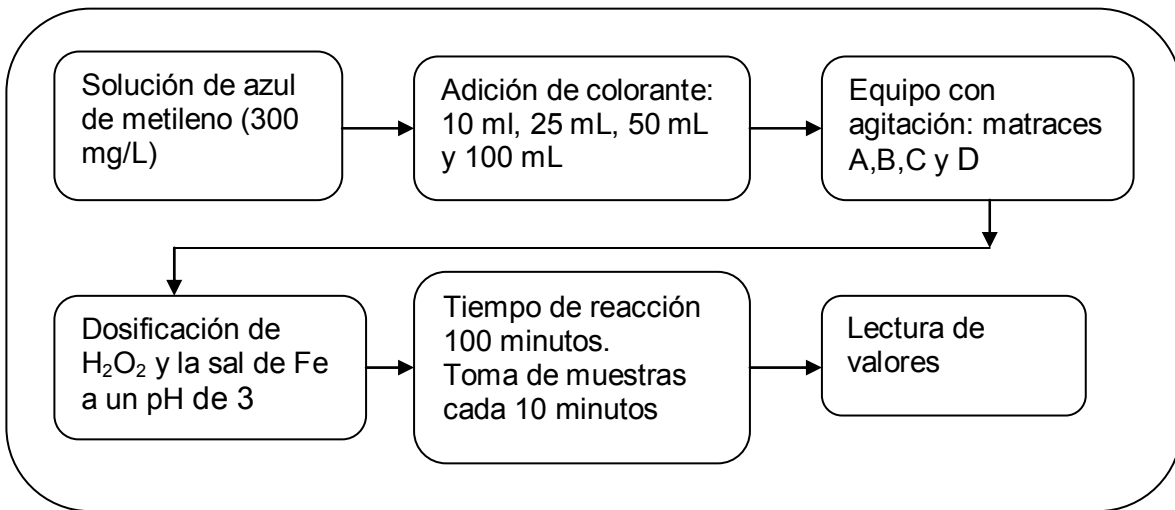


Figura 3.4 Diagrama esquemático para la prueba de intervalo de remoción del colorante FC.

### 3.2.1.2 Segunda etapa

#### Parte uno

##### Solución reactivo químico

Se agregaron alícuotas de 1 mL, 2 mL, 3 mL 4 mL y 5 mL de la solución azul de metileno (300 mg/L), a los matraces A, B, C, D y E, (la concentración real del contaminante, considerando el efecto dilución fue 1.5, 3, 4.5, 6 y 7.5 mg/L de colorante) estas estuvieron dentro del intervalo encontrado en la primera etapa.

Se adicionaron 100 mL de solución  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (6 mg/L) ajustando el pH a 3, con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se mantuvo el sistema con agitación continua, posteriormente se adicionaron 100 mL de solución de peróxido de hidrógeno (20 mg/L), ajustando el pH a 3.

La toma de muestras fue cada 10 minutos, por un intervalo de 180 minutos, evaluando en unidades Pt-Co, la figura 3.5 muestra la metodología empleada.

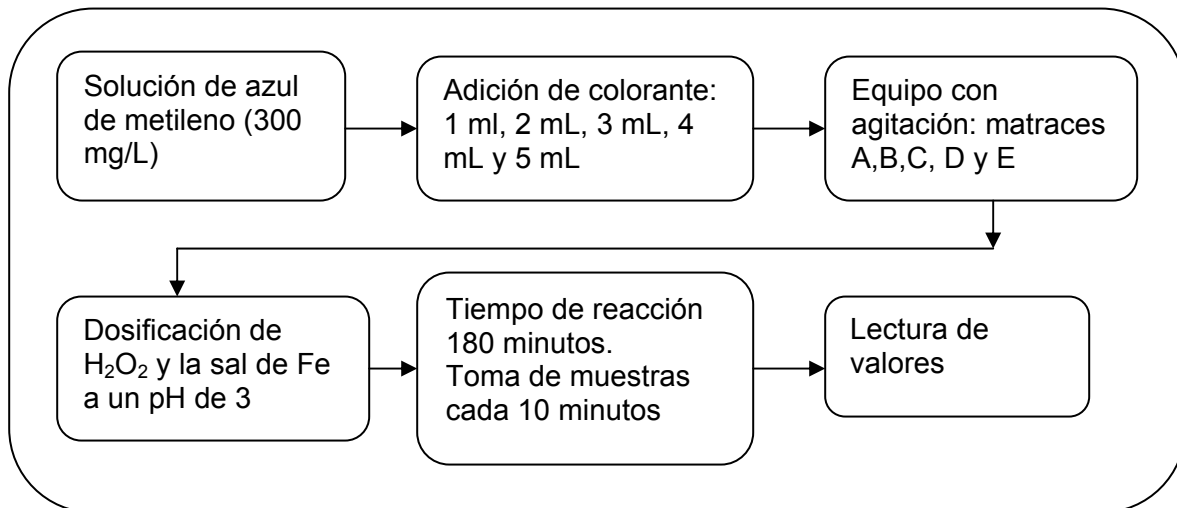


Figura 3.5 Diagrama esquemático para solución reactivo químico, remoción de colorante FC.

#### Parte dos

##### Solución reactivo Electroquímico

Se agregaron 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL y 5 mL de la solución azul de metileno (300 mg/L) a los matraces A, B, C, D y E (la concentración real del contaminante, considerando el efecto dilución fue 1.5, 3, 4.5, 6 y 7.5 mg/L de colorante) respectivamente, se vertieron 100 mL de solución electrogenerada  $\text{Fe}^{2+}$  ajustando dicha concentración a un valor de 6 mg/L (la cuantificación del  $\text{Fe}^{2+}$  se realizó mediante el método de la Fenantrolina descrito en el Anexo A), el ajuste del pH se realizó con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3); el sistema tuvo agitación constante, se adicionaron 100 mL de peróxido de hidrógeno electrogenerado ajustado a un valor de 20 mg/L; (la cuantificación se realizó mediante métodos colorimétricos descrito en el Anexo A) ajustar el pH a 3 con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Se tomaron muestras cada 10 minutos y se cuantificaron en unidades Pt-Co con el colorímetro durante un intervalo de 180 minutos, la figura 3.6 muestra la metodología.

La configuración del sistema empleado se muestra en la figura 3.2 para la electrogeneración de las especies involucradas en el reactivo de Fenton.

Las condiciones bajo las cuales operó la celda fueron: I: 0.02-0.03 A, E: 1.3 V, pH = 2.8, oxígeno disuelto hasta saturación, el caudal para los flujos del  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  son: 10 mL/min.

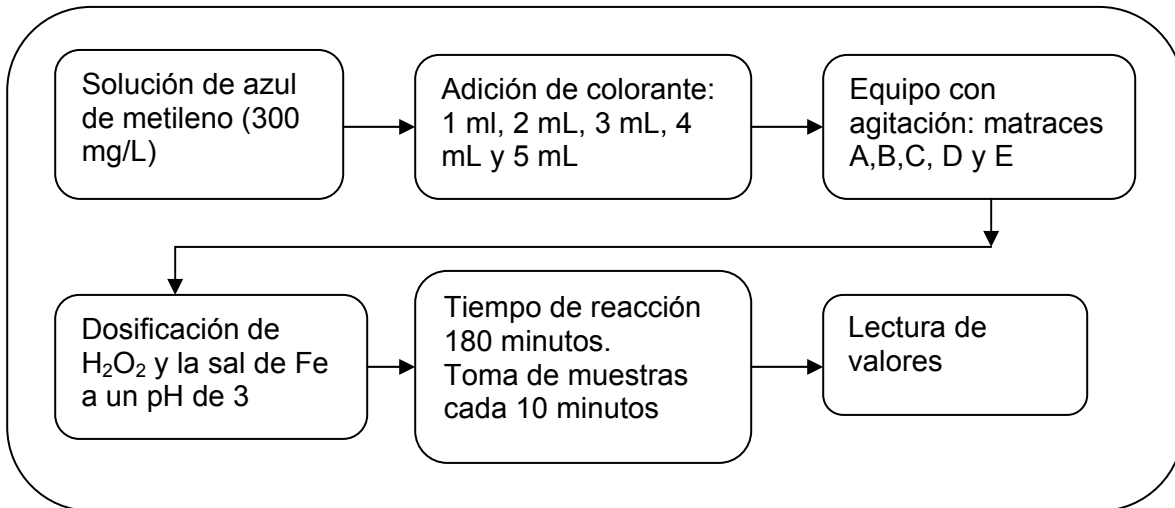


Figura 3.6 Diagrama esquemático para solución del reactivo electroquímico, remoción de colorante.

### 3.3 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LAS CELDAS ELECTROQUÍMICAS.

El sistema electroquímico para el tratamiento de aguas residuales lo conformaron dos reactores, uno de ellos produjo el reactivo de Fenton, el segundo efectuó una oxidación anódica de la materia orgánica presente en la solución.

El volumen útil, funcionamiento, arreglo hidrodinámico, materiales de construcción de celda, así como la de los electrodos empleados y su configuración eléctrica son descritos:

#### 3.3.1 Reactor electroquímico DC-R-01

Esta celda fue el reactor número uno., su función fue la de electrogenerar los reactivos de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ) en solución acuosa, mediante la oxidación de un ánodo de hierro y la reducción del oxígeno empleando un cátodo de grafito.

La celda electroquímica la integra un sólo compartimiento con una capacidad útil de 500 mL, de forma cilíndrica, (300 mm de alto y 63.5 mm de diámetro interno).

Las características que tiene dicha celda son bajas caídas de presión dentro del sistema electroquímico, lo cual favorece de manera sustancial el consumo energético. (Storck et al; 1980) velocidades bajas de alimentación a la entrada de la celda (para sistemas continuos), (Gooch et al; 2000) con una configuración de flujo conocida como flow-by., La celda esta provista por un separador interno que evita los cortos circuitos dentro del sistema.

La distancia entre el ánodo y el cátodo, (separados por una cubierta plástica), no fue mayor a 0.8 cm; esto contribuyó a una menor resistencia en el sistema, ya que entre menor distancia

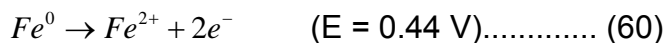
exista entre ellos, menores caídas de potencial se tienen (Qiang et al; 2002), el arreglo eléctrico fue de tipo monopolar, con un funcionamiento a corriente constante.

Para poder obtener altas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se debe garantizar la concentración de oxígeno disuelto en la celda electroquímica (Ki Beom et al; 2003), por lo que se procuró que el sistema tuviera una cierta presión para aumentar la solubilidad de oxígeno y maximizar la producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (Oloman et al; 1979), considerando que las burbujas de oxígeno dentro del reactor tengan un tamaño óptimo, así como una velocidad de entrada adecuada que favorezcan la transferencia de masa pero que no provoque una notable resistencia entre el electrodo y la interfase, obligando a aplicar un sobrepotencial y con ello se vea afectada la densidad de corriente (Eigeldinger et al; 2000).

El electrolito soporte tuvo una concentración de 1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con un pH ácido, ya que dentro del sistema existe un consumo de protones y el pH tiende a incrementarse., por lo que la concentración de Fe<sup>3+</sup> disminuye, conduciendo a una disminución en la concentración de Fe<sup>2+</sup> y finalmente se tiene una baja rapidez de reacción en el reactivo de Fenton.

El electrodo de sacrificio (ánodo) fue de hierro dulce, de malla cilíndrica hueca, para tener una disminución de la resistencia eléctrica con una pureza del 98%, (Durán et al; 2002).

La reacción llevada a cabo es la siguiente.



En el diagrama de equilibrio para el hierro, muestra que a potenciales de 0.771 V a 1.7 o incluso mayores, favorecen de manera significativa la formación de Fe<sup>3+</sup> y no la del Fe<sup>2+</sup> (Pourbaix, 1963) que pertenece a la zona de predominio de corrosión.

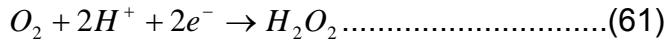
En dicha zona se pretendió establecer las condiciones de equilibrio de celda, para no caer en intervalos de inmunidad o pasivación.

En base a la literatura, se pretendió que el electrodo fuese de tamaño pequeño por las relaciones existentes de Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la generación del reactivo de Fenton.

Algunos autores reportan relaciones 1:10 para colorantes (Kim et al; 2004) y para compuestos Orgánicos 1:20, y 1:14 (Tang et al; 1997; Yamila et al; 2003) por lo que la relación ánodo cátodo será 5/1. En términos de relación área superficial.

Para el sistema electroFenton el cátodo será de grafito con la cual se espera obtener una buena remoción del contaminante.

La reacción efectuada en el cátodo es la siguiente:



Que es la reducción de oxígeno y formación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

En la celda ocurre la siguiente reacción con la presencia de Fe<sup>2+</sup>, de esta manera se obtienen los radicales OH• que efectuaron la oxidación no selectiva de compuestos orgánicos.

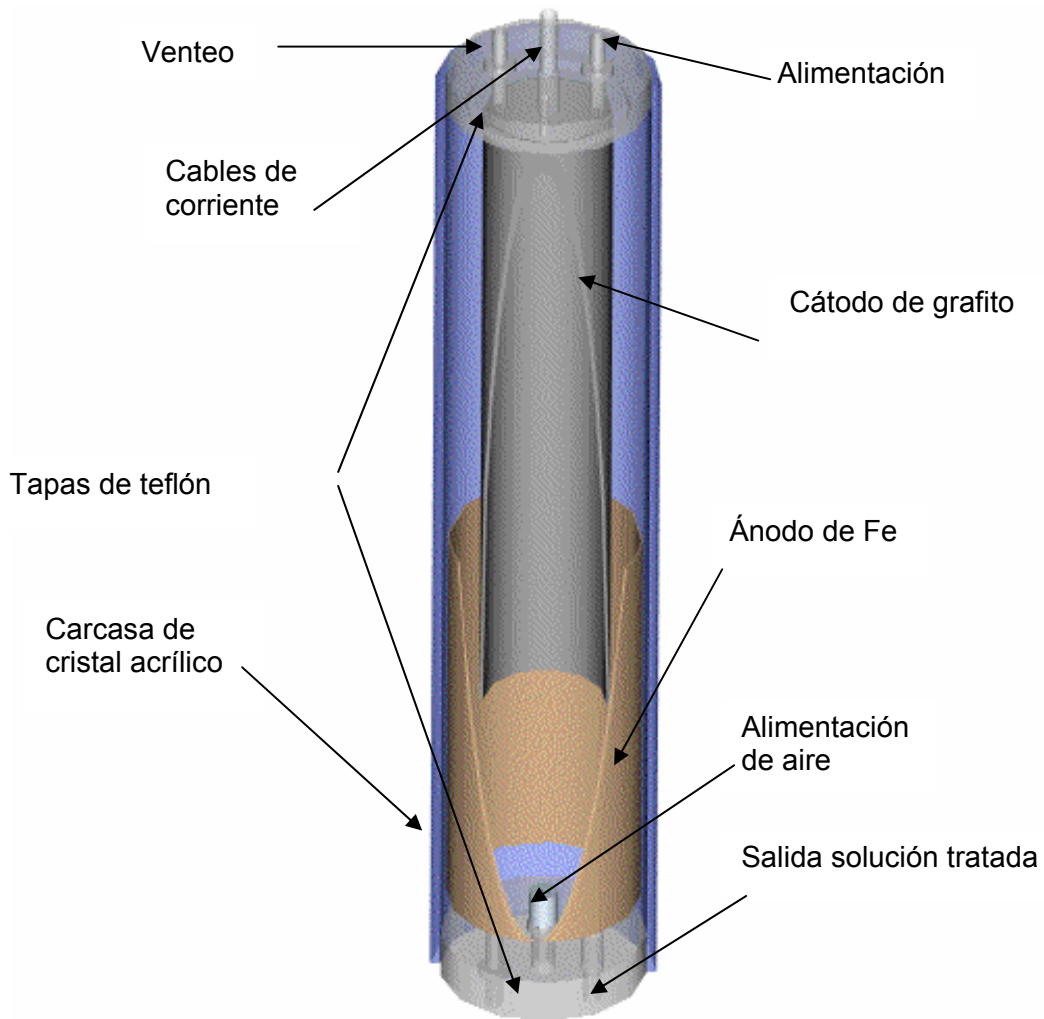
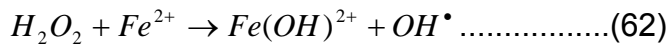


Figura 3.7 Representación esquemática del reactor DC-R-01

### 3.3.2 Reactor electroquímico DC-R-02

Las consideraciones que se deben tener en el reactor número dos son las siguientes:

Con un volumen útil de 500 mL, de forma cilíndrica (300 mm de alto y 63.5 mm diámetro interno), el funcionamiento fue a corriente constante, con un arreglo eléctrico monopolar y un régimen de flujo flow-by.

En esta celda se llevaron a cabo reacciones de oxidación-reducción, en el lado anódico y catódico correspondientemente, con oxidación directa sobre el electrodo anódico (oxidación directa de compuestos orgánicos sobre la superficie del electrodo DSA).

Basados en la literatura se tiene que cuando se está electro-oxidando existen diferentes constantes de velocidad y las reacciones pueden ser llevadas de manera directa o de manera indirecta efectuadas por intermediarios, como lo menciona He Feng (2004).

El electrodo fue de malla (forma cilíndrica), la cual permitió tener bajas caídas de presión (Storck et al; 1980), contando con altas turbulencias dentro del sistema mejorando la transferencia de masa, ya que la concentración límite se ve controlada por esta (Fockedei et al; 2002), la malla proporcionó una extensa área de contacto superficial electrodo-solución, adicionalmente se procuró que la distancia entre los electrodos fuese mínima, para reducir la caída óhmica y decrecer el voltaje de celda para el consumo de energía, (Qiang et al; 2002).

Las velocidades de flujo de alimentación fueron bajas para tener un mejor funcionamiento de celda (Davison et al; 1983) cuando el sistema funcione de manera continua.

Para este reactor se consideró que el área del ánodo fuese de 4.5 a 1 con respecto al cátodo.

En el sistema se probaron tres diferentes materiales, Ti, Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/PtPdO como ánodos, los cuales provocaron la evolución de oxígeno, este tipo de electrodos es conocido como DSA (Dimensionally Stable Anodes).

Los electrodos debieron soportar potenciales mayores a 1.23 V para electrolizar el agua, y promover la evolución de oxígeno.

La representación esquemática de la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos en el ánodo (DSA) es ejemplificada por la figura 3.8 (Simond et al; 1997)

Para el cátodo el material propuesto fue un cilindro de grafito el cual provocó la menor cantidad de interferencias dentro del sistema al momento de efectuar la oxidación.



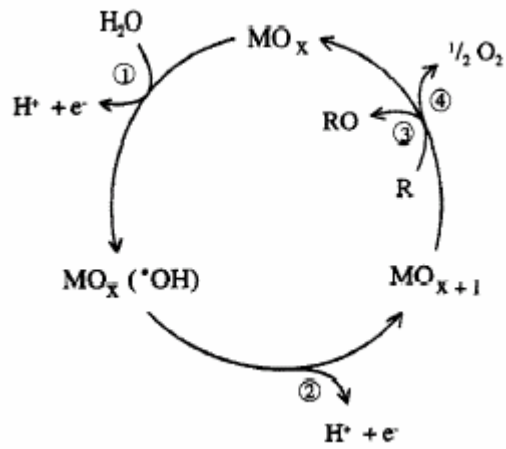


Figura 3.8 Mecanismo de oxidación electroquímica de compuestos orgánicos en el ánodo.

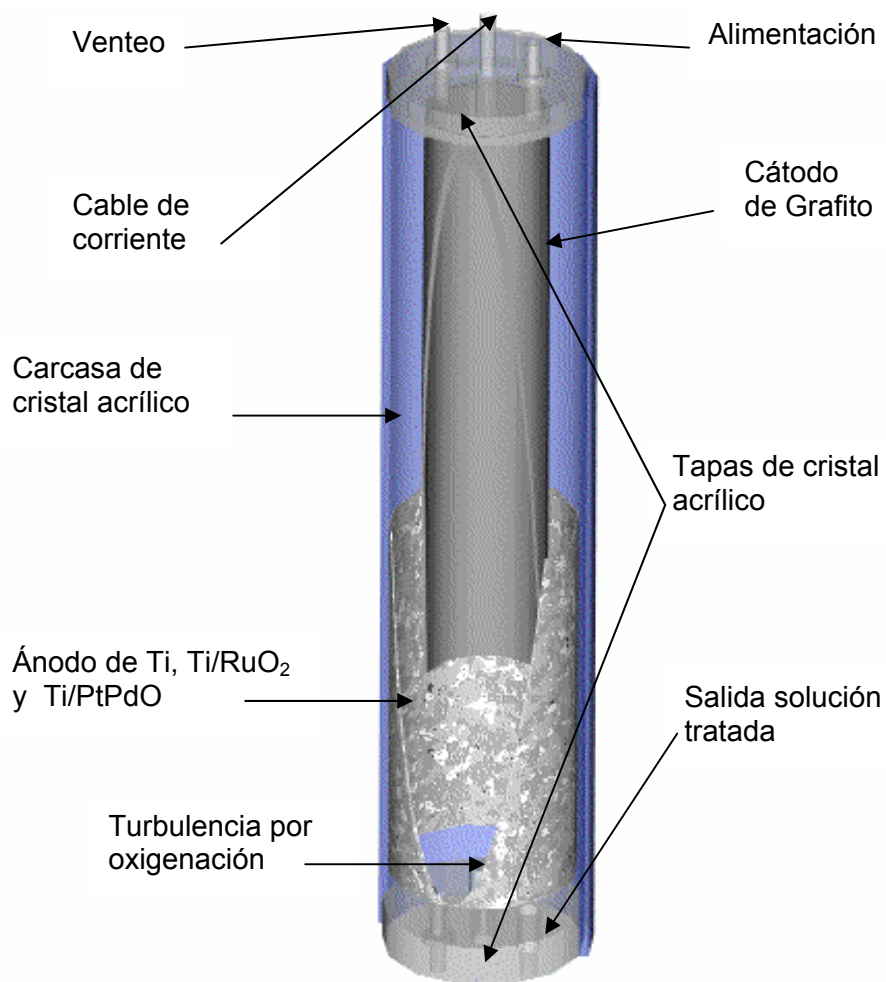


Figura 3.9 Representación esquemática del reactor dos

### Ventajas de los sistemas propuestos

- Remoción de compuestos orgánicos tóxicos.
- Remoción de color.
- Tiempos de oxidación más rápidos por parte del peróxido generado al reaccionar con Fe en el reactor uno y las altas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> esperadas de 3\*10<sup>-3</sup> M.
- Oxidación directa por parte de los electrodos DSA al romper anillos aromáticos en el reactor dos.
- Minimización del consumo de energía al tratar de buscar el mejor arreglo eléctrico de los internos con distancias mínimas entre los electrodos.
- No existió el efecto dilución del contaminante ya que todo se oxidará dentro de estos.
- La alternativa de acoplarse a un sistema biológico.
- Efecto bactericida por parte del reactivo de Fenton por la generación de radicales OH<sup>•</sup> y la oxidación directa efectuada en el ánodo.

### 3.3.3 Descripción del funcionamiento para los reactores electroquímicos

El sistema funciona en dos etapas para efectuar la evaluación de los reactores así como de las especies de interés.

- El primer módulo comprendió la primera etapa (electrogeneración de las especies del reactivo de Fenton) su función principal fue generar las especies Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (DC-R-01)

Fue alimentada por una solución de sulfato de sodio 1 M, la celda se le suministró un potencial para la generación de la especie de interés, esta operó a modo batch, bajo la determinación de las condiciones óptimas de operación (voltaje) para la obtención del peróxido de hidrógeno, a temperatura ambiente, en el sistema no se considera el desgaste de los electrodos (ánodo y cátodo).

- El segundo módulo comprendió la segunda etapa, que efectuó la oxidación directa. El reactor fue alimentado con una solución de sulfato de sodio (1 M), dicha celda se le suministró un potencial para efectuar una oxidación anódica de la materia orgánica presente en la solución.

El reactor (DC-R-02) operó a modo batch, bajo dicho modo se obtuvieron las condiciones óptimas de operación (voltaje), para efectuar la remoción del contaminante.

Al sistema se le proporcionó turbulencia mediante una bomba de diafragma independiente de la alimentación.

Las pruebas contemplaron la remoción de color y fenol mismos que se evaluaron en función del tiempo.

### 3.3.4 Componentes del sistema

#### 3.3.4.1 Módulo uno Electrogeneración de Fenton

- Bomba peristáltica del reactor electroquímico para la toma de muestras GA-R-01
- Bomba de diafragma para el suministro de aire y turbulencia GA-R-02
- Tanque de almacenamiento para la toma de muestras FB-R-01
- Fuente de poder y tomas de corriente PW-01
- Reactor electroquímico DC-R-01

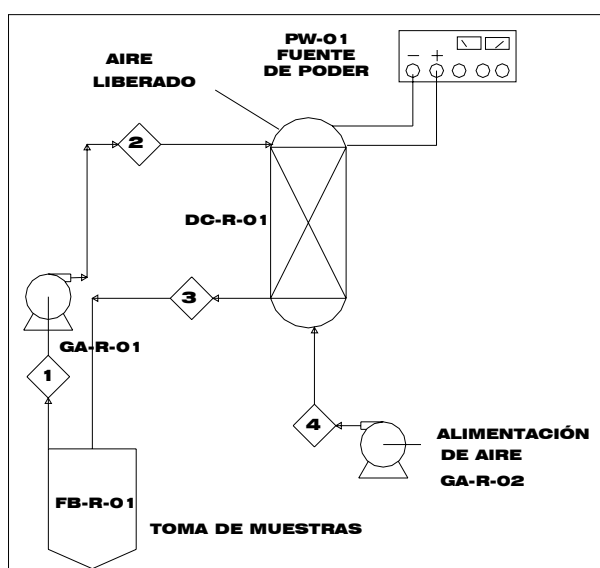


Figura 3.10 Diagrama esquemático del sistema electroFenton.

#### 3.3.4.2 Módulo dos Oxidación anódica.

- Tanque de almacenamiento de la toma de muestras FB-A-01
- Bomba peristáltica del reactor electroquímico (DC-R-02) para la toma de muestras GA-A-01
- Bomba diafragma para el suministro de aire y turbulencia GA-A-02
- Fuente de poder y tomas de corriente PW-02
- Reactor electroquímico DC-R-02

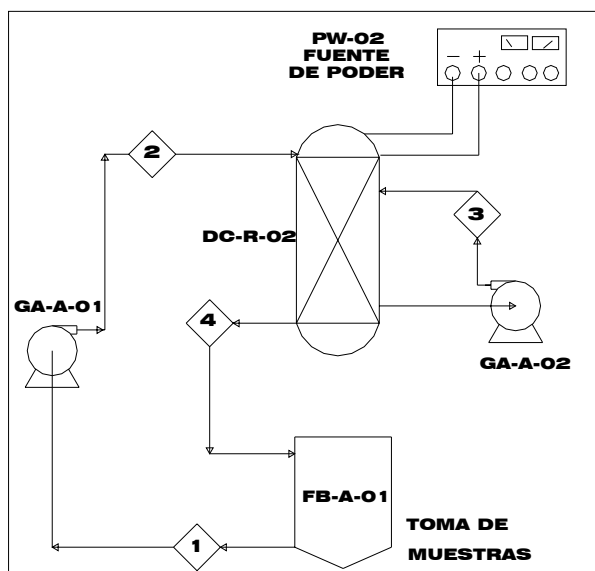


Figura 3.11 Diagrama esquemático del sistema para la oxidación anódica.

#### 3.4 PRUEBAS PARA LA ELECTRODEPOSICIÓN DE LA POLIANILINA.

El experimento consistió en la electropolimerización de la polianilina en su estado reducido (Esmeraldina sal coloración verde, forma conductora) sobre dos diferentes superficies de soporte acero inoxidable 304 y 316 (Kilmartin et al; 2002), cuya geometría es de forma rectangular, con un área efectiva de electrodeposición de  $1 \text{ cm}^2$ , la solución acuosa consistió en tres diversas soluciones:

La primera de ellas fue preparada con 1 M de anilina y 0.5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

La segunda consistió en una solución con 0.5 M de Anilina y 0.5 M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

La última fue 0.5 M de anilina y 2 M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Todos los experimentos fueron realizados con un potenciostato, empleando el software Volta master 4, todos los potenciales fueron referidos al electrodo de calomel saturado (ECS).

La electropolimerización se efectuó de dos maneras.

La primera de ellas consistió en utilizar ciclos de potencia, utilizando acero inoxidable 304 y como medio dopante  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M.

La segunda de ellas consistió en utilizar ciclos de potencia y potencial constante sobre acero 316, como medio dopante  $\text{H}_3\text{PO}_4$  2 M.

Los depósitos fueron lavados con una solución con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  para ambos casos, con la finalidad de retirar los excesos de película no adheridos, posteriormente fueron lavados con agua desionizada y secadas por evaporación del medio ambiente.

La figura 3.12 muestra la celda que se empleó para efectuar la electropolimerización y la 3.13 muestra el sistema completo.

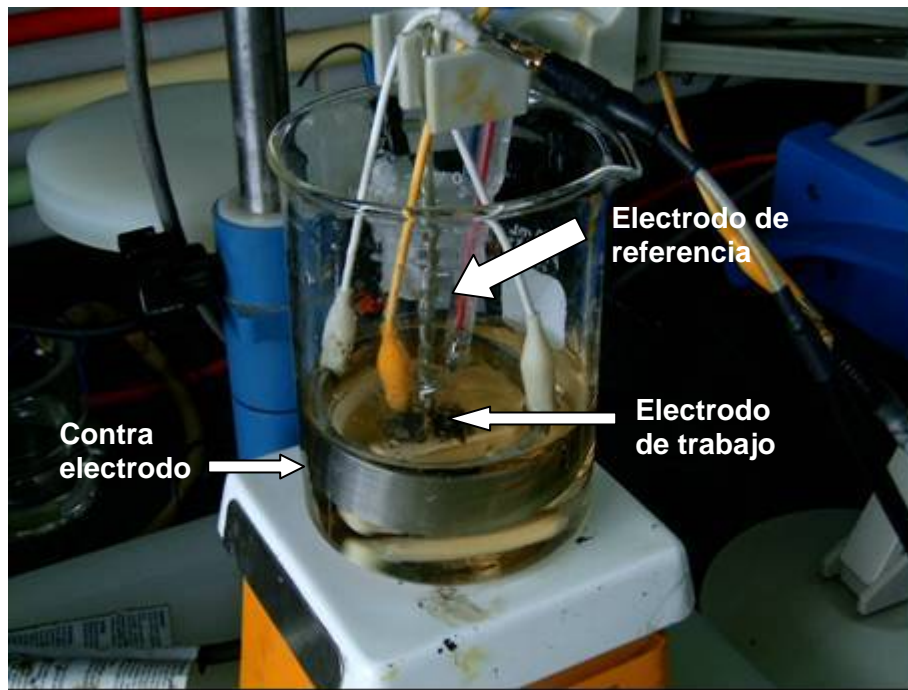


Figura 3.12 Celda en que se efectuó la electropolimerización de la polianilina.

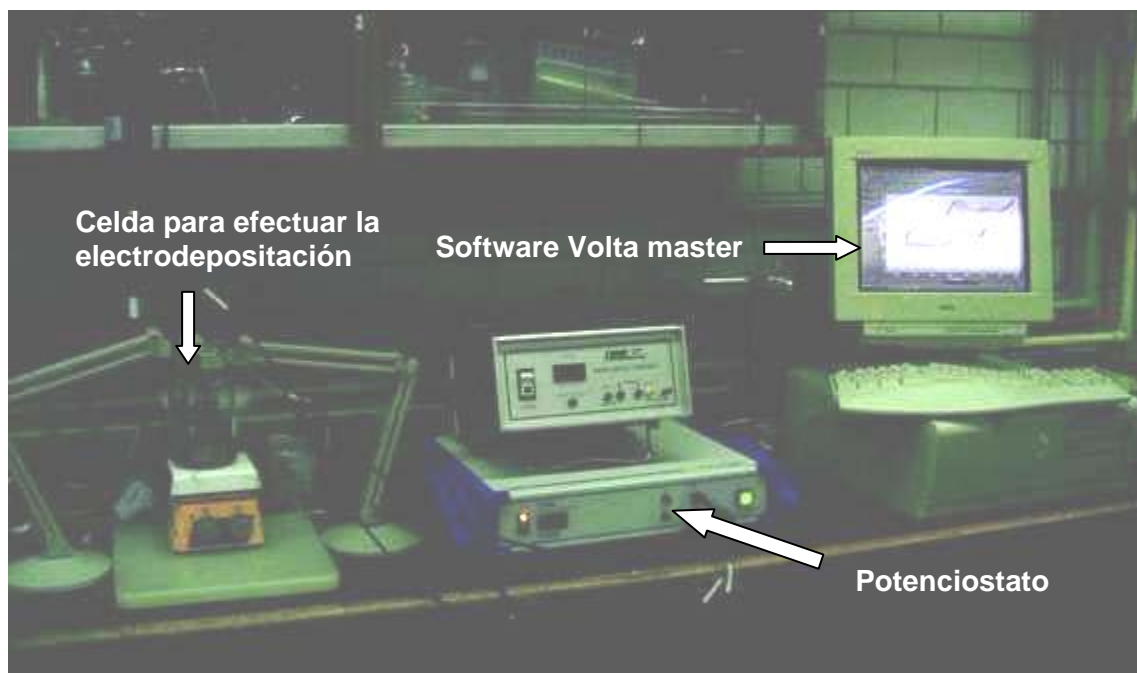


Figura 3.13 Sistema en que se efectuó la electrodeposición.

Todos los electrodepósitos fueron llevados a modo de potencial de circuito abierto (Open Circuit Potential por sus siglas en inglés OCP) en el cual se establece el estado de equilibrio entre el electrodo de trabajo y el sistema.

#### 3.4.1 Pruebas para la generación de peróxido de hidrógeno con fibras de acero con y sin recubrimiento de polianilina.

En este apartado se evaluó la cantidad de peróxido de hidrógeno electrogenerado con fibras de acero inoxidable ASTM 304 recubiertas con polianilina y fibras de acero inoxidable ASTM 304 que fue el material testigo las cuales se utilizaron como cátodo en la celda electroquímica de flujo continuo de compartimientos separados por una membrana de intercambio aniónico, teniendo como ánodo placas de acero dulce (98%), se utilizó una solución electrolítica, el arreglo eléctrico e hidráulico fueron los mismos que en el primer apartado de este trabajo, mostrados en la figura 3.2

En la celda se cuantificó la producción de peróxido de hidrógeno y se comparó con los resultados previamente obtenidos para el cátodo de fieltro de carbón.

El tratamiento consistió en preparar un electrolito soporte a 0.1 M de sulfato de sodio a un pH de 2.8 y oxigenar hasta saturación, el electrolito fue introducido a la cámara catódica donde se efectuó la reducción de oxígeno para generar peróxido de hidrógeno.

Las condiciones a evaluar fueron aquellas bajo las cuales se obtuvieron las tres concentraciones más altas para el fieltro de carbón:

Tabla 3.3 Condiciones de operación para el recubrimiento PANi.

	Condición 1	Condición 2	Condición 3
Amperaje	0.02	0.03	0.03
Voltaje	1.2	1.3	1.3
Caudal	20 mL/min	10 mL/min	20 mL/min
Recirculación	10 ml/min	0 mL/min	10 ml/min

#### 3.5 METODOLOGÍA EMPLEADA PARA PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DSA

Este apartado se enfocó en poder desarrollar ánodos de dimensiones estables con base de Titanio, (malla) compuesto por una serie de capas electroactivas que presenta en su composición solamente óxido del metal de interés, con lo que se logra maximizar sus propiedades electrocatalíticas presentando sobrepotenciales bajos o similares a los reportados para los ánodos convencionales u otros ánodos de dimensiones estables para la evolución de oxígeno en medio ácido y provocar una oxidación directa de materia orgánica sobre el electrodo.

### 3.5.1 Preparación del electrodo de Ti/RuO<sub>2</sub>

El recubrimiento fue preparado y activado por descomposición térmica de un precursor conteniendo al metal de transición, en forma de cloruros disueltos en un solvente apropiado (Morales et al; 2006) (etanol, isopropanol, butanol, acetona, incluso agua, etc.).

Primeramente se sometió a un lijado la superficie de Titanio con papel lija de grado fino y se depositó (soporte de titanio) en un envase plástico, se agregó una solución ácida conocida como "piked" durante 20 minutos, posteriormente fue lavado con agua destilada y secado, el metal fue limpiado con tetracloruro de carbono (solución) y se trató durante 1 hora en una disolución de HCl al 20% a 80°C, transcurrido ese tiempo se enjuagó con agua desionizada y fue secado con aire caliente.

Una vez seco se procedió a aplicar la disolución de trabajo, la cual se preparó mezclando volúmenes adecuados para lograr la composición deseada de disolución de RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O con los disolventes antes mencionados.

La superficie que se encuentra recubierta por la solución debe ser secada, el secado fue a fuego lento sobre una parrilla la cual fue calentada a 70 °C, concluida la fase de secado se colocó en un horno a 350°C, finalmente la mezcla seca fue sometida a una calcinación en una mufla calentada a 500 °C.

### 3.5.2 Preparación del electrodo de Ti/PtPdO.

El soporte empleado para la elaboración del electrodo fue Ti (malla) al que se le dio un tratamiento que consistió en un lavado con jabón y agua mediante una fibra, posteriormente fue desengrasado con acetona, seguido de un baño con una solución de ácido fluorhídrico y ácido fosfórico durante un periodo de 20 minutos y enjuagado con agua destilada, secado en una estufa a 110 °C durante 10 minutos, previamente se efectuó la preparación con sales de los metales a depositar (Pt y Pd) disolviéndolos en el disolvente adecuado (etanol, isopropanol, butanol, acetona, incluso agua, etc.), para efectuar la deposición precursora mediante un "pintado" sin que se llegue a gotear, una vez terminada de aplicar la solución fue secada con aire caliente, para finalmente efectuar la formación de óxidos por pirólisis introduciéndolo a una mufla a 400 °C, y finalmente se efectuó la activación a una temperatura sostenida de 450 °C (Morales et al; 2006).

**3.6 CURVAS VOLTAMPEROMETRICAS SOBRE LOS ELECTRODOS EMPLEADOS EN LA OXIDACIÓN ANÓDICA.**

En esta sección se pretendió conocer los potenciales a los cuales los electrodos presentan pasivación, esto se manifiesta con una caída en la densidad de corriente, debido a la formación de una capa de óxido por parte de  $TiO_2$ .

Los materiales a evaluar fueron el Ti, Ti/RuO<sub>2</sub>, Ti/PtPdO.

La evaluación se efectuó mediante técnicas voltamperometricas.

El medio consistió en una solución 1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con un pH de 3 y una conductividad promedio de 25 mS en un vaso de 250 mL, ET: Ti, Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/PtPdO, CE: Grafito, ER: ECS, las condiciones de operación fueron:

Tabla 3.4 Condiciones de operación para los electrodos DSA.

Electrodo de Ti			Electrodo de Ti/RuO <sub>2</sub>			Electrodo de Ti/PtPdO		
Potencial mV	Rapidez de barrido mVs <sup>-1</sup>	Ciclos	Potencial mV	Rapidez de barrido mVs <sup>-1</sup>	Ciclos	Potencial mV	Rapidez de barrido mVs <sup>-1</sup>	Ciclos
-2000 a 1000	50	5	-2000 a 1000	50	2	-2000 a 1000	50	2
-2000 a 2000	50	5	-2000 a 2000	50	2	-2000 a 2000	50	2
-2000 a 3000	50	5	-2000 a 3000	50	2	-2000 a 3000	50	2
-2000 a 4000	50	5	-2000 a 4000	50	2	-2000 a 4000	50	2
-2000 a 5000	50	5	-2000 a 5000	50	2	-2000 a 5000	50	2
-2000 a 6000	50	5	-2000 a 6000	50	2	-2000 a 6000	50	2
-2000 a 7000	50	5	-2000 a 7000	50	2	-2000 a 7000	50	2

**3.7 PRUEBAS DE POTENCIALES DE OXIDACIÓN PARA EL FENOL SOBRE LOS ELECTRODOS EMPLEADOS EN LA OXIDACIÓN ANÓDICA.**

Se efectuaron pruebas voltamperométricas sobre los electrodos para llevar a cabo la oxidación de fenol, se utilizaron dos concentraciones una de 200 mg/L y 1000 mg/L, en una solución con 1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a un pH de 3, los electrodos utilizados fueron ET: Ti, Ti/RuO<sub>2</sub> y



PtPdO, CE: Grafito, ER: ECS, los potenciales de trabajo para los diversos materiales son mostrado en las tablas 3.5, 3.6 y 3.7

Tabla 3.5 Potenciales de trabajo para electrodo de Ti.

Fenol 200 mg/L		Fenol 1000 mg/L	
Potencial mV	Rapidez de barrido $\text{mVs}^{-1}$	Potencial mV	Rapidez de barrido $\text{mVs}^{-1}$
-700 a 1200	50	-2000 a 2000	50
-700 a 1300	50	-2000 a 1500	50
-700 a 1500	50	-2000 a 1000	50
		-1500 a 1200	50

Tabla 3.6 Potenciales de trabajo para electrodo de Ti/RuO<sub>2</sub>.

Fenol 200 mg/L		Fenol 1000 mg/L	
Potencial mV	Rapidez de barrido $\text{mVs}^{-1}$	Potencial mV	Rapidez de barrido $\text{mVs}^{-1}$
-1000 a 2000	50	-2000 a 2000	50
-1000 a 1300	50	-2000 a 1500	50
-700 a 1200	50	-2000 a 1000	50
-7000 a 1000	50	-1500 a 1300	50
		-1200 a 1300	50

Tabla 3.7 Potenciales de trabajo para electrodo de Ti/PtPdO.

Fenol 200 mg/L		Fenol 1000 mg/L	
Potencial mV	Rapidez de barrido $\text{mVs}^{-1}$	Potencial mV	Rapidez de barrido $\text{mVs}^{-1}$
-2000 a 2000	50	-2000 a 1500	50
-1000 a 2000	50	-2000 a 1200	50
-1000 a 1300	50	-2000 a 1000	50
-7000 a 1200	50	-1500 a 1300	50
		-1200 a 1300	50

### 3.8 METODOLOGÍA PARA LA EVALUACIÓN DE DEGRADACIÓN DEL CONTAMINANTE EN LAS CELDAS ELECTROQUÍMICAS.

#### 3.8.1 Módulo uno.

Este módulo operó bajo dos condiciones.

##### Condiciones generales

La solución electrolítica ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1 M a un pH de 2.8) contenida en FB-R-01 (500 mL) fue sometida a oxigenación (aire) hasta saturación mediante una bomba de diafragma GA-R-02 (corriente 4) dicha solución fue succionada (corriente 1) por la bomba GA-R-01 para alimentar al reactor (corriente 2) DC-R-01 mismo en que se llevó a cabo la generación del peróxido de hidrógeno por la actividad electroquímica, (cátodo grafito) la solución fue conducida (corriente 3) al recipiente FB-R-01 para evaluar la remoción del contaminante; La temperatura de operación estuvo comprendida entre los 20 y 25 °C.

##### 3.8.1.1 Condición uno

El ánodo a emplear fue de Fe y cátodo de grafito para generar el reactivo de Fenton.

El contaminante a tratar fue una solución con un colorante, el cual tenía 550 unidades de Pt-Co.

Las condiciones de celda fueron:

Tabla 3.8 Condiciones de celda a evaluar, electroFenton.

Tratamientos	Corriente (Ampere)
1	0.6
2	0.8
3	1.0

El muestreo fue establecido para las variables de interés (Corriente), se mantuvo constante el oxígeno disuelto.

Tabla 3.9 Orden de muestreo módulo uno, condición uno.

Equipo o corriente	Unidad a reportar (Pt-Co)	Intervalo de muestreo	Duración de la experiencia
DC-R-01 Corriente 3	Remoción de color	10 Minutos	120 Minutos

La remoción del color se cuantifico mediante el colorímetro HANNA HI93727 en unidades Pt-Co, ver Anexo.

La medición del pH para las soluciones fue realizada con el medidor de potencial de hidrógeno modelo. [Termo Orion 525]

La concentración de oxígeno disuelto en la solución electrolítica fue determinado mediante un oxímetro [Oxi-197s con un sensor CelOx 325].

### 3.8.1.2 Condición dos

El ánodo empleado fue de Fe y cátodo de grafito.

El contaminante fue una solución con fenol (50 mg/L, la cual se encuentra en el intervalo en que trabajo Khoufil et al; 2004).

Las condiciones bajo las cuales operó la celda fueron aquellas en que se obtuvo la mayor remoción de color.

Tabla 3.10 Condiciones bajo las cuales operó la celda electroFenton.

Corriente (Ampere)	Equipo o corriente	Unidad a reportar (mg/L)	Intervalo de muestreo	Duración de la experiencia
Mejor Amperaje	DC-R-01 Corriente 3	fenol removido	10 Minutos	120 Minutos

Se mantuvo constante el oxígeno disuelto, evaluando al sistema en función del tiempo para la remoción de fenol.

La disminución de la concentración de fenol fue determinada mediante espectrofotometrías de UV. Ver Anexo

Todos los tratamientos fueron llevados por duplicado.

### 3.8.2 Módulo dos.

El módulo operó bajo seis condiciones, dos de ellas con ánodo de Ti y cátodo de grafito, las otras dos con un ánodo de Ti/RuO<sub>2</sub>, cátodo de grafito, y las últimas con un ánodo de Ti/PtPdO y cátodo de grafito.

Condiciones generales

La solución a tratar fue acondicionada con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 M a un pH de 2.8 (tanque FB-A-01 de capacidad de 500 ml), por medio de la bomba GA-A-01 (corriente 2), fue enviada al reactor DC-R-02, en el reactor se efectuaron las reacciones correspondientes para efectuar la oxidación de las sustancias.

Posteriormente fue enviada al recipiente FB-A-01 (corriente 4) para evaluar la remoción del contaminante.

La temperatura de operación fue comprendida entre los 20 y 25 °C.

3.8.2.1 Condición uno

El ánodo empleado fue de Titanio con un cátodo de grafito.

El contaminante a tratar fue una solución con un colorante (550 unidades Pt-Co) las condiciones de celda son:

Tabla 3.11 Condiciones bajo las cuales operó la celda Ti.

Tratamientos	Corriente (Ampere)
1	0.10
2	0.25
3	0.50

El muestreo fue establecido en base a las variables de interés (Corriente) para la mayor remoción de color, el cual se adicionó con una concentración de 20 mg/L evaluado en función del tiempo.

Tabla 3.12 Orden de muestreo módulo dos, condición uno, Ti.

Equipo o corriente	Unidad a reportar (Pt-Co)	Intervalo de muestreo	Duración de la experiencia
DC-R-02 Corriente 4	Remoción de color	10 Minutos	120 Minutos

El color se determinará mediante el colorímetro HANNA HI93727 en unidades Pt-Co, ver Anexo.

### 3.8.2.2 Condición dos

La condición bajo la cual operó la celda, fue aquella en la que se obtuvo la mayor remoción de color con la cual se evaluó la remoción de fenol (50 mg/L), el ánodo empleado fue de Titanio con un cátodo de grafito.

Tabla 3.13 Condiciones bajo las cuales operó la celda para la remoción fenol, Ti

Corriente (Ampere)	Equipo o corriente	Unidad a reportar (mg/L)	Intervalo de muestreo	Duración de la experiencia
Mejor Amperaje	DC-R-02 Corriente 4	fenol removido	10 Minutos	120 Minutos

Se mantuvo constante la corriente y la evaluación fue en función del tiempo.

### 3.8.2.3 Condición tres

El ánodo empleado fue de Ti/RuO<sub>2</sub> con un cátodo de grafito.

El contaminante a tratar fue una solución con un colorante (550 unidades Pt-Co) las condiciones de celda fueron:

Tabla 3.14 Condiciones bajo las cuales operó la celda, Ti/RuO<sub>2</sub>

Tratamientos	Corriente (Ampere)
1	0.5
2	0.8
3	1.0
4	6.0

Tabla 3.15 Orden de muestreo módulo dos, condición tres, Ti/RuO<sub>2</sub>

Equipo o corriente	Unidad a reportar (Pt-Co)	Intervalo de muestreo	Duración de la experiencia
DC-R-02 Corriente 4	Remoción de color	10 Minutos	120 Minutos

### 3.8.2.4 Condición cuatro

El ánodo empleado fue de Ti/RuO<sub>2</sub> con un cátodo de grafito para efectuar la remoción de fenol (50 mg/L).

Tabla 3.16 Condiciones bajo las cuales operó la celda para la remoción de fenol Ti/RuO<sub>2</sub>.

Corriente (Ampere)	Equipo o corriente	Unidad a reportar (mg/L)	Intervalo de muestreo	Duración de la experiencia
Mejor Amperaje	DC-R-02 Corriente 4	fenol removido	10 Minutos	120 Minutos

### 3.8.2.5 Condición cinco

El ánodo empleado fue de Ti/PtPdO con un cátodo de grafito.

El contaminante a tratar fue una solución con un colorante (550 unidades Pt-Co), las condiciones de celda fueron:

Tabla 3.17 Condiciones bajo las cuales operó la celda, Ti/PtPdO.

Tratamientos	Corriente (Ampere)
1	0.5
2	0.8
3	1.0
4	6.0

Tabla 3.18 Orden de muestreo módulo dos, condición cinco. Ti/PtPdO

Equipo o corriente	Unidad a reportar (Pt-Co)	Intervalo de muestreo	Duración de la experiencia
DC-R-02 Corriente 4	Remoción de color	10 Minutos	120 Minutos

### 3.8.2.6 Condición seis

El ánodo empleado fue de Ti/PtPdO con un cátodo de grafito para efectuar la remoción de fenol (50 mg/L), empleando las mejores condiciones de remoción de color.

Tabla 3.19 Condiciones bajo las cuales operó la celda remoción fenol Ti/PtPdO

Corriente (Ampere)	Equipo o corriente	Unidad a reportar (mg/L)	Intervalo de muestreo	Duración de la experiencia
Mejor Amperaje	DC-R-02 Corriente 4	fenol removido	10 Minutos	120 Minutos

---

## CAPÍTULO 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en cada una de las diferentes etapas efectuadas en la electrogeneración del reactivo de Fenton y la oxidación anódica, así como la cuantificación de las especies de interés electrogeneradas y la cantidad de contaminante removido (solución sintética) por la celda dividida (ElectroFenton), celda no dividida (ElectroFenton) y oxidación anódica por electrodos DSA.

De esta manera, poder dar seguimiento a la cantidad de contaminante removido y determinar qué tecnología es más eficiente para algún contaminante en particular o en términos globales.

### 4.1 ESTABLECIMIENTO DE LAS MEJORES CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA CELDA CON COMPARTIMIENTOS ANÓDICOS Y CATÓDICO

La tabla 4.1 resume las condiciones de operación las cuales fueron presentadas en la sección 3.1 para la evaluación de la celda dividida, así como la cantidad de peróxido de hidrógeno electrogenerado (valores promedios).

Los resultados mostraron para las condiciones 2 y 3 se tiene un ligero aumento en la concentración de 6.08 mg/L a 8.32 mg/L de peróxido de hidrógeno, el aumento se atribuyó a la corriente de recirculación (8) que contiene H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En las condiciones 3 y 4 se tiene un incremento en la concentración de 9.55 mg/L a 15.48 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, provocado por el aumento en la corriente de alimentación y un aumento en el potencial de celda; adicionalmente la recirculación fue sometida a una oxigenación.

Con las condiciones realizadas con aireación de la corriente de recirculación (Condición 4) y sin aireación de ésta (Condición 5) se comprobó que la aireación provocó una descomposición del peróxido, disminuyendo de 15.48 mg/L a 14.7 mg/L.

Con las condiciones 5 y 6 se buscó evaluar el efecto de un cambio en el potencial sobre la producción de peróxido. Se encontró que un aumento en el potencial trae como consecuencia un incremento en la producción de peróxido.

El incremento del potencial de 1.2 V a 1.3 V permitió aumentar ligeramente la producción de peróxido de 15.48 mg/L a 16.24 mg/L.

Finalmente se compararon las condiciones 6 y 7 donde se obtuvo un incremento de 16.24 mg/L a 17.66 mg/L, efecto provocado por la corriente de recirculación.



La evaluación de la especie  $Fe^{2+}$  fue considerada en la última condición, basándonos en la literatura donde el reactivo limitante en la mayoría de las aplicaciones es el peróxido de hidrógeno.

Otro aspecto a considerar fue el consumo protónico dentro del sistema el cual conforme pasa el tiempo y se alimenta el recirculado se da un cambio en el pH pasando de valores de 3 hasta 5 y en algunos casos 6.

Tabla 4.1 Condiciones de celda y concentraciones obtenidas.

Condiciones de operación	1	2	3	4	5	6	7
Concentración mg/L $H_2O_2$	6.08	8.32	9.55	15.48	14.70	16.24	17.66

Las condiciones con las cuales se obtuvo el mejor rendimiento para la electrogeneración del peróxido de hidrógeno fueron:

Un voltaje de celda 1.3 V, con una corriente de 0.02-0.03 A, una recirculación de 10 mL/min para el peróxido de hidrógeno, con un pH de 3.

Operando a una temperatura ambiente de 20-25 °C, con un periodo de aireación de 50 minutos para el electrolito soporte, obteniéndose una concentración de 17.66 mg/L de  $H_2O_2$ .

La celda electroquímica mostrada en la figura 3.3 presentó serias ineficiencias las cuales fueron provocadas principalmente por tres factores: transferencia de masa, consumo protónico y resistencia eléctrica.

La primera de ellas puede ser mejorada si se aumenta la entrada de flujo de alimentación con una mezcla del 50 de recirculado. (Corriente del  $H_2O_2$  electrogenerado) Adicionalmente se puede implementar al sistema de alimentación, un dispositivo que permita mantener al sistema presurizado para incrementar la solubilidad de oxígeno.

El consumo protónico es parte esencial de la reacción y siempre habrá una demanda constante por lo que se recomienda utilizar soluciones electrolíticas con valores de pH entre 2.6 y 2.8. A la salida de la celda, las soluciones alcanzarán valores de pH de 3 a 3.5 los cuales son los valores recomendados en la literatura para que se lleve a cabo la reacción de Fenton.

Finalmente la resistencia puede ser compensada si los espacios existentes en los compartimientos anódicos y catódicos son disminuidos y la separación entre ellos es mínima.

Esto se puede lograr si los elementos de volumen son disminuidos, por ejemplo en un 50% (compartimiento catódico) manteniendo íntegro el compartimiento catódico (espacio del fieltro

de carbón) y un 75% para los compartimientos anódicos (elementos de volumen), procurando que los espacios que los separan sean mínimos.

#### 4.2 REMOCIÓN DE COLOR PARA LA CELDA ELECTROQUÍMICA SEPARADA POR MEMBRANAS.

Primera etapa

Solución reactivo químico

Remoción de color empleando diferentes cantidades de un colorante (azul de metileno); utilizando una concentración de peróxido de hidrógeno de 1.105 g/L y sulfato ferroso 6 mg/L, a un pH = 3.

La figura 4.1 muestra la disminución del color, así como el porcentaje de remoción para un periodo de 100 minutos. Demostrando que la cantidad adicionada de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso, no poseían las concentraciones adecuadas para disminuir de manera significativa el color.

Para las concentraciones de 37.5 mg/L, 75 mg/L y 150 mg/L (líneas horizontales) de colorante. Dichos valores quedaron fuera del intervalo de detección del aparato; sin embargo, esto no significa que no disminuya el color como se puede observar en la figura 4.2

La cantidad de máxima de remoción para las concentraciones manejadas de peróxido de hidrógeno (20 mg/L) y sulfato ferroso (6 mg/L) fueron solamente capaces de remover 15 mg/L, con lo que se obtuvo un porcentaje de remoción del 88.2% para un periodo de tiempo de 100 minutos.

El comportamiento que muestra la figura 4.1 es de tipo cuadrático, representado por la siguiente expresión:  $y = -0.0111x^2 + 1.9146 T + 5.4282$ , donde T representa el tiempo (minutos) con un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0.9818$ .

Para un periodo mayor de 100 minutos, ya no obedece a tal expresión y su tendencia es constante (línea horizontal), esto debido al agotamiento de los reactivos.

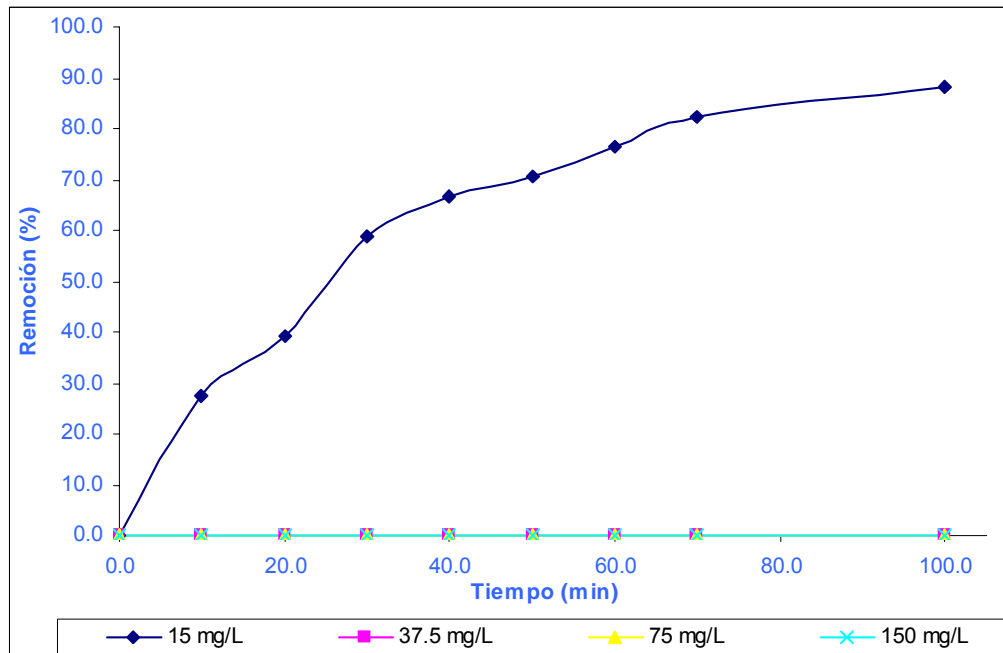


Figura 4.1 Remoción de color en %; reactivo químico

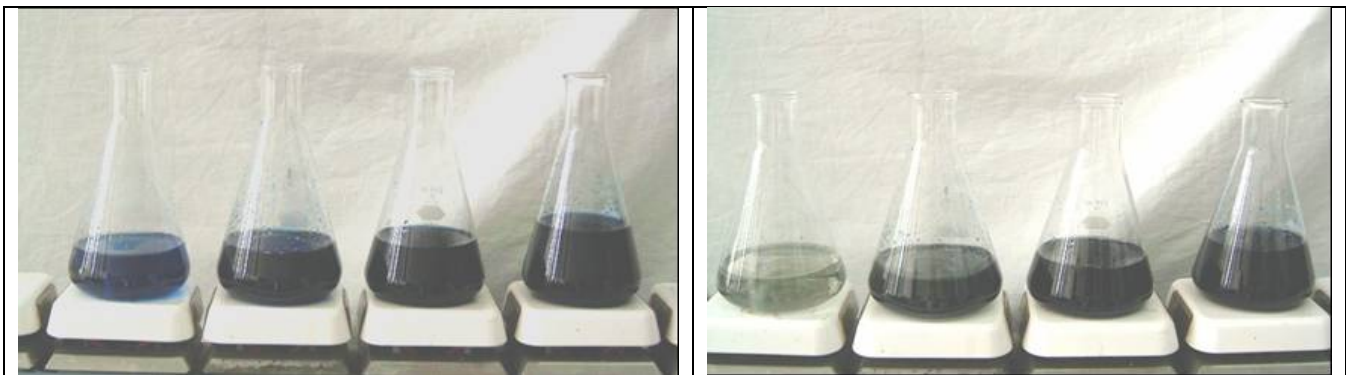


Figura 4.2 Disminución del color en un periodo de 100 minutos.

## Segunda etapa

### Parte uno

#### Solución reactivo químico

Cinco diferentes cantidades de colorante (azul de metileno: 1.5, 3, 4.5, 6, 7.5 mg/L) fueron empleadas para determinar el porcentaje de remoción utilizando una concentración de peróxido de hidrógeno 20 mg/L en 100 mL, sulfato ferroso 6 mg/L en 100 mL, a un pH = 3, con un tiempo de muestreo de 180 minutos, utilizando la escala platino cobalto para cuantificar el porcentaje de remoción.

La tabla 4.2 muestra valores en unidades Pt-Co para las 5 diferentes cantidades de colorantes agregados; así mismo la figura 4.3 muestra la disminución del color (88% y 80%) para 1.5 y 3 mg/L respectivamente.

Los valores más bajos correspondieron a un 54% y 35.7% éste último con una concentración de 7.5 mg/L, los tiempos en que se presentan las remociones, varían de 30 minutos para la concentración más baja y de 1 hora para las más altas, para un periodo mayor a los 60 minutos no hay disminución del colorante, excepto para 3 mg/L.

Las figura 4.5 muestran las diferencias del color durante el tiempo igual a cero y el tiempo total de reacción.

Tabla 4.2 Disminución del color medido en unidades Pt-Co segunda etapa reactivo químico.

Tiempo (min)	Color (Pt-Co) (1.5 mg/L)	Color (Pt-Co) (3 mg/L)	Color (Pt-Co) (5 mg/L)	Color (Pt-Co) (6 mg/L)	Color (Pt-Co) (7.5 mg/L)
0	130	190	230	280	320
10	90	180	220	260	280
20	60	120	170	220	270
30	50	90	130	180	240
60	50	90	110	170	230
120	50	70	100	150	220
180	50	70	100	150	220

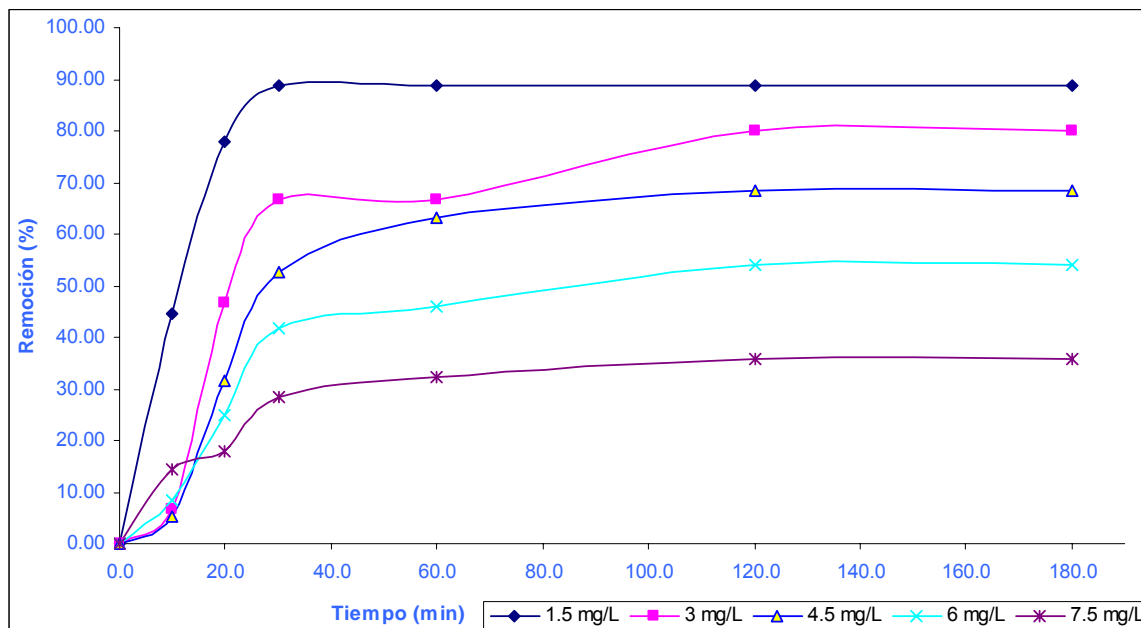


Figura 4.3 Remoción del colorante en %, segunda etapa, reactivo químico.

Segunda etapa

Parte dos

Solución reactivo Electroquímico

Se emplearon 5 diferentes cantidades de colorante (azul de metileno 1.5, 3, 4.5, 6 y 7.5 mg/L) y una concentración de  $Fe^{2+}$  electrogenerado (6 mg/L) utilizando 100 mL, así como peróxido de hidrógeno electrogenerado (20 mg/L) empleando 100 mL, a un pH = 3, con un tiempo de muestreo de 180 minutos.

La tabla 4.3 muestra los valores de remoción que son ligeramente más altos que los valores encontrados en la experimentación del reactivo químico (tabla 4.2).

Esto no se debe a que el proceso de electrogeneración de reactivo de Fenton fuera más eficiente, si no porque pese a que las cantidades adicionadas de reactivos eran las mismas, en la celda electroquímica existen pequeñas variaciones en las concentraciones de los reactivos electrogenerados. Ya que el reactor presentó pequeños cambios en la concentración de las especies, por lo que afectaron de manera favorable la remoción del colorante.

Tabla 4.3 Disminución del colorante medido en unidades Pt-Co, reactivo electroquímico.

Tiempo (min)	1.5 mg/L Color (Pt-Co)	3 mg/L Color (Pt-Co)	4.5 mg/L Color (Pt-Co)	6 mg/L Color (Pt-Co)	7.5 mg/L Color (Pt-Co)
0	60	170	200	240	270
10	50	110	160	230	250
20	50	80	130	220	250
30	50	70	120	210	230
60	40	60	110	190	200
120	40	40	90	170	190
180	40	40	60	160	160

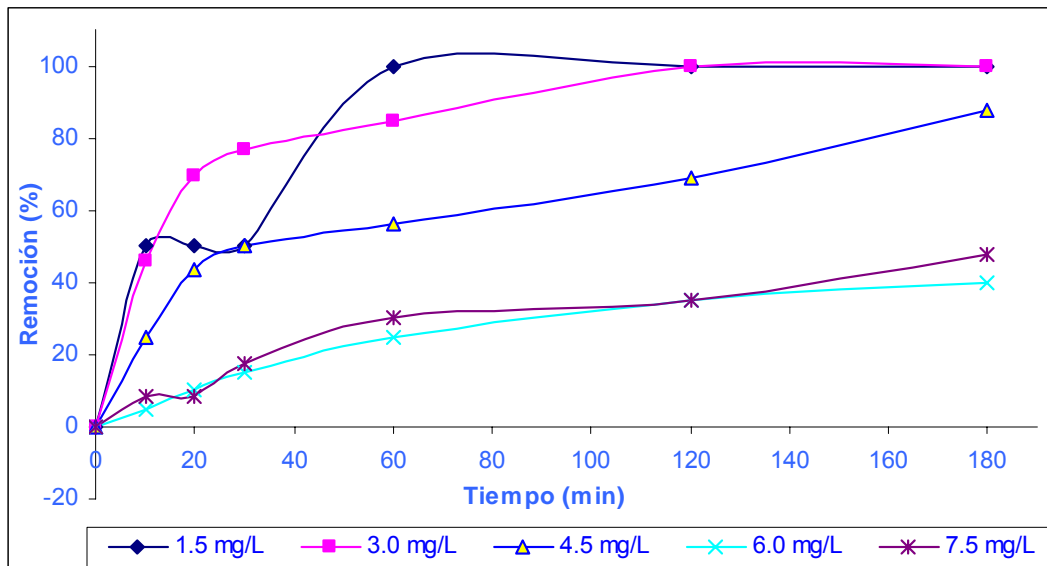


Figura 4.4 Remoción del colorante en %, reactivo electroquímico.

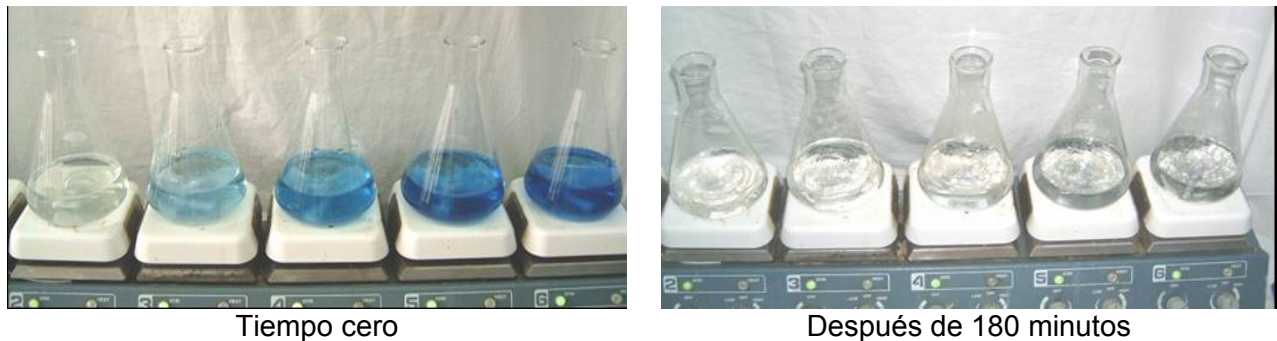


Figura 4.5 Remoción del colorante.

### 4.3 ELECTRODEPOSICIÓN DE POLIANILINA.

En la figura 4.6 se aprecian tres picos anódicos en potenciales de 250, 550 y 1000 mV, estos correspondieron a la formación del polímero, en el cual se observa que a medida que aumentan los ciclos, la densidad de corriente se incrementa.

Esto se debe principalmente al aumento del área, lo cual implica que efectivamente se efectuó un crecimiento de película en el medio de soporte.

Con respecto a la electropolimerización este método presentó una gran adherencia a la malla de acero, con el inconveniente de que el depósito no se efectuó de manera uniforme.

Desafortunadamente el recubrimiento no fue lo suficientemente fuerte como para resistir flujos prolongados y turbulentos a los cuales será sometida. Por lo que dichas condiciones fueron descartadas como metodología para efectuar los recubrimientos.

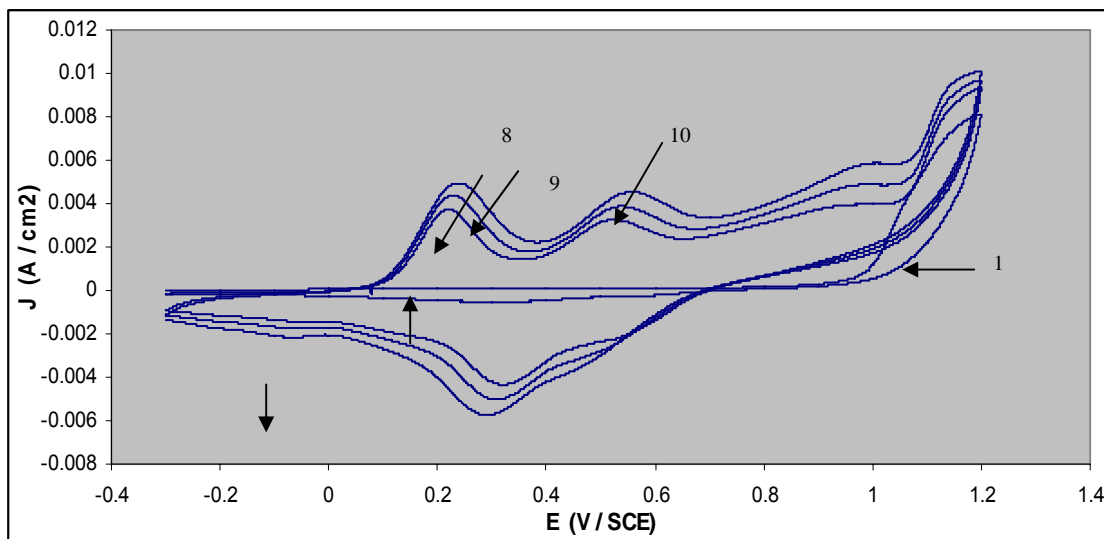


Figura 4.6 Voltamperometría de -300 mV a 1200 mV, barrido de potencial 30 mV/s, 10 ciclos de potencia, ER: ECS, ET: acero ASTM 304, CE: acero 304, en 1 M Anilina y 0.5 M  $H_2SO_4$ .

En la figura 4.7 se muestra un voltamperograma mejor definido, esto es debido principalmente al modo en que se operó el sistema, el cual consistió en efectuar un barrido de -300 a 1500 mV provocando primero una oxidación del sistema con el fin de abrir la ventana electroactiva, realizandola en un sólo ciclo.

Finalmente se efectuó el deposito en 10 ciclos de potencia con una ventana de -300 a 1200 mV, en esta figura (4.9) se puede ver la formación de un segundo pico catódico en potenciales de -200 a 200 mV en dicho potencial se formó la especie de interés.

La ventaja de utilizar dicho modo de operación nos permitió obtener un recubrimiento con una gran adherencia a la malla, desafortunadamente se presentó deposición en los electrodos auxiliares y dejó una zona no cubierta en el electrodo de trabajo por lo que el recubrimiento no fue uniforme.

Este fenómeno es atribuido al empleo de un par de electrodos auxiliares los cuales muy posiblemente provocaron que las líneas de corriente no fuesen iguales y se efectuará una deposición no uniforme.

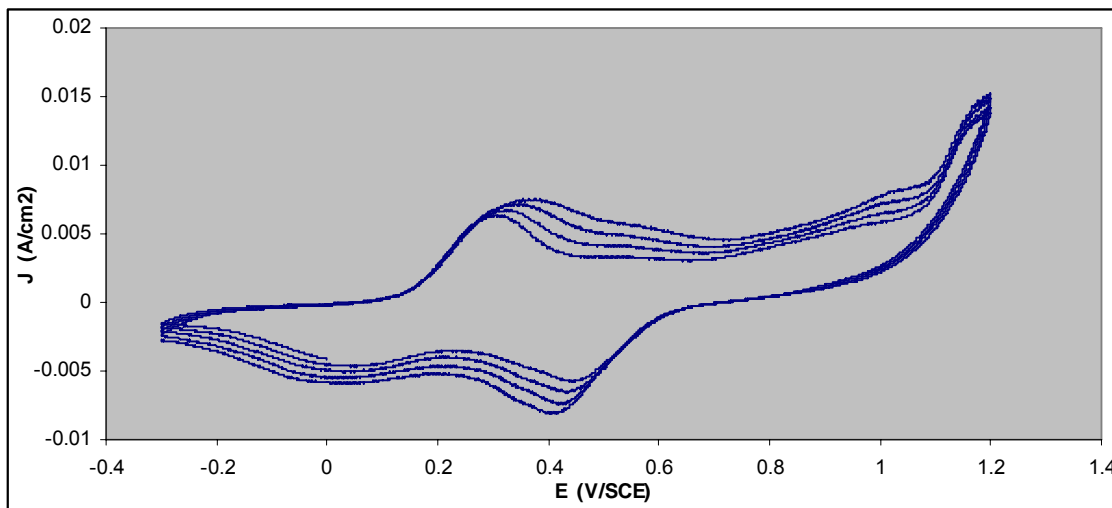


Figura 4.7 Voltamperometría de -300 mV a 1200 mV, barrido de 30 mV/s, 10 ciclos, ER: ECS, ET: acero ASTM 316, CE: acero 304, Solución 0.5 M Anilina y 0.5 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> con procesos convectivo sobre el electrodo

Para esta electrodeposición primeramente el sistema se sometió a un barrido de -300 a 1500 mV (con la finalidad de abrir la ventana electroactiva) en dos ciclos, la figura 4.8 se observa que el depósito se efectuó en 12 ciclos con una ventana de -300 a 1000 mV. También se ve la formación de un pico catódico en potenciales de -100 a 0 mV en dicho potencial se forma la especie de interés. El único inconveniente que presentó el método fue la deposición sobre el electrodo auxiliar.

Pese a tal inconveniente, mediante el empleo de esta técnica se logró recubrir perfectamente todas las zonas para el electrodo de trabajo permitiendo obtener un recubrimiento con una gran adherencia a la malla.

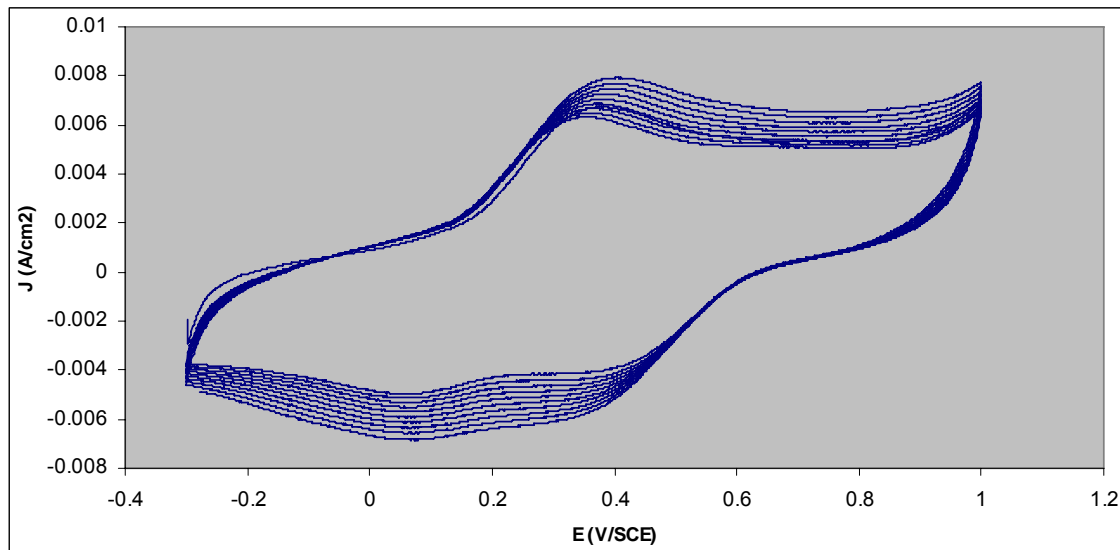


Figura 4.8 Voltamperograma de -300 mV a 1000 mV, barrido de 30 mV/s, 12 ciclos, ER: ECS. ET: acero ASTM 316, CE: acero 304, Solución 0.5 M Anilina y 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

De esta manera podemos decir que se tienen diferentes depósitos, la primera utilizó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y presentó un depósito uniforme con la desventaja de ser poco resistente y presentar desprendimiento, adicionalmente el medio dopante reduce la vida útil del medio de soporte.

El segundo caso se utilizó H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> como medio dopante. Este proporcionó una protección al soporte siendo más eficiente cuando se tiene el cuidado de efectuar primeramente dos ciclos de -300 a 1500 mV y posteriormente cerrar la ventana electroactiva de 1500 a 1200 mV, en 12 ciclos.

Bajo dicho procedimiento se llevó a cabo la electropolimerización del material de relleno para la celda electroquímica tipo filtro prensa.

Por otra parte el medio dopante es un factor determinante ya que ocupa los sitios activos en la cadena polimérica y sirve de elemento en la formación de la polianilina.

De esta manera se tiene que el depósito debe efectuarse con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 2 M con dos ciclos de -300 a 1500 mV, estos ciclos deberán ser a barridos no mayores de 30 mV/s, con una ventana de -300 a 1000 mV en 12 ciclos sin agitación y una concentración de 0.5 M de Anilina.



4.4 CARACTERIZACIÓN DE LA POLIANILINA

4.4.1 Microscopía electrónica

La tabla 4.4 muestra el análisis elemental.

Tabla 4.4 Análisis de los elementos (Pani)

Elemento	Elemento en %	Atomico en %
C	47.80	55.28
N	29.68	29.43
O	12.66	10.99
P	8.86	3.97
S	0.43	0.18
Fe	0.57	0.14
Total	100.00	100.00

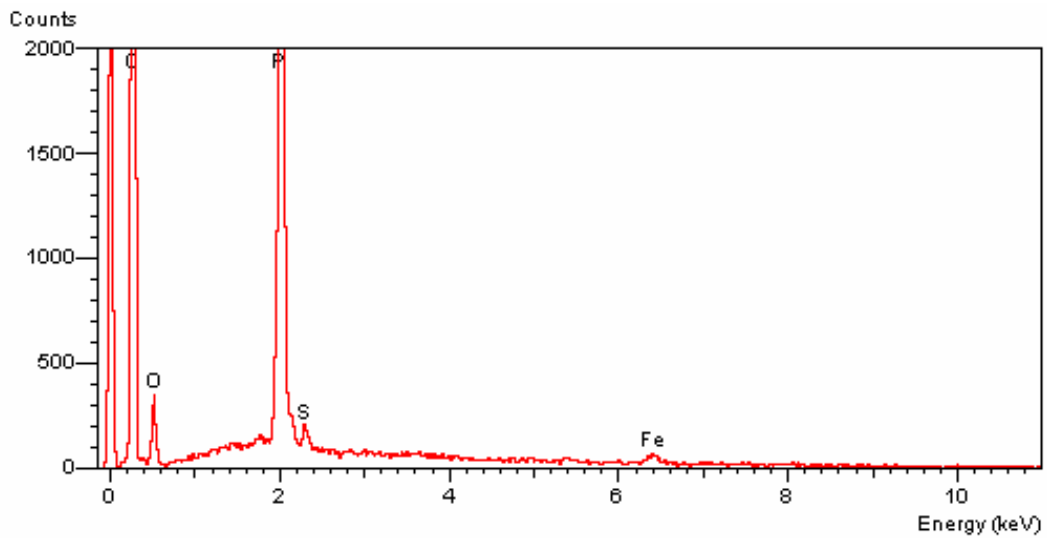


Figura 4.9 Análisis de los elementos, electrodo acero inoxidable/Polianilina.

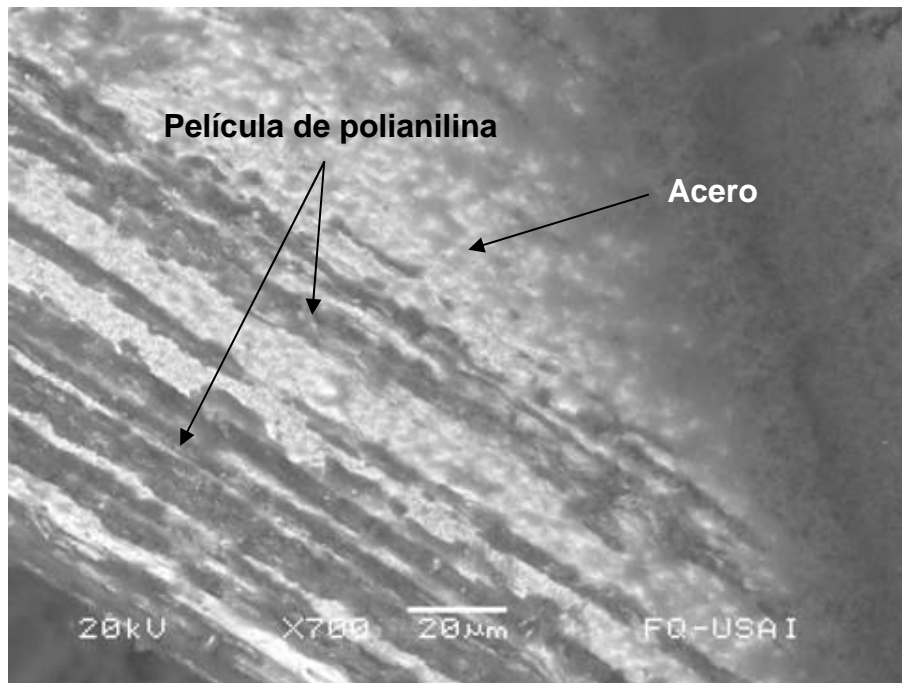


Figura 4.10 SEM Película de polianilina parcialmente depositada sobre acero inoxidable.

Como se puede apreciar la figura 4.11 muestra la morfología que presentó la película de polianilina depositada electroquímicamente sobre acero inoxidable.

Estas estructuras poseen forma de microfibras cilíndricas con diámetros promedios menores a los  $0.025 \mu\text{m}$  (figura 4.12), estos microtubos proporcionan una gran área superficial, lo que favorece la generación de peróxido de hidrógeno.

Esta electropolimerización presentó uniformidad pero hay ciertas áreas en que se observan aglomeraciones (3er figura parte superior derecha) las cuales disminuyen el área de contacto, estas aglomeraciones son atribuidas a un sobrecrecimiento del polímero.

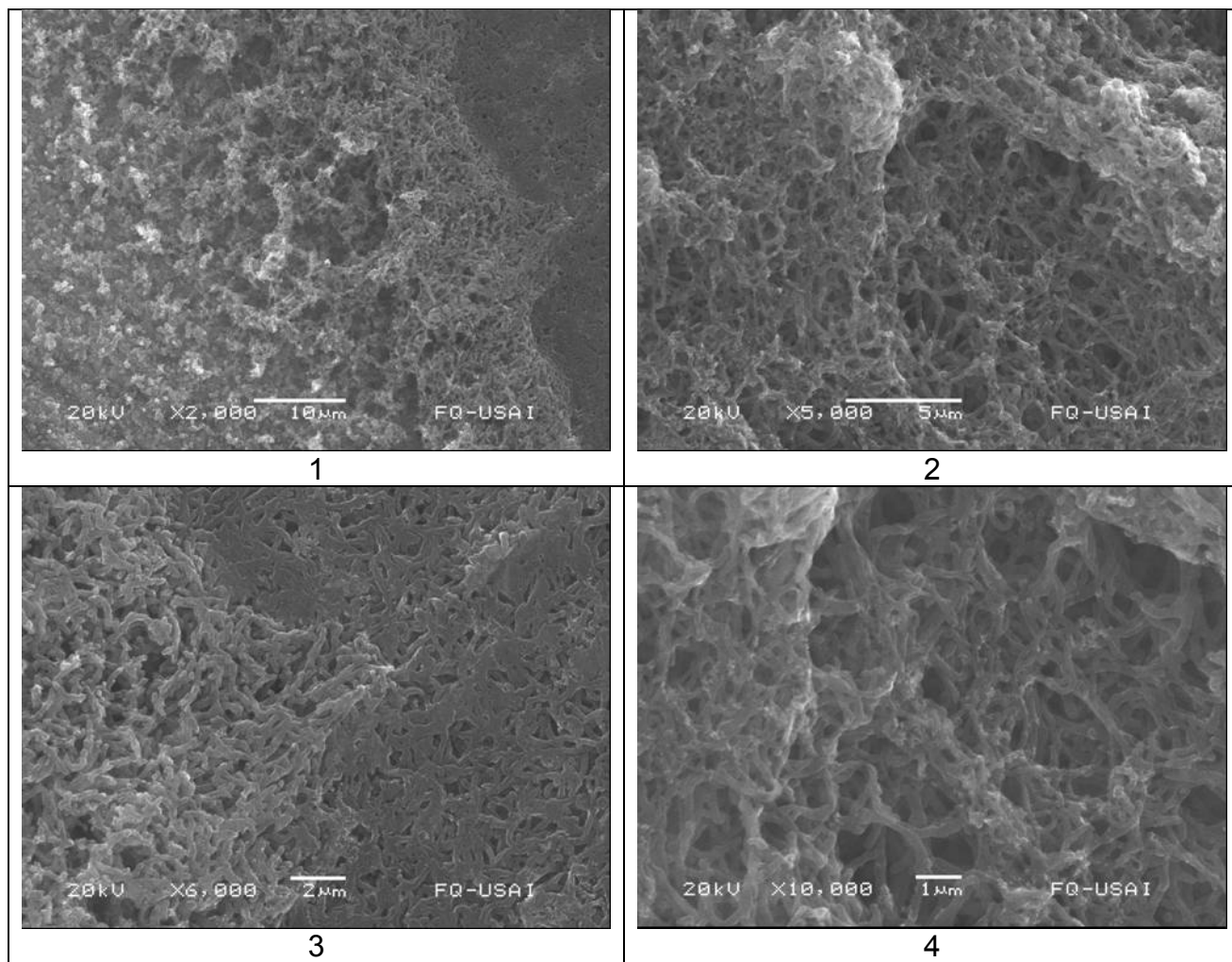


Figura 4.11 Deposición de polianilina, con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  2 M a dos ciclos de -300 a 1500 mV, barridos de 30 mV/s, con una ventana de -300 a 1000 mV en 12 ciclos, 0.5 M de Anilina.

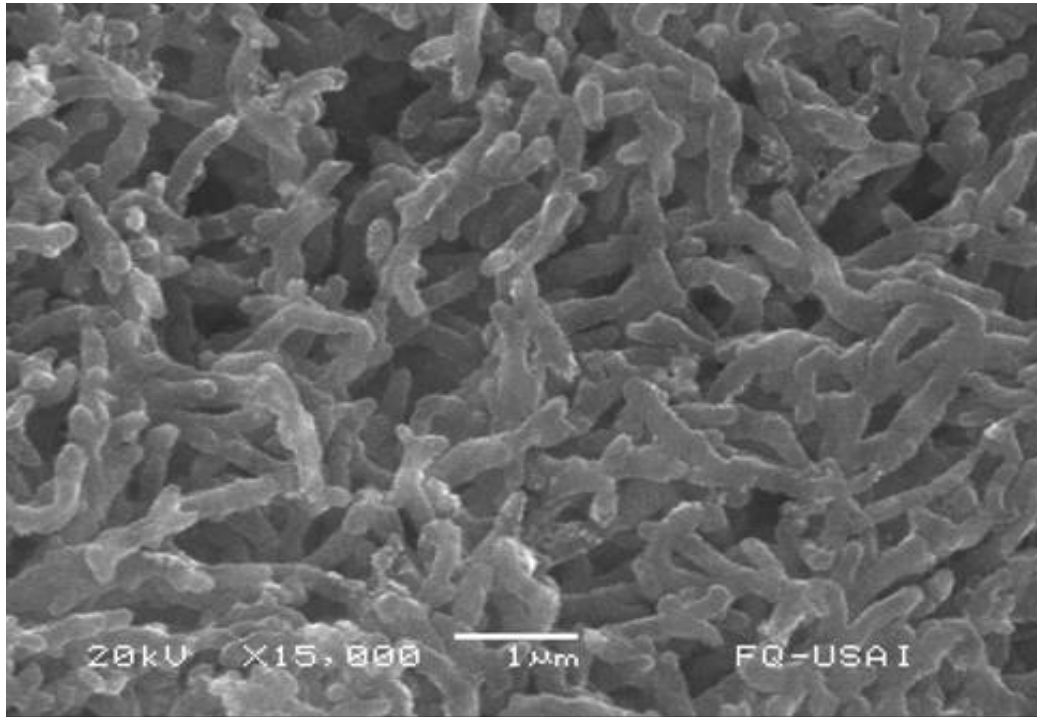


Figura 4.12 Microtubos que poseen un diámetro inferior a  $0.20 \mu\text{m}$  a  $0.25 \mu\text{m}$ .

#### 4.4.2 Caracterización de la polianilina después de ser utilizada

El polímero electrosintetizado (polianilina) fue sometido constantemente a una reducción durante la electrogeneración del peróxido de hidrógeno en una celda electroquímica de compartimentos separados por una membrana aniónica así como a un proceso de oxidación que fue efectuado al exponer el material con el medio ambiente.

En estado oxidado la PANi presentó un cambio de coloración de verde esmeralda a un (estado reducido) azul púrpura (forma menos conductora), hasta obtener una (oxidación del material) coloración marrón oscura, la cual no se encuentra reportada en la literatura.

Estructuralmente el material no presenta cambios significativos como lo muestran la figura 4.13 pero electroquímicamente sí presenta cambios en la conducción de electrones y como consecuencia una disminución en la eficiencia de reducción de oxígeno y una menor generación de peróxido de hidrógeno.

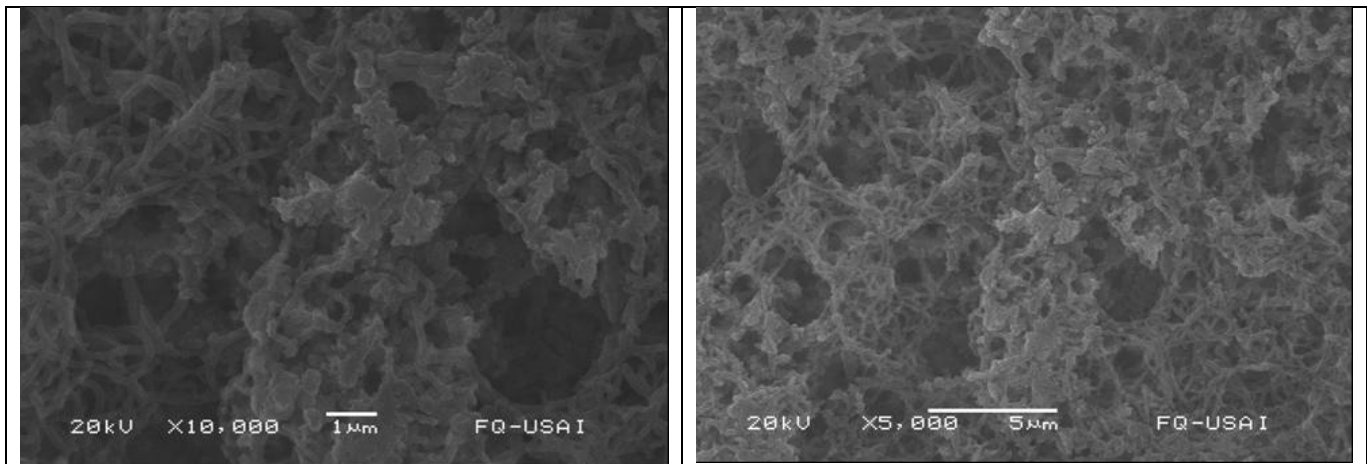


Figura 4.13 Los microtubos no presentan cambios significativos después de ser sometidos a condiciones de oxidación y reducción por parte del sistema.

#### 4.5 GENERACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO CON FIELTRO DE CARBÓN, FIBRAS DE ACERO CON Y SIN RECUBRIMIENTO DE POLIANILINA.

En este apartado se evaluó la electrogeneración de peróxido de hidrógeno empleando tres diferentes materiales (fieltro de carbón, acero recubierto con PANi, acero sin recubrir) con tres diferentes condiciones de operación las cuales son mostradas en la tabla 4.5:

Tabla 4.5 Condiciones de operación empleadas para la electrogeneración del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Condiciones de operación	1	2	3
Amperaje A	0.02	0.03	0.03
Voltaje V	1.2	1.3	1.3
Caudal mL/min	10	10	10
Recirculación mL/min	10	0	10
Flujo total de entrada mL/min	20	10	20
TRH (min) compartimiento catódico	1.93	3.87	1.93
Recirculación oxigenada mL/min	No	No	No
Temperatura	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Oxígeno	Saturación	Saturación	Saturación
pH	3	3	3

La figura 4.14 muestra las concentraciones obtenidas con las tres mejores condiciones de operación de celda.

Obteniendo valores superiores a los 18 mg/L al aplicar una corriente de 0.03 A, con un potencial de celda de 1.3 V, el caudal de alimentación fue de 20 mL/min y una recirculación del 50 % por parte de la corriente de flujo que electrogenera el peróxido de hidrógeno.

Este aumento es superior en tres y cuatro unidades con respecto a las otras dos condiciones, las cuales poseen valores muy cercanos y no presentan un diferencial de concentración considerable uno del otro.

La concentración más baja se obtuvo de 14.51 mg/L con un amperaje de 0.02 A, con una diferencia de potencial de 1.2 V, la alimentación fue de 20 mL/min con una recirculación del 50% del  $H_2O_2$  electrogenerado.

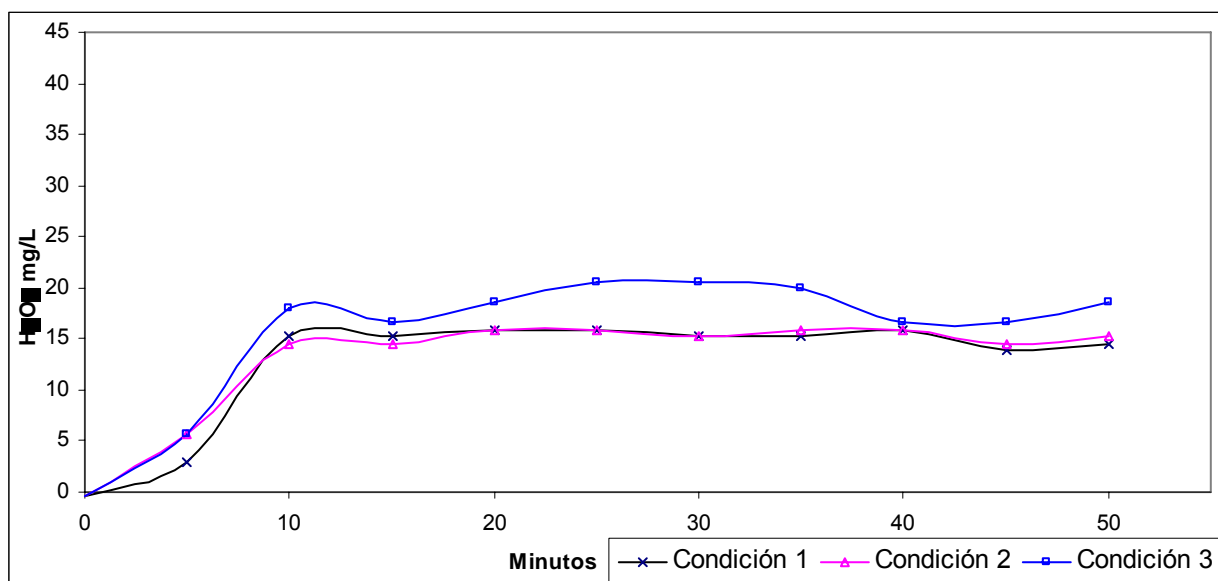


Figura 4.14 Concentración de  $H_2O_2$  con tres diferentes condiciones de operación empleando como cátodo fieltro de carbón.

Para el material recubierto por el polímero orgánico (figura 4.15), la mayor generación de  $H_2O_2$  fue todo lo contrario a la condición empleada para el fieltro de carbón.

Obteniendo valores muy cercanos a los 12 mg/L al aplicar una corriente de 0.02 A, con una diferencia de celda de 1.2 V, la alimentación fue de 20 mL/min con un recirculado del 50% por parte del  $H_2O_2$ .

Para este sistema se obtuvo la menor concentración para la condición en que el fieltro de carbón obtuvo la mejor generación de  $H_2O_2$ .

Esto pone de manifiesto que no necesariamente la mejor condición de operación para el cátodo de fieltro de carbón sea la más adecuada para el material electropolimerizado y no necesariamente las condiciones a las cuales fueron evaluadas sean las mejores para dicho material. Por lo que se recomienda realizar un estudio a mayor detalle ya que posiblemente el recubrimiento posea las características necesarias para lograr una mayor concentración de  $H_2O_2$ .

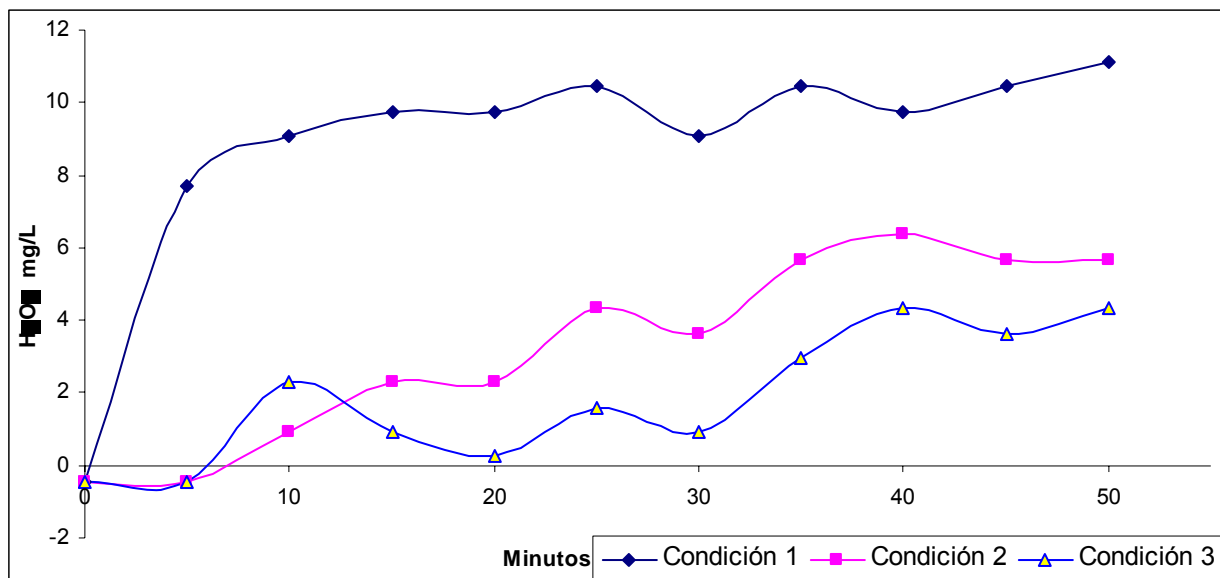


Figura 4.15 Concentración de  $H_2O_2$  con tres diferentes condiciones de operación empleando como cátodo fibras de acero recubiertas con polianilina.

Adicionalmente se sometió el medio de soporte (fibras de acero inoxidable) del polímero a las mismas condiciones de celda empleadas anteriormente.

Esto con el fin de demostrar que el soporte no está en condiciones de generar peróxido de hidrógeno y exponer que efectivamente el recubrimiento es el que efectúa la reducción de oxígeno en un medio ácido.

Como muestra la figura 4.16 los valores electrogenerados son inferiores a 2 mg/L, pero estos valores son debido al método cuantitativo empleado para la determinación de la especie de interés, más que a la producción de  $H_2O_2$ .

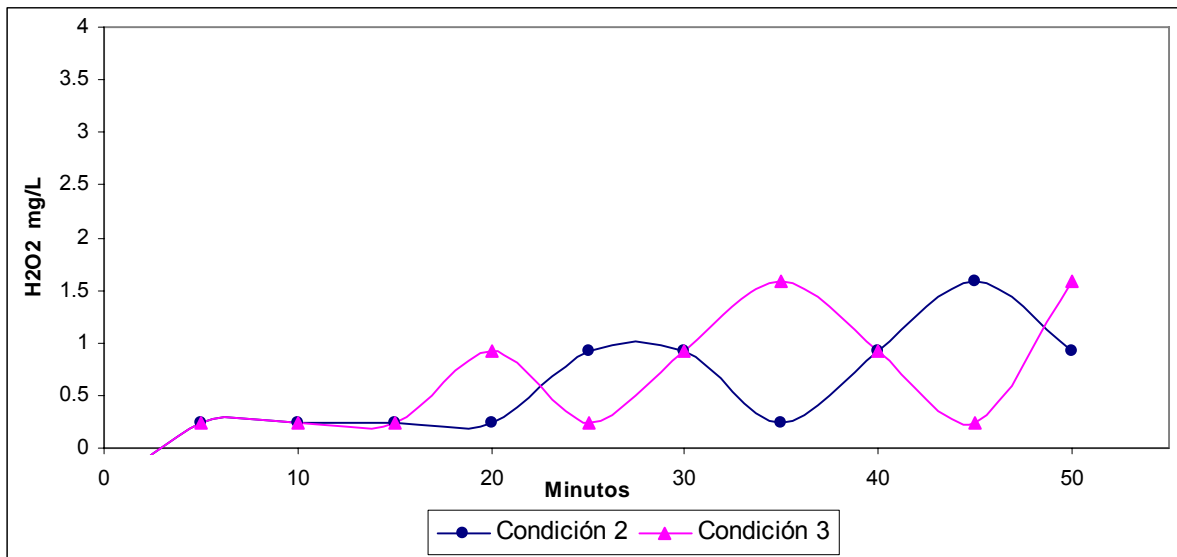


Figura 4.16 Concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con dos diferentes condiciones de operación empleando como cátodo fibras de acero sin recubrimiento.

Esta última figura (4.17) muestra las concentraciones máximas obtenidas bajo los tres diferentes modos de operación de celda, donde el fieltro de carbón muestra ser un 30% más eficiente que el polímero. Es de hacer mención que no es una marcada diferencia si se considera que las condiciones de operación favorecen más al fieltro de carbón que al polímero, ya que en este último sólo fueron probadas tres condiciones mientras que para el fieltro de carbón se realizó un estudio más minucioso en la sección 4.1.

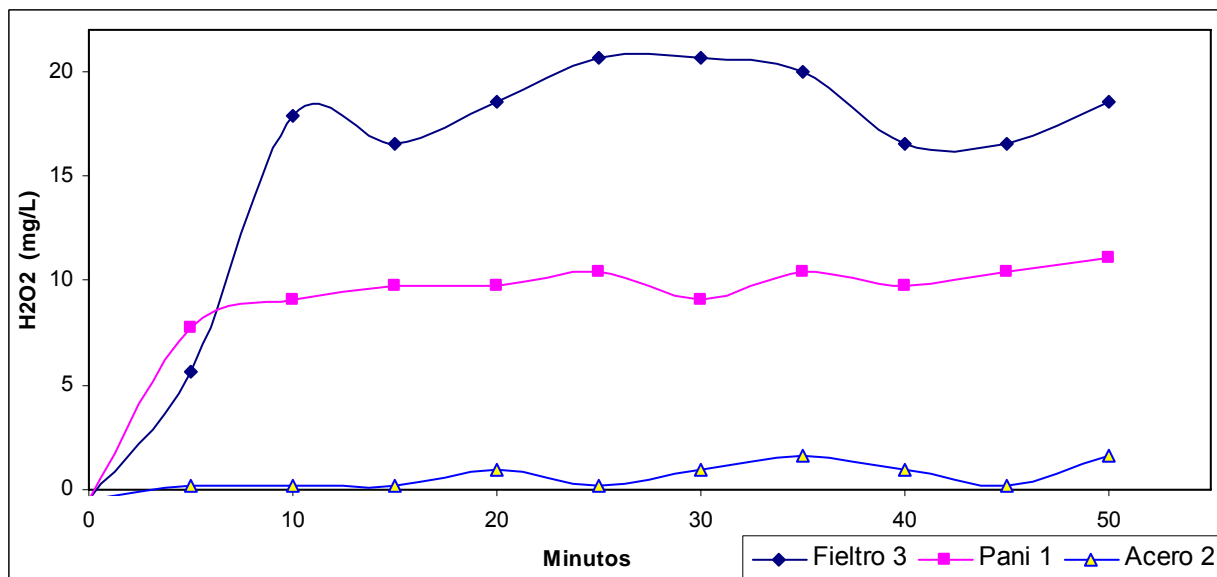


Figura 4.17 Concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con los tres diferentes materiales bajo las mejores condiciones de operaciones.



#### 4.6 PRUEBAS VOLTAMPEROMÉTRICAS SOBRE LOS ELECTRODOS EMPLEADOS PARA LA OXIDACIÓN ANÓDICA.

##### 4.6.1 Potenciales de oxidación para el electrodo de Ti.

La figura 4.18 muestra diferentes líneas las cuales corresponden al mismo material (Titanio) el cual fue sometido a diferentes potenciales de oxidación.

Se observa que a potenciales menores de 3 volts no existe un aumento considerable en la densidad de corriente, para valores mayores a 4 volts se percibe un incremento en la densidad de corriente de manera brusca.

A potenciales mayores de 4 volts, se tuvo un incremento en la densidad de corriente únicamente durante el primer ciclo, ya que en los siguientes ciclos, se tiene una caída repentina en la densidad de corriente, debido a la formación de una capa de  $\text{TiO}_2$ .

Dicha capa se caracteriza por ser poco conductora, provocando que la eficiencia del material se vea disminuida de manera significativa.

A este fenómeno donde el electrodo presenta una elevada resistencia al paso de corriente se le conoce como estado desactivado.

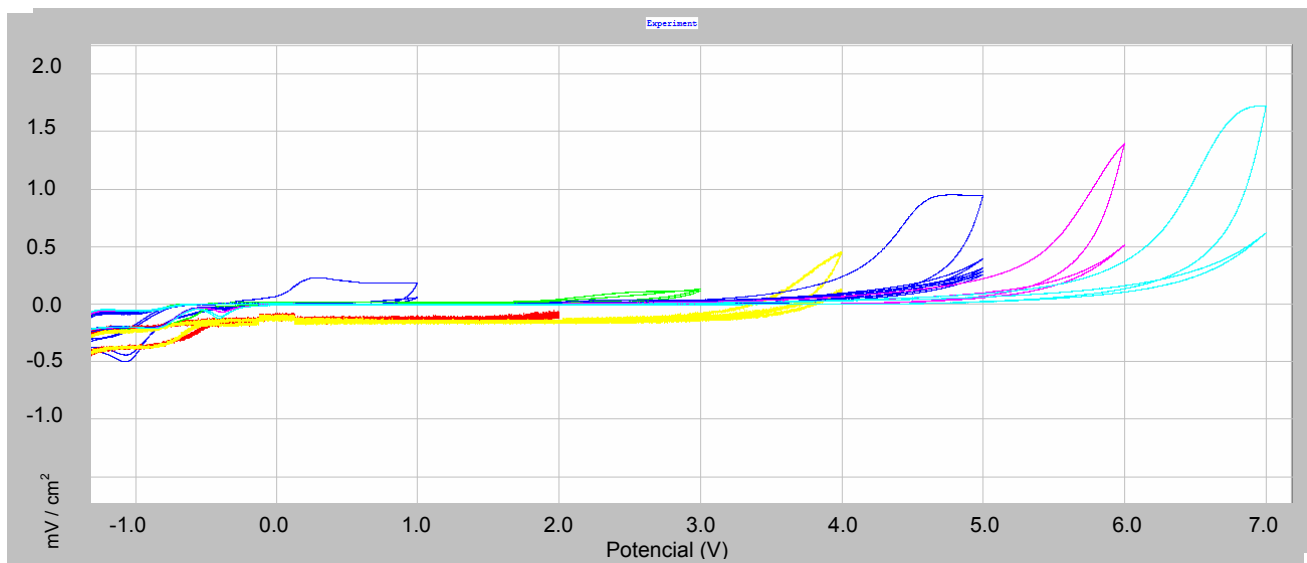


Figura 4.18 Voltamperograma, solución 1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH de 3, ET: Ti, CE: Grafito, ER: ECS, con 5 ciclos,  $v$ : 50 mV/s.

#### 4.6.2 Potenciales de oxidación para el electrodo de Ti/RuO<sub>2</sub>.

La figura 4.19 muestra un voltamperograma el cual se efectuó de -2000 a 7000 mV (eje de las abscisas) según fue descrita en la metodología 3.6.

En la figura se puede apreciar que a potenciales mayores a 1.1 la pendiente comenzó a incrementarse, lo que es igual a un incremento en la densidad de corriente (eje de las ordenadas, mA/cm<sup>2</sup>) obedeciendo este comportamiento básicamente a la ley de Ohm.

El recubrimiento sometido a varios potenciales no presentó desprendimiento. Cuando se presenta desprendimiento el fenómeno es conocido como decapado del depósito. Tampoco presentó fenómenos de disolución del sustrato, todo lo contrario su comportamiento fue sumamente estable, favoreciendo de manera significativa la evolución de oxígeno.

Respaldados por las pruebas voltamperometricas a las cuales se sometió el material, podemos asegurar está en condiciones de resistir potenciales mayores a 5 Volts sin que se vea afectado su funcionamiento.

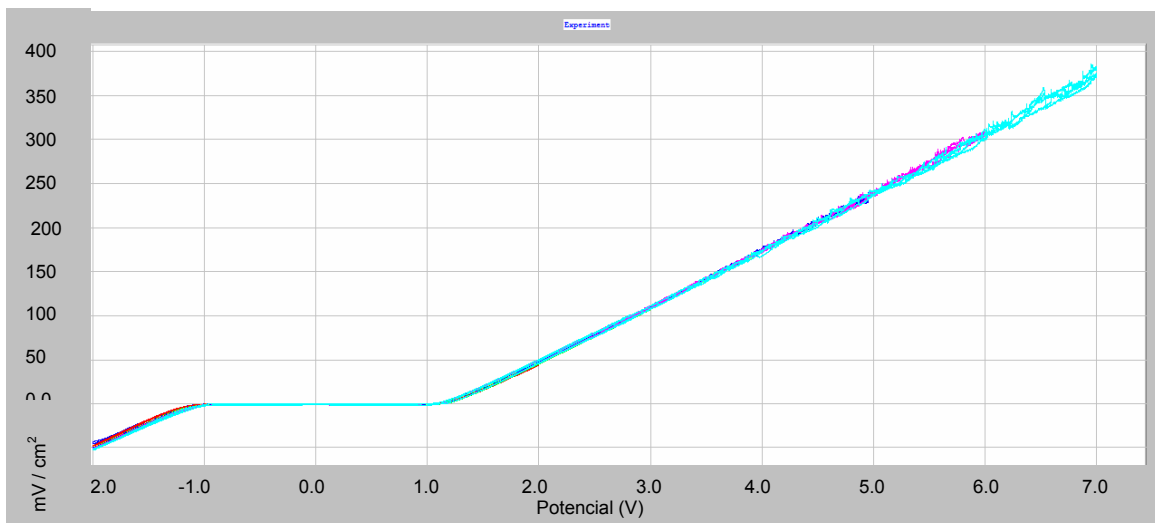


Figura 4.19 Voltamperograma, solución 1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con un pH de 3, ET: Ti/RuO<sub>2</sub>, CE: Grafito, ER: ECS, con 2 ciclos, v: 50 mV/s.

#### 4.6.3 Potenciales de oxidación para el electrodo de Ti/PtPdO.

La figura 4.20 muestra el comportamiento del recubrimiento, observándose que a potenciales mayores a 1.3 V la pendiente comienza a incrementarse de igual manera que en el caso anterior.

El material no presentó desprendimiento aparente, ni tampoco presentó pasivación del sustrato (Ti) metálico, el cual se hubiese visto reflejado en una disminución de la densidad de corriente, ya que el  $\text{TiO}_2$  no es un buen conductor electrónico, tampoco se presentó una disolución del depósito.

Con estas pruebas podemos afirmar que el material no presentó problemas al ser sometido a potenciales mayores a los 5 volts, adicionalmente se observó que el recubrimiento favoreció de manera significativa la evolución de oxígeno, convirtiéndolo en un excelente material para llevar a cabo la oxidación anódica.

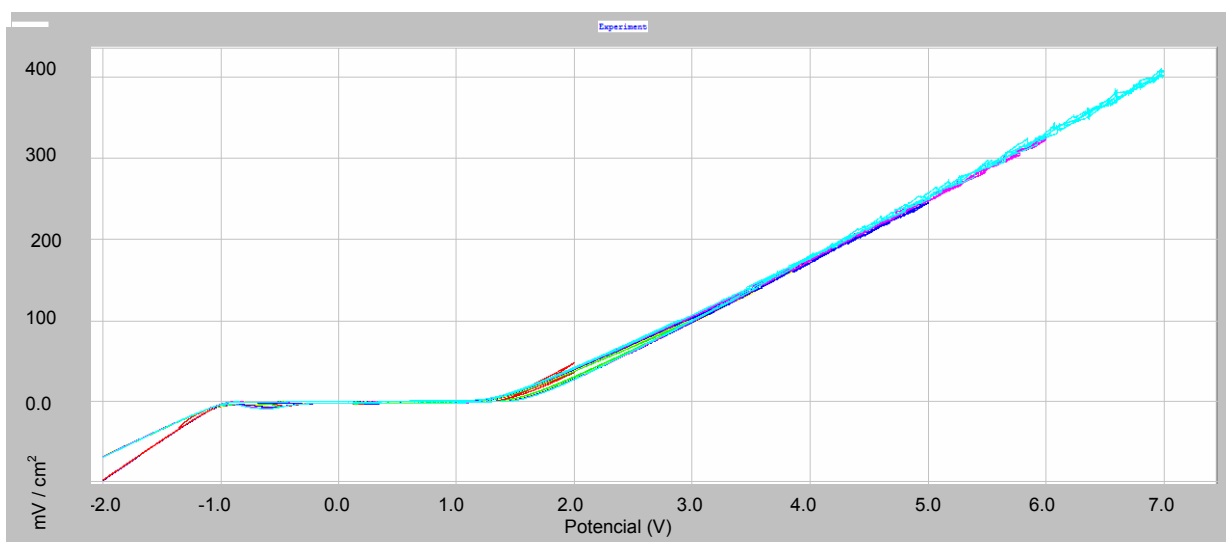


Figura 4.20 Voltamperograma, solución 1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , con un pH de 3, ET: Ti/PtPdO, CE: Grafito, ER: ECS, con 2 ciclos,  $v$ : 50 mV/s.

#### 4.6.4 Potenciales de oxidación para los electrodos de Ti, Ti/RuO<sub>2</sub>, Ti/PtPdO.

En la figura 4.21 se observar el comportamiento para los tres diferentes materiales utilizados en la oxidación anódica, dos de los cuales fueron recubiertos mediante la técnica de descomposición térmica, conocidos como DSA, estos electrodos presentan un comportamiento muy parecido.

Para el electrodo Ti/PtPdO (línea roja) la densidad de corriente empieza a aumentar a potenciales de 1.3 Vol y alcanza una mayor densidad de corriente que el material recubierto con RuO<sub>2</sub> (línea verde), el cual aumenta la densidad de corriente a potenciales de 1.1 V pero alcanza una menor densidad de corriente al límite superior de potencial impuesto.

Caso contrario para el material sin recubrimiento (Ti, línea azul) presenta una pasivación a partir de los 4 Vols, fenómeno que se observa con mayor detalle en la figura 4.18.

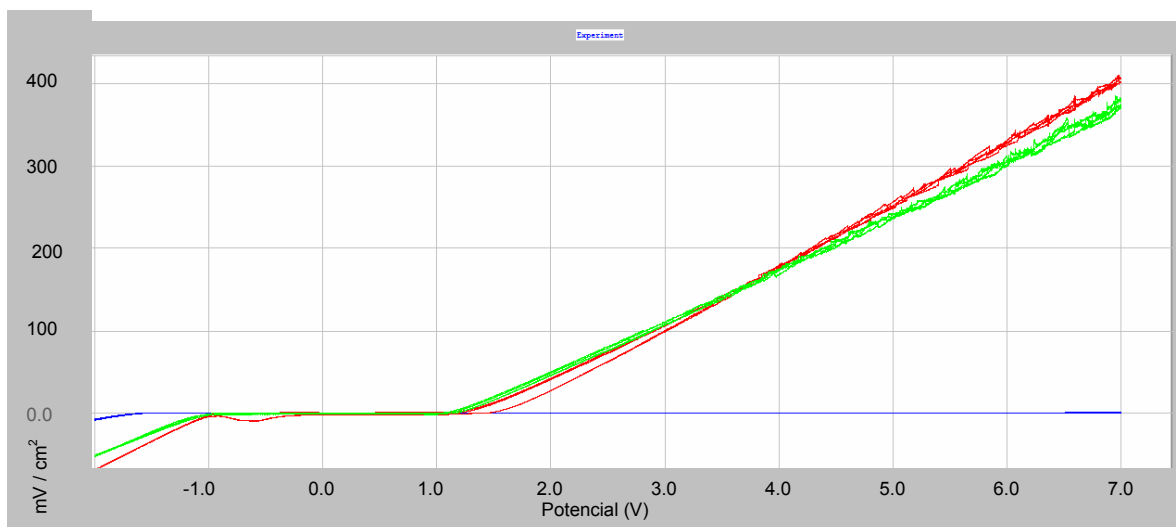


Figura 4.21 Voltamperograma, solución 1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH de 3, ET: Ti, Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/PtPdO, CE: Grafito, ER: ECS, v: 50 mV/s.

## 4.7 POTENCIALES DE OXIDACIÓN PARA EL FENOL.

### 4.7.1 Potenciales de oxidación para el fenol sobre electrodo de Ti/RuO<sub>2</sub>.

En el voltamperograma (figura 4.22) presentó un pico anódico entre los 800 y 1100 mV, el cual es atribuible a la oxidación del fenol, antes de 800 mV no se observó señal y después del valor de 1200 mV el comportamiento obedece al de una resistencia.

También se ven picos de reducción) entre los -600 a -800 mV, los cuales pueden ser atribuibles a la reacción de reducción del fenol, ya que este mismo voltamperograma difiere en la ausencia de picos formados cuando solamente es evaluado en el electrolito soporte sin fenol como es el caso de la figura 4.19.

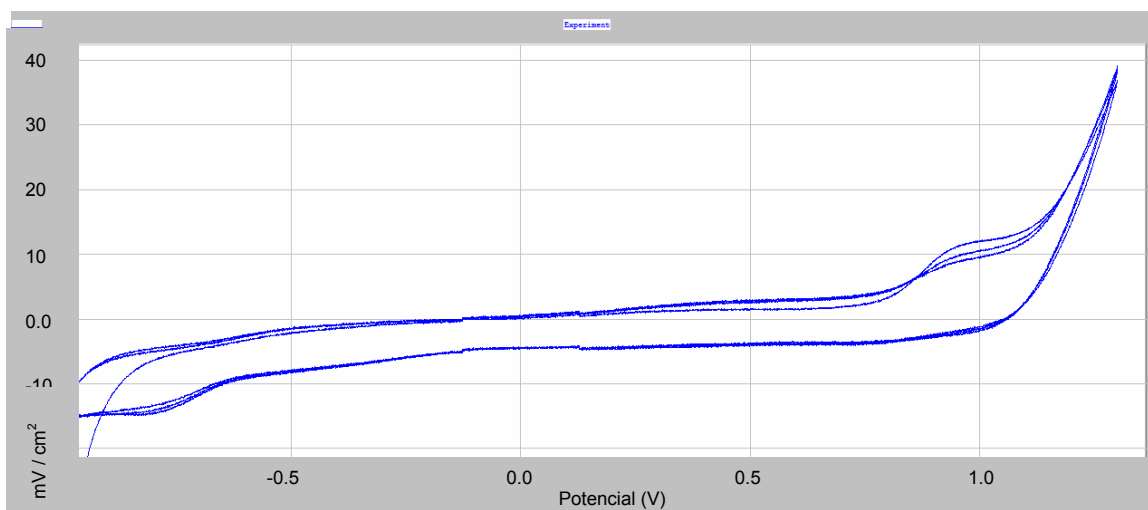


Figura 4.22 Voltamperograma, solución de fenol (200 mg/L), 1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH de 3, ET: Ti/RuO<sub>2</sub>, CE: Grafito, ER: ECS, ventana de -1000 a 1300 mV, v: 50 mV/s.

Para la figura 4.23 se observa la sobreposición de los diferentes potenciales aplicados a la solución conteniendo fenol, donde se muestra que independientemente de que tan amplia sea la ventana electroactiva siempre se presenta la señal de oxidación a potenciales cercanos a los 800 mV hasta 1100 mV.

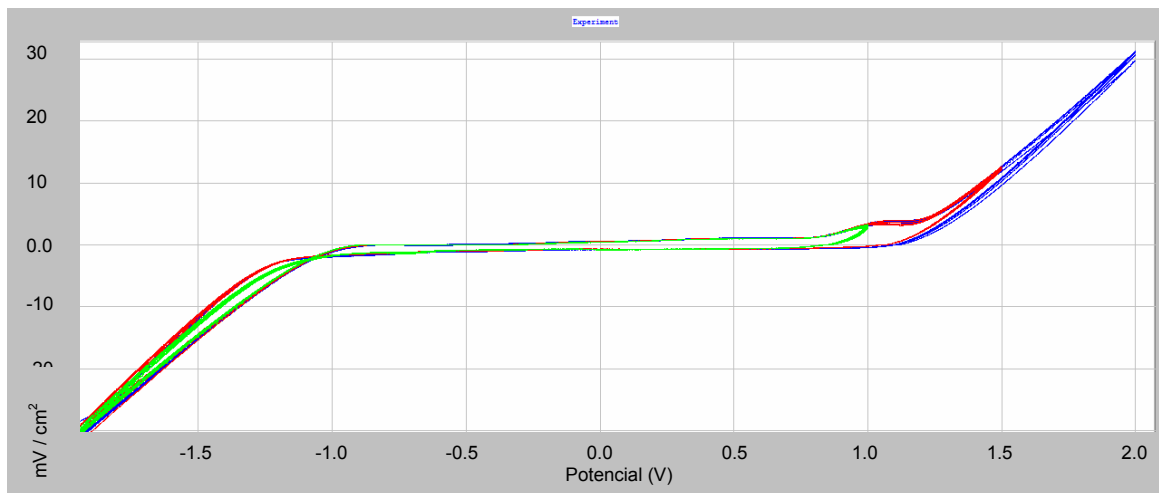


Figura 4.23 Voltamperograma, solución de fenol (1000 mg/L), 1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH de 3, ET: Ti/ $\text{RuO}_2$ , CE: Grafito, ER: ECS, ventana de -2000 a 1000,1500 y 2000 mV,  $v$ : 50 mV/s.

El potencial de oxidación para el fenol es independiente de la concentración (comparando figuras 4.22 y 4.23) y que siempre se efectuará a un potencial cercano a los 800 mV para el fenol por un electrodo recubierto por  $\text{RuO}_2$ , bajo las mismas condiciones del electrolito soporte.

#### 4.7.2 Potenciales de oxidación para el fenol sobre electrodo de Ti/PtPdO.

A diferencia del deposito  $\text{RuO}_2$  para el PtPdO el potencial de oxidación se encontró en un valor de 1000 mV, adicionalmente se observa (figura 4.24) la formación de dos pares (figura 4.33), el primero con un pico anódico en -750 mV el segundo a 1000 mV, para los picos catódicos se tienen en 250 mV que corresponde a la reacción de especie oxigenada que se forma sobre el electrodo en la dirección anódica y -500 mV, este último no muy bien definido. Otra posibilidad puede deberse al material del electrodo y no necesariamente al fenol.

Estos dos pares ponen de manifiesto la oxidación del fenol a otro compuesto vía electroquímica que posteriormente es oxidado nuevamente.

La especie intermediaria que se forma es poco probable determinar de qué especie química se trata mediante este procedimiento.

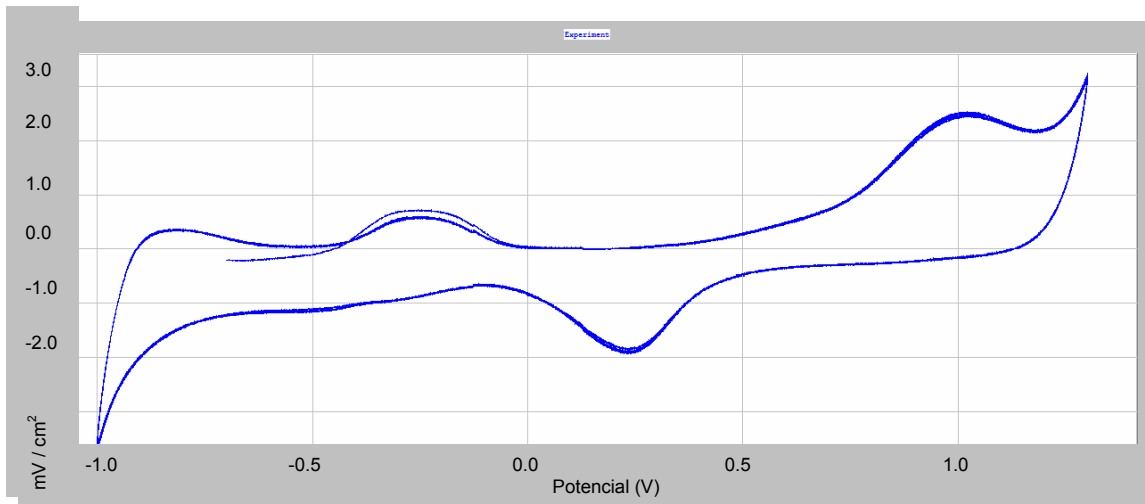


Figura 4.24 Voltamperograma, solución de fenol (200 mg/L), 1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH de 3, ET: Ti/PtPdO, CE: Grafito, ER: ECS, ventana de -1000 a 1300 mV,  $v$ : 50 mV/s.

La figura 4.25 muestra los potenciales a los cuales se efectúan las reacciones que corresponden a la oxidación del compuesto con valores de 900 mV, para el pico anódico y de -400 mV en reducción.

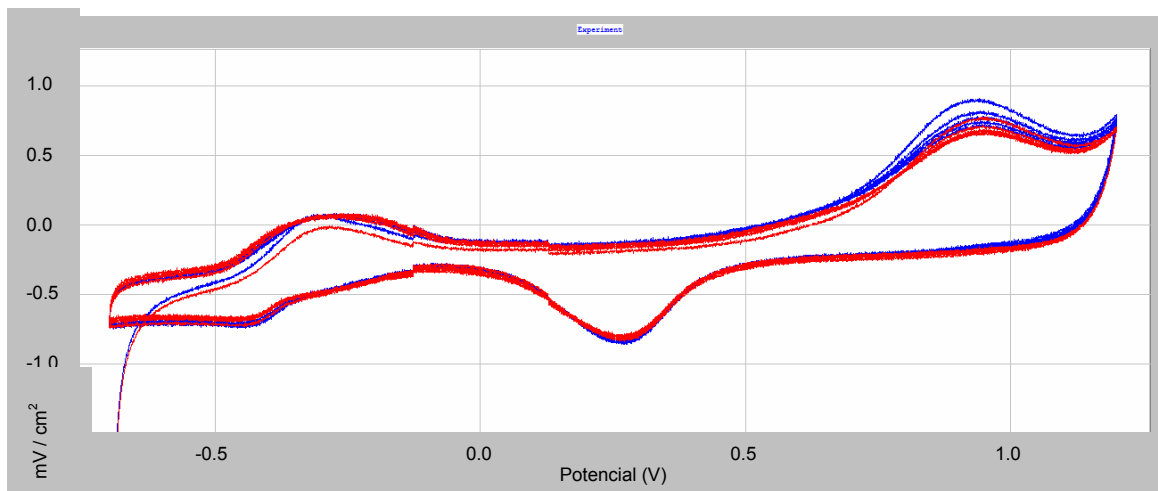


Figura 4.25 Voltamperograma, solución de fenol (200 mg/L), 1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH de 3, ET: Ti/PtPdO, CE: Grafito, ER: ECS, ventana de -700 a 1200 mV,  $v$ : 50 mV/s.

En la figura 4.26 podemos observar que el potencial de oxidación para el fenol llevándose a cabo sobre una superficie de PtPdO es muy independiente de la concentración y que este siempre se efectuará a un potencial cercano a los 900 mV.

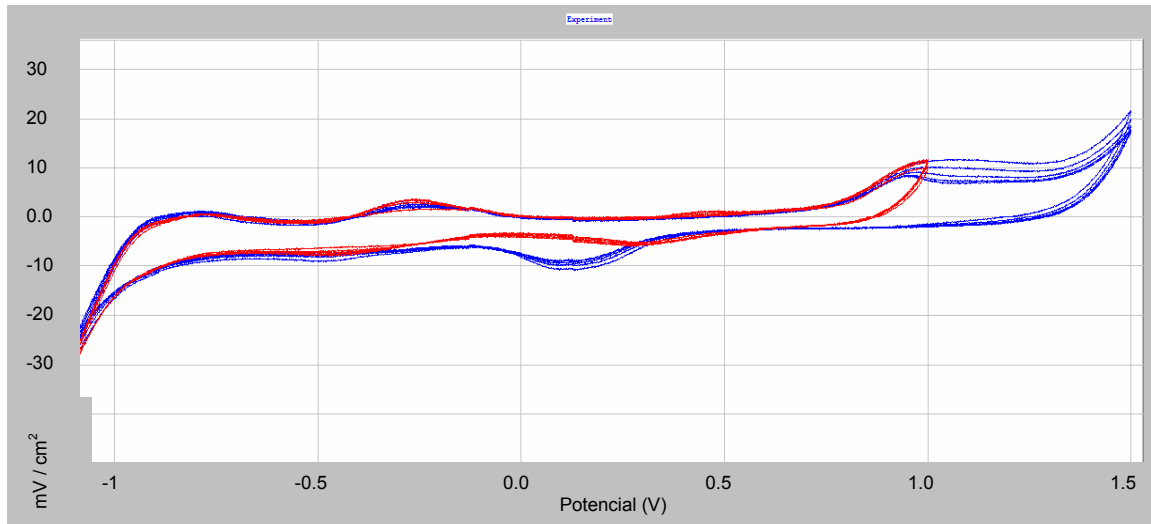


Figura 4.26 Voltamperograma, solución de fenol (1000 mg/L), 1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH de 3, ET: Ti/PtPdO, CE: Grafito, ER: ECS, ventana de -2000 a 1000 a 1500 mV, v: 50 mV/s.

La figura 4.27 muestra el comportamiento para el Ti a tres diferentes aperturas de ventanas en oxidación, donde se observó que el Ti es un material que no favorece la oxidación de compuestos orgánicos tal es el caso del fenol.

Esto queda evidenciado ya que en ninguno de los voltamperogramas se hace evidente la formación de picos anódicos y no queda de manifiesto potenciales de oxidación para el fenol por lo que se esperará que este material efectuó la remoción del fenol de forma muy deficiente o simplemente no realiza la remoción del fenol.

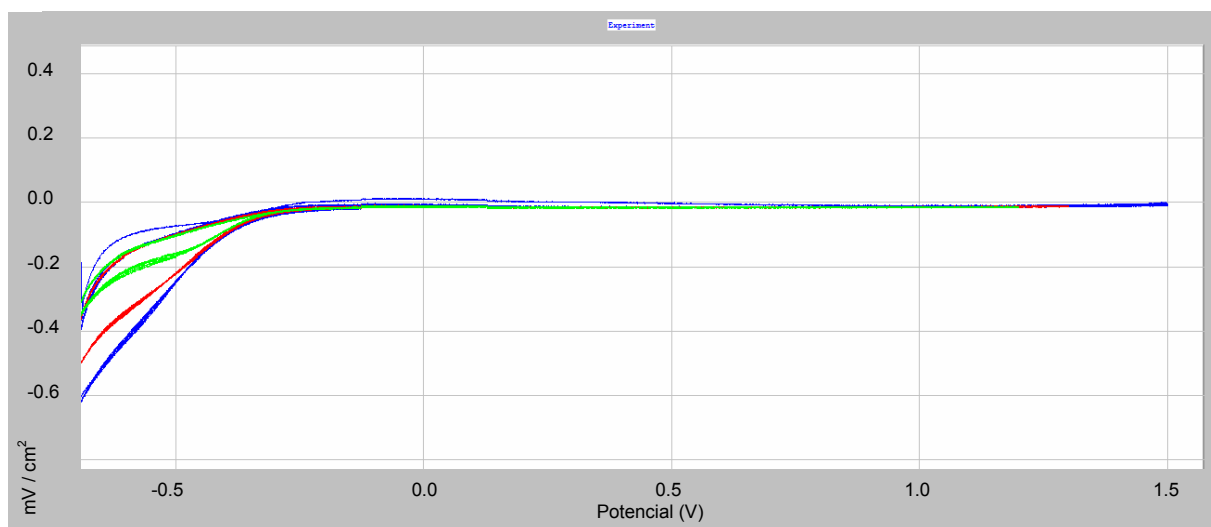


Figura 4.27 Voltamperograma, solución de fenol (200 mg/L), 1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH de 3, ET: Ti, CE: Grafito, ER: ECS, ventana de -700 mV a 1200 mV, 1300 mV y 1500 mV, v: 50 mV/s.



Para este caso (figura 4.28) se utilizó al Ti como elemento conductor electrónico, en el cual no fue posible determinar a que potencial se oxida el fenol sobre dicho material, lo único que se percibió fue un pequeño aumento en la densidad de corriente para posteriormente decaer, lo que significa que el material se esta pasivando.

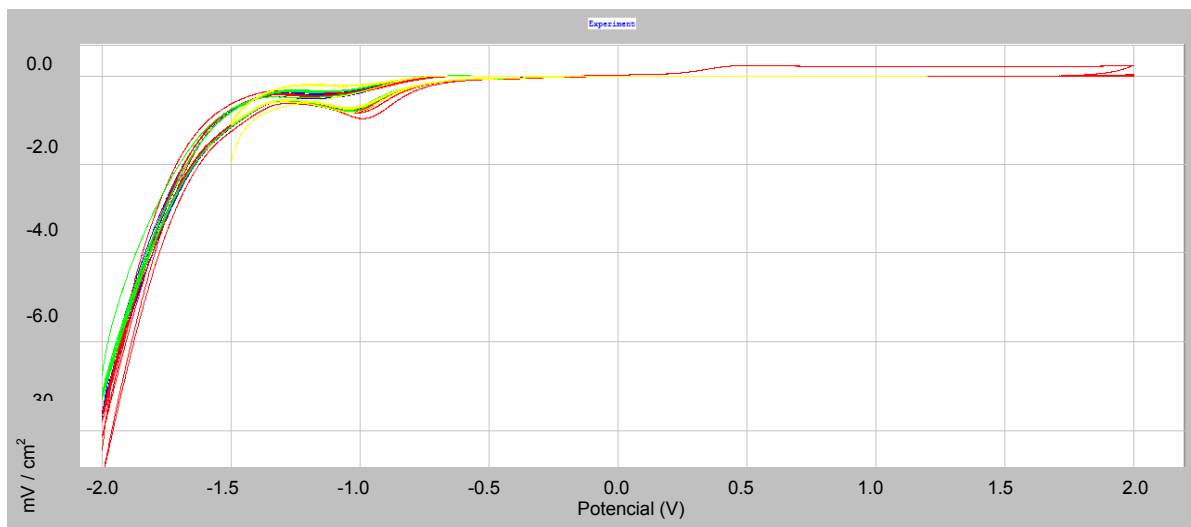


Figura 4.28 Voltamperograma, solución de fenol (1000 mg/L), 1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH de 3, ET: Ti, CE: Grafito, ER: ECS, ventana -2000 mV a 1000 mV, 1500 mV, 2000 mV y -1500 mV a 1200 mV, v: 50 mV/s.

#### 4.8 PRUEBAS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA SOBRE LOS ELECTRODOS DIMENSIONALMENTE ESTABLES.

##### 4.8.1 Microscopía electrónica sobre electrodo Ti/RuO<sub>2</sub>.

La tabla 4.6 muestra el análisis elemental para el Ti / RuO<sub>2</sub>.

Tabla 4.6 Análisis de elementos para RuO<sub>2</sub>

Elemento	Elemento en %	Atomico en %
C	13.49	32.22
O	21.30	38.20
Mg	0.36	0.42
Al	0.10*	0.10*
Si	0.40	0.40
S	0.18	0.16
Ti	32.61	19.53
Ru	31.56	8.96
Total	100.00	100.00

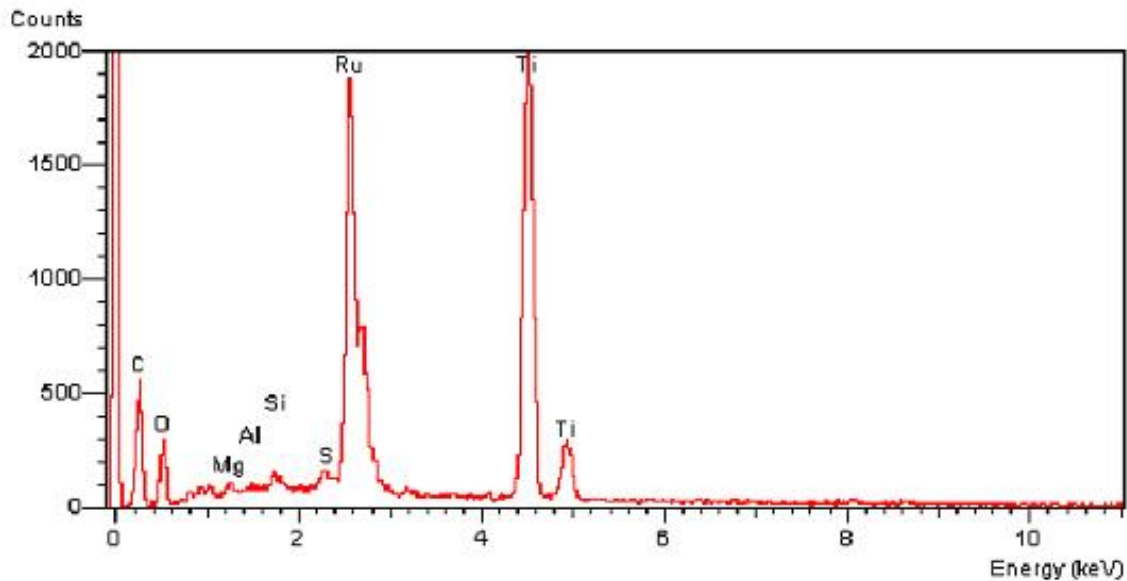


Figura 4.29 Análisis de los elementos, electrodo Ti/RuO<sub>2</sub>.

La malla de Titanio en que se efectuó el recubrimiento posee un espesor de 1.0 mm, por la parte plana de las caras.

Realizando observaciones por microscopía electrónica se ve que el recubrimiento no posee uniformidad, debido al método empleado para recubrirlo (pintado) presentó algunas imperfecciones, las cuales consistieron en pequeñísimas hojuelas que pueden llegar a desprenderse del soporte.

Estas pequeñísimas hojuelas tienen un espesor promedio de 0.5 micras y en algunas partes es mucho más fino el recubrimiento, presentándose espesores menores a 0.5 micras como lo muestra la figura 4.30, para este electrodo en particular se efectuaron seis capas, donde la última de ellas fue a la que se sometió al tratamiento final de activación.

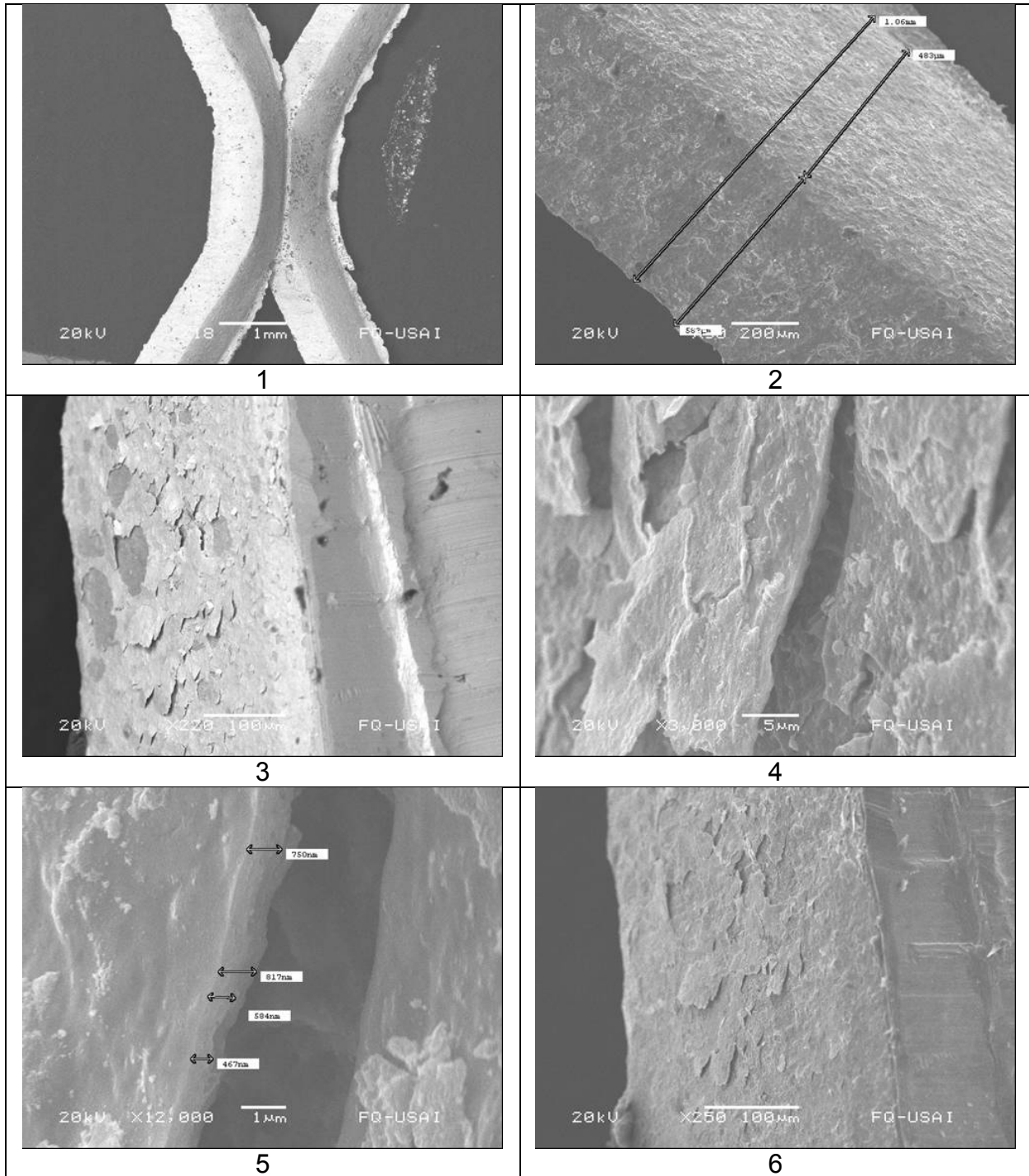


Figura 4.30 Recubrimiento de  $\text{RuO}_2$  sobre Ti, obtenido por descomposición térmica. La figura 4.31 muestra la face cubierta de la superficie, que presenta grumosidad e irregularidades que varían de tamaño los cuales se encuentran en intervalos de 18 a 30  $\mu\text{m}$ , dichas irregularidades son atribuidas a las temperaturas que fue sometido el recubrimiento, las cuales se encontraban en intervalos de 400 a 500  $^{\circ}\text{C}$ .

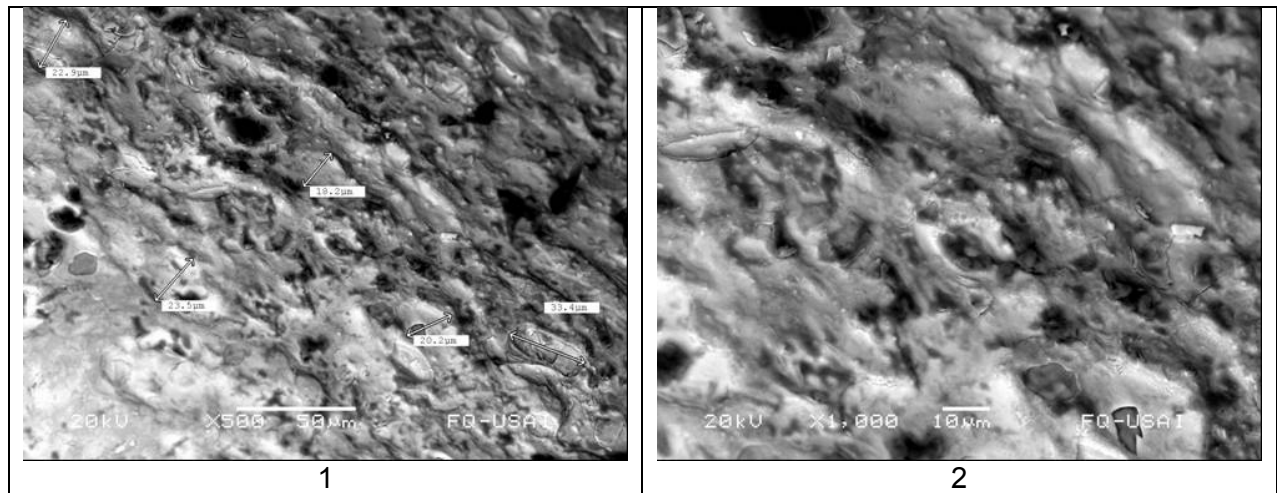


Figura 4.31 SEM para el recubrimiento de  $\text{RuO}_2$ , sometido a una temperatura de síntesis de  $500\text{ }^\circ\text{C}$

4.8.2 Microscopía electrónica sobre electrodo Ti/PtPdO.  
La tabla 4.7 muestra el análisis elemental para el Ti-PtPd.

Tabla 4.7 Análisis de elementos para Ti/PtPdO

Elemento	Elemento en %	Atomico en %
C	38.14	56.73
O	32.03	35.76
S	0.23	0.13
Cl	2.24	1.13
Ti	12.36	4.61
Fe	0.78	0.25
Pd	1.26	0.21
Pt	12.96	1.19
Total	100.00	100.00

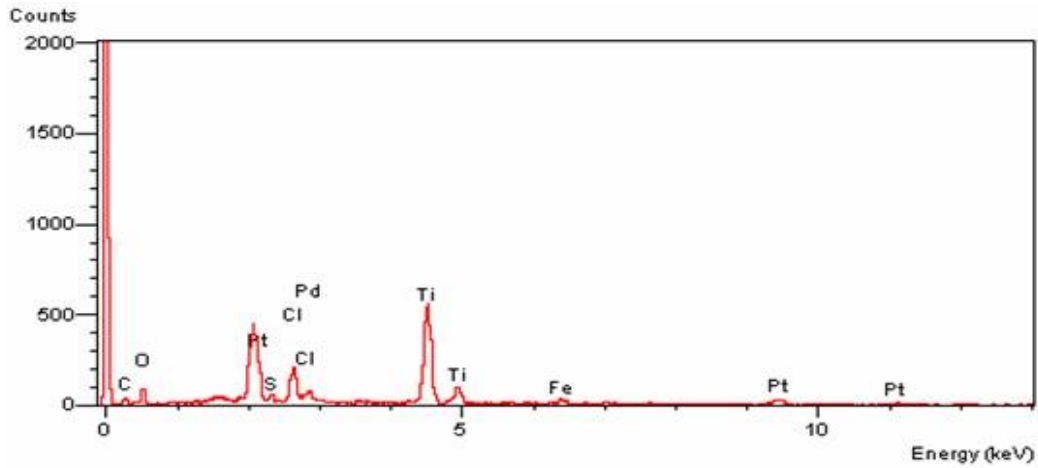


Figura 4.32 Análisis de elementos sobre el electrodo Ti/PtPdO

La morfología que presentó el deposito de PtPdO (figura 4.33) es diferente a la que presentó el  $\text{RuO}_2$ , ya que la primera posee una mayor uniformidad desde el punto de vista en que no se perciben hojuelas o desprendimiento de capas, adicionalmente la formación de grumos es mucho menor ya que estos en promedio se encuentran entre los 10 y 12  $\mu\text{m}$  a diferencia de los de  $\text{RuO}_2$  que poseen un tamaño promedio de 18  $\mu\text{m}$ .

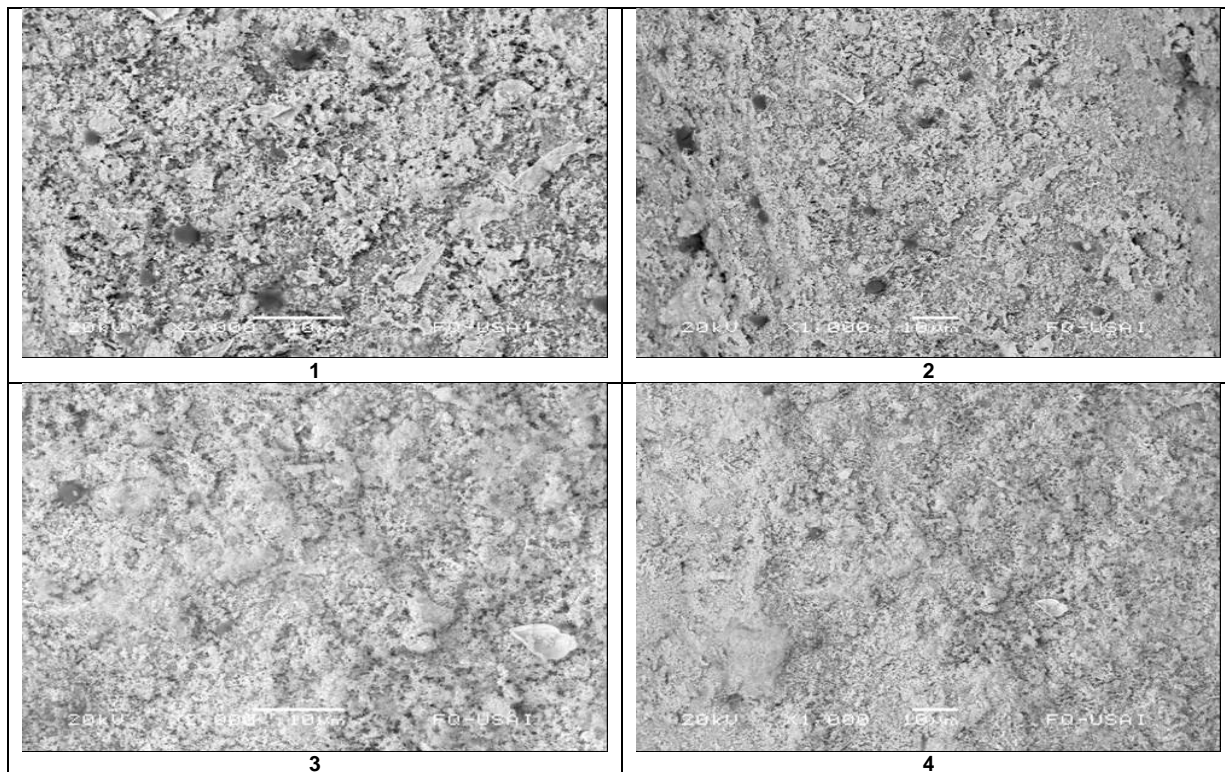


Figura 4.33 Deposito de PtPdO sobre malla de titanio efectuado por pintado, activado por descomposición térmica.

Un aspecto muy importante a considerar cuando se efectúa una deposición, es poder tener la certeza de que tan uniforme es el depósito y que también distribuidas están las especies de interés en el medio.

La figura 4.34 muestra la evaluación sobre el soporte, el cual presenta uniformidad de las especies Platino y Paladio lo que garantiza un área uniforme de contacto así como el buen funcionamiento desde el punto de vista electrocatalítico, por lo que se espera que tenga un excelente funcionamiento sobre la solución de prueba.

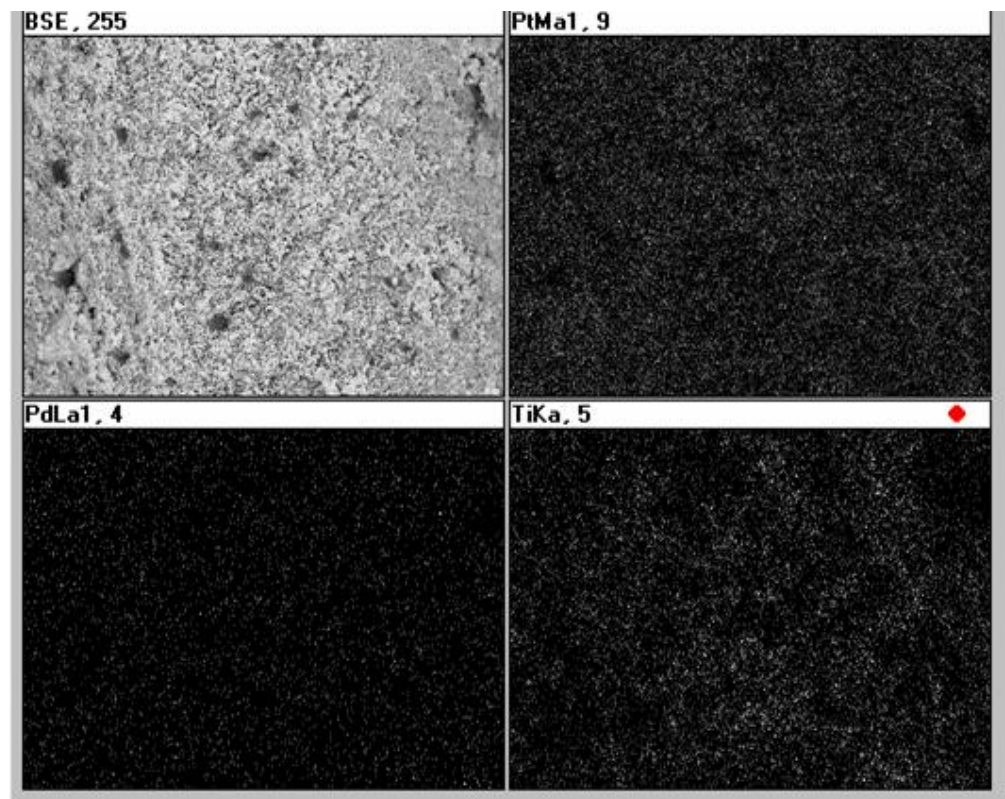


Figura 4.34 Speedmap, microscopía electrónica sobre electrodo Ti/PtPdO.

#### 4.8.3 Comparación entre el recubrimiento de Ti/PtPdO y Ti/RuO<sub>2</sub>.

La estructura que presentaron los dos (figura 4.35) recubrimientos es muy diferente una de otra, la primera presenta una grumosidad más fina y pequeña por lo que se intuye una mayor área de contacto (Izquierda, Ti/PtPdO), lo que se verá reflejado en una mayor remoción, caso contrario para el RuO<sub>2</sub> (derecha) que presenta grumosidad más gruesas reduciendo el área de contacto.

Cabe hacer mención que el área de contacto no es un factor determinante, como lo es el tipo de material, el cual recubre al soporte electrónico, que es quien realmente confiere el carácter electrocatalítico para efectuar la oxidación anódica.

Por lo que podemos mencionar que el poder electrocatalítico es intrínseco al material, no es lo mismo Pt que Pd ó rutenio; del mismo modo el comportamiento de sus óxidos será diferente.

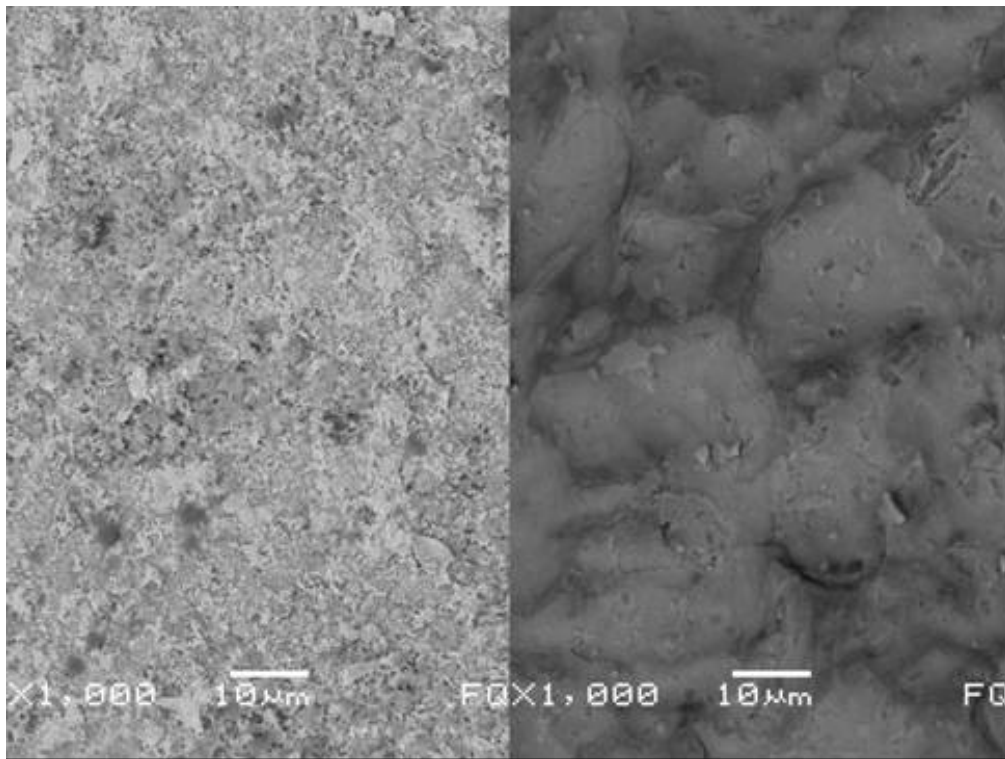


Figura 4.35 Comparación de la morfología de los recubrimientos, Ti/PtPdO y Ti/RuO<sub>2</sub>.

#### 4.9 EVALUACIÓN DE DEGRADACIÓN EN LAS CELDAS ELECTROQUÍMICAS.

Módulo uno.

Condición uno

El ánodo empleado fue de Fe y el cátodo de grafito, para generar el reactivo de Fenton. El contaminante fue una solución con un color (azul de metileno) con una concentración de  $(14 \pm 4 \text{ mg/L})$ . El cual tenía 550 unidades Pt-Co

La figura 4.36 muestra la disminución del color en términos de porcentaje removido para las tres diferentes corrientes empleadas en el sistema., Para la corriente de 0.6 Ampere se obtuvo la menor remoción del colorante para un periodo de 120 minutos, pero no así para los periodos comprendidos en los primeros 30 minutos, donde se tiene una disminución importante e incluso mucho mejor que para las corrientes de 0.8 y 1 Ampere.

Para las otras dos condiciones se dio una mayor remoción del colorante en un periodo de tiempo de 120 minutos, obteniéndose remociones del 70% el cual es poco significativo ya que para la corriente de 0.6 Ampere se obtuvieron remociones del 60%, con la ventaja de tener remociones más significativas en un periodo de tiempo más corto.

Por otra parte para la corriente de 0.8 Ampere en un periodo igual se obtiene remociones del 70% pero ésta se efectúa de manera más lenta con respecto a la de 1 Ampere.

Una de las desventajas que posee esta celda con respecto a la celda dividida, es que no es posible determinar la cantidad de peróxido de hidrógeno, así como la cantidad de  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  electrogenerado, con las incertidumbres que esto conlleva para dicho sistema en particular.

El sistema durante el tiempo que operó no presentó un aumento del potencial pero si mostró una caída poco significativa manteniéndose casi constante para los tres casos (tabla 4.8).

Podemos señalar que el funcionamiento de la celda posee serios inconvenientes desde el punto de vista de diseño, así como de selección de materiales, ya que el ánodo posee un área superficial pequeña con respecto al cátodo por lo que la reacción se dirigió más al ánodo y no al cátodo teniendo como consecuencia una reducción en generación del peróxido de hidrógeno y una producción elevada de lodos provocados por la disolución del hierro.



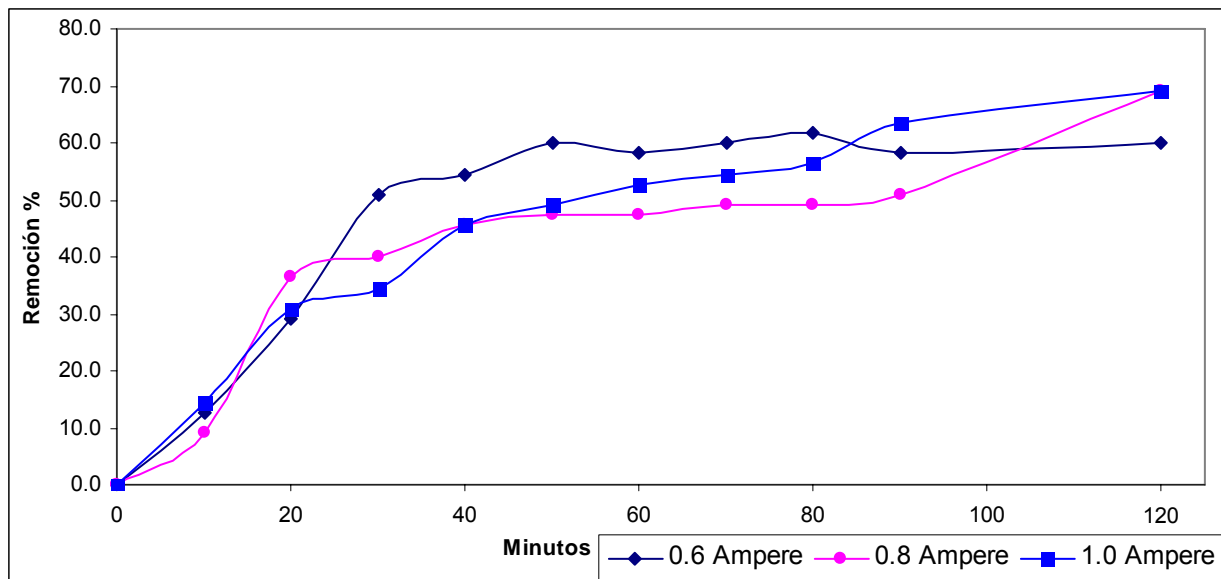


Figura 4.36 Porcentaje de remoción del azul de metileno, electroFenton.

Tabla 4.8 Disminución del color y porcentaje de remoción para las tres diferentes condiciones de operación de celda, electroFenton.

Tiempo minutos	0.6 Ampere			0.8 Ampere			1.0 Ampere		
	Unidades Pt-Co	Remoción %	Potencial Vol	Unidades Pt-Co	Remoción %	Potencial Vol	Unidades Pt-Co	Remoción %	Potencial Vol
0	550	0.0	1.6	550	0.0	1.6	550	0.0	1.8
10	480	12.7	1.6	500	9.1	1.6	470	14.5	1.8
20	390	29.1	1.5	350	36.4	1.5	380	30.9	1.7
30	270	50.9	1.4	330	40.0	1.5	360	34.5	1.7
40	250	54.5	1.4	300	45.5	1.5	300	45.5	1.6
50	220	60.0	1.4	290	47.3	1.5	280	49.1	1.6
60	230	58.2	1.4	290	47.3	1.5	260	52.7	1.6
70	220	60.0	1.4	280	49.1	1.5	250	54.5	1.6
80	210	61.8	1.4	280	49.1	1.5	240	56.4	1.6
90	230	58.2	1.4	270	50.9	1.5	200	63.6	1.6
120	220	60.0	1.4	170	69.1	1.5	170	69.1	1.6

Condición dos.

El ánodo empleado fue de Fe con un cátodo de grafito, para electrogenerar el reactivo de Fenton.

El contaminante a tratar fue una solución con fenol, la cual contenía una concentración de 50 mg/L.

Las condiciones bajo las cuales operó la celda, fueron aquellas en que se obtuvo la mejor respuesta en la remoción del color.

En la figura 4.37 se observa un aumento en la absorbancia, éste aumento puede ser debido a la interferencia ocasionada por el hierro disuelto en la solución (APHA, 1998).

Es de hacer mención que las especies generadas a partir de la oxidación del fenol tienen una absorbancia mayor que el compuesto de inicio por lo que pareciera ser que existe un aumento en el contaminante.

El tiempo de reacción en la celda fue solamente de 1 hora ya que se presentó un enturbiamiento de la solución provocada por la disolución del hierro, adicionalmente el cátodo presentó la formación de una película de hierro por lo que se decidió detener la experiencia.

Como en el caso anterior se da también un aumento en el potencial de una unidad, ocasionado por la cantidad de hierro disuelto en la solución.

Adicionalmente la relación ánodo cátodo no bastó para generar el  $H_2O_2$  si no que es poco efectiva, ya que provoca la disolución del hierro de manera muy rápida, generando con ello una gran cantidad de lodos que son difíciles de sedimentar.

En términos de remoción el desempeño de la celda fue muy pobre consiguiendo remociones del 60% para corrientes de 0.6 amperes y del 70% para potenciales de 0.8 y 1 ampere, por lo que se considera que es poco eficiente.

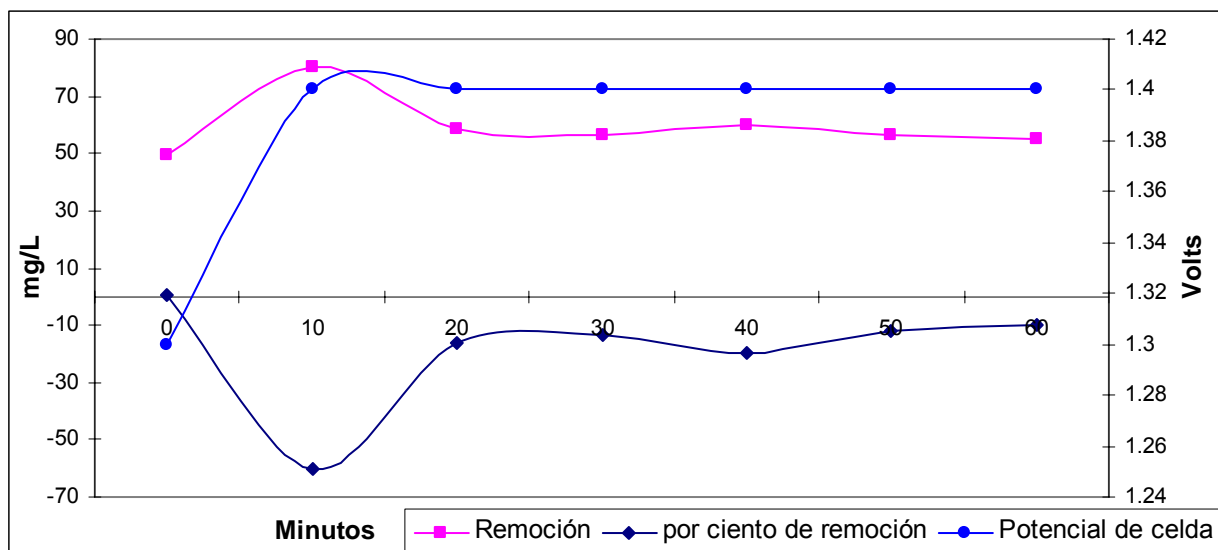


Figura 4.37 Disminución de fenol, porcentaje de remoción y caída del potencial del sistema.

Módulo dos.

Este módulo operó bajo seis condiciones, dos de ellas con un ánodo de Ti y cátodo de grafito, las otras dos con un ánodo de Ti/RuO<sub>2</sub>, cátodo de grafito, y las últimas son con un ánodo de Ti/PtPdO y cátodo de grafito.

Condición uno

El ánodo empleado fue de Titanio con un cátodo de grafito.

El contaminante fue una solución con un colorante (15 mg/L) el cual tenía 550 unidades Pt-Co.

Las condiciones a las cuales se evaluó esta celda fueron 0.1, 0.25 y 0.5 Ampere, dichos valores estuvieron en función de las pruebas voltamperométricas realizadas anteriormente a los electrodos en la sección 4.6, donde se tiene que a potenciales superiores a los 3000 mV se presentaba una pasivación del material.

En la figura 4.38 se puede ver que al aplicar una corriente de 0.1 Ampere se presentó un porcentaje de remoción muy bajo correspondiente al 14.5%, para la corriente de 0.5 Ampere se tiene 36.4%, caso diferente para la corriente de 0.25 Ampere con un 47.3% que corresponde al valor más alto.

Esto se debe a que el titanio bajo dichas condiciones no presentó una pasivación inmediata del material, pero si se dio de manera muy lenta ya que al final de la experiencia se tiene un aumento en el potencial ocasionado por la resistencia que ofrece el óxido de titanio.

Como lo muestran la tabla 4.9 los potenciales para una corriente de 0.1 Ampere aumentan existiendo una diferencia del 51% entre el valor inicial y el valor final, situación que no ocurre para los valores de 0.25 y 0.5 Ampere donde se tienen aumentos muy marcados del 65% y 57% correspondientemente, durante los primeros 10 minutos.

Para un periodo de 40 minutos, manejando una corriente de 0.25 Ampere se tiene un incremento del 74% con respecto al valor inicial.

Para la corriente de 0.5 Ampere el aumento es muy rápido durante toda la prueba alcanzando el valor de 31.2 volts en un tiempo de 80 minutos.

La menor eficiencia de remoción, se obtuvo cuando se utilizó una corriente de 0.1 y 0.5 A. para el primer caso la corriente suministrada no fue suficiente para efectuar la oxidación del compuesto y el segundo caso un exceso de corriente provocó la formación de una capa de óxido de Titanio poco conductora.

La capa de titanio impide el libre tránsito de los electrones y como consecuencia no hay una notable disminución del contaminante.

En el caso de 0.25 A, la formación de dicha capa se presenta de manera más lenta, esto permitió que el compuesto orgánico se oxidara y dicha capa no fuese un impedimento para efectuar la oxidación del fenol.

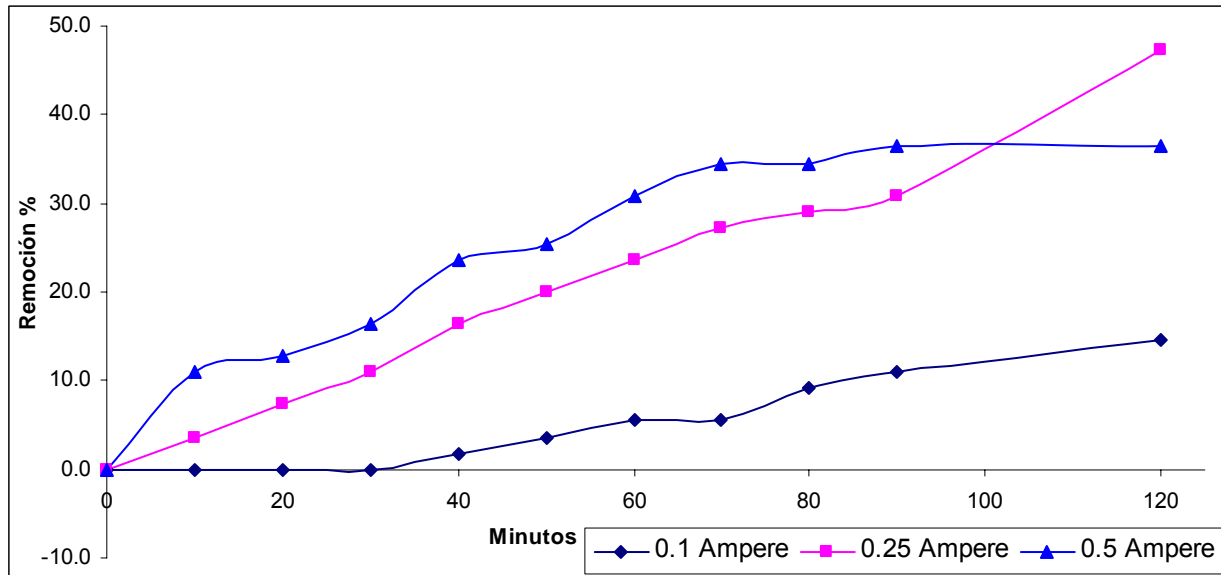


Figura 4.38 Porcentaje de remoción de color, Titanio.

Tabla 4.9 Disminución del color y porcentaje de remoción para las tres diferentes condiciones de operación de celda, Titanio.

Tiempo minutos	0.1 A				0.25 A				0.5 A	
	Unidades Pt-Co	Remoción %	Potencial Vol	Unidades Pt-Co	Remoción %	Potencial Vol	Unidades Pt-Co	Remoción %	Potencial Vol	
0	550	0.0	8.9	550	0.0	10	550	0.0	10.9	
10	550	0.0	10.7	530	3.6	16.5	490	10.9	17.2	
20	550	0.0	11.5	510	7.3	17	480	12.7	21.4	
30	550	0.0	12.7	490	10.9	17.1	460	16.4	22.8	
40	540	1.8	13.1	460	16.4	17.4	420	23.6	25.6	
50	530	3.6	13.3	440	20.0	17.7	410	25.5	28.3	
60	520	5.5	13.4	420	23.6	18.5	380	30.9	29.7	
70	520	5.5	13.4	400	27.3	19.7	360	34.5	31	
80	500	9.1	13.4	390	29.1	21.8	360	34.5	31	
90	490	10.9	13.4	380	30.9	25.4	350	36.4	31	
120	470	14.5	13.5	290	47.3	31.2	350	36.4	31	

## Condición dos

La condición bajo la cual operó la celda, fue aquella en que se obtuvo la mejor remoción de color, con esta condición se evaluó la remoción de fenol, el ánodo empleado fue de Ti con un cátodo de grafito.

Para la remoción de fenol la celda fue operada con una corriente de 0.25 Amperes con la cual presentó mayor eficiencia en la remoción del color, los resultados son mostrados en la tabla 4.10 donde se aprecia un aumento en la absorbancia para el fenol.

Estos valores negativos en términos de remoción reflejan la formación de compuestos intermediarios en la oxidación del fenol los cuales dan señal en UV, pero se desconocen las especies formadas.

Para un tiempo mayor a 120 minutos se presenta una tendencia en la disminución de la absorbancia pasando de 0.966 a 0.88 para un tiempo de 180 minutos.

También se observó un cambio en la coloración, que inicialmente fue transparente; trascurrido un tiempo de 40 minutos se oscurece ligeramente para posteriormente aclarar a los 120 minutos.

En la figura 4.39 se observa un rápido aumento del potencial en los primeros 10 minutos, teniendo potenciales de 7 y 8 volts donde el electrodo de titanio cambia a un color amarillento. Posteriormente da paso a un color amarillo opaco cuando se tiene potenciales de 11 volts; a potenciales de 13 volts se percibe un color humo azulado y finalmente a un valor mayor a los 15.4 volts se presenta un azul intenso, lo que es clara muestra de la formación de una capa de óxido que impide el libre flujo de electrones y como tal una disminución en la remoción.

El electrodo de titanio presentó una eficiencia muy baja y en el mejor de los casos se obtuvo un 47.3% con el inconveniente de presentar un gran consumo energético por la capa de óxido formada, pero presenta la ventaja de no generar lodos caso contrario con el electroFenton.

Para el fenol la celda presenta una muy deficiente eficiencia por lo que este material no se recomienda para efectuar la oxidación anódica.

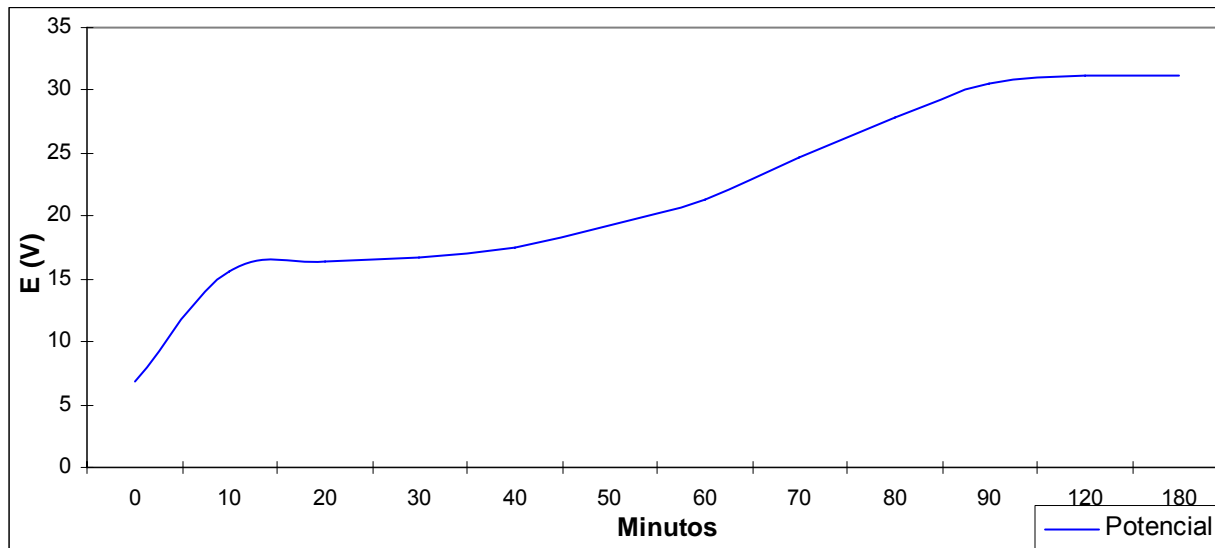


Figura 4.39 Cambio de potencial del sistema para 0.25 Ampere.

Tabla 4.10 Disminución de fenol para la mejor condición de operación de celda.

Condición dos (mejor condición encontrada 0.25 A)		
Tiempo minutos	Absorbancia nm	Potencial (Volts)
0	0.675	6.8
10	0.676	15.6
20	0.694	16.4
30	0.706	16.7
40	0.714	17.5
50	0.736	19.2
60	0.762	21.3
70	0.812	24.6
80	0.866	27.9
90	0.938	30.6
120	0.966	31.2
180	0.88	31.2

### Condición tres

El ánodo a empleado fue de Ti/RuO<sub>2</sub> con un cátodo de grafito, el contaminante a tratar fue una solución con un colorante el cual tendrá 550 unidades Pt-Co (15 mg/L).

Para este electrodo fueron probadas cuatro condiciones, todas ellas fueron planteadas con base en los resultados de la sección 4.6.

Adicionalmente se consideró evaluar una condición límite, la cual sometió al material a un potencial (6.5 V) para verificar si este podía resistir las condiciones de operación en un medio sumamente corrosivo (pH 2.8).

La tabla 4.11 se observa que la menor eficiencia se presentó para la corriente de 0.5 Ampere, obteniendo remociones del 12.5% y la que presentó mejor eficiencia fue para 6

Ampere, esta condición fue considerada como un valor extremo, arrojando valores muy cercanos al 90% de remoción.

Para las corrientes de 0.85 y 1 Ampere (valores intermedios) presentaron remoción hasta después de haber transcurrido un periodo de 120 minutos con remociones del 16.4 y del 32.7% correspondientemente.

El potencial de celda presentó una ligera caída de 0.9 unidades, pero en términos generales el electrodo presenta un excelente comportamiento electroquímico ya que este en ningún momento presentó pasivación por parte del material con el cual fue recubierto.

Cabe señalar que el sistema posee una gran ventaja sobre la celda de electroFenton no dividida, ya que no genera lodos lo que lo hace una alternativa sumamente atractiva.

Tabla 4.11 Disminución del color y porcentaje de remoción para las cuatro diferentes condiciones de operación de celda Ti/RuO<sub>2</sub>.

Tiempo minutos	0.5 Ampere			0.85 Ampere			1.0 Ampere			6.0 Ampere		
	Unidades Pt-Co	Remoción %	Potencial Vol	Unidades Pt-Co	Remoción %	Potencial Vol	Unidades Pt-Co	Remoción %	Potencial Vol	Unidades Pt-Co	Remoción %	Potencial Vol
0	550	0.0	3.1	550	0.0	3.2	550	0.0	3.4	550	0.0	7.6
10	550	0.0	3.1	550	0.0	3.2	550	0.0	3.4	520	5.5	6.8
20	550	0.0	3	550	0.0	3.3	550	0.0	3.4	490	10.9	6.7
30	550	0.0	3	550	0.0	3.4	550	0.0	3.4	450	18.2	6.6
40	550	0.0	3	550	0.0	3.3	550	0.0	3.4	400	27.3	6.6
50	550	0.0	3	550	0.0	3.3	550	0.0	3.4	290	47.3	6.6
60	550	0.0	3	550	0.0	3.3	550	0.0	3.4	210	61.8	6.6
70	550	0.0	3	550	0.0	3.4	550	0.0	3.5	180	67.3	6.6
80	550	0.0	3	550	0.0	3.4	550	0.0	3.5	130	76.4	6.5
90	550	0.0	3	540	1.8	3.4	540	1.8	3.5	110	80.0	6.5
120	460	12.7	3	480	16.4	3.4	370	32.7	3.5	60	89.1	6.5

#### Condición cuatro

El ánodo empleado fue de Ti/RuO<sub>2</sub> con un cátodo de grafito para efectuar la remoción de fenol.

La remoción del fenol sobre este material resultó ser superior al 90% como se observa en la figura 4.40, pasando de 50 mg/L a sólo 4 mg/L en un periodo de 180 minutos, con caídas de potencial menores a los 2 volts.

Durante el proceso de remoción se observó un cambio en la coloración de incolora a marrón claro durante los primeros 40 minutos, para posteriormente pasar a una solución clara.

Sin embargo, si se considera el tiempo de reacción de 120 minutos como fue el caso para el colorante, sólo se tiene un 76% de remoción para el fenol.

Además de los altos valores de remoción que se obtuvieron, también se constató la ventaja de que este sistema no genera lodos. Aunque se tienen ventajas técnicas con el sistema utilizado, la cantidad de energía consumida es alta, pero en ciertas ocasiones no hay otra alternativa.

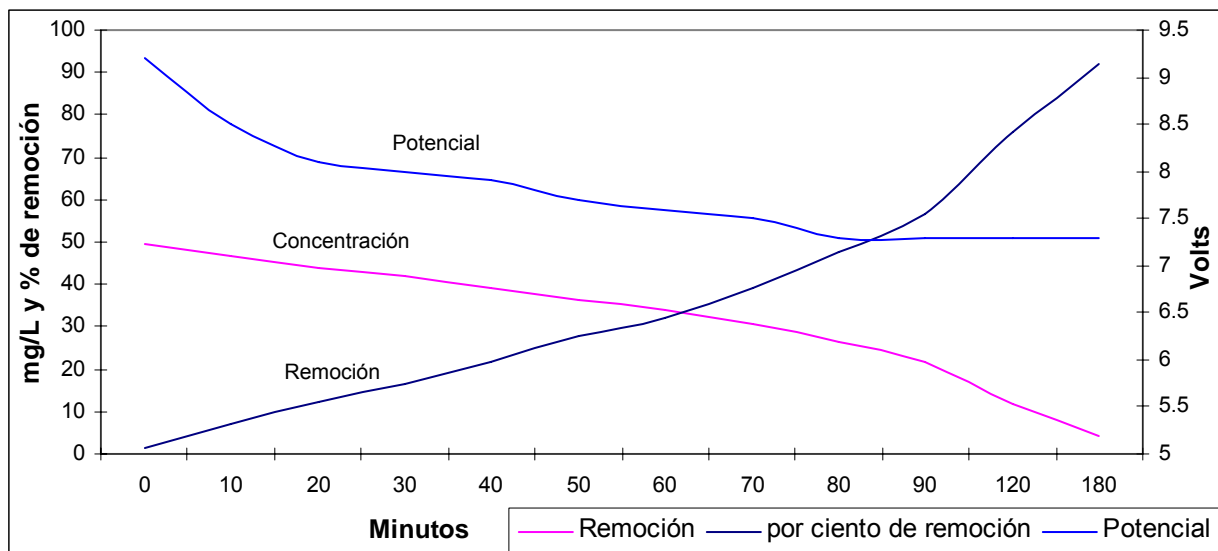


Figura 4.40 Disminución de fenol, porcentaje de remoción y caída del potencial del sistema.

#### Comparación entre la condición ácida y neutra

Con el fin de evaluar la influencia del pH sobre la remoción de colorante con el electrodo de Ti/RuO<sub>2</sub> se realizaron experimentos adicionales a condiciones de pH neutra y ácida.

Los valores mostrados en la tabla 4.12 evidencian que bajo condiciones ácidas la remoción del color es ligeramente mayor que en condiciones neutras, esto concuerda con estudios realizados con anterioridad, en que se reporta una mayor eficiencia de remoción de compuestos orgánicos cuando se tiene un pH ácido que con respecto a un valor neutro, y una máxima remoción con valores de pH alcalinos (Huang et al; 1991).



Por otra parte las caídas de potencial en medio ácido y neutro no difieren mucho, manteniéndose en valores muy cercanos uno de otro.

Tabla 4.12 Disminución del color y porcentaje de remoción para los dos diferentes pH de celda, Ti/RuO<sub>2</sub>.

Tiempo minutos	Condición ácida (6.0 Ampere)			Condición Neutra (6.0 Ampere)		
	Unidades Pt-Co	Remoción %	Potencial Vol	Unidades Pt-Co	Remoción %	Potencial Vol
0	550	0.0	7.6	550	0.0	7.8
10	520	5.5	6.8	550	0.0	7.5
20	490	10.9	6.7	550	0.0	7.2
30	450	18.2	6.6	510	7.3	7
40	400	27.3	6.6	460	16.4	6.9
50	290	47.3	6.6	360	34.5	6.7
60	210	61.8	6.6	310	43.6	6.7
70	180	67.3	6.6	250	54.5	6.6
80	130	76.4	6.5	220	60.0	6.6
90	110	80.0	6.5	160	70.9	6.6
120	60	89.1	6.5	120	78.2	6.5

#### Condición cinco

Para estos experimentos se empleó el mismo tipo de celda utilizada en las otras cuatro condiciones anteriores salvo que en este caso se utilizó ánodo de Ti/PtPdO con un cátodo de grafito.

Como molécula modelo se utilizó azul de metileno a una concentración que proporciona una lectura de color de 550 unidades Pt-Co.

Las condiciones de celda se muestran en la tabla 4.13, así como el porcentaje de remoción y el potencial de celda.

Para el electrodo recubierto por PtPdO se trabajó con cuatro valores diferentes de corriente aplicada, éstas fueron seleccionadas con base en experimentos previos presentados en la sección 4.6.

La remoción de color se efectuó de manera más eficiente para una corriente de 6.0 A, teniéndose remociones cercanas al 95% y del 72% para la condición que presentó menor remoción.

Esto pone de manifiesto que el PtPdO es un excelente recubrimiento el cual ayuda a oxidar de manera más eficiente al colorante.

El PtPdO favorece de manera significativa la remoción de color mucho más que el electrodo recubierto con RuO<sub>2</sub>.

Los periodos menores a 80 minutos se obtienen remociones mayores al 92% por lo que se tiene un ahorro energético considerable con respecto al electrodo de RuO<sub>2</sub>.

Por otra parte, la caída de potencial del sistema es mucho menos pronunciada y más estable presentándose variaciones menores de 1.9 volts durante un periodo de operación de 120 minutos, con tendencia constante.

Tabla 4.13 Disminución del color y porcentaje de remoción para las tres diferentes condiciones de operación de celda, Ti/PtPdO.

Tiempo minutos	0.5 Ampere			0.85 Ampere			1.0 Ampere			6.0 Ampere		
	Unidades Pt-Co	Remoción %	Potencial Vol	Unidades Pt-Co	Remoción %	Potencial Vol	Unidades Pt-Co	Remoción %	Potencial Vol	Unidades Pt-Co	Remoción %	Potencial Vol
0	550	0.0	3.2	550	0.0	4.8	550	0.0	4.7	550	0.0	9.6
10	510	7.3	3.2	500	9.1	4.7	480	12.7	4.6	380	30.9	9.4
20	490	10.9	3.2	420	23.6	4.6	390	29.1	4.6	260	52.7	9.1
30	450	18.2	3.3	370	32.7	4.5	320	41.8	4.6	190	65.5	8.8
40	380	30.9	3.3	340	38.2	4.5	290	47.3	4.7	150	72.7	7.3
50	320	41.8	3.3	290	47.3	4.5	260	52.7	4.7	110	80.0	7.9
60	290	47.3	3.3	260	52.7	4.5	230	58.2	4.7	80	85.5	7.8
70	250	54.5	3.2	220	60.0	4.5	200	63.6	4.7	70	87.3	7.7
80	210	61.8	3.2	210	61.8	4.6	180	67.3	4.7	40	92.7	7.7
90	190	65.5	3.2	190	65.5	4.6	160	70.9	4.7	30	94.5	7.7
120	150	72.7	3.2	140	74.5	4.6	100	81.8	4.7	30	94.5	7.7

### Condición seis

En los experimentos denominados como condición seis se utilizó el mismo sistema que en la condición cinco pero ahora empleando al fenol como molécula modelo.

Las condiciones de celda se muestran en la tabla 4.14. Así como las variaciones de los porcentajes de remoción de fenol con respecto al tiempo y la caída de potencial.

Para este material en particular se obtuvo que la remoción del fenol fue inferior al 82% pasando la concentración de 50 mg/L a sólo 9 mg/L en un periodo de 180 minutos.

Las caídas de potencial dentro del sistema fueron menores a 1.3 volts, por lo que se tiene un material con excelentes características eléctricas.

Después de una hora de experimentación se obtuvo una remoción de fenol del 17% lo cual contrasta con el resultado obtenido de 85% de remoción de color (tabla 4.13) para ese mismo tiempo.

Adicionalmente durante el proceso se observaron cambios en la coloración del electrolito de trabajo de incolora a marrón claro durante los primeros 90 minutos, para regresar paulatinamente a una solución incolora, dicho cambio de coloración es atribuido a la descomposición del fenol en el medio.

Tabla 4.14 Disminución de fenol y porcentaje de remoción para la mejor condición de operación de celda, Ti/PtPdO.

Condición seis (Mejor condición encontrada 6.0 Ampere)			
Tiempo minutos	mg/L	Remoción %	Potencial (Volts)
0	50.03	-0.07	8.0
10	47.20	5.59	7.6
20	46.01	7.97	7.3
30	44.96	10.0	7.2
40	43.77	12.45	7.1
50	42.57	14.84	6.9
60	41.31	17.37	6.9
70	39.22	21.55	6.8
80	36.38	27.22	6.9
90	33.92	32.14	6.8
120	23.33	53.33	6.8
180	9.00	81.98	6.8

Comparación entre la condición ácida y neutra con un electrodo Ti/PtPdO

En la tabla 4.15 se tiene valores de remoción de color superiores al 94% para condiciones ácidas y para condiciones neutras.

En dichas condiciones no se observa una marcada diferencia, pero se tiene una tendencia que en condiciones ácidas, la remoción se efectúa de manera más eficiente, esto se debe a que la condición ácida, favorece la oxidación de compuestos orgánicos, más que las condiciones neutras.

Cabe mencionar que la remoción del colorante en condiciones ácidas es mucho más eficiente que en las condiciones neutras, situación que concuerda en lo citado en la literatura,

donde se tiene que la oxidación se efectúa de manera más eficiente en condiciones ácidas que en neutras, teniéndose una máxima remoción en condiciones alcalinas como lo reportado por Huang (1991).

Tabla 4.15 Disminución del color y porcentaje de remoción para los dos diferentes pH de celda, Ti/PtPdO.

Tiempo minutos	Condición ácida (6.0 Ampere)			Condición neutra (6.0 Ampere)		
	Unidades Pt-Co	Remoción %	Potencial Vol	Unidades Pt-Co	Remoción %	Potencial Vol
0	550	0.00	9.6	550	0.00	9.0
10	380	30.9	9.4	370	32.7	8.8
20	260	52.7	9.1	310	43.6	8.6
30	190	65.5	8.8	200	63.6	8.4
40	150	72.7	7.3	160	70.9	8.4
50	110	80.0	7.9	110	80.0	8.3
60	80	85.5	7.8	90	83.6	8.2
70	70	87.3	7.7	70	87.3	8.0
80	40	92.7	7.7	60	89.1	7.8
90	30	94.5	7.7	50	90.9	7.3
120	30	94.5	7.7	30	94.5	7.0

#### 4.10 COMPARACIÓN ENTRE LAS DIFERENTES CELDAS ELECTROQUÍMICAS EMPLEADAS.

En este apartado se realiza una comparación en términos de remoción de color para los diferentes sistemas electroquímicos empleados; electroFenton celda dividida (fieltro de carbón), electroFenton celda no dividida, Oxidación anódica (Titanio, Titanio-óxido de Rutenio, Titanio-óxido de Platino-Paladio), así como Fenton clásico, los resultados están resumidos en la tabla 4.16.

En esta tabla (4.16) solamente se consideró al color como contaminante indicador, cuantificado en por ciento de remoción para los sistemas empleados.

Para los sistemas Fenton clásico y electroFenton la concentración del colorante corresponde solamente al 50% de la utilizada en el resto de los sistemas.

Los valores que aparecen remarcados (negritas y subrayado) en la columna de Fenton clásico y ElectroFenton (celda dividida) corresponden a valores determinados mediante interpolación por el método gráfico.

En la tabla 4.16 se observa que para el sistema electroFenton celda no dividida se tiene un 69.1% de remoción de contaminante, con una caída de potencial de 0.2 volts para el sistema, con un flujo de corriente de 1.0 Ampere, teniendo una resistencia interna de 1.8 y 1.6 Ohms.

En el caso de celda dividida se tiene 34.78% de remoción con un potencial de celda de 1.3 y una corriente de 0.02 Ampere, eso significa que el sistema posee una resistencia muy grande del orden de 65 Ohms.

Para los sistemas en que se empleó la oxidación anódica se tiene para el titanio una remoción de 43.7% con un aumento en el voltaje de celda de 10.0 hasta 31.2, la corriente consumida durante la prueba es de 0.25 Ampere, teniéndose una resistencia 40.0 Ohms hasta alcanzar valores de 124.8 Ohms.

Para el electrodo cubierto de  $\text{RuO}_2$  se tienen remociones de 89.1% en un periodo de 120 minutos la cantidad de corriente consumida es de 6 Ampere y un potencial de celda de 7.6 a 6.5, por lo que se tiene una resistencia en el sistema de 1.26 hasta 1.08 Ohms.

El electrodo que mejor efectuó la remoción del colorante fue PtPdO con un 94.5% en un periodo menor a los 90 minutos, con potenciales de celda de 9.6 a 7.7 volts, por lo que se tienen una resistencia interna en el sistema de 1.6 hasta 1.28 Ohms, con una corriente de 6 Ampere.

Finalmente para el sistema fisicoquímico se tiene una remoción del 34.5%, siendo esta tecnología y el de electroFenton celda dividida los sistemas más ineficientes en términos de remoción.

En términos energéticos la celda dividida de electroFenton es la más ineficiente, ya que el sistema posee resistencias muy grandes por lo que lo hace ser poco rentable y competitiva.

En el caso de la oxidación anódica el material cubierto con PtPdO resulto ser el más eficiente con la ventaja de no generar lodos.

Para el electroFenton su principal desventaja fue la gran generación de lodos, así como el no poder direccional eficientemente la reacción por cuestión de diseño en el área del electrodo empleado (ánodo).

Tabla 4.16 Porcentaje de remoción de color para los sistemas electroquímicos y fisicoquímico

Tiempo minutos	ElectroFenton Celda no Dividida (1.0 Ampere)		Oxidación Anódica Titanio (0.25 Ampere)		Oxidación Anódica Ti/RuO <sub>2</sub> (6.0 Ampere)		Oxidación Anódica Ti/PtPdO (6.0 A)		Fenton clásico	ElectroFenton Celda Dividida (0.02 Ampere)	
	Remoción %	Voltaje	Remoción %	Voltaje	Remoción %	Voltaje	Remoción %	Voltaje	Remoción %	Remoción %	Voltaje
0	0.0	1.8	0.0	10	0.0	7.6	0.0	9.6	0.00	0.00	1.3
10	14.5	1.8	3.6	16.5	5.5	6.8	30.9	9.4	14.29	8.70	1.3
20	30.9	1.7	7.3	17	10.9	6.7	52.7	9.1	17.86	8.70	1.3
30	34.5	1.7	10.9	17.1	18.2	6.6	65.5	8.8	28.57	17.39	1.3
40	45.5	1.6	16.4	17.4	27.3	6.6	72.7	7.3	31	23	1.3
50	49.1	1.6	20.0	17.7	47.3	6.6	80.0	7.9	31.5	27.5	1.3
60	52.7	1.6	23.6	18.5	61.8	6.6	85.5	7.8	32.14	30.43	1.3
70	54.5	1.6	27.3	19.7	67.3	6.6	87.3	7.7	34	32	1.3
80	56.4	1.6	29.1	21.8	76.4	6.5	92.7	7.7	34.5	32.5	1.3
90	63.6	1.6	30.9	25.4	80.0	6.5	94.5	7.7	35	34	1.3
120	69.1	1.6	47.3	31.2	89.1	6.5	94.5	7.7	35.71	34.78	1.3

### Comparación de la eficiencia eléctrica de los sistemas electroquímicos

Para analizar los datos y comparar los sistemas se recurrió a graficar la eficiencia eléctrica ( $\eta$ ) para cada uno de los sistemas electroquímicos empleados.

Esta eficiencia queda definida por el porcentaje de remoción obtenido, dividido entre la carga total que se hizo pasar para obtenerla.

La carga se obtiene al multiplicar la corriente que circuló (Amperes) por los segundos, el resultado se expresa en unidades de Coulombs que es la unidad de carga.

La eficiencia de % de remoción quedará definida por la siguiente expresión:

$$\eta = \text{Remoción \%} / \bar{Q} \quad (63)$$

Para la carga se empleara la siguiente relación:

$$i_t = Q \dots\dots\dots (64)$$

Donde:

- I = Amperes
- t = Segundos
- Q = Coulombs

Comparando cada sistema electroquímico, (electroFenton, electroFenton dividido, oxidación anódica) omitiendo al sistema fisicoquímico se tienen los datos mostrados en la tabla 4.17; en que se consideró un tiempo de 7200 s (120 minutos) multiplicado por la corriente (constante) suministrada para cada sistema y efectuando una comparación se tiene:

Tabla 4. 17 Comparación de los sistemas electroquímicos para obtener la eficiencia eléctrica

Sistema	Remoción %	Tiempo (segundos)	Corriente (Amperes)	Q (Coulombs)	$\eta$
ElectroFenton (celda dividida)	34.78	7200	0.02	144	0.24153
ElectroFenton (monocelda)	69.1	7200	1	7200	0.00960
Oxidación anódica (Ti/PtPdO)	94.5	7200	6	43200	0.00219
Oxidación anódica (Ti/RuO <sub>2</sub> )	89.1	7200	6	43200	0.00206
Oxidación anódica (Ti)	47.3	7200	0.25	1800	0.02628

La figura 4.41 muestra al sistema contra la eficiencia eléctrica, donde se observa que el sistema dividido se encuentra por encima de los otros sistemas, pero no necesariamente se debe a que sea mejor, ya que la cantidad de corriente suministrada posee un valor bajo pero este es debido principalmente a la resistencia eléctrica.

Los sistemas que presentaron un valor bajo en términos de remoción eficiencia eléctrica, son los sistemas de oxidación anódica (Ti/PtPdO,Ti/RuO<sub>2</sub>) ya que la cantidad de corriente suministrada fue muy grande y esto contribuyó a que presentara una eficiencia baja, por otro lado para el sistema en que se utilizó solamente el Ti, se tiene una eficiencia mejor pero esta es como en el caso de la celda dividida en que se tiene una gran resistencia por lo que esta pasando una cantidad de corriente limitada.

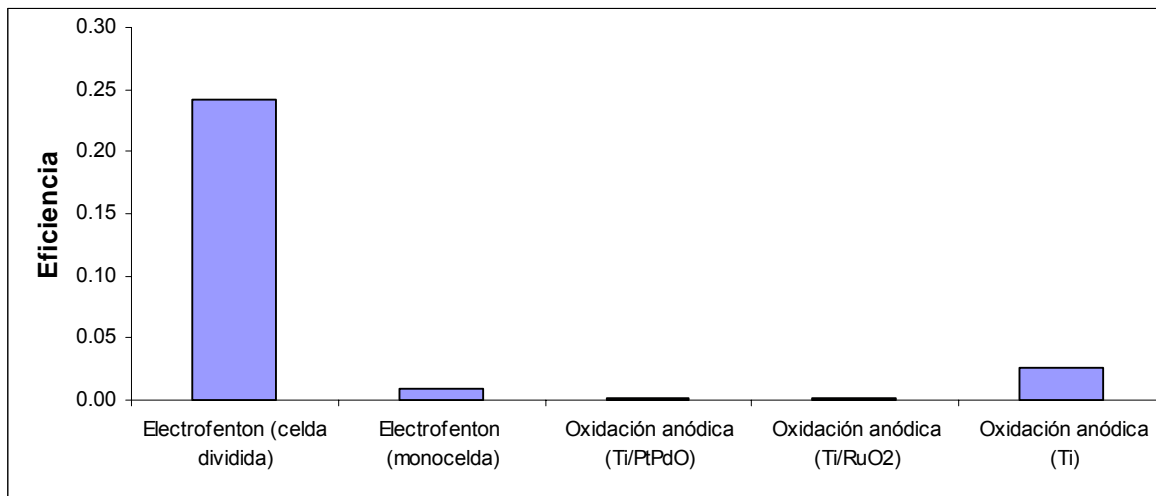


Figura 4.41 Eficiencia eléctrica de los sistemas electroquímicos

El grado de pasivación se calcula sacando el  $\Delta E$ , que existe entre E final menos el E inicial.

$$\Delta E = E_f - E_i$$

Si en el sistema se obtiene un valor negativo, se dice que es catalítico y se ve favorecido.

$$\Delta E < 0 \quad \text{Bueno}$$

Si el valor de la diferencial es cero, el sistema ni se ve favorecido, ni se dificulta.

$$\Delta E = 0 \quad \text{Bien}$$

Pero si el valor es positivo y el valor es muy alto, significa que el material se pasiva o en otras palabras se dificulta el paso de electrones, ya que se requiere más energía para hacer circular la misma cantidad de corriente.

$$\Delta E > 0 \quad \text{Malo}$$

Este valor positivo puede presentarse por dos cuestiones:

El primero de ellos se deberá a los separadores y membranas existentes (celda de electroFenton dividida), pero en el caso de la oxidación anódica se deberá que el electrodo comienza a ser más resistivo y eso dificulta el paso de electrones.

De los datos procedentes de la tabla 4.16., considerando un tiempo inicial de 0 segundos y uno final de 7200 segundos se tienen los potenciales con los cuales se determinará el grado de pasivación para cada sistema, la tabla 4.18 muestra los delta de potencial para cada uno de los sistemas utilizados:



Tabla 4.18 Grado de pasivación en los sistemas electroquímicos

Sistema	E final	E inicial	$\Delta E$
ElectroFenton (celda dividida)	1.3	1.3	0
ElectroFenton (monocelda)	1.6	1.8	-0.2
Oxidación anódica (Ti/PtPdO)	7.7	9.6	-1.9
Oxidación anódica (Ti/RuO <sub>2</sub> )	6.5	7.6	-1.1
Oxidación anódica (Ti)	31.2	10	21.2

La figura 4.42 muestra que los sistemas más catalíticos son los electrodos recubiertos con PtPdO y RuO<sub>2</sub> que efectivamente fueron los que mostraron mayor porcentaje de remoción de colorante, por otra parte tenemos al Ti presentó una pasivación del material, la cual consistió en la formación de una capa de óxido de titanio que es poco conductora, por lo que se tuvo una remoción muy baja, para la celda electroFenton no dividida, el sistema es ligeramente catalítico y para la celda dividida el sistema no es catalítico.

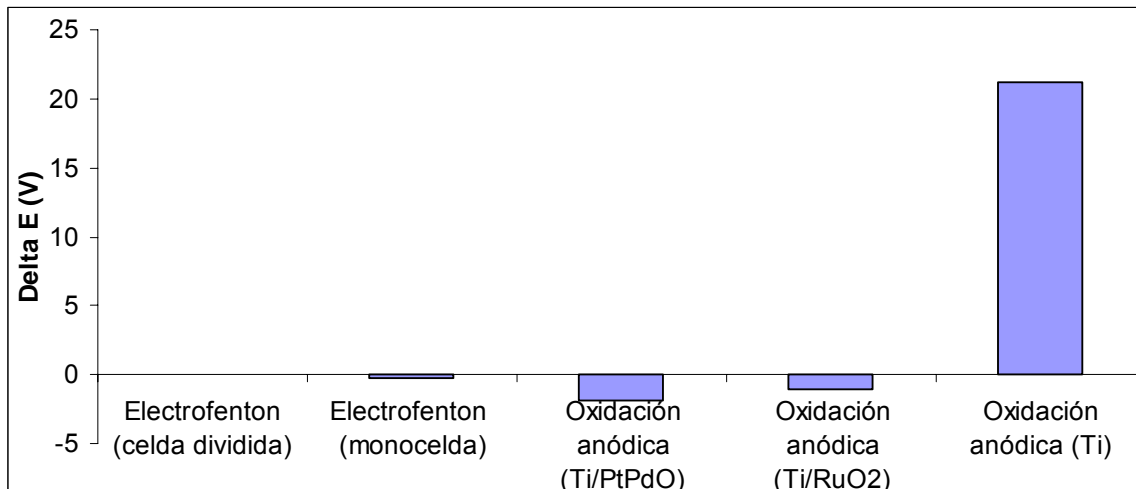


Figura 4.42 Grado de pasivación en los sistemas electroquímicos



## CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

Para la celda electroquímica dividida, la generación de  $H_2O_2$  resultó ser baja, adicionalmente esta requiere una gran cantidad de electrolito soporte para generar dicho reactivo.

Por otra parte, la celda posee un consumo energético muy grande ocasionado por varios factores, como es la resistencia eléctrica electrolito-membranas-configuración. Otro es debido al consumo de electricidad de la bomba para la aireación y el último por la bomba que manda un flujo el cual recircula el 50% del  $H_2O_2$ , todo esto lo hace ser poco competitivo. Adicionalmente existe el inconveniente inherente a la utilización del reactivo de Fenton que consiste en trabajar a valores de pH cercanos a 3.5.

En la comparación de Fenton clásico contra el electroFenton se tiene una eficiencia de remoción del contaminante (colorante) muy similar donde ningún de ellos es mejor que el otro; pero con la ventaja que el método electroFenton puede ser generado *in situ* y no requiere de almacenamiento.

Para el caso en que se empleó el polímero orgánico (PAni) para generar  $H_2O_2$  en esta misma celda, las concentraciones obtenidas de fueron inferiores a los 12 mg/L, mostrando el fieltro de carbón ser un 30% más eficiente.

Para los electrodos recubiertos por las fases de PtPdO y  $RuO_2$  las pruebas voltamperométricas mostraron un aumento en la densidad de corriente, caso contrario para el Ti, el cual presentó un descenso en la densidad de corriente, lo que se traduce a una pasivación del material.

En la celda electroquímica no dividida (ánodo de hierro y cátodo de grafito) se tiene un desempeño muy pobre en la remoción comparado con la oxidación anódica, aunado a esto se genera una gran cantidad de lodos.

Para los sistemas de oxidación anódica, se obtuvo para el electrodo de Ti la eficiencia de remoción para el colorante fue la más baja comparada con Ti/PtPdO y Ti/ $RuO_2$ , con el inconveniente de tener un gran consumo energético debido a la formación de una capa de óxido que es poco conductora, por lo que este material no es recomendable para efectuar la oxidación anódica; pero presenta la ventaja de no generar lodos caso contrario con el proceso electroFenton.

Para el electrodo de  $RuO_2$  la remoción de fenol fue superior al 94% mientras que el electrodo de PtPdO solamente se obtuvieron remociones del 90% en 180 minutos, empleando una corriente de 6.0 A.

---



Para el electrodo recubierto por PtPdO la remoción de color fue mayor al 94%, mientras el electrodo de RuO<sub>2</sub> sólo fueron del 89% ambos con una corriente de 6.0 A, esto pone de manifiesto que el PtPdO ayuda a oxidar de manera más eficiente al colorante obteniéndose un ahorro energético con respecto al electrodo de RuO<sub>2</sub>.

Utilizando este mismo sistema se evaluó el efecto del pH en la remoción del fenol para los electrodos DSA, teniéndose una mayor eficiencia en condiciones ácidas que en condiciones neutras.

Para la oxidación anódica con la cual se emplearon electrodos modificados, el proceso de remoción resultó ser más eficiente para el color y fenol, que el proceso Fenton clásico, electroFenton celda dividida y electroFenton celda no dividida.

Finalmente es importante mencionar que este trabajo toca varios puntos los cuales pocas veces son abordados en los procesos convencionales empleados en el tratamiento de aguas residuales; como es el caso del polímero orgánico (PAni) que demostró generar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, enfocado a la producción del reactivo de Fenton; en la revisión bibliográfica realizada en este trabajo no se encontró ningún antecedente de lo anterior.

Lo anterior abre más el abanico de posibilidades enfocados en el tratamiento de aguas residuales, para los polímeros orgánicos (dopados con heteropolitungstos), como es el caso de la polianilina.

Por otra parte se incursionó en el empleo de electrodos DSA para el tratamiento de aguas residuales, los cuales han sido estudiados en esta última década por la comunidad científica; demostrando que el electrodo PtPdO es capaz de remover el colorante utilizado en este trabajo. De igual manera que en el caso anterior no se encontró un antecedente bibliográfico al respecto lo cual puede representar una nueva línea de investigación para materiales con dicha naturaleza.

Los resultados obtenidos se encuentran a la altura de trabajos e investigaciones internacionales enfocadas a la modificación de nuevos materiales, para el tratamiento de aguas residuales mediante técnicas electroquímicas.



### Recomendaciones

Las observaciones para cada uno de los sistemas empleados en este trabajo son:

Para la celda electroquímica dividida mediante membranas se considera pertinente realizar modificaciones en la entrada de flujo de alimentación con una mezcla del 50% del recirculado ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), adicionalmente se puede implementar al sistema de alimentación, un dispositivo que permita mantener al sistema presurizado para incrementar la solubilidad de oxígeno; adicionalmente el electrolito debe tener valores de pH entre 2.6 y 2.8.

Para disminuir la resistencia del sistema ésta puede ser compensada si los espacios existentes en los compartimientos anódicos y catódicos son disminuidos y la separación entre ellos es mínima; esto se puede lograr si los elementos de volumen son disminuidos, por ejemplo en un 50%, (compartimiento catódico) manteniendo íntegro el compartimiento catódico (espacio del fieltro de carbón) y un 75% para los compartimientos anódicos (elementos de volumen), procurando que los espacios que los separan sean mínimos.

Para el recubrimiento (polímero orgánico depositado electroquímicamente mediante técnicas voltamperométricas) efectuado sobre acero inoxidable es conveniente utilizar acetonitrilo como medio, con 0.5 M de anilina y  $3.6 \cdot 10^{-2}$  M de heteropolitungstos como medio dopante (factor determinante ya que ocupa los sitios activos en la cadena polimérica y sirve de elemento en la formación de la polianilina), esto con el fin de aumentar la generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tal como lo sugiere Dmitry (2002).

Adicionalmente es preferible efectuar una oxidación al sistema en dos o hasta 4 ciclos (-300 a 1500 mV) con barridos no mayores a los 30 mV, para posteriormente cerrar la ventana y efectuar 12 o 18 ciclos a un potencial más bajo (con una ventana de -300 a 1000 mV).

Es conveniente realizar un diseño experimental que cubra diferentes condiciones de operación para determinar el intervalo de mejor funcionamiento con dicho material como cátodo y obtener la máxima generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Para la celda electroquímica que electrogenera el reactivo de Fenton (celda no dividida) su funcionamiento puede ser mejorado si se cambia la relación existente de ánodo cátodo 20:1 correspondientemente en términos de área superficial.

Adicionalmente podrían hacerse pruebas con acero inoxidable, el cual contenga un mínimo de cromo en su composición como aleación, esto por cuestiones ambientales ya que el

cromo pasaría de cromo cero a cromo tres y quizás a cromo seis dependiendo de los potenciales de celda aplicados.

Para la celda con electrodo recubierto por  $\text{RuO}_2$  deberá realizarse un estudio más completo en el cual considere valores de pH ácidos hasta valores alcalinos así como su evaluación de varias moléculas modelo orgánicas.

En el caso de la celda que posee el electrodo recubierto por PtPO sería conveniente variar la composición del porcentaje de alguno de los materiales para ver la influencia sobre la oxidación de compuestos aromáticos así como en efecto del pH sobre dichas moléculas.

Finalmente tendrían que realizarse pruebas sobre un sistema acoplado de electroFenton celda dividida y no dividida, así como el acoplamiento de los sistemas de oxidación anódica. Primeramente se tendría el sistema de oxidación anódica  $\text{RuO}_2$  (remoción fenol) seguido de PtPdO (remoción color), sistema electroFenton (remoción de trazas, y sedimentación), para finalmente meter el clarificado como electrolito soporte (reactor dividido por membranas) y efectuar electroquímicamente el cambio del pH debido al consumo protónico que tiene este reactor.



## BIBLIOGRAFÍA:

- Alegría, Y., Liendo, F y Núñez, O., (2003) On the Fenton degradation mechanism. The role of oxalic acid. ARKIVOC pp 538-549.
- APHA, AWWA y WFP; (1998) Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Editorial Díaz de los Santos. España.
- Arslan, I., And Balcioglu, A., (1999) Oxidative treatment of simulate dyehouse effluent By UV and Near-UV light assisted Fenton´s reagent. Chemosphere, Vol. 39, No. 15, pp. 2767-2783.
- Azni, I and Katayon, S (2002) Degradation of phenol in wastewater using anolyte produced from electrochemical generation of brine solution. Global Nest the int. J Vol 4, No 2-3, pp. 139-144.
- Brillas, E., Alcalde, F., Cabot, P.L., (2002) A Small-Scale for Alkaline Fuel Cell for on-site Production of Hydrogen Peroxide. Electrochimica Acta. 48, pp.331-340.
- Brillas, E., Baños, M.A., Garrido, J.A., (2003) Mineralization of herbicide 3,6-Dichloro-2-Methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton. Electrochimica Acta. 48 pp.1697-1705.
- Brillas, E., Boye, B., Sirés, I., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Arias, C., Cabot, P.L., Comninellis, C., (2004) Electrochemical Destruction of Chlorophenoxy Herbicides by Anodic Oxidation and Electro-Fenton Using a Boron-Doped Diamond Electrode. Electrochimica Acta. 49 pp.4487-4496.
- Brillas, E., Calpe, J., and Casado, J., (2000) Mineralization of 2, 4-D by advanced electrochemical oxidation processes. Water Research. Vol. 34 N<sup>o</sup> 8 pp.2253-2262.
- Brillas, E and Casado, J., (2002) Aniline degradation by electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. Chemosphere 47 pp.241-248.
- Brillas, E., Mur, E., Sauleda, Roser., Sánchez, L., Peral, J., Doménech, X. and Casado, J., (1998) Aniline mineralization by AOP'S: anódica oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton proceses. Applied Catálisis B Environmental. 16 pp. 31-42.
- By L. Davidson, Y. Quinn and D.F. Steele (1998) Ruthenium mediated electrochemical destruction of organic wastes. Platinum metals 42, (3) pp.90-98.

- 
- Can, M., Özcicek, P. N., Yildiz, A., (2003) Theoretical investigation of the proton effect on electropolymerization of aniline. *Polymer*, 44 pp 2585-2588.
  - Casero Inmaculada., Silicia Dolores.,Rubio Soledad., Perez Bendito Dolores.,(1997) Chemical Degradation of Aromatic Amines by Fenton's Reagent. *Water. Research.* Vol. 31, No. 8, pp. 1985-1995.
  - Chamarro, E., Marco, A., Espulgas, S., (2001) Use of Fenton reagent to improve Organic Chemical biodegradability. *Water Research.* 35 N<sup>o</sup> 4 pp. 1047-1051.
  - Chou, Shanshan., Huang, Yao-Hui; Lee, Shen-Nan; Huang, Gaw-Hao and Huang, Chihpin., (1999) Treatment of High Strength hexamine-containing wastewater by Electro-Fenton method. *Water Research.* Vol.33 No.3 pp.751-759.
  - Chun He, Xiong Ya, Shu Dong, Zhu Xihai., (2002), Performances of three-phase three-dimensional electrode reactor and its application to the degradation of aniline. Support by Natural Science Foundation of China. *Apri.* 25.
  - Cong, Y., Zu-cheng, W., Tian-en, T (2005) Dechlorination by combined electrochemical reduction and oxidation. *Journal of Zhejiang University SCIENCE* 6B (6), pp. 563-568.
  - Correa, L. B., Comninellis, Ch. De Battisti, A. (1996) Electrochemical properties of Ti/SnO<sub>2</sub> electrodes prepared by the spray pyrolysis technique. *Journal of applied electrochemistry* 26, pp. 683-688.
  - Correa, L. B., Comninellis, Ch., De Battisti, A. (1995) Preparation of SnO<sub>2</sub>-SnO<sub>5</sub> film by the pray pyrolysis technique institute de chemical engineering. Swiss Federal Institute of Technology, CH-1015 Lausanne, Switzerland, pp. 83-89.
  - Craig, W. J., (1999) Applications of hydrogen peroxide and derivates. Royal Society of Chemistry. Cambridge. Chapter 5.
  - Davison, J. B., Kacsir, J. M., Peerce-Landers, P. J. and Jasinski, R., (1983) A voltammetric investigation of oxigen reduction in a trickle bed cell using graphite chip and RCV cathodes. *Electrochemical Sience and Technology.* Vol. 130 N<sup>o</sup> 7 pp. 1497-1501.
  - De Laat, J., Gallard, H., Ancelin, S. and Legube, B., (1999) Comparative study of the atrazine and acetone by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV, Fe(III)/UV,Fe(III)/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV d Fe(II) or Fe(III)/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> , *Chemosphere.* Vol. 39, N<sup>o</sup> 15 pp. 2693-2706.
  - Dmitry, G. Shchukin., Dmitry, V. Sviridov., (2002) Highly efficient of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at composite polyaniline/heteropolyanion electrodes: effect of heteropolyanion structure on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yield, *Electrochemistry Communications* 4, pp. 402-405.
-



- 
- Drogui, P., Elmaleh, S., Rumeau, M., Bernard, C and Rambaud, A., (2001) Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell. *Water Research*. Vol. 35 No.13 pp. 3235-3241.
  - Durán Moreno, A., Frontana-Uribe, B and Ramirez Zamora, R., (2004) Electro-Fenton as a feasible advanced treatment process to produce reclaimed water. *Water Science and Technology* Vol. 5 N<sup>o</sup> 2 pp. 83-90.
  - Durán Moreno, A., Hernández Parra, J.A., Durán de Bazúa, C., Roth-Carranza, C.E., Frontana Uribe, B.A., Ramírez Zamora, R.M., (2002) Combined Wasterwater and Industrial Wastewaters Treatment by Electrogenated Fenton's Reagent. 5 th IWA Chemical Industry Group Conference. Nîmes, Francia del 13 al 15 de November. p.p 203-210.
  - Eckenfelder, Wesley. W., (1989) *Industrial water pollution control*, Mc Graw-Hill international editions civil engineering series, pp. 301-306.
  - Eigeldinger, J and Voht, H., (2000) The bubble coverage of gas-evolving electrodes in a flowing electrolyte. *Electrochimica Acta*. 45 pp. 4449-4456.
  - Feng He. and Lei, Le-C., (2004) Degradation kinetics and mechanisms of phenol in photo-Fenton process. *Journal of Zhejiang University SCIENCE* 5 (2), pp. 198-205.
  - Fockedey, E and Lierde Van, A., (2002) Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes. *Water Research* 36 pp. 4169-4175.
  - Gerischer, H; Tobias, C.W; (1980) *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, Eds. Wile –Interscience, New York; Vol 13, Chapter 3, pp. 177-261.
  - Gonzáles Molina, Hilda (CU); Abdála Jiménez, Lyzeth (CU) ; Bartelt, Horst (DE) Oficina Cubana de la Propiedad Industrial. No de publicación: CU 21883 A1, No.de solicitud: 227/86, Int. Cl: C25B 11/10.
  - Gooch, K. A., Williams, N. A., and Fisher, A. C., (2000) The computer aided of design of a new hydrodynamic device for studying mechanisms of chemical transfer across the liquid interface. *Electrochemistry communications* 2 pp. 51-55.
  - Gregor, K. H., (1992) Oxidative Decolorization of textile Waster Water with advanced oxidation processes, In *Chemical Oxidation Technologies for the nineties* Eckelfender, Bowers, Roth. In proceedings of the second international Symposium:



---

Technology for the Nineties, Vol. 2., Vanderbilt University Nashville, Tennessee February 19-21, 1992 pp. 161-165.

- He Feng and Lei L.C (2004) Degradation kinetics and mechanisms of phenol in photo Fenton process, Journal of Zhejiang University SCIENCE 5 (2) pp. 198-205.
- Huang C. P and Chieh S. C (1991) Electrochemical Oxidation of phenolic compounds from dilute aqueous solutions, IChemical Oxidation Technologies for the nineties Eckelfender, Bowers, Roth. In proceedings of the second international Symposium: Technology for the Nineties, Vanderbilt University Nashville, Tennessee February 20-22, pp. 239-252.
- Huang, Y., Chou, S., Perng, M-G., Huang, G-H and Cheng S-S. (1999) case study on the bioeffluent of petrochemical wastewater by electrofenton method. Water Science Technology Vol. 39, N<sup>o</sup> 10 -11, pp. 145-149.
- Huang, C., Dong, C and Tang Z.,(1993) Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. Waste Management. Volumen 13, Issues 5-7, pp. 361-377.
- Idris, A. and Saed, K., (2002) Degradation of phenol in wastewater using anolyte produced from electrochemical generation of brine solution. Global Nest: the Int. J. Vol 4, N<sup>o</sup> 2-3, pp. 139-144.
- Innis, P. C., Mazurkiewicz, J., Nguyen, T., Wallace, G.G., MacFarlane, D., (2004) Enhanced electrochemical stability of polyaniline in ionic liquids. Current Applied Physics Vol. 4 pp. 389-393.
- Ivanov, S., Mokreva, P., Tsakova, V., Terlemezyan, L., (2003) Electrochemical and surface structural characterization of chemically and electrochemically synthesized polyaniline coatings. Thin Solid Films 441, pp 44-49.
- Kang, Y.W., y Hwang, K.Y., (1999) Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. Water Research 34 N<sup>o</sup> 10 pp.2786-2790.
- Kavitha, V., Palanivelu, K., (2004) The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. Chemosphere. Vol. 55, pp. 1235-1243.
- Keith, S., (1995) Electrochemical Processes for Clean Technology. Publisher by Royal Society of Chemistry. Cambring UK. Pág. 67-69, 85.
- Kilmartin, A. P., Trier, L. Wright, A. G., (2002) Corrosion inhibition of polyaniline and poly(o-methoxyaniline) on stainless steels. Synthetic Metals, 131, pp 99-109.

- 
- Ki Beom Lee., Man Bock G and Seung-Hyeon, Moon. (2003) Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene by immobilized horseradish peroxidase and electrogenerated peroxide. *Water Research*. 37 pp. 983-992.
  - Kim, Y., Nam, H., Park, Y., Lee, J., Park, T., and Lee, T., (2004) Fenton oxidation process control using oxidation reduction potential measurement for pigment wastewater treatment, *Korean J. Chem. Eng* 21(4), pp.801-805.
  - Khoufi, S., Aouissaoui, H., Pennicjx, M., and Sayadi, S., (2004) Application of electro-Fenton oxidation for the detoxification of olive mill wastewater phenolic compounds. *Water Science and Technology* Vol 49, N<sub>o</sub> 4, pp. 97-102.
  - Kötz, R., Stucki, S., Carcer, B., (1991) Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. *Journal of applied electrochemistry* 21, pp 14-20.
  - Lee, K., Gu, M and Moon, S., (2003) Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene by immobilized horseradish peroxidase and electrogenerated peroxide, *Water Research* 37 pp.983-992.
  - Legube B and Karpel Vel Leitner N., (1999) Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catalysis today* 53, pp.61-72.
  - Lloyd, R.V., Phillip, M., Hanna, M., Ronald P., (1996) The origin of the hydroxyl radical oxygen in the Fenton reaction. *Free Radical Biology & Medicine*. vol. 22, No 5, pp 885- 888.
  - López Ojeda, Gonzalo Cuahutémoc, (2004). Construcción y prueba de una celda electroquímica experimental para el tratamiento de aguas residuales mediante la reacción de Fenton. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM.
  - Lu, M.C., Lin, C.J., Liao, C.H., Huang, R.Y., Ting, W.P., (2003) Dewatering of activated sludge by Fenton's reagent. *Advances in Environmental Research* 7 pp. 667-670.
  - Madhu Sudan Saha, Ao Denggerile, Yoshinori Nishiki, Tsuneto Furuta, Takeo Ohsaka, (2003) Synthesis of peroxyacetic acid using *in situ* electrogenerated hydrogen peroxide on gas diffusion electrode. *Electrochemistry Communications* 5 pp. 445-448.
  - Mallevialle, A., Odendaal, P.E., Wiesner, M.R.,(1998) Tratamiento del agua por procesos de membrana principios, procesos y aplicaciones. American Water Works Association Research Foundation, Lyonnaise des Eaux. Water Research Commission of South Africa. Mc Graw Hill, México. pp 793-818.

- 
- Martínez, E.C. y López, G.D. (2000) Tratamiento Químico de contaminantes orgánicos el proceso Fenton. INGAR, Instituto de Desarrollo y Diseño (Conicet) y Universidad Tecnológica Nacional. Santa Fe, Argentina.
  - Martyak, M. N., (2003) Chronoamperometric studies during the polymerization of aniline from an acid solution. *Materials Chemistry and physics*, 81 pp 143-151.
  - Morales, O. Ulises., Avila, G. Alejandro., Lara, C. V. Hugo., (2006) Ruthenium oxide films for selective coatings. *Solar Energy Materials & Solar Cell* 90 pp 832-840.
  - Muzaffer Can., Nuran O' zc,ic,ek Pekmez., Attila Yildiz., (2003) Theoretical investigation of the proton effect on electropolymerization of aniline *Polymer* 44 pp. 2585–2588.
  - Nesheiwat, F.K and Swanson, A.G., (2000) Enviro-Sciences, Inc. Clean Contaminated Sites Using Fenton's Reagent. *Chemical Engineering Progress*, pp 61-66.
  - Oduoza, C F, y Wragg A A, (2002) Local mass-transfer distribution in the channels of a serpentine flow baffled parallel plate cell, *Chemical Enngineering Journal* 85, pp. 119-126.
  - Oloman, C., y Watkinson, A., (1975) The electroreduction of oxygen to hydrogen peroxide on fluidized cathodes. *The Canadian Journal of chemical engineering*, Vol 53, pp. 268-273.
  - Oloman, C., y Watkinson, A., (1979) Hydrogen peroxide production in trickle-bed electrochemical reactors. *Journal of applied electrochemistry* 9 pp. 117-123.
  - Panizza, M and Cerisola, G., (2001) Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagents. *Water Research* 35 N<sup>o</sup> 16 pp.3987-3992.
  - Polcaro, AM., Mascia, M., Palmas, S. and Vacca, A., (2003) Electrochemical oxidation of phenolic and other organic compounds at boron doped diamond electrodes for wastewater treatment: effect of mass transfer. *Ann Chim* (12) pp. 967-976.
  - Pourbaix M. Atlas d'equilibre électrochimiques, Gauthier Villar et Cie, Paris 1963.
  - Powell, W. W., Donald, M. L., Boardman, G. D., Dietrich, M. A and Woodby, M. R., (1992) Removal of Color and TOC from segregated dye discharges using Ozone and Fento's reagent, In *Chemical Oxidation Technologies for the nineties*



Eckelfender, Bowers, Roth. In proceedings of the second international Symposium: Technology for the Nineties, Vol. 2., Vanderbilt University Nashville, Tennessee February 19-21, 1992 pp. 278-292.

- Qiang Z, Chang J, H y Huang C, P, (2002) Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solution, *Water Research* 36, pp. 85-94.
- Qiang, Z., Chang, J.H., Huang, C.P., (2002) Electrochemical regeneration of  $\text{Fe}^{2+}$  in Fenton oxidation processes. *Water Research* 37 pp. 1308-1319.
- Sáez, A., Herrero, E., Aldaz, A., (1998) Use of a Hydrogen-Diffusion Electrode in the Electrochemical removal of lead from effluents of lead Electrowinning Processes. *Water Environment Research*. Vol.70 No. 3 pp.306-315.
- Schultze, J.W., Karabulut, H., (2005) Application potential of conducting polymers. *Electrochimica Acta*, 50 pp 1739-1745.
- Silva, M. R. A., Oliveira, M.C y Nogueira, R. F.P (2004) Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. *Ecletica Química*. Vol 29, Número 2, pp. 19-25.
- Simond, O., Schaller, V., and Comninellis, Ch., (1997) Teoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, Vol. 42. N<sup>o</sup> 13-14 pp. 2009-2012.
- Storck A y Hutin D, (1980) Mass transfer and pressure drop performance of turbulence promoters in electrochemical cells, *Electrochimica Acta*, Vol. 26 pp. 127-137.
- Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C., Kaul, S.N., (2001) A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. *Water Research*. 35 N<sup>o</sup> 9 pp. 2129-2136.
- Tamura H; Iwakura Ch., *Int. J. Hydrogen Energy* vol. 7 (1982) pp. 857.
- Tang, W and Tassos, S., (1997) Oxidation Kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. *Water Research*. 31 N<sup>o</sup> 5 pp. 1117-1125.
- Trasatti S; *Electroquím. Acta*, Vol. 29 (1984) pp.1503.
- Tu"ken, T., Zyilmaz, A.T.O., Yazici, B., Erbil, M., (2004) Electrochemical synthesis of polyaniline on mild Steel in acetonitrile  $\text{LiClO}_4$  and corrosion performance. *Applied Surface Science*, 236, pp 292-305.



- 
- Tzedakis, T., Savall, A., Clift MJ (1989) The electrochemical regeneration of Fenton's reagent in the hydroxylation of aromatic substrate: batch and continuous processes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 19 pp. 911-921.
  - Ventura, A., Jacques, G., Bermond, A., Camel, V., (2002) Electrochemical Generation of the Fenton's Reagent: Application to Atrazine Degradation. *Water Research*. 36 pp. 3517-3522.
  - Von Sonntag, C., Dowideit, P., Xingwang, F., Mertens, R., Xianming, P., Man Nien Schuchmann, M., and Schuchmann, H., (1997) The fate of peroxy radicals in aqueous solution. *Water Science and Technology* Vol 35, Issue 4, pp. 9-15.
  - Voortman, W.J., Simpson, A.E., Kerr, A.C. and Buckley, C.A., (1992) Application of electrochemical membrane processes to the treatment of aqueous effluent streams. *Water Science and Technology* Vol 25, No. 10, pp. 392-337.
  - Walsh, F., (2000) *Un Primer Curso de Ingeniería Electroquímica*, Club Universitario. Printed in Spain. Pag. 175-255.
  - Wendt, H and Kreysa, G., (1999) *Electrochemical Engineering Science and Technology in Chemical and other Industries*. Springer. Printed in Germany, Pag. 149-152.
  - Walling C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Acc. Chem. Res.* 8:125
  - Wang, Q and Lemley A., (2002) Oxidation of diazinon by anodic Fenton treatment. *Water Research*. 36 pp. 3237-3244.
  - Wang, Y. T., (1991) Effects of Chemical Oxidation on Anaerobic Treatment of Phenols, *En Chemical Oxidation Technologies for the nineties* Eckelfender, Bowers, Roth. In proceedings of the second international Symposium: Technology for the Nineties, Vanderbilt University Nashville, Tennessee February 20-22, pp. 145-154.
  - Yamada, N., Yaguchi, T., Otsuka, H y Sudor, M., (1999) Development of trickle-bed electrolyzer for on-site electrochemical production of hydrogen peroxide. *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (7) pp. 2587-2591.
  - Yamila A., Liendo F y Núñez O (2003) On the degradation mechanism. The role of oxalic acid. *Arkivoc* pp. 538-549.
  - Yoon Y, C. O., Kim, J. H., Sung, H. K., Lee, H., (1997) Electrical conductivity and thermopower of phosphoric acid doped polyaniline. *Synthetic Metals*, 84 pp. 789-790.

- Zhoua, H.H., Jiao, S.Q., Chen, J.H., Wei, W.Z., Kuang, Y.F., (2004) Relationship between preparation conditions, morphology and electrochemical properties of polyaniline prepared by pulse galvanostatic method (PGM) Thin Solid Films 450, pp. 233–239

# ANEXOS

## Índice de tablas

Tabla A 1.0	Composición acero inoxidable ASTM 304 empleado como soporte para la electrodeposición de la PANi (celda electroquímica dividida).....	203
Tabla A.2.0	Condiciones experimentales de los ensayos, remoción de Fenol.....	221
Tabla A 3.0	Disminución de la concentración de fenol, primera etapa reactivo químico.....	225
Tabla A 4.0	Remoción de fenol en % primera etapa, reactivo químico .....	226
Tabla A 5.0	Disminución de la concentración de fenol, segunda etapa, reactivo químico .....	226
Tabla A 6.0	Remoción de fenol en % segunda etapa, reactivo químico .....	227
Tabla A 7.0	Disminución de la concentración de fenol, reactivo Fenton electrogenerado .....	228
Tabla A 8.0	Remoción de fenol en %, reactivo Fenton electrogenerado.....	228

## Índice de figuras

Figura A 1.0	Curva de calibración del peróxido de hidrógeno. ....	194
Figura A 2.0	Curva de calibración del $Fe^{2+}$ . ....	194
Figura A 3.0	Curva de calibración del fenol. ....	195
Figura A 4.0	Carcasa de cristal acrílico que conforma el cuerpo del reactor electroquímico DC-R-01. ....	208
Figura A 5.0	Tapa superior de la carcasa del reactor electroquímico DC-R-01 .....	208
Figura A 6.0	Tapa inferior de la carcasa del reactor electroquímico DC-R-01. ....	208
Figura A 7.0	Sistema de aireación, difusor, base de difusor, cople para manguera del reactor electroquímico DC-R-01. ....	209
Figura A 8.0	Sistema de acoplamiento para alimentación, purga de oxígeno, salida de solución tratada, para reactor DC-R-01. ....	209
Figura A 9.0	Electrodo de malla de acero dulce DC-R-01.....	209
Figura A 10.0	Integración de las piezas del Reactor electroquímico DC-R-01 .....	210
Figura A 11.0	Tapa superior de la carcasa celda DC-R-02. ....	212
Figura A 12.0	Tapa inferior de la carcasa del reactor DC-R-02.....	212
Figura A 13.0	Sistema de acoplamiento para alimentación, salida de solución tratada, venteo, reactor electroquímico DC-R-02. ....	212
Figura A 14.0	Electrodo de Ti/PtPdO para el reactor electroquímico DC-R-02. ....	213
Figura A 15.0	Electrodo de Ti/RuO <sub>2</sub> , para el reactor electroquímico DC-R-02.....	213
Figura A 16.0	Integración de las piezas que conforman al reactor electroquímico DC-R-02 .....	214
Figura A 17.0	Metodología para la prueba de intervalo de remoción de fenol. ....	222
Figura A 18.0	Metodología para la remoción de fenol químicamente. ....	223
Figura A 19.0	Metodología para la de remoción de fenol electroquímicamente.....	224
Figura A 20.0	Difracción de rayos X para el PtPdO y RuO <sub>2</sub> . ....	229



## ANEXOS

## Técnicas analíticas.

## Determinación de peróxido de hidrógeno

Son muchos los métodos de detección y cuantificación de peróxido de hidrógeno, el cual puede determinarse en diluciones muy altas, por la formación de un color azul en solución ácida de yoduro de potasio y almidón (prueba no específica y sustancias como ozono, óxido nítrico dan positivo con esta prueba).

Las técnicas más sensibles conocidas son:

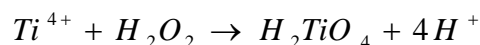
- El ácido crómico en éter produce una coloración azul (ácido percrómico).
- El pentóxido de vanadio en ácido sulfúrico, provoca un color rojo (ácido pervanádico).
- Reactivo compuesto de ácido tartárico, yoduro de potasio y sulfato ferroso con unas gotas de hidróxido de sodio diluido, ocasiona un color violeta (sensible a 0.04 p.p.m.).
- Resina de guayaco (1-2% en alcohol etílico de 95%) con unas gotas de extracto de malta, toma una coloración azul claro, (sensible a 0.1 p.p.m.).
- Por valoración con una solución ácida de yoduro de potasio y almidón; el yodo liberado se valora después con tiosulfato de sodio.

El método utilizado para cuantificar la cantidad de peróxido de hidrógeno fue mediante el método espectro-fotométrico del sulfato de titanio.

Para evaluar la concentración de las muestras se utiliza la técnica basada en la medida fotoeléctrica de la intensidad de color de las soluciones de peróxido de hidrógeno tratadas con sulfato de titanio ( $TiSO_4$ ), donde se forma un complejo en solución, con una coloración amarillenta.

Este procedimiento es aplicable para determinar  $H_2O_2$  presente en aguas residuales y de muestreo.

La reacción es la siguiente.



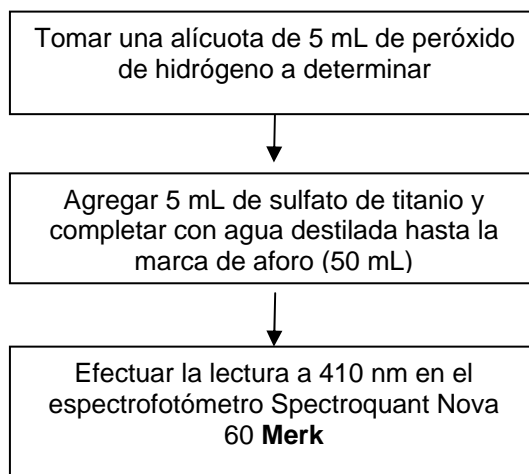
La formación de este compuesto es específica para el peróxido de hidrógeno. Sin embargo muestras con coloración amarilla puede llegar a interferir.

Para la construcción de la curva de calibración se procedió a realizar lo siguiente:

Se prepararon muestras de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de concentraciones conocidas: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 y 60 mg/L, adicionando 5 mL de sulfato de titanio en un matraz aforado de 50 mL, aforando con agua destilada.

Como blanco se utilizan sólo 5 mL de sulfato de titanio en un matraz de 50 mL, posteriormente se miden las absorbancias a una longitud de onda de 410 nm y se procede a construir la curva de calibración Absorbancia Vs Concentración.

#### Metodología para la determinación de peróxido de hidrógeno.

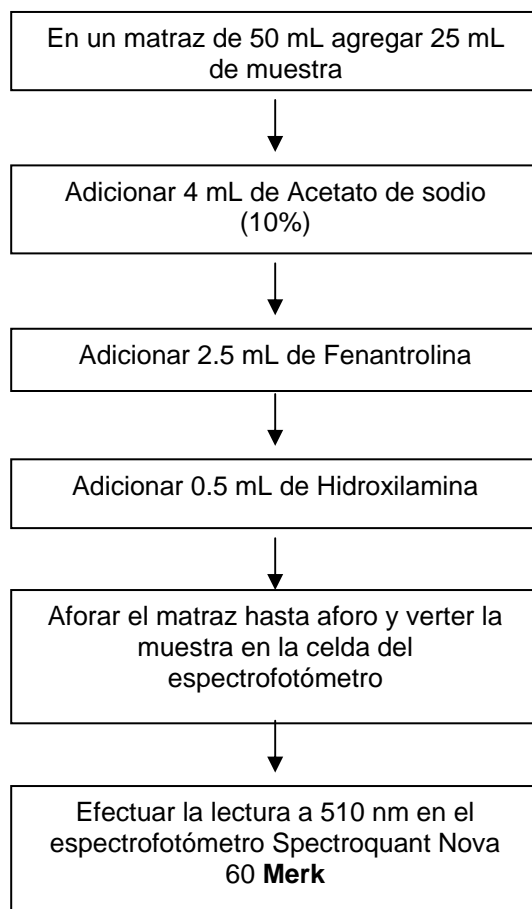


Determinación de Fe (II), Método de la fenantrolina.

Los iones ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) en solución reaccionan con 1-10-fenantrolina para formar un compuesto de color rojo-naranja, el cual es un quelato de tres moléculas de fenantrolina por cada átomo de hierro ferroso.

La intensidad del color de la solución es dependiente de la acidez en un rango de pH de 2-9.

El método presenta interferencias debido a la presencia de plata, cobalto, níquel, cobre y bismuto que se encuentren disueltos en la solución.

Determinación de  $\text{Fe}^{2+}$ 

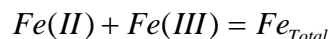
## Determinación de Fe (III)

La cuantificación del ( $\text{Fe}^{3+}$ ) se efectúa mediante la diferencia entre el hierro ferroso y hierro total.

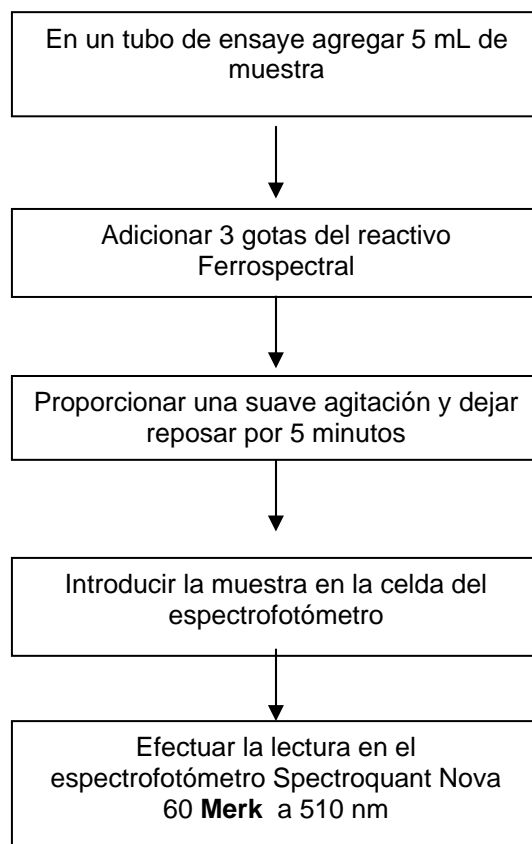
El hierro total es determinado mediante el kit (Merk), utilizando un reactivo (Ferrospectral), reaccionando con los compuestos de hierro.

La metodología consiste en tomar 5 mL de muestra y agregarle 3 gotas del reactivo Ferrospectral, agitar suavemente, dejar reposar por 5 minutos, tomar la muestra y se lee directamente la concentración de hierro total en mg/L, por medio de un espectrofotómetro (Spectroquant).

Los iones  $Fe^{3+}$  se obtienen mediante la siguiente expresión:



Metodología para la determinación de  $Fe^{3+}$



Determinación de Fenol

Los fenoles así como sus derivados son sustancias que pueden aparecer en las aguas residuales.

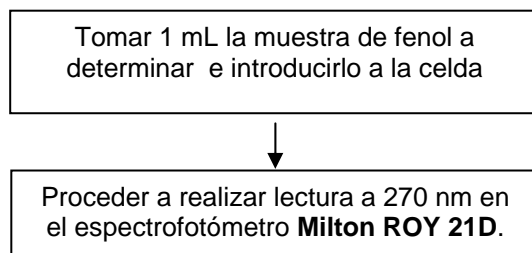
El método utilizado es el espectrofotométrico a 270 nm con luz UV el método es efectivo para muestras que contengan hasta 80 mg/L.

Para la construcción de la curva de calibración se procedió a realizar lo siguiente:

Se prepararon muestras de fenol con concentraciones conocidas de 2.5, 5, 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L.

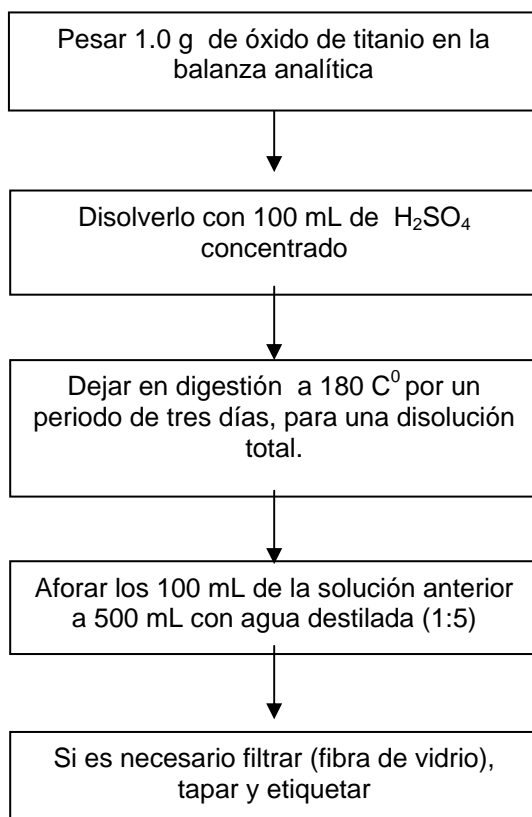
Como blanco se utilizó sólo agua destilada y se procedió a medir las absorbancias con una longitud de onda de 270 nm y se construye la curva de calibración Absorbancia Vs Concentración.

#### Metodología para la determinación de fenol

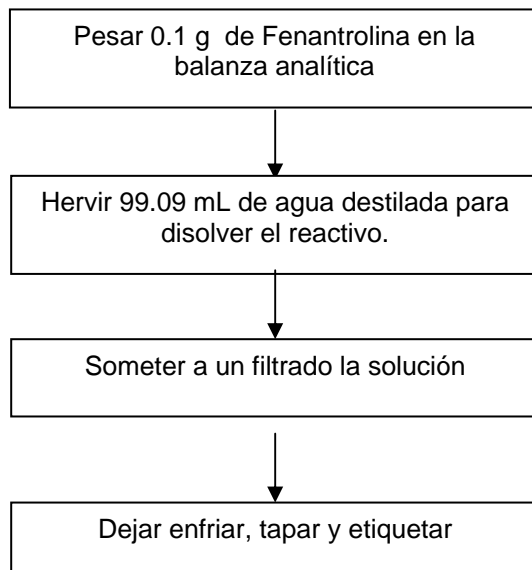


Metodología para la preparación de las soluciones para la determinación del peróxido de hidrógeno y de hierro II.

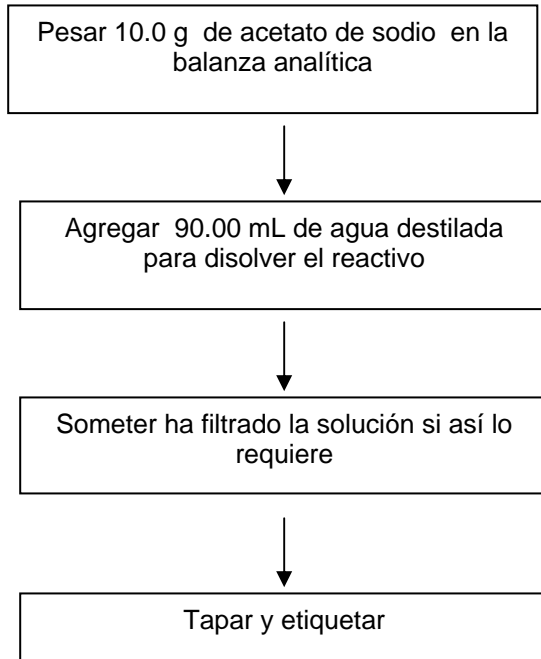
Preparación de sulfato de titanio ( $\text{TiSO}_4$ ) para la determinación de peróxido de hidrógeno.



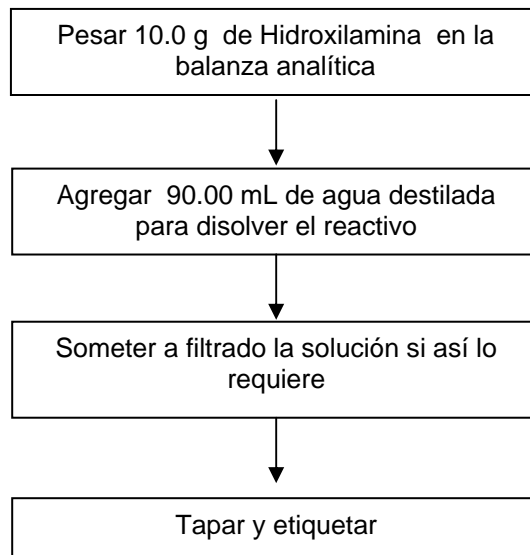
Preparación de la solución de fenantrolina al 1% para la determinación del hierro II.



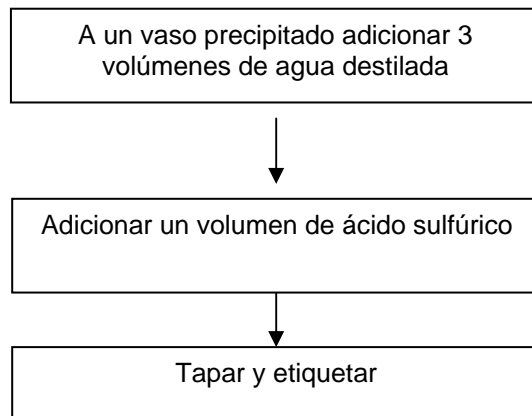
Preparación de la solución acetato de sodio al 10 % para la determinación del hierro II.



Preparación de la solución de hidroxilamina al 10% para la determinación del hierro II.



Preparación de la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:3



Construcción de curvas de calibración.

Curva de calibración del peróxido de hidrógeno.

Se utilizó la técnica espectrofotométrica (fotoeléctrica) basada en la medida de la intensidad del color en soluciones de peróxido de hidrógeno tratadas con sulfato de titanio.

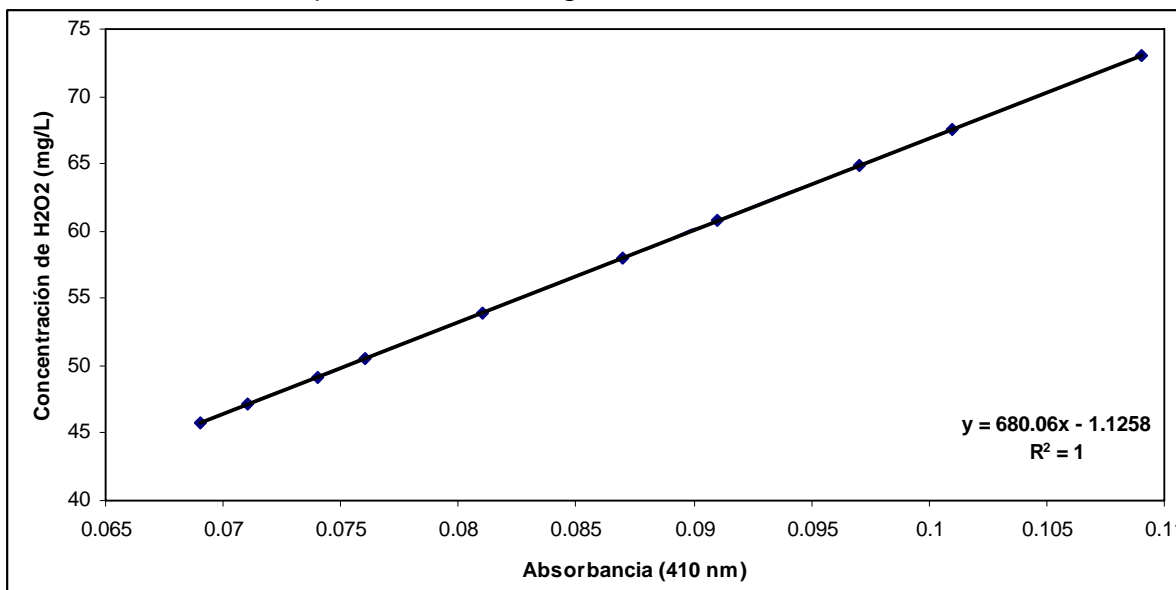


Figura A 1.0 Curva de calibración del peróxido de hidrógeno.

Curva de calibración del  $\text{Fe}^{2+}$

Se utilizó la técnica espectrofotométrica (fotoeléctrica) basada en la medida de la intensidad del color en soluciones, método de la fenantrolina.

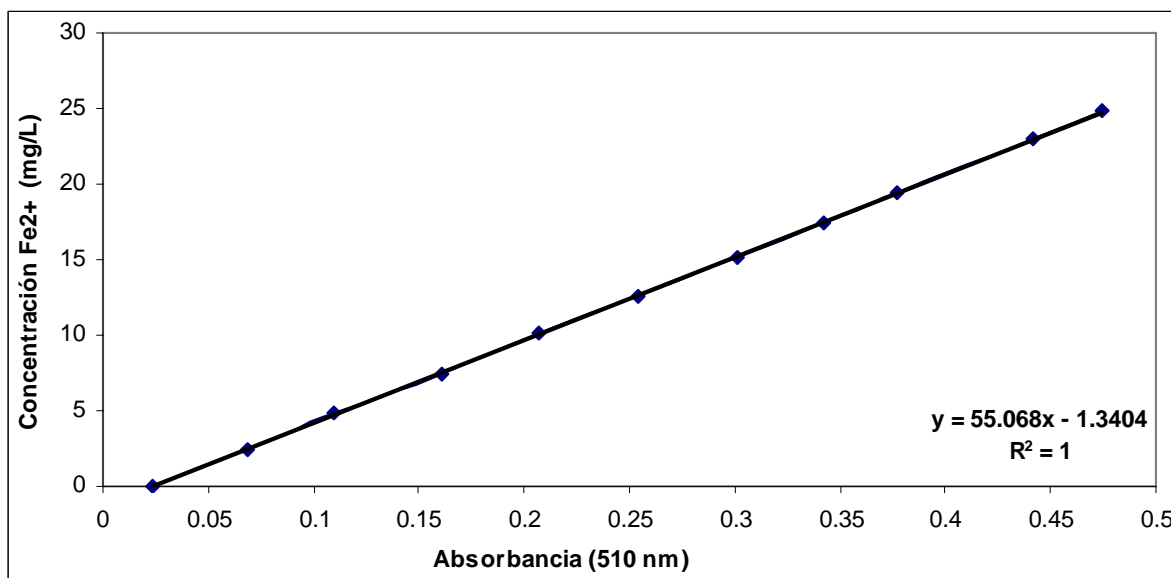


Figura A 2.0 Curva de calibración del  $\text{Fe}^{2+}$ .



Curva de calibración del fenol

Se utilizó la técnica espectrofotométrica en UV.

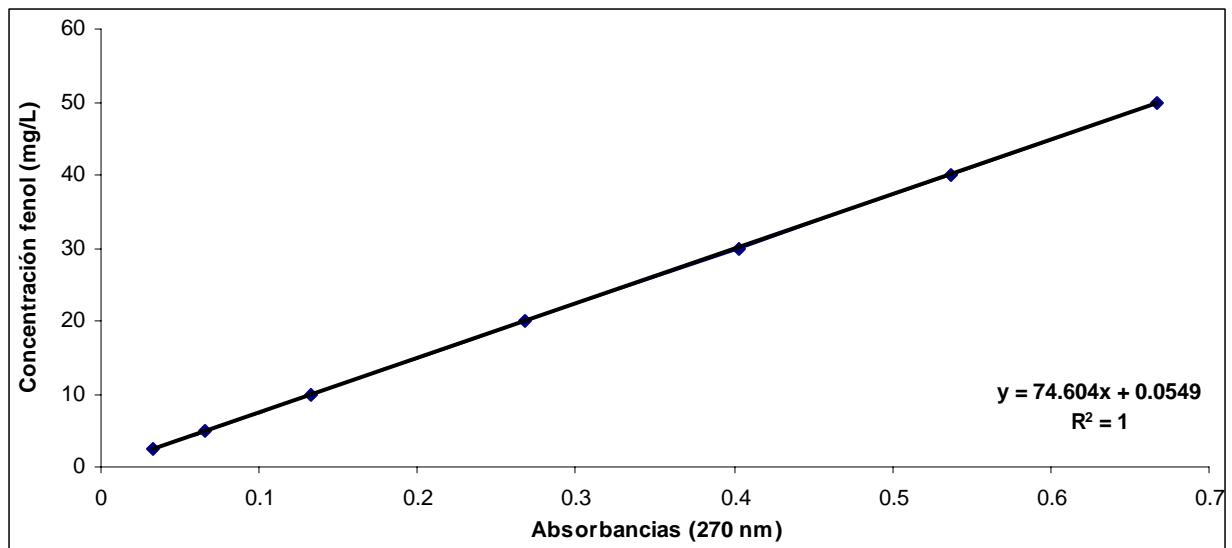
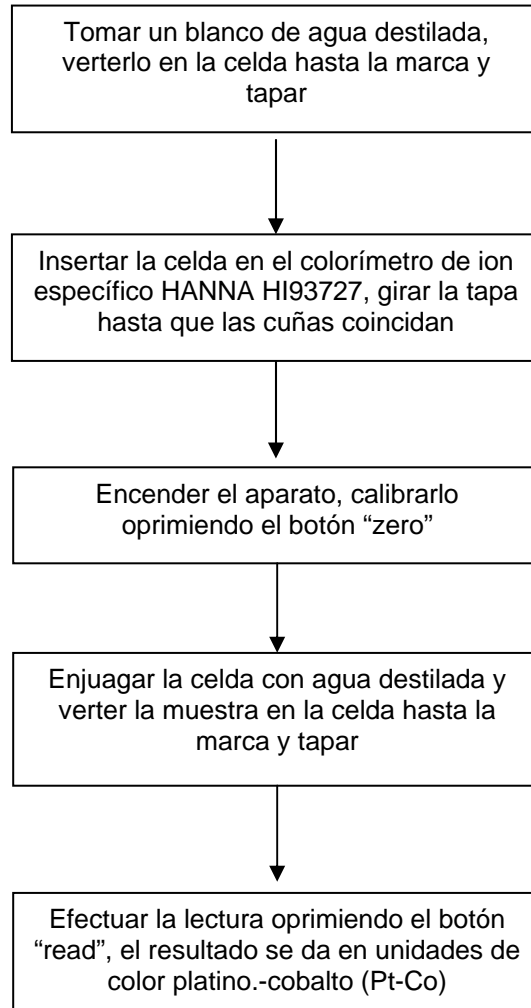


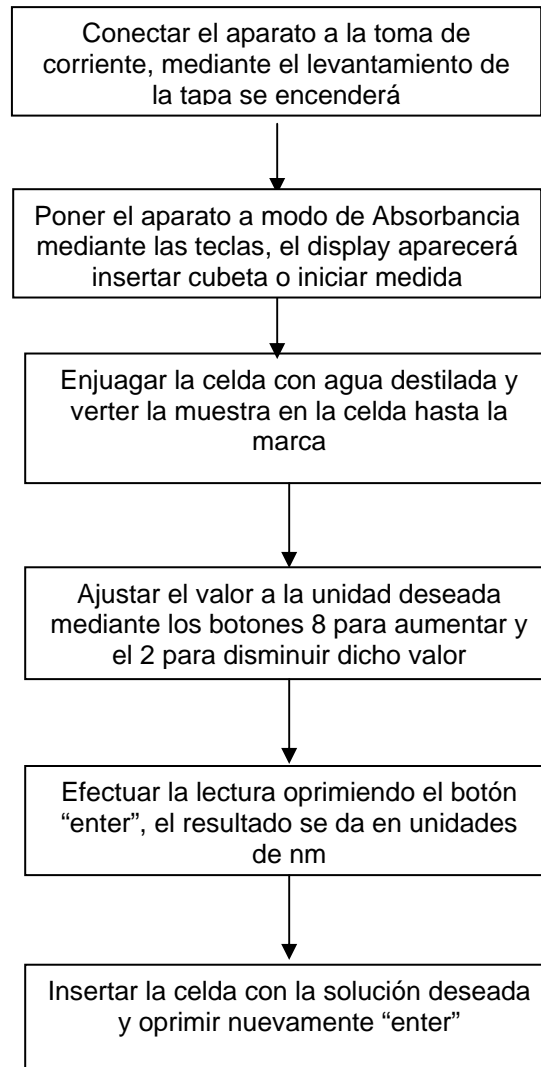
Figura A 3.0 Curva de calibración del fenol.

Metodología para el uso de los equipos.

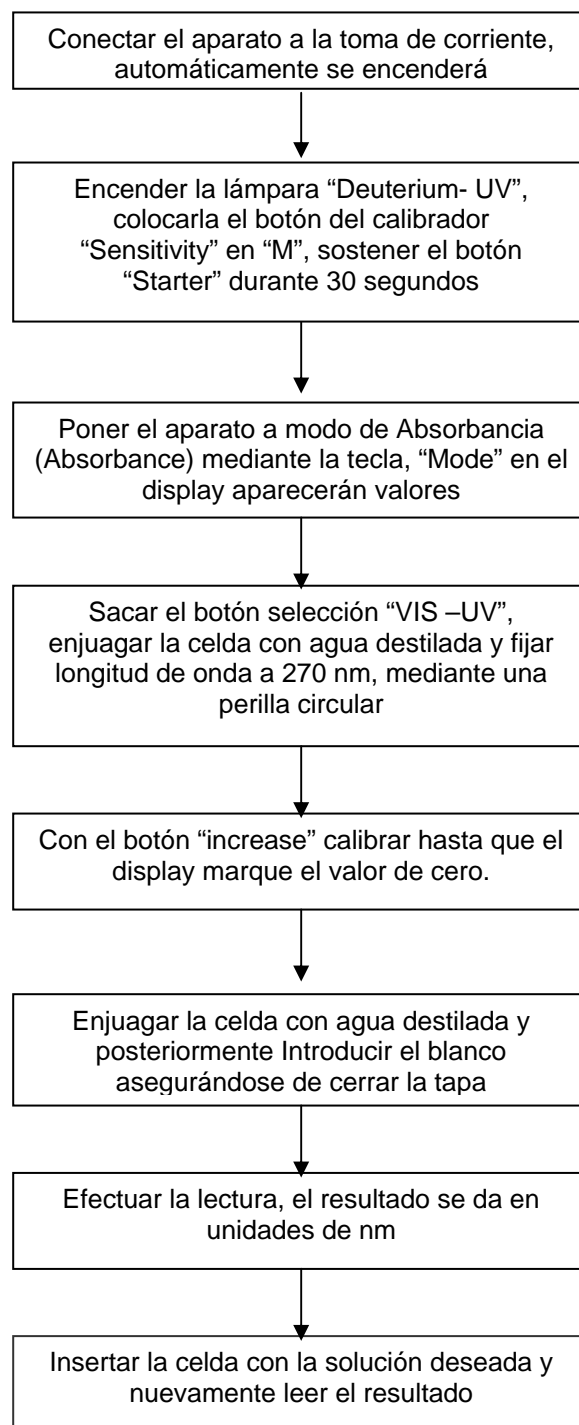
Uso del colorímetro



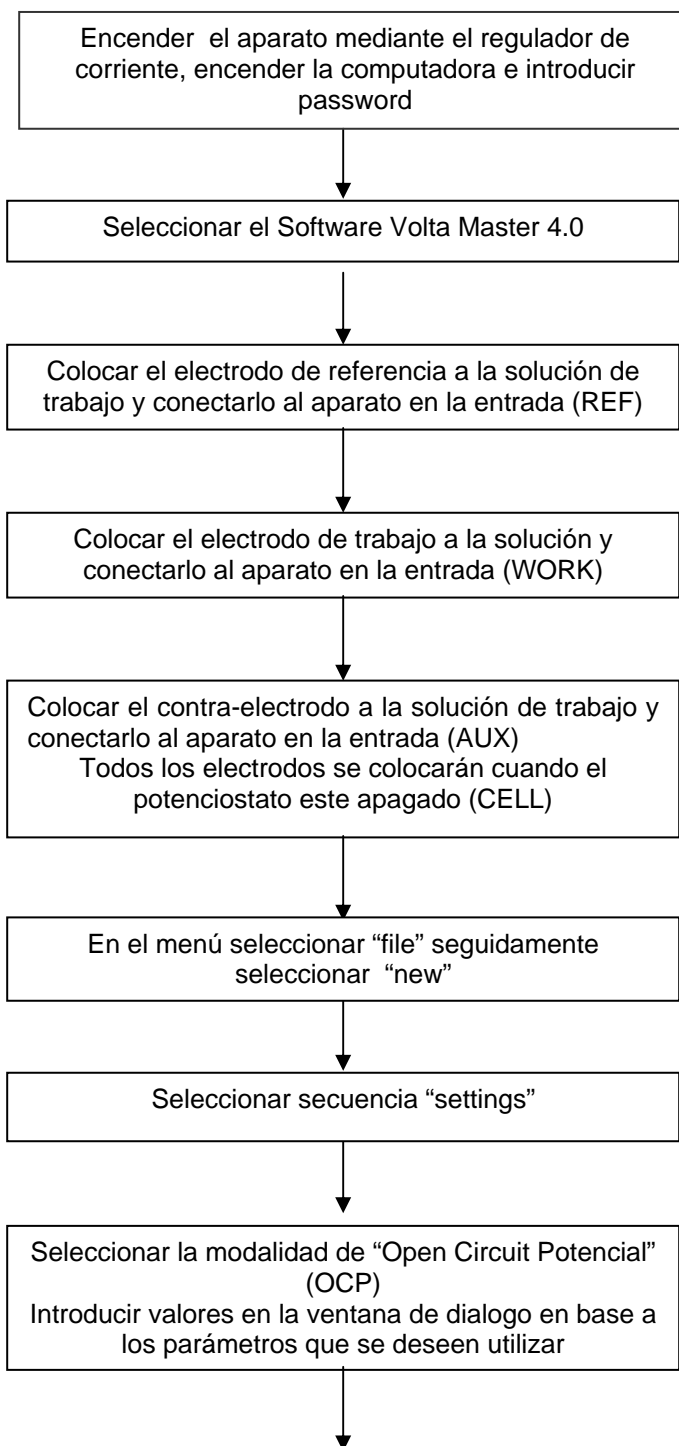
### Uso del Espectrofotómetro Spectroquant Nova 60 Merk.

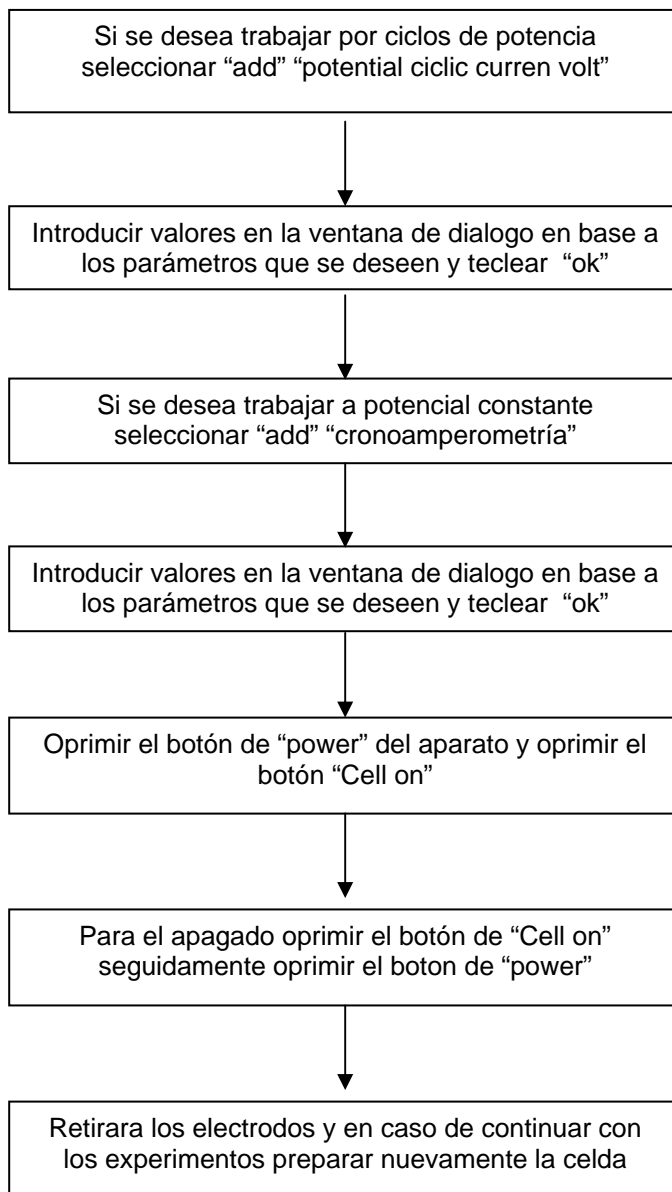


## Uso del Espectrofotómetro Spectronic 21D Milton Roy



## Metodología para el uso del potenciostato





---

Planos constructivos de las celdas.

Piezas que integran a los reactores electroquímicos

Las partes que integran a los reactores electroquímicos son detalladas en esta sección, así como las especificaciones, materiales y su ensamblado.

Las configuraciones eléctrica e hidráulica poseen un arreglo el cual proporciona la menor caída de potencial dentro de la celda, así como la máxima transferencia de masa, tomando como punto de partida la forma y el tipo de electrodos a utilizar.

El tipo de electrodos escogidos son electrodos planos conocidos como bidimensionales.

El primer reactor requiere la utilización de un electrodo que proporcione una gran área de contacto que favorezca de manera significativa la reducción de oxígeno.

La forma del reactor está basada en los reactores tubulares, acomodado de forma vertical, con lo cual se tiene el cuerpo del sistema.

El reactor está integrado en tres piezas de cristal acrílico de forma circular a manera de discos los cuales conforman la base y la tapa, el sistema de sellado es mediante aros sellos a presión, conformando el cuerpo del reactor un cilindro.

Las tapas así como el cuerpo están construidas de cristal acrílico, las tapas sirven como medio de soporte para el electrodo (ánodo), el cristal acrílico fue seleccionado por ser inerte al ataque químico y al mismo tiempo aislante eléctricamente para evitar corto circuito.

En base a la literatura se optó por la utilización de una barra de grafito de forma cilíndrica, éste será utilizándolo como cátodo.

Conforme a la configuración del sistema, se utilizarán un electrodo bidimensional plano para la generación de  $\text{Fe}^{2+}$ , utilizando una malla de acero comercial.

La forma cilíndrica de la celda así como la disposición de los electrodos permite tener la alimentación y agitación perpendicular a las líneas de corriente, flujo conocido como flow-by, teniéndose una distribución uniforme de los potenciales y una disminución de la caída de potencial al disminuir las distancias entre los electrodos.

Las reacciones químicas en la celda que son efectuadas en el electrolito soporte, que pasa a través de los electrodos, esto permite generar líneas de corriente que favorecen la distribución del potencial, conservando la selectividad de las reacciones.

Dos placas de cristal acrílico fueron moldeadas en forma circular y fueron perforadas en la parte central a manera de tapa y fondo del reactor, esto con el fin de permitir el paso de la alimentación así como de la salida de la solución a tratar.

Las perforaciones son hechas en la parte central, lateral, en las orillas se tienen pequeñas perforaciones por las cuales se introducen los cables de distribución de corriente anódica y catódica, cuya función es establecer el contacto eléctrico entre el electrodo y el circuito exterior.

El reactor utiliza un cable plástico como una barrera física aislante para que los electrodos no establezcan contacto entre ellos y no provocar un corto circuito.

La utilización del acrílico se caracteriza por ser inerte químicamente el cual no reacciona con el electrolito ni con el reactivo formado. Adicionalmente posee una gran estabilidad mecánica.

El reactor debe permanecer perfectamente sellado para garantizar una estanqueidad por lo que no se deberán presentar fugas.

A continuación se muestran los diagramas de cada pieza que integran este reactor.

#### Materiales de construcción del reactor electroquímico DC-R-01

Un aspecto muy importante fue la selección óptima de cada uno de los materiales de construcción del reactor, procurando que estos tuvieran varias características como son: resistencia química, resistencia mecánica, casi nula reactividad con el electrolito y con los reactivos obtenidos, materiales de fácil adquisición así como duraderos.

En este apartado se dará una breve descripción de las características de cada uno de los materiales utilizados.

#### Acero inoxidable

El acero inoxidable es una aleación ferrosa con un porcentaje bajo de cromo; al efectuar la adición de otros elementos permite formar una amplia variedad de aleaciones, conocida como familia de los aceros inoxidables.

El cromo es el elemento que confiere resistencia a la corrosión y el níquel ayuda a mejorar las propiedades mecánicas del acero inoxidable.



Las características propias del acero inoxidable son:

Alta resistencia a la corrosión.

Inerte químicamente.

Inerte biológicamente.

Buena conductividad eléctrica.

Buena conductividad térmica.

Fácil limpieza.

El acero inoxidable químicamente es inatacable, pero no del todo dependiendo de varios factores como es el tipo de acero y las condiciones del medio en que se encuentre expuesto; la corrosión del acero se presenta bajo las siguientes situaciones:

Corrosión uniforme (medios muy ácidos).

Corrosión intergranular, se presenta cuando el acero posee un contenido bajo en carbono; el titanio contribuye a evitar este problema.

Corrosión por picado. Perforaciones localizadas, mientras el resto de la superficie permanece inalterada, se presenta en medios donde existen mezcla de cloruros y medios salinos.

Corrosión cavernosa. Producida por la formación de un circuito electroquímico debido a una aireación diferente.

Corrosión galvánica, consecuencia del contacto entre dos metales cuyas propiedades electroquímicas son diferentes, formándose un circuito electroquímico.

La industria, ha dividido los tipos de acero inoxidable en tres grandes grupos por su aplicación y composición:

Austenítico (resistencia muy alta a la corrosión)

Ferríticos (resistencia media a la corrosión, baratos)

Martensítico (propiedad de tener una dureza muy elevada)

Elemento	Porcentaje
C	0.08
Mn	2.00
Si	1.00
Cr	18.0-20.0
Ni	8.0-10.5
P	0.045
S	0.03
Otros	0.010

Tabla A 1.0 Composición acero inoxidable ASTM 304 empleado como soporte para la electrodeposición de la PAni (celda electroquímica dividida).

---

## Hierro

Constituye uno de los componentes más comunes en la corteza terrestre bajo la forma de numerosos compuestos, como los óxidos (hematites,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de características muy metálicas, se oxida fácilmente por el oxígeno del aire (óxido hidratado de hierro) es atacado por los ácidos minerales, sus compuestos se refieren generalmente a los grados de oxidación  $2^+$  y  $3^+$ .

Las sales férricas en solución acuosa se hidrolizan fácilmente, la mayor parte de la química del hierro sobretodo en solución es referible a la formación de complejos, en su calidad de elemento de transición el hierro tanto divalente como trivalente muestra una elevada capacidad para coordinar iones o moléculas, donde deriva la gran variedad de coloración de las soluciones ferrosas y férricas.

## Acrílico

Las resinas acrílicas, llamadas también acrílicos, se obtienen por la manipulación de los acrilatos u otros monómeros que contengan el grupo acrílico.

Los compuestos acrílicos son termoplásticos (capaces de ablandarse o derretirse con el calor y volverse a endurecer con el frío), impermeables al agua, y tienen densidades bajas.

También se usan en la fabricación de pinturas que secan rápidamente, sin cambiar de color y no oscurecen con el tiempo. Se los usa mayormente en la fabricación de cubiertas y cerramientos de lugares como piscinas por su transparencia, resistencia a la intemperie y buena resistencia al ataque químico.

## Reactor electroquímico DC-R-02

El reactor número dos mantendrá la misma área de contacto que el DC-R-01.

Basados en la configuración del reactor, (forma tubular) se optó por utilizar un electrodo bidimensional plano (en forma de malla) para la oxidación anódica, los ánodos será de Ti como material de soporte y testigo, Ti recubierto por  $\text{RuO}_2$  y finalmente Ti cubierto por una aleación de PtPdO.

El cátodo propuesto es una barra de grafito, este electrodo fue seleccionado para evitar interferencias en la celda y poder cuantificar de la manera más adecuada la cantidad de sustancia oxidada dentro de la celda.

---

La disposición de los electrodos nos permite tener una agitación perpendicular a las líneas de corriente, conocido como flow-by, teniéndose una distribución uniforme de los potenciales, con una disminución de la caída de potencial y un ahorro energético, favoreciendo la transferencia de masa y manteniendo la selectividad de las reacciones.

Al igual que el anterior reactor, se tienen dos placas de cristal acrílico en forma circular que fueron perforadas en la parte central a manera de tapa y fondo del reactor, al mismo tiempo sirven como medio de soporte para los electrodos.

Las perforaciones son para proporcionar el paso a la alimentación así como de la salida de la solución a tratar, las perforaciones son hechas en la parte central, lateral, en las orillas se tienen pequeñas perforaciones para introducir los cables de distribución de corriente anódica y catódica.

La celda utiliza una separación mediante un cable plástico para que los electrodos no establezcan contacto entre ellos.

Materiales de construcción del reactor electroquímico DC-R-02

Titanio

Elemento que se encuentra en pequeñas cantidades, sus minerales característicos se reducen al rutilio (bioxido,  $TiO_2$ ) y algunos titanatos, como ilmenita,  $FeTiO_3$ , Perowskit,  $CaTiO_3$  y titanita.

Este metal posee un punto de fusión de  $1800\text{ }^{\circ}C$  y un punto de ebullición por encima de los  $3000\text{ }^{\circ}C$ .

A temperatura ambiente es estable al aire; al calor rojo arde originando  $TiO_2$ ; también arde en atmósfera de nitrógeno formando el nitruro, es atacado por el ácido clorhídrico, pero no por el nítrico.

En estado elemental se emplea para aceros especiales, ya que su presencia en aleaciones confiere a los aceros unas características de resistencias a elevadas temperaturas, al tiempo en que mantiene sus principales propiedades mecánicas.

El compuesto más importante del titanio corresponde al grado de oxidación +4, que es el bióxido que se usa como pigmento blanco (blanco de titanio) de un poder de recubrimiento muy elevado. Actualmente se esta utilizando en fotoquímica para procesos de eliminación de contaminantes al ser irradiados con luz ultravioleta. también en procesos de manufactura en joyería

---

## Platino

Elemento metálico, junto con el paladio y con dos aleaciones naturales, platino iridio e iridio osmio forma parte del grupo de los elementos nativos del platino.

Se presenta casi siempre en pequeños gránulos o escamillas de color gris claro, brillante en extremo maleable y dúctil con elevadísimos pesos específicos con un peso molecular de 195.09 UMA.

El platino se utiliza para recipientes de laboratorio (crisoles) aparatos eléctricos, catalizadores electrodos y joyería. Si aparece finamente dividido presenta notables propiedades catalíticas; presenta propiedades características de los metales nobles, dada su gran dificultad para oxidarse.

Los compuestos de este elemento corresponden casi siempre al grado de oxidación 4<sup>+</sup> y más raramente al 2<sup>+</sup>.

Este metal se adquirió a Sigma Aldrich en forma de hoja con un espesor de 0.127 mm y una pureza del 99.9%

## Paladio

Metal ligero blanco de plata, perteneciente a la familia del platino (grupo VIII) con un peso molecular de 106.4 UMA, se encuentra en la naturaleza unido al oro o bien a minerales de selenio, se utiliza como catalizador en los procesos de hidrogenación, evolución de hidrógeno, joyería, etc.

Se comporta como divalente y tetravalente, dando lugar a compuestos paladíosos y palúdicos.

El paladio utilizado para el recubrimiento fue adquirido a Sigma-Aldrich Química, bajo la modalidad de alambre con un diámetro de 1.0 mm y una pureza del 99.9%.

## Rutenio

Elemento metálico de color gris acerado, muy frágil, funde a 2000 °C. Si se encuentra muy finamente pulverizado se oxida en contacto con el aire formando el sesquióxido, inestable Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Da lugar a sales simples y complejas y si posee elevados grados de oxidación a los rutenatos, perrutenatos y el tetróxido.

---

El rutenio utilizado para el recubrimiento fue adquirido a Sigma-Aldrich Química, bajo la modalidad de cloruro de rutenio ( $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) con una pureza del 99.9%.

Especificaciones y diagrama del reactor electroquímico DC-R-01

El reactor electroquímico lo constituyen los siguientes elementos:

Un cilindro como carcasa principal, de cristal acrílico con 270 mm de altura, 58 mm de diámetro interno, 64 mm de diámetro externo y 3 mm de espesor.

Un cinta plástica como separador de electrodos de 1.0 mm de espesor.

Una tapa superior de cristal acrílico con 6 mm de espesor, un diámetro inferior de 58 mm, ceja de 3 mm de altura, la tapa tendrá cinco perforaciones dos de las cuales poseerán un diámetro de 5 mm a ambos lados y una perforación de 7 mm en la parte central, dos orificios a ambos lados donde se introducirán los cables distribuidores de corriente con un diámetro de 2.5 mm.

Una tapa de fondo de cristal acrílico con 9 mm de espesor y un diámetro inferior de 58 mm, tendrá tres perforaciones, una central de 2 mm de diámetro, una lateral izquierda de 7 mm de diámetro y uno lateral derecho de 5 mm de diámetro.

Tres coples de acrílico con 20 mm de altura, 5 mm de diámetro exterior y anillo central de 10 mm de diámetro que permite el paso de una manguera y sirven como medio de conexión con las bombas peristálticas que promueven el flujo de electrolito, alimentación y salida de solución tratada.

Tres barras de acero inoxidable comercial de  $\frac{1}{4}$  pulgadas, roscadas con 5 hilos en ambos lados, seis mariposas roscadas de  $\frac{1}{4}$  de pulgada.

Un difusor de aire de 10 mm de alto, con un diámetro de 9.8 mm, un soporte de 10 mm de alto por 5 mm de diámetro, con un anillo intermedio de 9.8 mm de diámetro y un espesor de 3 mm.

Tres metros de manguera de 7 mm de diámetro.

Dos caimanos de pinza dentada (blanco y rojo).

Una malla de acero comercial o acero dulce que funciona como ánodo de sacrificio, 150 mm de alto, y 170 mm de largo el cual estará enrollado con un área superficial de  $192.64 \text{ cm}^2$ .

Una barra de grafito como cátodo de 102 mm de altura y 20 mm de diámetro, área superficial de  $35.8 \text{ cm}^2$ .

El esquema muestra la forma y dimensiones de la celda electroquímica.

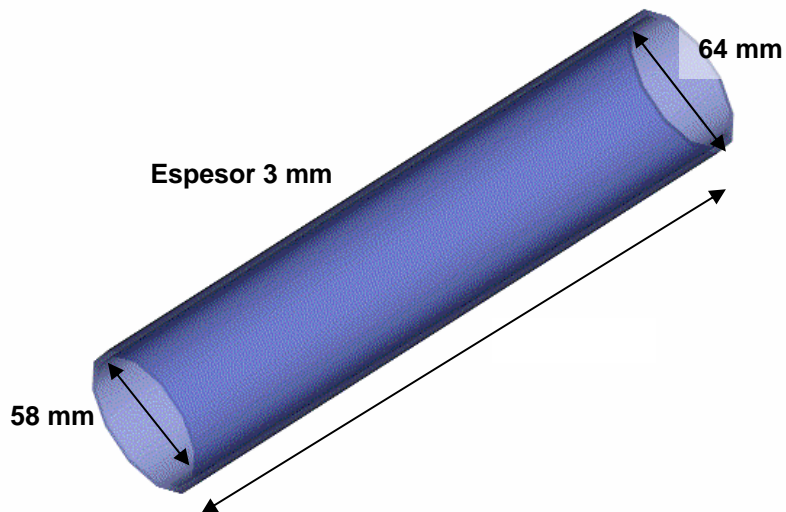


Figura A 4.0 Carcasa de cristal acrílico que conforma el cuerpo del reactor electroquímico DC-R-01.

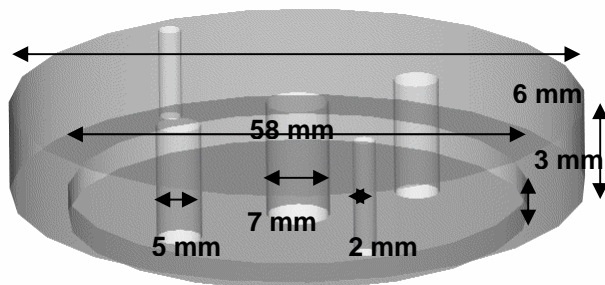


Figura A 5.0 Tapa superior de la carcasa del reactor electroquímico DC-R-01

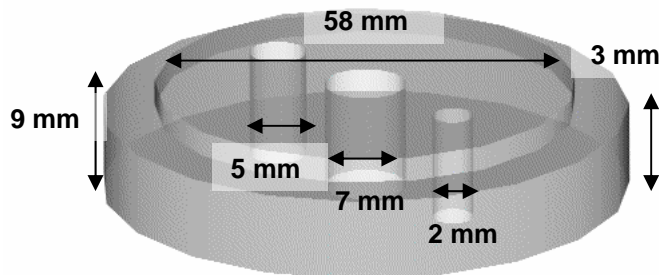


Figura A 6.0 Tapa inferior de la carcasa del reactor electroquímico DC-R-01.

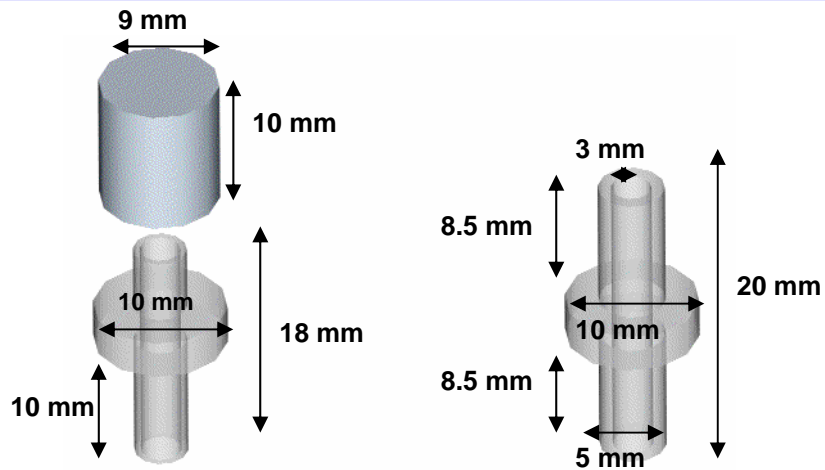


Figura A 7.0 Sistema de aireación, difusor, base de difusor, cople para manguera del reactor electroquímico DC-R-01.

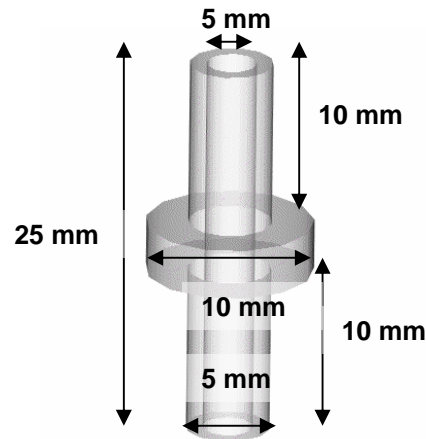


Figura A 8.0 Sistema de acoplamiento para alimentación, purga de oxígeno, salida de solución tratada, para reactor DC-R-01.

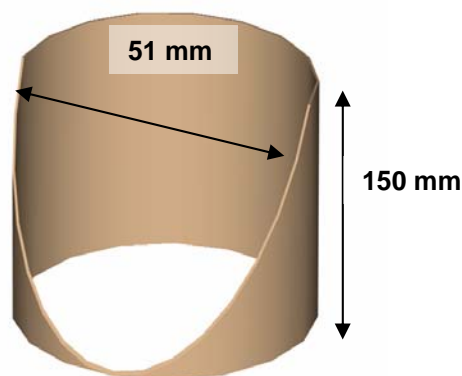


Figura A 9.0 Electrodo de malla de acero dulce DC-R-01.

Esta imagen muestra las dimensiones de las malla de hierro la cual proporcionará el  $\text{Fe}^{2+}$  como ánodo de sacrificio. La forma reticular y cilíndrica proporciona una buena distribución de corriente y de flujo del electrolito hacia el interior del reactor.

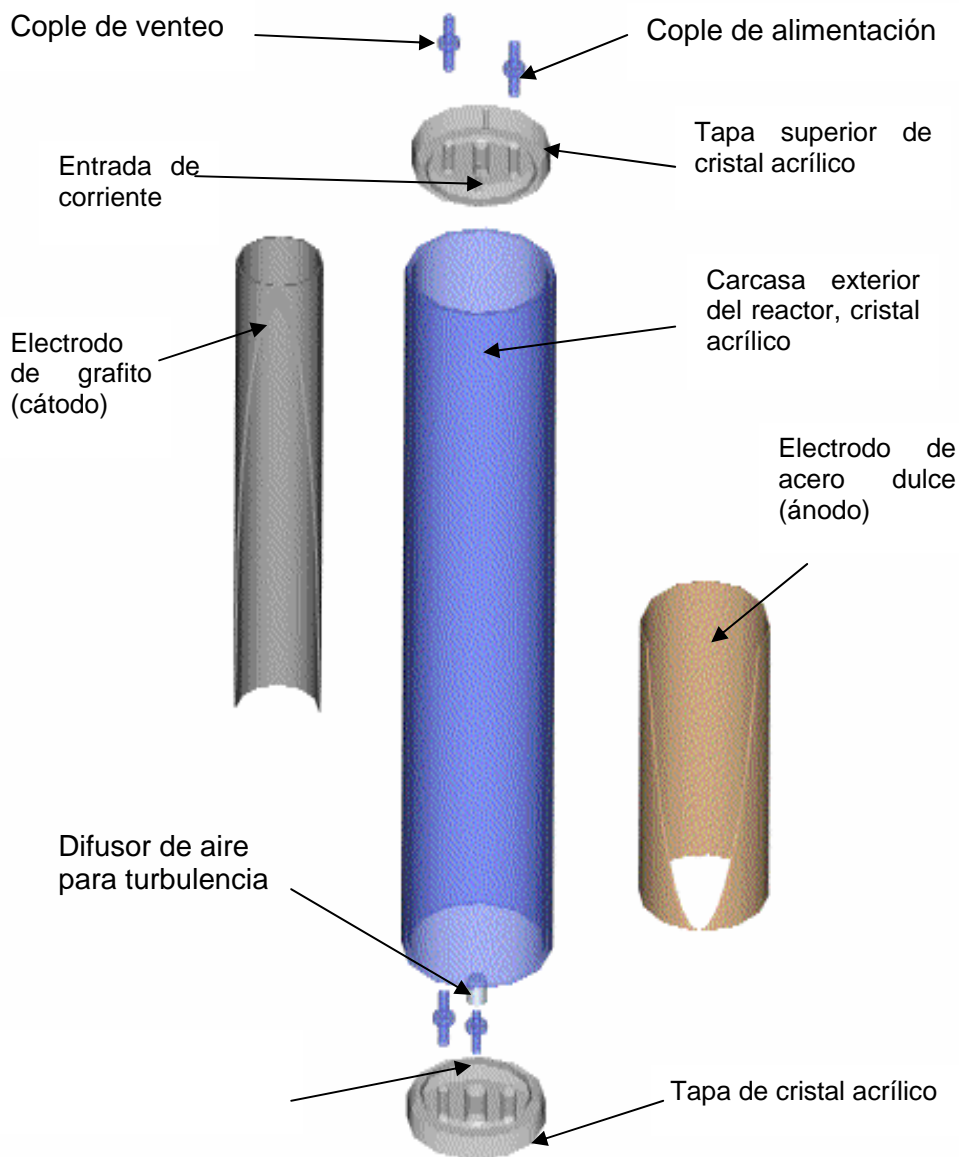


Figura A 10.0 Integración de las piezas del Reactor electroquímico DC-R-01



---

Especificaciones y diagrama del reactor electroquímico DC-R-02.

El reactor electroquímico DC-R-02 lo constituyen los siguientes elementos:

Un cilindro como carcasa principal, de cristal acrílico de 270 mm de altura, 58 mm de diámetro interno, 64 mm de diámetro externo y 3 mm de espesor.

Un cable plástico como separador de electrodos con 1.0 mm de espesor.

Una tapa superior de cristal acrílico con 6 mm de espesor, un diámetro inferior de 58 mm, ceja de 3 mm de altura, la tapa tendrá cinco perforaciones dos de las cuales poseerán un diámetro de 5 mm a ambos lados y una perforación de 7 mm en la parte central, dos orificios a ambos lados donde se introducirán los cables distribuidores de corriente con un diámetro de 2.5 mm.

Una tapa de fondo de cristal acrílico con 9 mm de espesor, y un diámetro inferior de 58 mm, tendrá dos perforaciones, una central de 7 mm de diámetro y una lateral izquierda de 5 mm de diámetro.

Tres coples de acrílico con 20 mm de altura, 5 mm de diámetro exterior y anillo central de 10 mm de diámetro, que permite el paso de una manguera y sirven como medio de conexión con las bombas peristálticas que promueven el flujo de electrolito, alimentación y salida de solución tratada.

Tres 3 metros de manguera de 7 mm de diámetro.

Dos caimanes de pinza dentada (blanco y rojo).

Una malla de Ti como ánodo de 150 mm de altura y 178 mm de largo el cual se enrollará una sola vez con una área de 156 cm<sup>2</sup>.

Una malla de Ti/RuO<sub>2</sub> como cátodo de 148 mm de altura y 178 mm de largo el cual se enrollará una sola vez, con una área de 145.2 cm<sup>2</sup>.

Una malla de Ti/PtPdO como ánodo de 149 mm de alto y 178 mm de largo que se enrollará una sola vez, con una área de 165.3 cm<sup>2</sup>.

Las dimensiones y el esquema del reactor DC-R 02 se muestra a continuación.

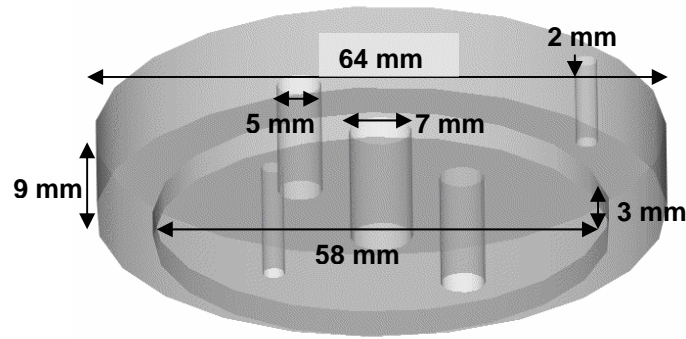


Figura A 11.0 Tapa superior de la carcasa celda DC-R-02.

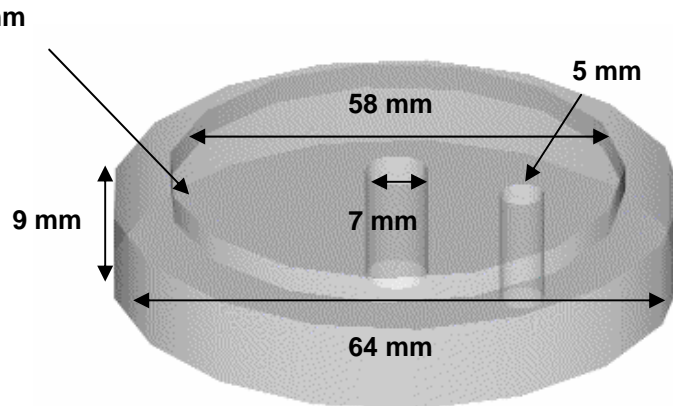


Figura A 12.0 Tapa inferior de la carcasa del reactor DC-R-02.

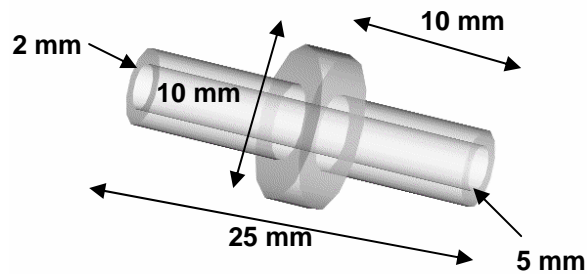


Figura A 13.0 Sistema de acoplamiento para alimentación, salida de solución tratada, venteo, reactor electroquímico DC-R-02.

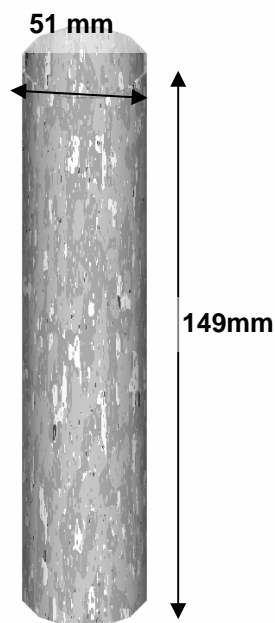


Figura A 14.0 Electrodo de Ti/PtPdO para el reactor electroquímico DC-R-02.

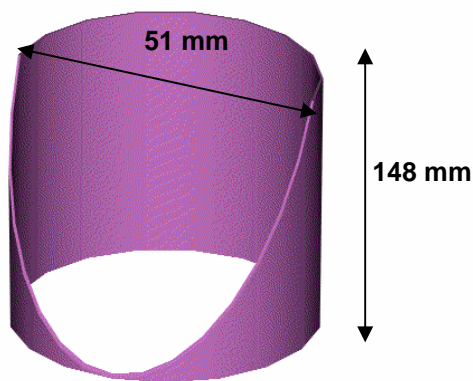


Figura A 15.0 Electrodo de Ti/RuO<sub>2</sub>, para el reactor electroquímico DC-R-02.

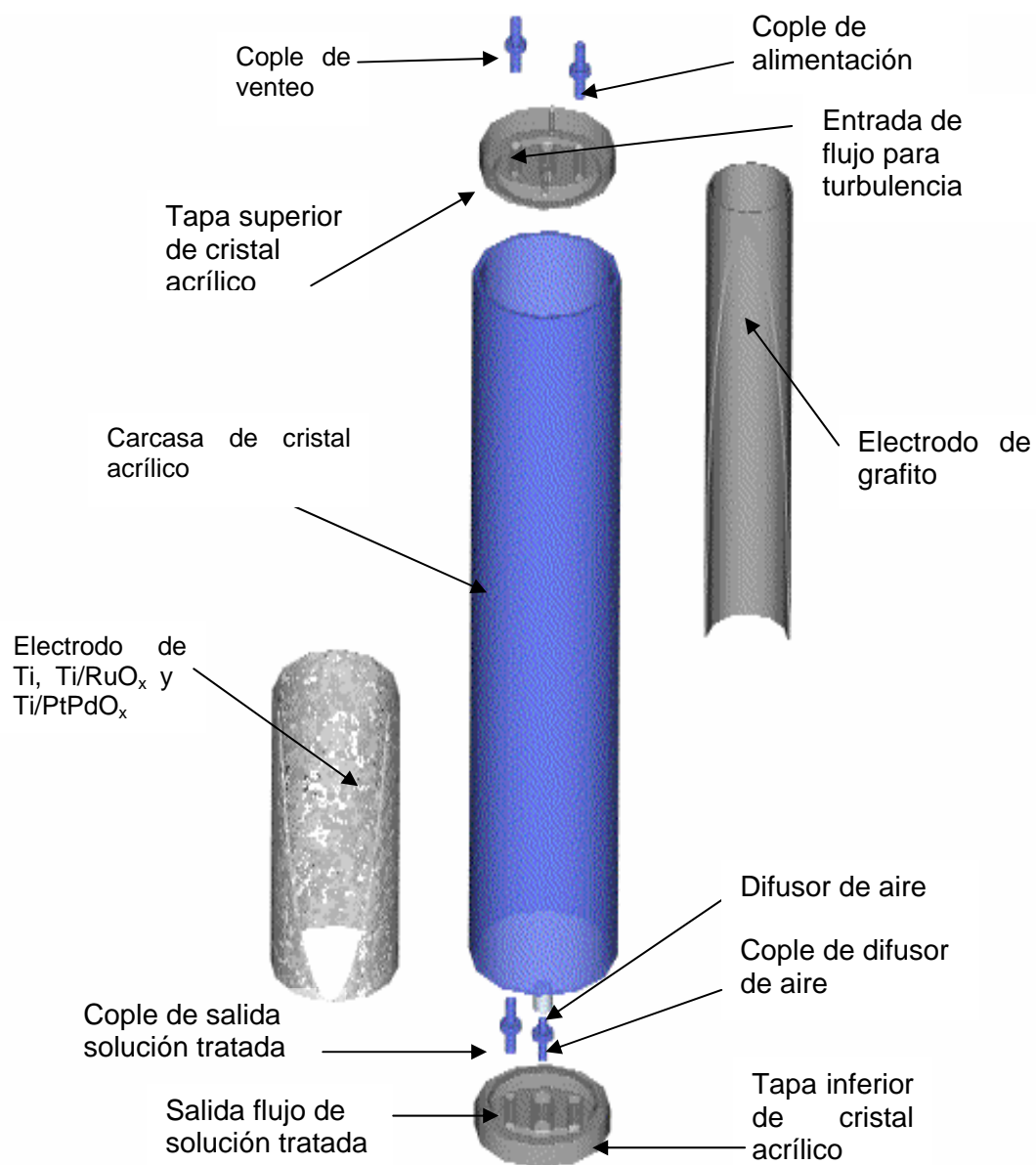


Figura A 16.0 Integración de las piezas que conforman al reactor electroquímico DC-R-02

---

Consideraciones para el funcionamiento de los reactores electroquímicos.

Antes de arrancar el equipo es necesario tener en cuenta algunos aspectos previos:

Cuando se vaya a montar al electrodo cubierto de polianilina en la celda separada por membranas; es conveniente tener excesivo cuidado de no forzar su acomodo ya que el recubrimiento podría desprenderse y perder toda efectividad para el cual fue concebido.

Cuando no se utilice es conveniente dejarlo en un lugar seco y alejado de la luz ya que el recubrimiento cambia de coloración al estar expuesto al medio ambiente provocando una oxidación del material.

La malla de acero dulce (electrodo de sacrificio) debe limpiarse antes y después de cada experiencia para remover las posibles impurezas de óxido o suciedad que estuviese adherida a la superficie.

Por lo que concierne a los cuidados brindados al electrodo de Fe, consisten en dejar perfectamente limpio y seco, ya que es muy fácil que se forme herrumbre en la superficie.

En las perforaciones (2.5 mm) en que se introducirán los cables distribuidores de corriente, dichas perforaciones deberán sellarse con gel de silicón, ya que es inerte y resiste a los ataques químicos.

Cuando se armen los reactores, en la zona de juntas se debe tener cuidado al apretarse sólo lo suficiente, para evitar dañar la carcasa de cristal acrílico y evitar su ruptura.

Los coples de purga de aire, alimentación y salida de reactivos deberán ser sellados exclusivamente por cinta de teflón.

Técnica de trabajo para los reactores:

Inspeccionar cada uno de los electrodos de trabajo antes de proceder con el montaje de celda.

Lavar cada uno de los electrodos para desprender cualquier impureza que pudiese afectar o interferir en la cuantificación de las especies de interés.

Ajustar sólo lo necesario las tapas superiores para evitar fugas.

Conectar las mangueras de alimentación y de aireación a las bombas peristálticas y de diafragma correspondientes.

Inundar al reactor con el electrolito o solución a tratar asegurándose de que el flujo de entrada y salida sea constante.

Cuando el reactor correspondiente se encuentre inundado, se procede a conectar las fuentes de poder.

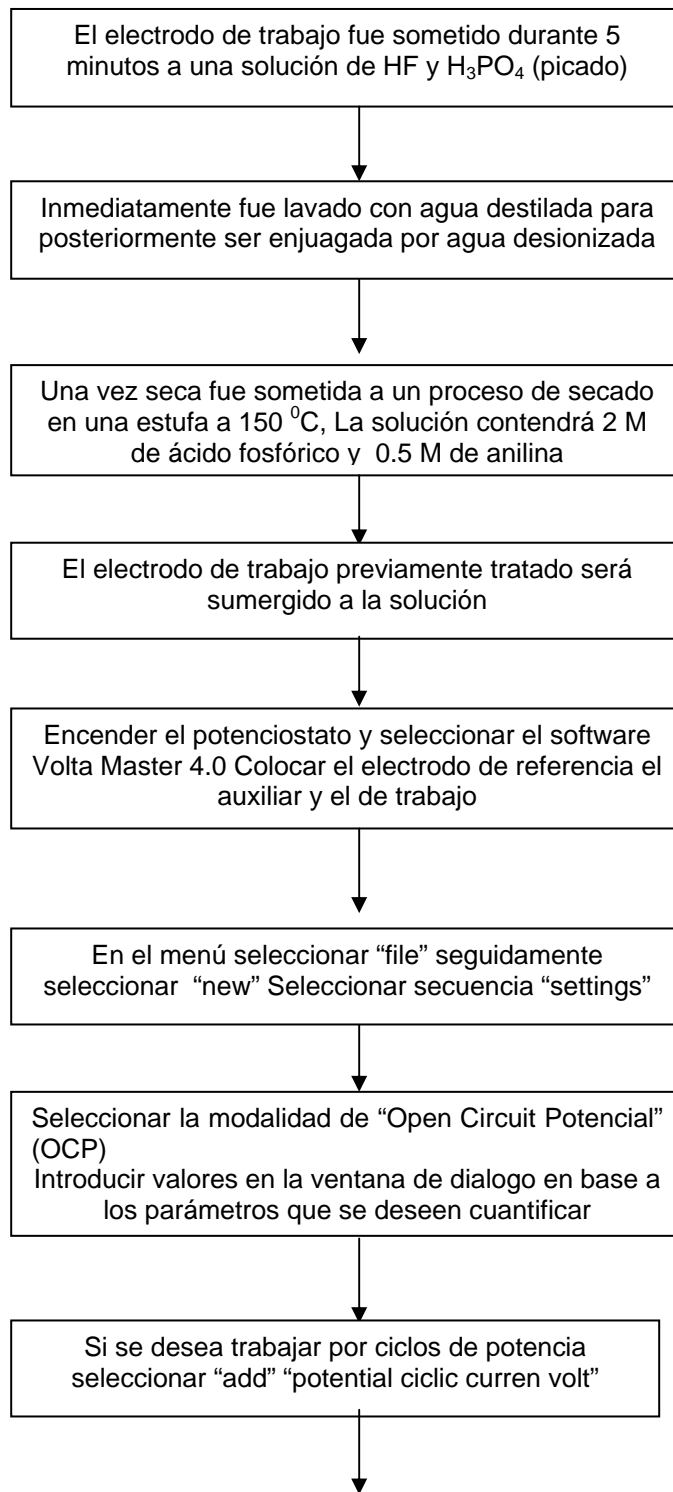
#### Funcionamiento eléctrico

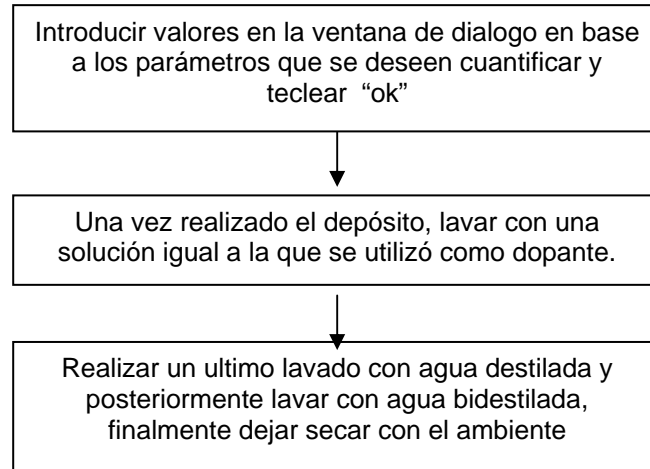
Los reactores DC-R-01 y DC-R-02 cuentan con un arreglo muy favorable para evitar al mínimo las caídas de potencial debido a las pequeñas distancias que existen entre ánodo y cátodo por lo que no es necesario imponer diferenciales de potencial demasiado grandes para poder vencer las resistencia eléctrica.

La fuente de poder se conecta al reactor que este en operación.

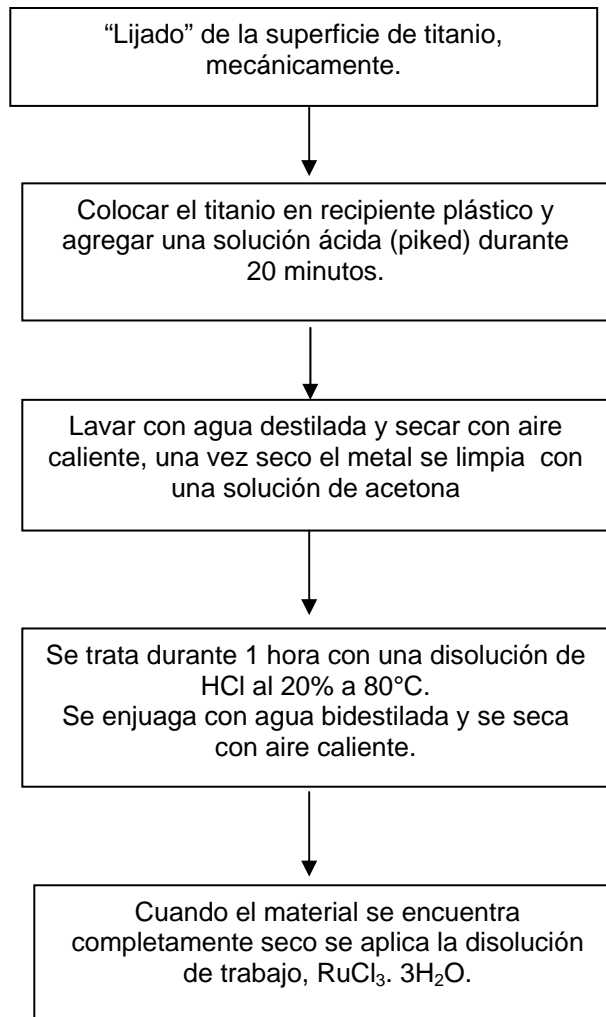
Preparación de los electrodos empleados.

### Preparación de electrodos recubiertos de polianilina

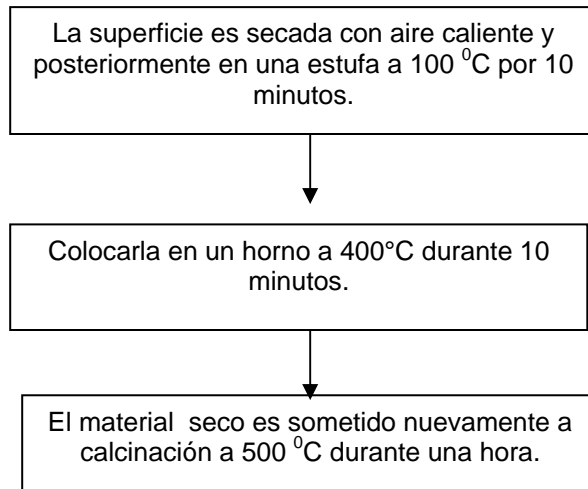




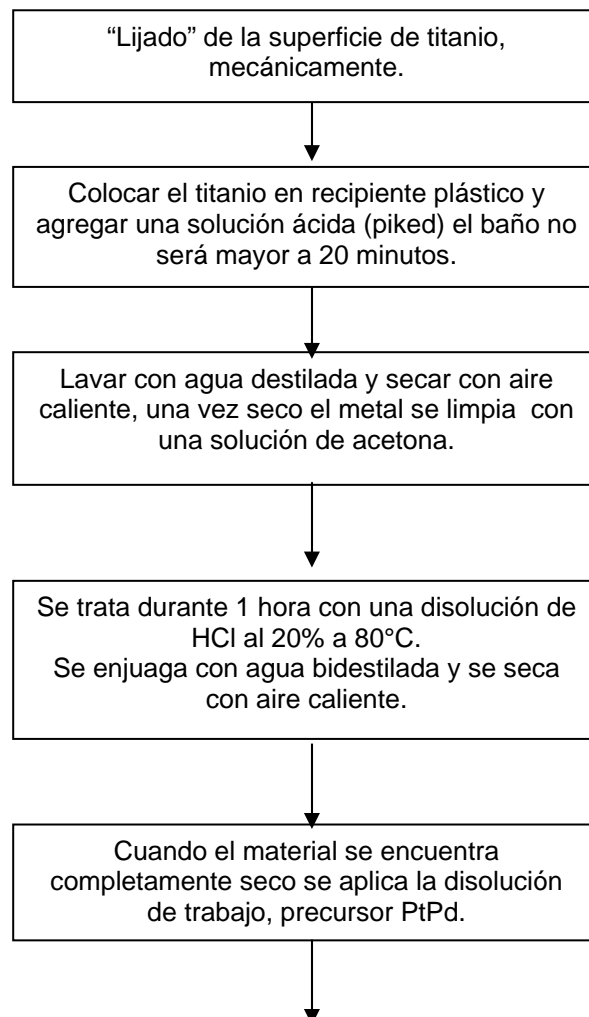
#### Metodología para la deposición de $\text{RuO}_2$ sobre Ti

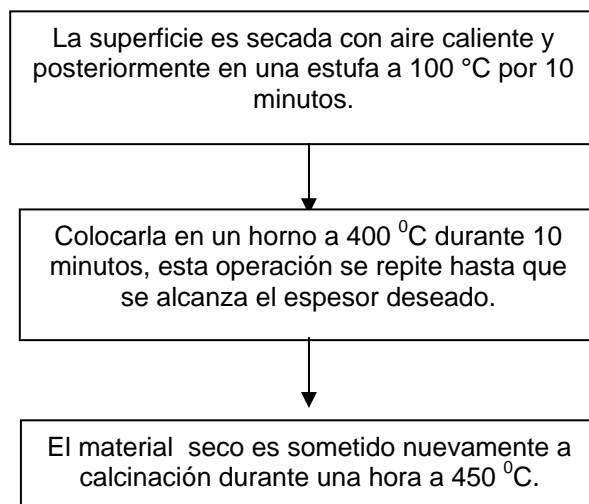






#### Metodología para la deposición de PtPdO sobre Ti.





Remoción de fenol, electroFenton celda dividida.

Metodología para las pruebas de remoción de fenol empleando reactivo químico y celda electroquímica separada por membranas.

Determinación de remoción de fenol

En este apartado se cuantificó la cantidad de fenol removido en una solución sintética (concentración de 100 mg/L), mediante el reactivo de Fenton, para lo cual se utilizó una concentración fija de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y una solución de sulfato ferroso.

Posteriormente se realizó una comparación entre Fenton clásico y el reactivo de Fenton electrogenerado mediante un reactor electroquímico bajo las mejores condiciones obtenidas en trabajos anteriores.

Con base en la literatura, las relaciones sugeridas para el fenol y sales de hierro son de 100:1 respectivamente (Wang Y. T 1991), la relación existente entre en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Fe<sup>2+</sup> es de 40:1 hasta valores de 10:1, obteniéndose mejores resultados con relaciones de 20:1 (He et al., 2004).

El sistema electroquímico que se empleó así como la celda es mostrada en las figuras 3.2 y 3.3.

Los reactivos empleados fueron grado analítico, el agua con la que se prepararon las disoluciones fue destilada (Modulab Analytica).

1. Se preparó una solución de fenol, con una concentración de 325 mg/L.
2. Solución preparada de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20 mg/L (Reactivo de T.J BAKER).
3. Solución de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 1.08\*10<sup>-4</sup> M (se busca que reaccione solamente 6 mg/L de Fe).
4. Salida en el reactor electroquímico de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (se ajustó a 20 mg/L).
5. Salida en el reactor electroquímico (se ajustó a Fe<sup>2+</sup> 6 mg/L).
6. Solución preparada de ácido sulfúrico (98.8%) relación 1:3 (Reactivo de T.J BAKER).
7. El pH se midió por medio del equipo pH-metro, Orion Model 720 A, y la determinación de fenol mediante el espectrofotómetro Spectronic 21D (MILTON ROY).

El experimento se dividió en dos etapas.

La primera etapa consistió en determinar el intervalo de concentración del fenol para el cual es efectivo el reactivo de Fenton, utilizando una concentración de 20 mg/L por parte del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 6 mg/L por parte de la sal de hierro, dicha concentración fue capaz de proporcionar un porcentaje de remoción; el seguimiento fue por espectrofotometría a una longitud de onda de 270 nm (UV), las cantidades de las alícuotas fueron: 6 mL, 8 mL, 10 mL, y 15 mL (considerando el efecto dilución se tienen: 9, 11, 15 y 25 mg/L) de fenol.

Las alícuotas, así como la concentración de fenol se encontraban en valores muy cercanos a los utilizados por Idris et al. (2002).

La segunda etapa estuvo integrada en dos partes, la primera de ellas, fue la parte química (Fenton clásico), la segunda fue la electrogeneración del reactivo de Fenton, dichos sistemas fueron capaces de cubrir el intervalo encontrado en la primera etapa.

Los sistemas tuvieron una concentración de 20 mg/L por parte del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 6 mg/L por parte de la sal de hierro, tanto para el Fenton clásico como para la Electrogeneración del reactivo. Las condiciones experimentales se resumen en la tabla A.2.0

Tabla A.2.0 Condiciones experimentales de los ensayos, remoción de Fenol

Experimento	Alícuotas (mL) de Fenol [325 mg/L]	Dosis reactivos (mg/L)	pH	Sistema
Primera etapa	6, 8, 10 y 15	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20 mg/L, Fe <sup>2+</sup> 6 mg/L	3.0	Fenton Clásico
Segunda etapa, Parte uno	6 y 8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20 mg/L, Fe <sup>2+</sup> 6 mg/L	3.0	Fenton Clásico
Segunda etapa, Parte dos	6 y 8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20 mg/L, Fe <sup>2+</sup> 6 mg/L	3.0	Fenton Electrogenerado

## Análisis de datos

El término remoción fue usado para cuantificar el nivel de disminución de fenol, el cual fue calculado mediante la siguiente expresión.

$$\text{Remoción de fenol en \%} = (C_0 - C) / C_0 \cdot 100$$

Donde  $C_0$  y  $C$  son las concentraciones inicial y final de fenol respectivamente expresadas en mg/L.

## Primera etapa

## Solución reactivo químico

Se agregaron alícuotas de 6 mL, 8 mL, 10 mL y 15 mL de fenol a los matraces A, B, C y D respectivamente (considerando el efecto dilución se tienen: 9, 11, 15 y 25 mg/L), se adicionaron 100 mL de una solución  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  con una concentración de 6 mg/L ajustando el pH a 3, con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3), seguidamente se vertieron 100 mL de solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con una concentración de 20 mg/L, previo ajuste de pH a 3, con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Al sistema se le suministro agitación constante, la toma de muestras se efectuó para los periodos de 0, 20, 40, 50, 60, 90, 150, 210, 300 y 400 minutos, los valores fueron medidos con un espectrofotómetro de UV, a una absorbancia de 270 nm, la figura A 17.0 muestra la metodología.

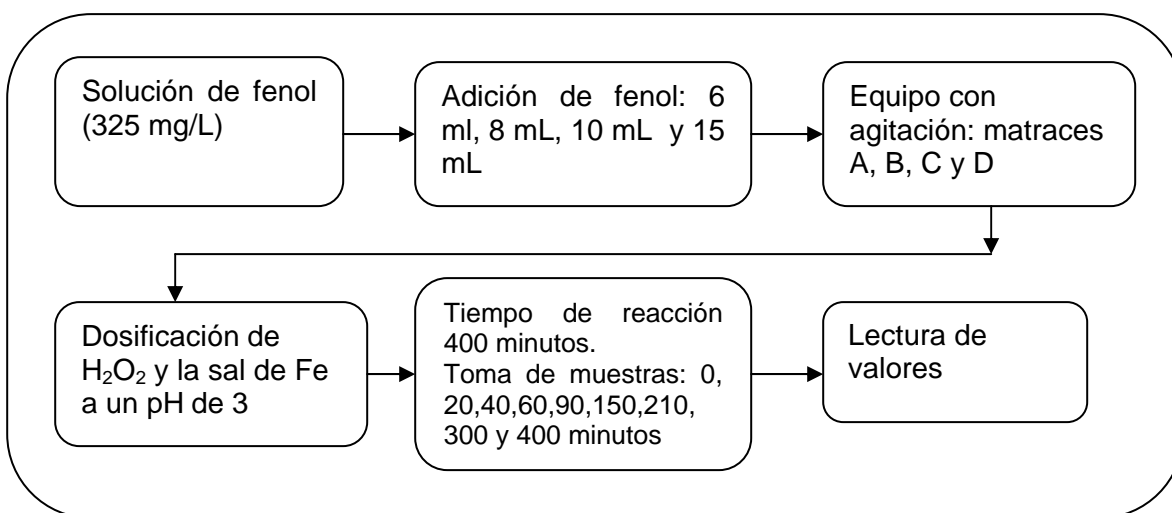


Figura A 17.0 Metodología para la prueba de intervalo de remoción de fenol.

## Segunda etapa

## Parte uno

## Solución reactivo químico

Se agregaron alícuotas de 5 mL y 8 mL, de fenol (concentración considerando el efecto dilución 8 y 13 mg/L), a los matraces A, B, C, y D (intervalo encontrado en la parte uno), se adicionaron 100 mL de solución  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  con una concentración de 6 mg/L, el pH fue ajustando a 3 con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , seguidamente se adicionaron 100 mL de solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con una concentración de 20 mg/L, (pH de 3).

Al sistema se le suministro agitación constante y la toma de muestras fue para los tiempos 0, 10, 20, 40, 60, 90, 150, 210, 300 y 420 minutos, cuantificando la concentración con el espectrofotómetro de UV, la metodología empleada se resume en la figura A 18.0.

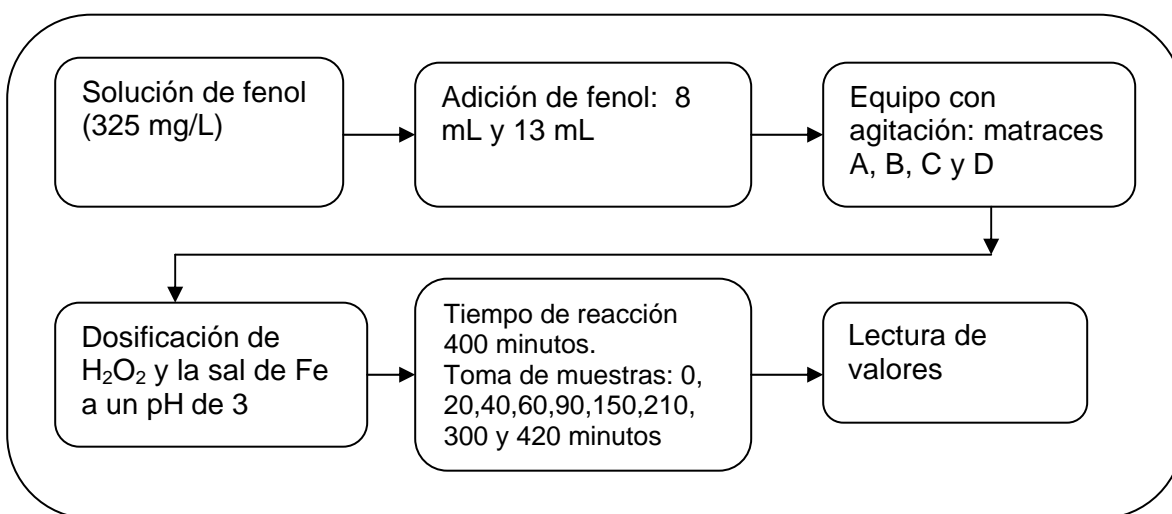


Figura A 18.0 Metodología para la remoción de fenol químicamente.

## Segunda etapa

## Parte dos

## Solución reactivo electroquímico

Se agregaron alícuotas de 5 y 8 mL de fenol (concentración considerando el efecto dilución 8 y 13 mg/L), estas cantidades fueron vertidas a los matraces A, B, C y D, posteriormente fueron adicionados 100 mL de solución electrogenerada  $\text{Fe}^{2+}$  ajustando la concentración a 6 mg/L.

La cuantificación del  $\text{Fe}^{2+}$  se realizó mediante el método de la Fenantrolina, el ajuste del pH fue con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3), posteriormente fueron adicionados 100 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  electrogenerado a una concentración de 20 mg/L.

Al sistema se le suministró agitación constante, la cuantificación fue efectuada mediante métodos colorimétricos, el pH se ajustó a 3 con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la toma de muestras fue para los tiempos 0, 10, 20, 40, 60, 90, 150 y 210 minutos, la cuantificación fue con un espectrofotómetro.

La figura 3.2 muestra la configuración del sistema empleado para la electrogeneración de las especies involucradas en el reactivo de Fenton.

Las condiciones con las cuales operó la celda electroquímica fueron: 0.02-0.03 A, 1.3 V, pH de 2.8, oxígeno hasta saturación, el caudal para ambos flujos es de 10 mL/min.

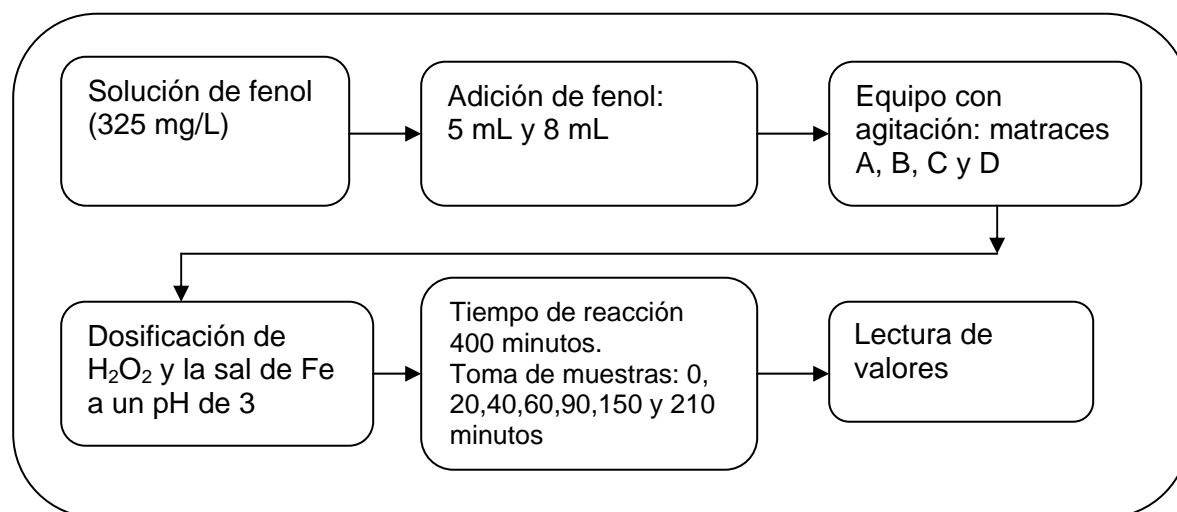


Figura A 19.0 Metodología para la de remoción de fenol electroquímicamente.

Resultados remoción de fenol para la celda separada por membranas.

Primera etapa

Solución reactivo químico

Disminución de fenol con  $C_1 = 9.5$  mg/L,  $C_2 = 11.6$  mg/L,  $C_3 = 14.6$  mg/L y  $C_4 = 24.2$  mg/L, solución de  $\text{FeSO}_4$  (6 mg/L empleando 100 mL) y solución  $\text{H}_2\text{O}_2$  (20 mg/L utilizando 100 mL), pH = 3.

La tabla A 3.0 muestra que si es posible obtener una disminución del fenol para todas las alícuotas, pero la remoción es de manera muy lenta y poco efectiva para concentraciones de 24.2 mg/L de fenol, lográndose un 20.6% para la remoción de dicho contaminante en un periodo de 400 minutos.

Para las concentraciones de 9.5 y 11.6 mg/L se presentó un porcentaje elevado de eficiencia con un 85 y 68% correspondientemente, pero al igual que en los casos anteriores sólo es posible en periodos relativamente grandes.

La eficacia de este proceso para las concentraciones manejadas es sumamente limitada y poco efectiva, logrando remover solamente 24.2 a 19.2 mg/L de fenol en 400 minutos.

Tabla A 3.0 Disminución de la concentración de fenol, primera etapa reactivo químico.

Tiempo (min)	Concentración C1 (mg/L)	Concentración C2 (mg/L)	Concentración C3 (mg/L)	Concentración C4 (mg/L)
0	9.5	11.6	14.6	24.2
20	7.1	9.2	14.9	22.3
40	7.6	9.8	15.1	22.9
50	7.6	10.1	15.9	23.8
60	7.4	10.0	15.7	23.9
90	6.5	8.6	14.8	23.1
150	4.9	6.7	12.6	21.1
210	3.7	5.7	11.3	20.0
300	2.3	4.3	10.5	19.6
400	1.4	3.6	10.2	19.2

La tabla A 4.0 se tiene una rápida remoción durante los primeros 20 minutos posteriormente se tiene una caída en la eficiencia de remoción e incluso se tiene valores negativos en términos de remoción para la concentración de 14.6 mg/L, esto se puede atribuir a la formación de nuevas especies durante el proceso oxidativo.

Se señala que este comportamiento es muy similar en todas las concentraciones de fenol manejadas durante el proceso oxidativo.

Tabla A 4.0 Remoción de fenol en % primera etapa, reactivo químico.

Tiempo (min)	Remoción C 1 (%)	Remoción C 2 (%)	Remoción C 3 (%)	Remoción C 4 (%)
0	0.0	0.0	0.0	0.0
20	24.5	20.6	-2.1	8.0
40	19.8	15.4	-3.1	5.6
50	19.8	13.5	-9.2	1.9
60	21.4	14.1	-7.7	1.6
90	30.8	25.7	-1.0	4.6
150	48.2	42.4	13.8	12.9
210	60.8	51.4	22.5	17.6
300	75.8	62.9	28.1	19.1
400	85.2	68.7	30.1	20.6

## Segunda etapa

### Parte uno

#### Solución reactivo químico

Disminución de fenol con  $C_1 = 7.2$  mg/L,  $C_2 = 12.7$  mg/L (alícuotas de 5 y 8 mL), en solución de  $FeSO_4$  (6 mg/L usando 100 mL) y  $H_2O_2$  (20 mg/L empleando 100 mL), pH = 3.

La tabla A 5.0 y A 6.0 muestran los valores 7.2 mg/L en la cual se presentaron porcentajes bajos de remoción menores al 32%, así mismo para las concentraciones 12.79 mg/L se tiene un 6.5% de remoción.

En todas las reacciones se percibió un oscurecimiento en las soluciones, esto hace pensar que se efectuó el rompimiento del anillo aromático con la formación de benzoquinona, hidroquinona, catecol, así como compuestos intermediarios, para finalmente obtener compuestos alifáticos de cadenas más simples como el ácido maléico, ácido fumárico y ácido oxálico que son más biodegradables y menos tóxicos.

Tabla A 5.0 Disminución de la concentración de fenol, segunda etapa, reactivo químico.

Tiempo (min)	Concentración C1 (mg/L)	Concentración C2 (mg/L)
0.0	7.2	12.7
10.0	7.9	13.1
20.0	7.5	12.7
40.0	7.0	12.7
60.0	6.7	12.7
90.0	6.5	12.8
150.0	5.9	12.6
210.0	5.6	12.6
300.0	5.4	12.1
420.0	5.0	11.9



Tabla A 6.0 Remoción de fenol en % segunda etapa, reactivo químico.

Tiempo (min)	Remoción C1 (%)	Remoción C2 (%)
0.0	0.0	0.0
10.0	-9.3	-2.9
20.0	-4.1	0.0
40.0	3.1	0.6
60.0	7.3	0.0
90.0	9.3	-0.6
150.0	18.6	1.2
210.0	22.8	1.2
300.0	25.9	4.7
420.0	31.0	6.5

## Segunda etapa

### Parte dos

#### Solución reactivo Electroquímico

Disminución de fenol, con  $C_{1A} = 10.9$  mL,  $C_{2B} = 15.4$  mL, en solución electrogenerada (6 mg/L para el Fe) en 100 mL,  $H_2O_2$  electrogenerado (20 mg/L) en 100 mL, pH = 3, tiempo de muestreo 210 minutos.

En las tablas A 7.0 y A 8.0 no se muestran una disminución de la concentración de fenol, efectuada por el reactivo de Fenton electrogenerado presenta poca efectividad.

Es probablemente que exista interferencia por parte del Fe, provocando variaciones en la lectura, o que el incremento en la absorbancia sólo confirme la formación de nuevas especies e intermediarios los cuales poseen absorbancias características de 320 nm tal y como lo reportan He et al. (2004).

Otra consecuencia podrían ser los tiempos, que fueron más cortos, y si se considera que la celda electroquímica tiene variaciones en la generación del peróxido de hidrógeno las cuales resultaron desfavorables para efectuar la remoción del contaminante.

De esta manera se puede decir que las cantidades manejadas para el  $H_2O_2$  y para el Fe, en las concentraciones señaladas no fueron capaces de remover el fenol de manera efectiva, adicionalmente los periodos comprendidos son sumamente grandes lo que los hace ser poco viable.

La efectividad que presentó el reactivo químico así como el reactivo electrogenerado varía de manera considerable esto principalmente a las variaciones de la celda electroquímica.

Remarcaremos que la eficacia del proceso, es sumamente limitada, en especial para el reactor electroquímico empleado, siendo poco efectivo por las bajas concentraciones de  $H_2O_2$ , sin mencionar que se necesitaron 200 ml de reactivos disueltos en agua para la generación de estos.

Tabla A 7.0 Disminución de la concentración de fenol, reactivo Fenton electrogenerado.

Tiempo (min)	Concentración C1 A (mg/L)	Concentración C2 B (mg/L)
10.00	10.9	15.4
20.00	17.7	22.7
40.00	18.3	23.6
60.00	17.2	22.4
90.00	17.0	19.0
150.00	15.7	20.3
210.00	14.3	18.3

Tabla A 8.0 Remoción de fenol en %, reactivo Fenton electrogenerado.

Tiempo (min)	Remoción (%) C1 A (mg/L)	Remoción (%) C2 B (mg/L)
0.0	0.0	0.0
10.00	-63.2	-47.0
20.00	-68.0	-53.2
40.00	-58.4	-45.5
60.00	-56.3	-23.2
90.00	-44.6	-32.0
150.00	-31.6	-18.9
210.00	-16.5	

#### Caracterización por difracción de rayos X para el PtPdO y RuO<sub>2</sub>

La caracterización del estado de las especies PtPdO y RuO<sub>2</sub> fueron realizadas mediante difracción de rayos X (Siemens D500) acoplado a un ánodo de cobre, estas son mostradas en la figura A 26.0.

Para el RuO<sub>2</sub> (recubierto por el método de mojado y activado por descomposición térmica) se observa la naturaleza de la estructura cristalina, cuyos picos pueden ser asociados a la especie RuO<sub>2</sub> (denotado por los triángulos azules), el resto de la señal corresponde a residuos metálicos de la especie Ru (denotado por los triángulos blancos).

Por otra parte el tamaño del cristal para el RuO<sub>2</sub> fue calculado (20-28.5°) alcanzando valores de 13 nm.

Para la especie PtPdO se muestran los valores obtenidos donde se observan los picos correspondientes que confirman el estado de oxidación para la especie PtPdOx (obtenida por descomposición térmica).

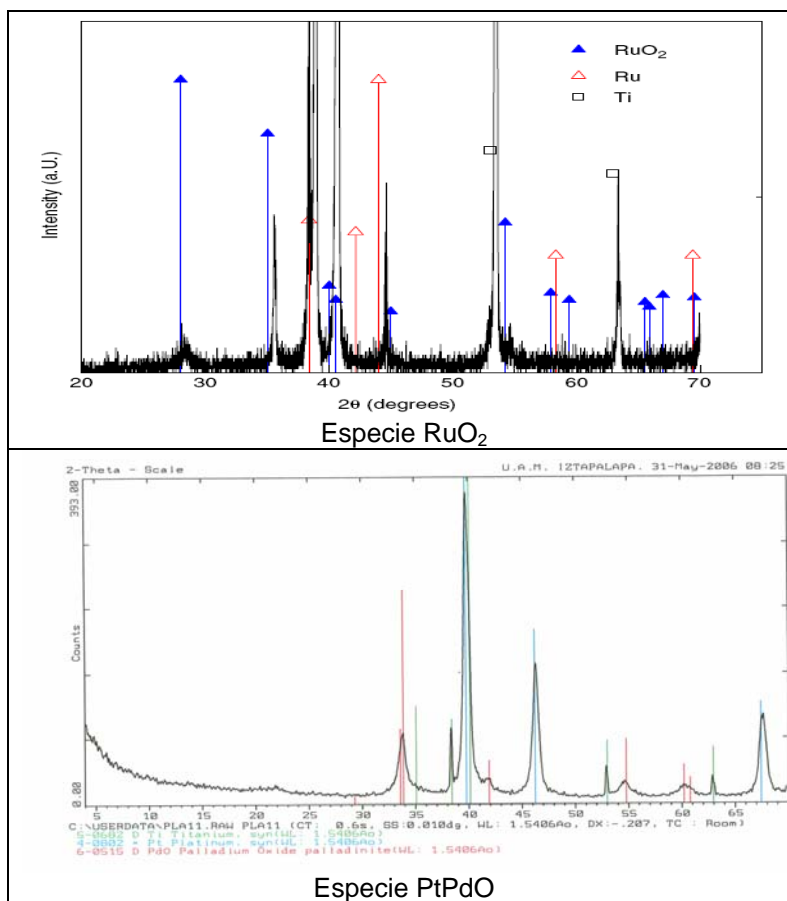


Figura A 20.0 Difracción de rayos X para el PtPdO y RuO<sub>2</sub>.