



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ELECTROGENERACIÓN DEL REACTIVO DE FENTON PARA EL  
TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRA EN INGENIERÍA**

INGENIERÍA AMBIENTAL - AGUA

P R E S E N T A :

**AÍDA VIRIDIANA VARGAS ZAVALA**

TUTOR:

**DR. ALFONSO DURÁN MORENO**

2007





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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:** DR. JOAN GENESCÁ LLONGUERAS  
**Secretario:** DRA. MARÍA TERESA ORTA LEDESMA  
**Vocal:** DR. ALFONSO DURÁN MORENO  
**1<sup>er</sup> suplente:** M. EN C. MARÍA TERESA LEAL ASCENCIO  
**2° suplente:** DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA

Lugar donde se realizó la tesis:

UNAM, FACULTAD DE QUÍMICA, CONJUNTO E, LABORATORIO 301 Y  
UNIVERSIDAD DE BARCELONA, FACULTAD DE QUÍMICA, LABORATORIO  
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA ELECTROQUÍMICA DE MATERIALES (LCTEM),  
ESPAÑA.

**TUTOR DE TESIS:**

DR. ALFONSO DURÁN MORENO

---

**FIRMA**

## *Agradecimientos*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México por, una vez más, darme la oportunidad de prepararme, superarme y formarme dentro de sus instalaciones, bajo la tutela de investigadores y maestros que han contribuido para colocarla dentro de las mejores 100 Universidades del MUNDO. ¡¡Gracias!!*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado para la realización del presente trabajo de tesis.*

*A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), UNAM, por el apoyo económico para el desarrollo de parte del presente trabajo, a través del proyecto "Electrogeneración del reactivo de Fenton (ion ferroso combinado con peróxido de hidrógeno) para el tratamiento de aguas residuales municipales e industriales con fines de reúso". PAPIIT IN112702.*

*Al Programa de Ingeniería Química y Química Ambiental (PIQAYQA) de la Facultad de Química de la UNAM, por permitirme realizar mi experimentación dentro de sus instalaciones.*

*Al Laboratorio de Ciencia y Tecnología Electroquímica de Materiales (LCTEM) de la Facultad de Química de Universidad de Barcelona, por hacer posible el desarrollo de una parte de mi trabajo de tesis.*

*Al Dr. Enrique Brillas Coso, director del LCTEM por haberme recibido y apoyado, así como por haberme dado la oportunidad de enriquecer mi trabajo y mis conocimientos en el tema al integrarme en su equipo de trabajo, colaborando con ellos durante unos meses.*

*A la Dra., Cristiana Flox Donoso, miembro del LCTEM, por su guía, asesoría, ayuda y amistad.*

*Al Sr. Ángel Ramírez Panales, quién colaboró en la construcción de las partes del reactor, dándole forma al diseño bidimensional del mismo.*

*Al Dr. Bernardo A. Frontana Uribe, por su asesoría y por haber facilitado el material electroquímico necesario para la puesta en operación del reactor.*

*Al Ing. Gonzalo C. López Ojeda, quien inició esta investigación y sentó las bases del presente tema, por haberme transmitido sus conocimientos, por el apoyo prestado durante la búsqueda de soluciones y por su amistad.*

*Al Dr. Alfonso Durán Moreno por darme la oportunidad de trabajar bajo su dirección, por los consejos, recomendaciones y sugerencias para llevar a buen término este trabajo y sobre todo, gracias por tu amistad, por hacerme ver que puedo lograr lo que me proponga. No puedo decirte nada más que GRACIAS. ¡¡Muchas Gracias!!*

*La ciencia es la herramienta usada por el hombre para demostrar que Dios no es más que la justificación de lo que no se comprende.*

*La materia se transforma en energía y la energía se transforma en materia.*

*La constancia no está en empezar, sino en perseverar.*

---

**Contenido.**

|   |    |
|---|----|
| RESUMEN .....   | i  |
| CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....  | 1  |
| OBJETIVOS .....   | 3  |
| 1.1 OBJETIVO GENERAL .....  | 3  |
| 1.2 OBJETIVOS PARTICULARES .....  | 3  |
| 1.3 METAS .....   | 4  |
| CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES .....  | 5  |
| CAPÍTULO 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....  | 9  |
| 3.1 CELDAS ELECTROQUÍMICAS .....  | 9  |
| 3.2 REACTIVO DE FENTON .....  | 11 |
| 3.2.1 Efecto de la Temperatura .....  | 12 |
| 3.2.2 Efecto del pH .....   | 12 |
| 3.3 OXIDACIÓN QUÍMICA SELECTIVA .....   | 15 |
| CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....  | 19 |
| 4.1 ETAPAS EXPERIMENTALES .....   | 19 |
| 4.2 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL .....  | 21 |
| 4.2.1 El reactor .....  | 21 |
| 4.3 CONSTRUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UNA CELDA<br>ELECTROQUÍMICA .....                                   | 23 |
| 4.3.1 Configuración A .....   | 23 |
| 4.3.2 Configuración B .....   | 25 |
| 4.4 PRODUCCIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO<br>EN UNA CELDA ELECTROQUÍMICA DE ELECTRODOS<br>MODIFICADOS. .... | 27 |
| 4.5 DISEÑO EXPERIMENTAL .....   | 30 |
| 4.6 TÉCNICAS ANALÍTICAS .....   | 31 |
| 4.6.1 Determinación de Peróxido de Hidrógeno .....  | 31 |
| 4.6.2 Determinación de Hierro .....   | 31 |
| 4.6.3 Determinación de hierro (II) .....  | 32 |
| 4.6.4 Determinación de hierro total.....  | 32 |
| 4.6.5 Determinación de hierro (III) .....   | 33 |

---

---

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 4.7     | PRUEBAS DE TRATABILIDAD  | 33 |
| 4.7.1   | Pruebas por lotes con diferentes tipos de aguas utilizando la celda electroquímica               | 33 |
| 4.8     | CARACTERÍSTICAS DE LAS SUBSTANCIAS MODELO  | 34 |
| 4.8.1   | Fenol  | 34 |
| 4.8.2   | Índigo Trisulfonato de Potasio.  | 35 |
| 4.8.3   | Carmín Índigo  | 36 |
| 4.8.3.1 | Variación de la intensidad eléctrica   | 38 |
| 4.8.3.2 | Variación de la concentración del Carmín Índigo  | 38 |
| 4.8.3.3 | Variación de la concentración de hierro (II)   | 39 |
| 4.8.3.4 | Variación del pH   | 39 |
|         | CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN   | 40 |
| 5.1     | GENERACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO  | 41 |
| 5.2     | GENERACIÓN DE HIERRO   | 44 |
| 5.3     | PRODUCCIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN LA CELDA ELECTROQUÍMICA DE ELECTRODOS MODIFICADOS         | 47 |
| 5.4     | PRUEBAS DE TRATABILIDAD  | 49 |
| 5.4.1   | Degradación de Fenol   | 49 |
| 5.4.2   | Degradación de Índigo Trisulfonato de Potasio.   | 53 |
| 5.4.3   | Tratamiento de agua residual proveniente de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de C.U. | 56 |
| 5.4.4   | Degradación del Carmín Índigo en una celda electroquímica de electrodos modificados.             | 59 |
| 5.4.4.1 | Estudio de la variación de la intensidad eléctrica   | 59 |
| 5.4.4.2 | Estudio de la variación de la concentración del Carmín Índigo                                    | 60 |
| 5.4.4.3 | Estudio de la variación de la concentración de hierro (II)                                       | 62 |
| 5.4.4.4 | Estudio de la variación del pH   | 63 |
|         | CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES   | 65 |
|         | BIBLIOGRAFÍA   | 67 |
|         | ANEXOS   | 75 |
| A.1     | TÉCNICAS ANALÍTICAS  | 76 |
| A.1.1   | Demanda química de oxígeno, (DQO), MERCK   | 76 |
| A.1.2   | Demanda química de oxígeno, (DQO), (APHA, 1998)  | 77 |

---



---

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| A.1.3  | Sólidos suspendidos totales, (SST)   | 78  |
| A.2    | PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES PARA LA DETERMINACIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y DEL HIERRO (II).       | 79  |
| A.2.1  | Preparación del sulfato de titanio ( $\text{TiSO}_4$ ) para la determinación del peróxido de hidrógeno | 79  |
| A.2.2  | Preparación de la solución de fenantrolina al 1% para la determinación del hierro (II)                 | 79  |
| A.2.3  | Preparación del acetato de sodio al 10% para la determinación de hierro (II)                           | 79  |
| A.2.4  | Preparación de la solución de hidroxilamina al 10% para la determinación de hierro (II)                | 79  |
| A.3    | CONSTRUCCIÓN DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN  | 80  |
| A.3.1  | Curva de calibración del $\text{H}_2\text{O}_2$  | 80  |
| A.3.2  | Curva de calibración del $\text{Fe}^{2+}$  | 80  |
| A.3.3  | Determinación de Hierro (III)  | 81  |
| A.4    | CURVA DE CALIBRACIÓN DE $\text{H}_2\text{O}_2$   | 82  |
| A.5    | NORMA MEXICANA NMX-AA-42-1987  | 83  |
| A.6    | NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-112-SSA1-1994   | 85  |
| A.7    | PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS SUBSTANCIAS MODELO   | 87  |
| A.7.1  | Fenol  | 87  |
| A.7.2  | Carmín Índigo  | 92  |
| A.8    | TABLAS DE DATOS  | 93  |
| A.8.1  | Gráficos de concentraciones promedio de las especies obtenidas en el reactor electroquímico            | 94  |
| A.9    | VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA   | 97  |
| A.9.1  | Fotografías del reactor electroquímico durante una prueba de voltamperometría cíclica                  | 98  |
| A.10   | FOTOGRAFÍAS DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO   | 101 |
| A.10.1 | Componentes del reactor  | 101 |
| A.11   | FOTOGRAFÍAS DE LAS PRUEBAS DE TRATABILIDAD   | 103 |
|        | GLOSARIO   | 106 |

---

---

**Índice de Gráficas**

|   |    |
|---|----|
| Gráfica 1. Curva de calibración del peróxido de hidrógeno. ....   | 41 |
| Gráfica 2. Curva de calibración del Fe (II). ....   | 44 |
| Gráfica 3. Generación de peróxido de hidrógeno en la celda electroquímica monocompartimental a 35 °C. ....                          | 47 |
| Gráfica 4. Porcentaje de remoción de Fenol (500 mg/L DQO). ....   | 50 |
| Gráfica 5. Porcentaje de remoción de Fenol (300 mg/L DQO). ....   | 51 |
| Gráfica 6. Porcentaje de remoción de Fenol (100 mg/L DQO). ....   | 52 |
| Gráfica 7. Porcentaje de remoción del Índigo Trisulfonato de Potasio con el reactivo de Fenton electrogenerado. ....                | 54 |
| Gráfica 8. Efecto de la intensidad eléctrica sobre la degradación del Cl con los métodos de EF y FEF usando diferentes ánodos. .... | 60 |
| Gráfica 9. Efecto de la concentración del Cl sobre la degradación por el método EF con un ánodo de BDD. ....                        | 60 |
| Gráfica 10. Efecto de la concentración del Cl en la degradación usando el método FEF con ánodo de Pt. ....                          | 61 |
| Gráfica 11. Efecto de la concentración de hierro (II) sobre la degradación del Cl mediante el método EF con ánodo de BDD. ....      | 62 |
| Gráfica 12. Influencia de la concentración de hierro (II) sobre la degradación del Cl mediante FEF con ánodo de Pt. ....            | 63 |
| Gráfica 13. Efecto del pH sobre la degradación del Cl por el método EF con ánodo de BDD. ....                                       | 64 |
| Gráfica 14. Efecto del pH sobre la degradación del Cl por el método FEF con ánodo de Pt. ....                                       | 64 |
| Gráfica 15. Curva de calibración del peróxido de hidrógeno. ....  | 82 |
| Gráfica 16. Producción promedio de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , V = 1.4; A = 0.02. ....  | 94 |
| Gráfica 17. Producción promedio de Fe <sup>2+</sup> , V = 1.4; A = ....   | 94 |
| Gráfica 18. Producción promedio de Fe <sub>Total</sub> , V = 1.4; A = 0.02. ....  | 95 |
| Gráfica 19. Producción promedio de Fe <sub>Total</sub> y de Fe <sup>2+</sup> , V = 1.4; A = 0.02. ....                              | 95 |
| Gráfica 20. Producción promedio de Fe <sup>3+</sup> , V = 1.4; A = 0.02. ....   | 96 |
| Gráfica 21. Producción promedio de Fe, V = 1.4; A = 0.02 ....   | 96 |

---

---

---

## Índice de Figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Celda electroquímica típica. ....  | 9  |
| Figura 2. Diagrama de equilibrio pH-Potencial del hierro-agua a 25°C. ....   | 13 |
| Figura 3. Diagrama de equilibrio pH-Potencial para el peróxido de hidrógeno a 25°C. ....   | 14 |
| Figura 4. Fotografía del cátodo ....   | 21 |
| Figura 5. Micrografía del cátodo ....  | 21 |
| Figura 6. Reactor electroquímico. ....   | 21 |
| Figura 7. Esquema del reactor. ....  | 22 |
| Figura 8. Configuración A del reactor electroquímico. ....   | 24 |
| Figura 9. Arreglo eléctrico del reactor electroquímico empleado en la configuración A. ....  | 24 |
| Figura 10. Configuración B del reactor electroquímico. ....  | 25 |
| Figura 11. Arreglo eléctrico del reactor electroquímico empleado en la configuración B. ....   | 25 |
| Figura 12. Celda electroquímica de electrodos modificados de un solo compartimento para la producción de peróxido de hidrógeno. .... | 27 |
| Figura 13. Cátodo de difusión de oxígeno ....  | 28 |
| Figura 14. Ánodo de platino. ....  | 28 |
| Figura 15. Estructura del Índigo Trisulfonato de Potasio. ....   | 35 |
| Figura 16. Estructura del Carmín Índigo. ....  | 37 |
| Figura 17. Aspecto inicial de la muestra de color. ....  | 55 |
| Figura 18. Coloración que toma la muestra inmediatamente después de haber adicionado el reactivo de Fenton. ....                     | 55 |
| Figura 19. Coloración de la muestra de colorante a los 10 minutos de haber agregado el reactivo de Fenton. ....                      | 55 |
| Figura 20. Coloración final de la muestra de Índigo Trisulfonato de Potasio después de una hora de reacción. ....                    | 55 |
| Figura 21. Sitio de recolección del agua residual doméstica. ....  | 56 |
| Figura 22. Muestra de agua (cruda) previa al tratamiento con el reactivo de Fenton electrogenerado. ....                             | 57 |
| Figura 23. Voltamperograma cíclico típico de un proceso reversible. ....   | 98 |

---

---

|  |     |
|--|-----|
| Figura 24. Fotografía de los constituyentes del reactor electroquímico al inicio de la prueba de voltamperometría cíclica. ....  | 98  |
| Figura 25. Vista del fieltro de carbono durante la prueba de voltamperometría cíclica. ....  | 99  |
| Figura 26. Electrodo del reactor electroquímico durante la prueba de voltamperometría cíclica. ....  | 99  |
| Figura 27. Vista del electrodo de hierro durante la prueba de voltamperometría cíclica. ....   | 100 |
| Figura 28. Micrografía del fieltro de carbono a 100 aumentos. ....   | 101 |
| Figura 29. Micrografía del fieltro de carbono a 500 aumentos. ....   | 101 |
| Figura 30. Cátodo del reactor electroquímico en los soportes ....  | 102 |
| Figura 31. Ánodos de sacrificio. ....  | 102 |
| Figura 32. Salida del desarenador. ....  | 103 |
| Figura 33. Muestras de agua residual de la PTAR-CU, diferentes concentraciones después del tratamiento con el reactivo de Fenton electrogenerado. ....                                     | 103 |
| Figura 34. Muestras del agua residual durante las pruebas de coliformes fecales y totales ....   | 104 |
| Figura 35. Agua tratada con el reactivo de Fenton electrogenerado. ....  | 104 |
| Figura 36. Formación de flóculos en el agua residual tratada con el reactivo de Fenton electrogenerado. ....   | 104 |
| Figura 37. Fotografía de cultivos de E. coli de las aguas residuales antes (columna izquierda) y después de ser tratadas con el reactivo de Fenton electrogenerado (columna derecha). .... | 105 |

---

---

---

## Índice de Tablas

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1: Oxidantes más comunes y su poder de oxidación, relativo al cloro. ....  | 8  |
| Tabla 2: Compuestos orgánicos susceptibles de oxidación mediante el reactivo de Fenton. ....   | 15 |
| Tabla 3: Condiciones a las que fueron realizados los diversos experimentos. ....   | 30 |
| Tabla 4: Concentraciones manejadas en las pruebas de tratabilidad. ....  | 35 |
| Tabla 5: Características del Índigo Trisulfonato de Potasio. ....  | 36 |
| Tabla 6: Características del Carmín Índigo ....  | 37 |
| Tabla 7: Condiciones de operación para la degradación del Carmín Índigo en el estudio del efecto de la variación de la intensidad sobre el método de EF y de FEF. ....               | 38 |
| Tabla 8: Condiciones de operación para la degradación del Carmín Índigo en el estudio del efecto de la variación de la concentración de Cl sobre los métodos EF y FEF. ....          | 38 |
| Tabla 9: Condiciones de operación para la degradación del Carmín Índigo en el estudio del efecto de la variación de la concentración de hierro (II) sobre los métodos EF y FEF. .... | 39 |
| Tabla 10: Condiciones de operación manejadas en los métodos EF y FEF durante la degradación del Cl usando como variable el pH. ....  | 39 |
| Tabla 11: Concentración promedio del peróxido de hidrógeno generado en el reactor electroquímico con la configuración A. ....  | 42 |
| Tabla 12: Concentración promedio del peróxido de hidrógeno generado en el reactor electroquímico con la configuración B. ....  | 42 |
| Tabla 13: Concentración promedio del peróxido de hidrógeno generado en el reactor electroquímico con la configuración B(2). ....   | 43 |
| Tabla 14: Concentración promedio de hierro, en mg/L, generado en el reactor electroquímico con la configuración A. ....  | 45 |
| Tabla 15: Concentración promedio de hierro, en mM/L, generado en el reactor electroquímico con la configuración A. ....  | 45 |
| Tabla 16: Concentración promedio de hierro, en mg/L, generado en el reactor electroquímico con la configuración B. ....  | 46 |

---

---

---

|  |    |
|--|----|
| Tabla 17: Concentración promedio de hierro, en mM/L, generado en el reactor electroquímico con la configuración B. ....                                      | 46 |
| Tabla 18: Condiciones de trabajo para la degradación de una DQO de 500 mg/L de Fenol. ....   | 49 |
| Tabla 19: Condiciones de trabajo para la degradación de una DQO de 300 mg/L de Fenol. ....   | 50 |
| Tabla 20: Condiciones de la degradación de una DQO de 100 mg/L de Fenol. ....  | 51 |
| Tabla 21: Condiciones de la degradación de Índigo Trisulfonato de Potasio en el experimento. ....  | 53 |
| Tabla 22: Parámetros iniciales del agua cruda proveniente de la PTAR de C.U.....   | 57 |
| Tabla 23: Coliformes totales y coliformes fecales presentes en el agua cruda antes y después del tratamiento con el reactivo de Fenton electrogenerado. .... | 58 |
| Tabla 24: Parámetros del agua residual proveniente de la PTAR de C.U después del tratamiento con el reactivo de fenton electrogenerado. ....                 | 58 |
| Tabla 25: Datos físico-químicos básicos del fenol .....  | 87 |
| Tabla 26: Dosis letal de fenol en diversos organismos .....  | 88 |
| Tabla 27: Propiedades importantes del Cl. ....   | 92 |
| Tabla 28: Datos para la curva de calibración de peróxido de hidrógeno. ....  | 93 |
| Tabla 29: Datos para la curva de calibración de Fe <sup>2+</sup> . ....  | 93 |

---

## RESUMEN

Se tienen antecedentes de trabajos internacionales y de investigaciones realizadas en la UNAM (Aranda, 2001; González, 2001; Durán-Moreno et al., 2002a) de que el uso del reactivo de Fenton es un método técnica y ambientalmente viable para la depuración de aguas residuales altamente contaminadas con compuestos de difícil biodegradación. Este método ofrece dos ventajas importantes: tiene un efecto desinfectante de las aguas tratadas y de los lodos producidos además de que, debido a la acción oxidante de los radicales hidroxilo que se producen, se transforman sustancias tóxicas, como algunos pesticidas, en otras de fácil degradación (Otuna et al., 2001; Ventura et al., 2002). El mayor inconveniente de dicho método es el elevado costo de las soluciones de peróxido de hidrógeno ya que las dosis que deben aplicarse de este compuesto son superiores a 25 mg/L. Es por ello que se ha decidido estudiar la producción electroquímica de las dos especies que constituyen el reactivo de Fenton.

En la literatura se han encontrado trabajos en los que se produce ya sea el ion ferroso o férrico o el peróxido de hidrógeno (Brillas *et al.*, 2006; Brillas *et al.*, 2004a; Brillas *et al.*, 2004b; Brillas *et al.*, 2004c; Brillas *et al.*, 2002; Panizza, Cerisola, 2001; Brillas *et al.*, 2000; Shanshan Chou *et al.*, 1999; Brillas *et al.*, 1998; Brillas *et al.*, 1996; Do J. –S. y Chen C. –P., 1994; Do J. –S. y Chen C. –P., 1993; Hsiao Y. L y Nobe K., 1993; Tzedakis T., Savall A. y Clifton M.J., 1989; Sodoh M., Kodera *et al.*, 1986); Durán-Moreno *et al.*, 2002b; realizaron un trabajo donde se presentan los primeros resultados que han obtenido en la generación electroquímica del reactivo de Fenton utilizando una celda constituida por un electrodo de grafito, como cátodo y como ánodo se utilizó uno de hierro; en dicho trabajo quedaron aún muchas interrogantes en cuanto a los rendimientos de producción del reactivo de Fenton y a los mecanismos involucrados. En este proyecto se propuso despejar dichas interrogantes y ofrecer avances en cuanto a la aplicación del reactivo de Fenton para el tratamiento de aguas residuales municipales e industriales. Por una parte, se diseñó y construyó una celda electroquímica en la que son producidas simultáneamente las dos especies químicas que constituyen el reactivo de Fenton.

Verificada la producción de ambas especies en el reactor antes mencionado, se procedió a realizar pruebas de degradación de compuestos orgánicos, tales como el Fenol y el Índigo Trisulfonato de Potasio, la degradación del Fenol fue seguida mediante la determinación de la Demanda Química de Oxígeno de la muestra (DQO) y la remoción del Índigo Trisulfonato de Potasio fue establecida mediante colorimetría; finalmente, con el mismo reactor, se llevaron a cabo pruebas de degradación de aguas residuales provenientes de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de Ciudad Universitaria (PTAR-CU), los parámetros medidos en las muestras de agua residual fueron pH, color, turbidez, sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos volátiles (SSV), coniformes totales y coniformes fecales.

Como parte del presente trabajo, y a manera de comparación de los resultados obtenidos, se estudió también la producción de peróxido de hidrógeno en una celda electroquímica de un solo compartimiento con electrodos modificados; en este caso no se han electrogenerado los dos componentes principales del reactivo de Fenton ya que el catalizador de esta reacción ( $\text{Fe}^{2+}$ ) es agregado en forma de sulfato ferroso, ( $\text{FeSO}_4$ ) y, de manera complementaria, fue agregando sulfato cúprico ( $\text{CuSO}_4$ ) como catalizador. Verificada la producción en el reactor monocompartimental, se realizó la degradación de un colorante orgánico, el Carmín Índigo, modificando las condiciones de la reacción de electrogeneración. Esta reacción fue seguida mediante la determinación del carbono orgánico total (COT). Para la degradación se manejaron tres métodos distintos: Electro-Fenton ( $\text{Pt-O}_2$ ); Electro-Fenton ( $\text{BDD}^1\text{-O}_2$ ) y Foto-Electro-Fenton ( $\text{Pt-O}_2$ )/UV.

---

<sup>1</sup> Boron-doped diamond.



## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En la industria se emplean de manera exitosa los procesos electrolíticos para producir sustancias químicas que de otro modo serían muy difíciles o imposibles de obtener. Entre las sustancias comunes que se producen prácticamente en forma exclusiva por medios electrolíticos se encuentran los metales alcalinos, el magnesio, aluminio, cloro, flúor, el peróxido de hidrógeno y el hidróxido de sodio (Petrucci, 1977).

La electroquímica permite tanto la eliminación como la generación de especies químicas utilizando como materia prima la energía eléctrica. Usando esta característica en procesos electrolíticos que promueven reacciones de oxidación y de reducción, es posible desarrollar un método para la generación electroquímica del reactivo de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), y así presentar una alternativa de disminución de costos y simplificación de procesos. La electrogeneración del reactivo de Fenton ha sido estudiada exhaustivamente por diversos autores (Nesheiwat, Swanson, 2000; Sodoh *et al.*, 1986; Tzedakis *et al.*, 1989; Hsiao, Nobe, 1993; Brillas *et al.*, 1996), quienes la han enfocado al tratamiento de diversas sustancias orgánicas que, debido a los diferentes procesos y actividades industriales que realiza el hombre, se encuentran contaminando las aguas. El método típico de electrogeneración del reactivo de Fenton puede ser dividido en dos tipos. El primero, es la generación electroquímica del  $\text{H}_2\text{O}_2$  combinado con iones ferrosos, proporcionados al medio en forma de sales de hierro, en solución ácida. En este sistema el peróxido puede ser producido en cátodos de distintos materiales, ya sea con grafito, carbón reticulado o vítreo, e incluso utilizando cátodos de carbón-PTFE (Brillas *et al.*, 2006; Panizza, Cerisola, 2001; Do, Chen, 1994), mediante la reducción del oxígeno a peróxido de hidrógeno. Sin embargo, tiene una desventaja debida a su baja eficiencia en solución ácida (Do, Chen, 1993). El segundo tipo es la electrogeneración de ión  $\text{Fe}^{2+}$ , a partir de la oxidación de un ánodo de sacrificio de hierro, en combinación con  $\text{H}_2\text{O}_2$  agregado al sistema (Pratap, Lemley, 1994).

Un método conveniente resulta ser aquel que sea fácil de manejar y que sea compatible con los procesos industriales que permita una descarga segura del efluente. Como alternativa se contempla el tratamiento con agentes químicos que transformen los contaminantes orgánicos en compuestos inocuos como lo son el dióxido de carbono y agua, tal es el caso de la oxidación avanzada (Martínez, López, 2001).

---

El método Fenton es un proceso de oxidación avanzada en el que la carga contaminante se trata con una combinación de sulfato ferroso y peróxido de hidrógeno a presión atmosférica y temperatura entre 20° y 40° C.

Si el reactivo de Fenton es agregado en medio ácido y a una temperatura apropiada, se puede alcanzar una degradación significativa de los contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales de las siguientes maneras:

- (i) Oxidación parcial que disminuye la toxicidad del efluente y que posibilita un eventual tratamiento biológico posterior, o
- (ii) Transformación a sustancias inocuas que posibilitan una descarga segura del efluente,
- (iii) Formación de flóculos que permiten eliminar material particulado mediante una sedimentación, si el pH se encuentra en el límite superior del intervalo óptimo.

En la literatura existente hasta el momento, no se ha reportado la electrogeneración "*in situ*" de ambos componentes del reactivo de Fenton, es por ello, que se propone la construcción de un reactor electroquímico en el que se logren producir, tanto el peróxido de hidrógeno, como el hierro, necesarios en el proceso Fenton.

## OBJETIVOS

### 1.1 OBJETIVO GENERAL

- Elaborar un reactor electroquímico para producir el reactivo de Fenton y probarlo en el tratamiento de aguas residuales municipales reales y en la depuración de soluciones sintéticas modelo.

### 1.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Diseñar y construir el prototipo a nivel laboratorio.
- Realizar pruebas con diferentes tipos de membranas aniónicas, identificando la que permita tener una mayor producción de peróxido.
- Variar las condiciones de operación del reactor electroquímico y encontrar las más eficientes para la producción de las especies del reactivo de Fenton.
- Realizar pruebas de degradación de sustancias modelo para conocer la eficiencia del reactivo de Fenton electrogenerado.

### 1.3 METAS

Las metas que se tienen planeadas para el desarrollo del presente trabajo son las siguientes:

1. Establecer el estado del arte en lo que se refiere a los conocimientos teóricos básicos sobre el método de Fenton clásico y el método de producción electroquímica
2. Construir una celda electroquímica para determinar la configuración adecuada de la misma y las condiciones experimentales óptimas para la producción del reactivo de Fenton.
3. Realizar pruebas por lotes con aguas residuales de distinta naturaleza que representen un interés importante debido a sus efectos contaminantes en las aguas residuales (se espera que el reactivo de Fenton aumente la biodegradabilidad de dichos compuestos).

## CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

Ya sea mediante la obtención electroquímica del peróxido de hidrógeno o del hierro, en general, el procedimiento para llevar a cabo la reacción de Fenton involucra los siguientes pasos:

- Ajuste del pH del agua a tratar entre 3–5<sup>2</sup>;
- Agregar el hierro catalizador en solución acuosa, y
- Adicionar lentamente el peróxido.

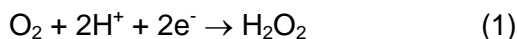
La reacción de Fenton fue reportada por primera vez por el químico H. J. H. Fenton (Fenton, H. J. H., 1894), quien descubrió la oxidación de varias moléculas orgánicas en solución por el agregado simultáneo de un catalizador de hierro soluble en agua y peróxido de hidrógeno. La reacción se comprobó en diferentes rangos de pH, sin necesidad de recurrir a altas presiones o temperaturas, y utilizando equipamiento convencional, lo que supuso disminuciones importantes en los tiempos y costos de algunos procesos de tratamiento utilizados hasta entonces.

Los diversos estudios realizados para el tratamiento de aguas residuales han mostrado que el reactivo de Fenton resulta efectivo para obtener aguas tratadas de calidad adecuada (Brillas *et al.*, 2006; Brillas *et al.*, 2004b; Panizza, Cerisola, 2001; Martínez, López; 2001; Brillas *et al.*, 2000; Chamarro, Esplugas 2000; Nesheiwat, Swanson, 2000), ya que éste se encarga de degradar los compuestos orgánicos presentes en ellas, llevando a los contaminantes hasta sus constituyentes más elementales. Como muchas industrias, en la actualidad, producen aguas contaminadas con compuestos tóxicos, el tratamiento de estos efluentes mediante métodos electroquímicos es una alternativa adecuada, ya que con los tratamientos biológicos tradicionales son imposibles de depurar dichos efluentes. La oxidación de algunos de esos compuestos se puede llevar a cabo *in situ* con agentes químicos como iones hipoclorito, ozono y peróxido de hidrógeno electrogenerado.

---

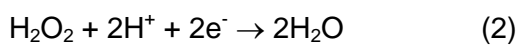
<sup>2</sup>El pH óptimo se encuentra en este intervalo, si este parámetro es demasiado alto, ocurrirá la precipitación del hierro en forma de hidróxido, Fe(OH)<sub>3</sub>.

En soluciones ácidas, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  es continuamente producido por la electro-reducción del oxígeno en la superficie del cátodo, (Wang *et al.*, 2005; Panizza, Cerisola, 2001, Pourbaix, 1963); ecuación 1.

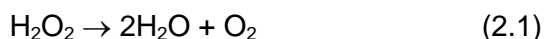


Potencial estándar de equilibrio: 0.68 V (ENH)<sup>3</sup>

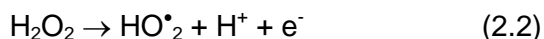
El carbón es el material con el que comúnmente están hechos los cátodos para la generación de peróxido de hidrógeno debido a que es capaz de soportar el potencial eléctrico necesario para la producción de éste, presenta baja actividad catalítica para su descomposición y exhibe actividad electroquímica alrededor del rango de reducción del oxígeno (Panizza, Cerisola, 2001). Tales propiedades pueden incrementarse o disminuirse mediante un pretratamiento electroquímico de la superficie dependiendo de la naturaleza de la superficie del electrodo. En la ecuación 2, se observa la reacción de descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno.



Otro factor de interés es que el peróxido de hidrógeno presenta descomposición térmica, es decir, con el incremento de la temperatura<sup>4</sup>, éste se transforma en agua y oxígeno molecular, de acuerdo con la ecuación 2.1 (Panizza, Cerisola, 2001).



Brillas y sus colaboradores, reportaron que el peróxido de hidrógeno electrogenerado puede también oxidarse a  $\text{O}_2$  en el ánodo, según las reacciones 2.2 y 2.3, para dar al intermediario  $\text{HO}^*_2$ , que es un radical mucho más oxidante que el  $\text{OH}^*$  (Brillas *et al.*, 2000).

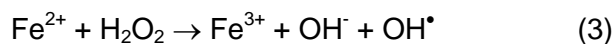


<sup>3</sup> ENH: electrodo normal de hidrógeno. Éste es, pues, el potencial tomando como referencia al electrodo normal de hidrógeno.

<sup>4</sup> Los autores mencionan un incremento en la temperatura superior a los 35°C.

---

El peróxido de hidrógeno por sí sólo no es un fuerte agente donador de electrones, sin embargo, la oxidación de los compuestos orgánicos es mejorada en presencia de los iones de  $\text{Fe}^{2+}$  porque la reacción trae como consecuencia la formación de un radical fuertemente oxidante, el radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ), de acuerdo al mecanismo de Fenton, (Panizza, Cerisola, 2001; Beltrán de Heredia *et al.*, 2001; Gallard, De Laat, 2000):



En los procesos de Fenton, en los cuales se electrogenera únicamente el peróxido de hidrógeno y es agregado el hierro, la propagación de la reacción de Fenton se ve favorecida por la regeneración electroquímica del ión  $\text{Fe}^{2+}$  debida a la reducción del  $\text{Fe}^{3+}$  en la superficie del cátodo (Panizza, Cerisola, 2001; Brillas *et al.*, 1996), de la manera siguiente:



Así mismo, el  $\text{OH}^\bullet$  puede reaccionar rápidamente con el  $\text{Fe}^{2+}$  para dar el  $\text{Fe}^{3+}$ , situación que beneficia al sistema catalítico  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ , según las ecuaciones 4 y 5 (Brillas *et al.*, 2004c):



Los radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) y perhidroxilo ( $\text{HO}^\bullet_2$ ) formados son oxidantes muy poderosos y son especies efímeras, que por sí mismos no implican daños al ambiente. El  $\text{OH}^\bullet$  es uno de los más poderosos oxidantes conocidos, seguido únicamente por el flúor en su reactividad (Nesheiwat, Swanson, 2000), como puede verse en la Tabla 1.

En la actualidad el tratamiento de efluentes industriales conteniendo contaminantes orgánicos es aún un problema grave. Los efluentes acuosos provenientes de una gran variedad de industrias químicas, petroquímicas y farmacéuticas contienen compuestos orgánicos tales como fenoles, bencenos, alcoholes, aminas, éteres y derivados aromáticos clorados en distintas concentraciones y combinaciones, que resultan ser tóxicos y peligrosos al ser descargados al ambiente o para su almacenamiento. Algunos de estos efluentes resultan ser refractarios al tratamiento biológico, haciendo poco factible su biodegradación. Es por ello que se buscan alternativas que resulten económicas y eficientes para la disminución de la carga orgánica y su toxicidad.

**Tabla 1:** Oxidantes más comunes y su poder de oxidación, relativo al cloro.

| Especies reactivas    | Poder de oxidación relativo (Cl <sub>2</sub> = 1.0) |
|-----------------------|---|
| Flúor                 | 2.23  |
| Radical hidroxilo     | 2.06  |
| Oxígeno atómico       | 1.78  |
| Peróxido de hidrógeno | 1.31  |
| Radical perhidroxilo  | 1.25  |
| Ion permanganato      | 1.24  |
| Ácido hipobromoso     | 1.17  |
| Dióxido de cloro      | 1.15  |
| Ácido hipocloroso     | 1.10  |
| Ácido hipiodoso       | 1.07  |
| Cloro                 | 1.00  |
| Bromo                 | 0.80  |
| Yodo                  | 0.54  |

Fuente: Nesheiwat, Swanson, 2000. *Clean Contaminated Sites Using Fenton's Reagent*.



## CAPÍTULO 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 3.1 CELDAS ELECTROQUÍMICAS

Una celda electroquímica es un dispositivo en el que existe una acción recíproca entre fenómenos eléctricos y químicos (Figura 1). La celda electroquímica está constituida por dos electrodos: el ánodo, que es la superficie metálica que libera electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones al electrolito y el cátodo, en el cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito (Ávila, Genescá, 2003a).

La ecuación  $M_{(s)} \leftrightarrow M^{n+}_{(aq)} + ne^{-}$  representa los productos de oxidación y reducción entre un metal  $M$  y sus iones  $M^{n+}$  en solución acuosa. En el **proceso de oxidación**, los átomos del metal pierden electrones y permanecen sobre el electrodo, mientras que los iones resultantes  $M^{n+}$  pasan a la solución. Simultáneamente chocan iones del metal en solución con el electrodo, en donde, algunos de ellos ganan electrones y se depositan en forma de átomos metálicos; éste es el **proceso de reducción**. Convencionalmente se llama **ánodo** al electrodo en el que se produce la oxidación y **cátodo** al electrodo en el que ocurre la reducción (Petrucci, 1977).

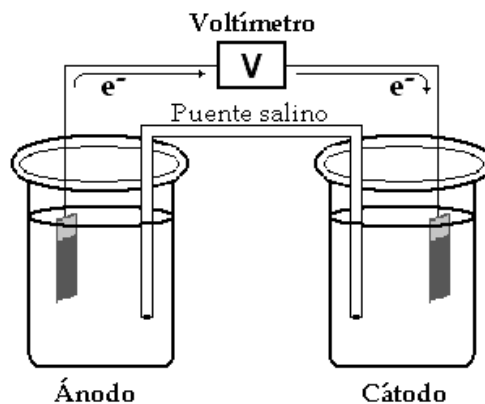


Figura 1. Celda electroquímica típica.

Existen dos tipos de celdas electroquímicas: las celdas galvánicas y las celdas electrolíticas. En una **celda galvánica** se produce una reacción química espontánea que mantiene una corriente eléctrica, mientras en una **celda electrolítica** se aplica corriente eléctrica para

---

realizar una reacción química no espontánea. Los potenciales electródicos estándar se utilizan esencialmente para comprender la operación de las celdas electroquímicas.

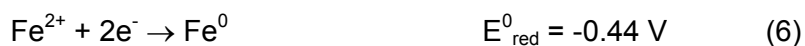
Puede considerarse que la reacción en una celda electroquímica está formada por dos reacciones de semi-celda, en la que cada una de las cuales tiene un potencial de electrodo característico asociado a ella; estos potenciales de electrodo miden la fuerza conductora para las dos semi-reacciones. Por convenio, las dos reacciones se escriben como reducciones.

En una reacción de electrólisis se usa energía eléctrica para producir un cambio químico que no sucede espontáneamente. Las semi-reacciones consideradas en este trabajo tienen los potenciales estándar que se indican a continuación:

Reacción catódica:



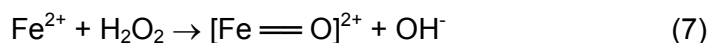
Reacción anódica:



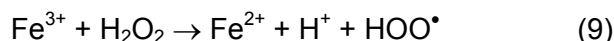
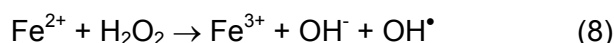
El potencial de la celda  $E_{\text{celda}}$  se obtiene de la siguiente manera:  $E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$ , donde  $E_{\text{cátodo}}$  y  $E_{\text{ánodo}}$  son los potenciales de electrodo para las semi-reacciones catódica y anódica (Skoog, 2000). Al combinar estas dos semi-reacciones se obtendrá el potencial estándar de la celda electroquímica:  $E_{\text{celda}}^0 = 1.12 \text{ V}$ , así, al aplicar una diferencia de potencial que exceda los 1.12 V se espera que las reacciones se lleven a cabo (Petrucci, 1977).

### 3.2 REACTIVO DE FENTON

El mecanismo de Fenton clásico muestra que el peróxido de hidrógeno es reducido por el hierro con la generación del radical libre hidroxilo. Se ha dicho que algunos, si no es que todos los radicales hidroxilo producidos en la reacción de Fenton pueden permanecer unidos al hierro, formando intermediarios, tales como el  $[\text{Fe} \cdots \cdot\text{OH}]^{3+}$  o como el  $[\text{Fe} = \text{O}]^{2+}$  (Lloyd *et al.*, 1997).



Estos intermediarios tienen propiedades oxidativas similares también, pero distinguibles del radical libre hidroxilo y tienen que ser promovidos comparando la cinética de la reacción de Fenton con la de generación del hidroxilo independientemente del hierro, (Lloyd *et al.*, 1997). La reacción de Fenton involucra dos componentes adicionados al medio contaminado: el catalizador y el oxidante. El catalizador puede ser una sal, ya sea de Fe(II) o de Fe(III). Algunos investigadores sugieren utilizar preferentemente el hierro ferroso. Puede usarse sulfato o sales de cloro; inclusive, las sales de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) tienen el mismo efecto (Brillas *et al.*, 2006). El agente oxidante comúnmente utilizado es el peróxido de hidrógeno. En el proceso, la generación de los radicales comienza desde que el peróxido de hidrógeno entra en contacto con el hierro. El radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) generado oxidará compuestos orgánicos contaminantes. Los radicales se forman de acuerdo con las siguientes ecuaciones (Nesheiwat, Swanson, 2000):



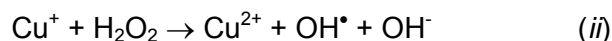
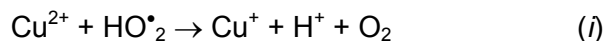
La rapidez de la reacción se ve limitada por la generación de  $\text{OH}^\bullet$ , la cual está directamente relacionada con la concentración del hierro catalizador y, aunque en menor grado, las especificaciones del agua a tratar.

Al realizarse la reacción, el valor del pH decrece, primero en el punto en el cual el hierro es agregado y después, con un decremento más pronunciado, en el punto en el que el peróxido

---

de hidrógeno se agrega, lo cual ocurre parcialmente por la fragmentación del material orgánico en ácidos orgánicos. Este cambio en el pH indica que la reacción se está llevando a cabo de manera correcta.

El proceso de Fenton se ha realizado utilizando sales de hierro y de cobre de manera simultánea; ambos iones ( $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ ) utilizados como catalizadores en una muestra de un colorante orgánico, provocan una rápida y casi total degradación de los contaminantes, llegando a retirar más del 97% del carbono orgánico total (degradación 10% mayor que si se utilizaran las sales de hierro únicamente) ya que dichos iones actúan de manera sinérgica. Los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  y los ácidos carboxílicos forman complejos que se destruyen rápidamente, así mismo, hay una gran producción de radicales  $\text{OH}^{\bullet}$  en el medio, a partir del sistema catalítico  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ , que está ligada a la reducción del  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  como en la ecuación (i) seguida de la regeneración del  $\text{Cu}^{2+}$  mediante la oxidación del  $\text{Cu}^+$  con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de la ecuación (ii) semejante a la reacción de Fenton (Brillas, *et al*, 2006):



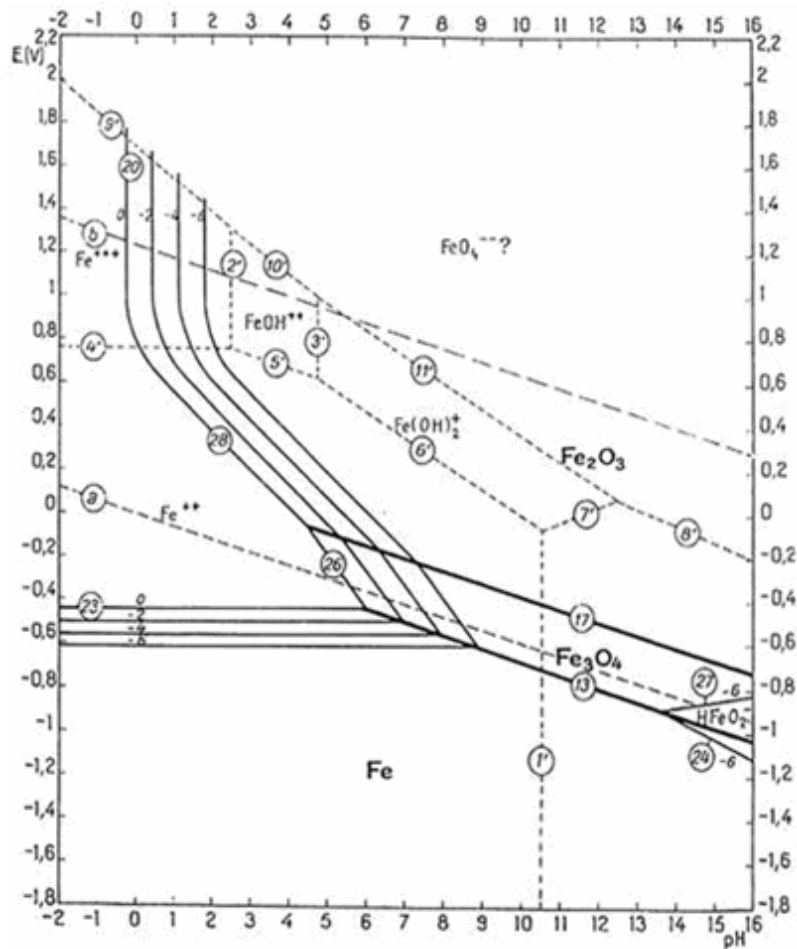
### 3.2.1 Efecto de la Temperatura

La temperatura juega un papel importante tanto en la descomposición del peróxido de hidrógeno, como en la formación de los radicales hidroxilo, ya que ambos procesos se ven favorecidos con el incremento de la temperatura, teniéndose el efecto más evidente a temperaturas entre 5°C y 20°C. Sin embargo, cuando la temperatura se encuentra entre los 40-50°C, la eficiencia al utilizar  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la reacción de Fenton, se ve disminuida debido a la acelerada descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en oxígeno y agua (López Ojeda, 2004; Brillas *et al.*, 2002; Panizza, Cerisola, 2001; Nesheiwat, Swanson, 2000; Pourbaix, 1963).

### 3.2.2 Efecto del pH

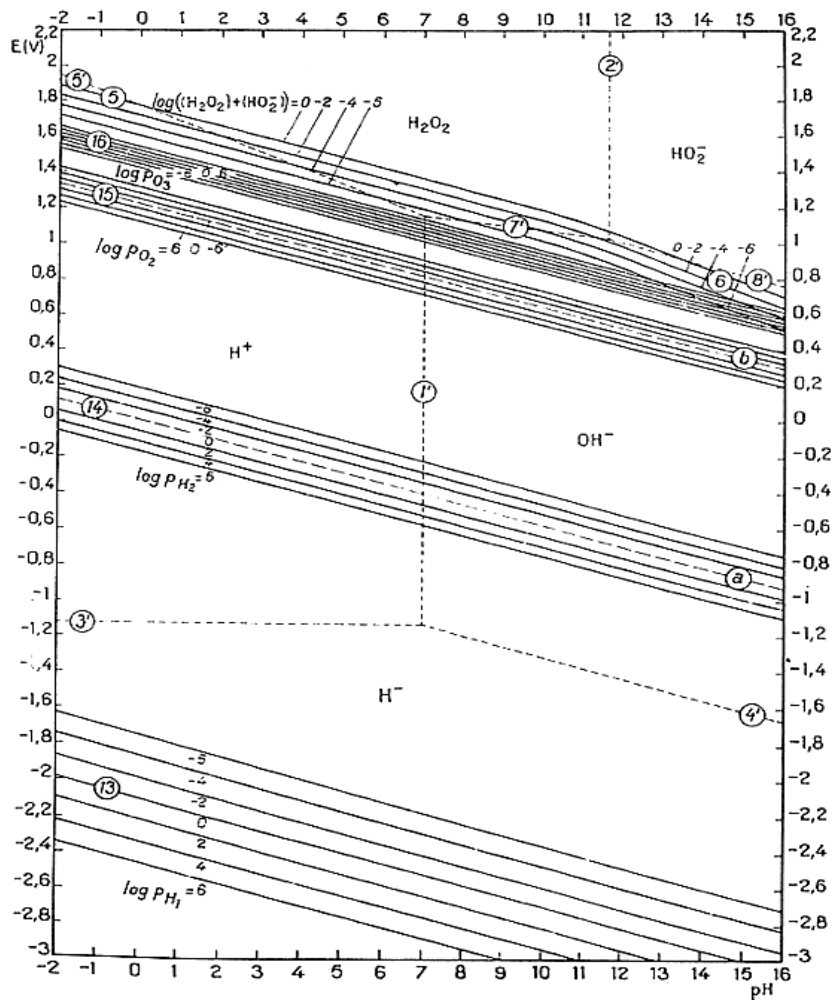
Es importante controlar las condiciones de trabajo para la obtención electroquímica de los componentes del reactivo de Fenton; de manera tal que se logre la producción de ambas especies. Por un lado, el estado de oxidación del hierro es primordial, ya que, la especie de

importancia en el presente trabajo es el hierro (II); a diferencia del peróxido de hidrógeno, cuya formación se lleva a cabo prácticamente a cualquier pH (desde 0 hasta un pH próximo a 12). A un pH menor a 3, el Fe(III) se encuentra en solución; a un pH mayor que 3 y menor que 5, el Fe(III) está fuera de la solución en forma coloidal; y con un pH superior a 5, el Fe(III) precipita como  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . En el diagrama de pH vs potencial, (Diagrama de Pourbaix, Figura 2) se observan las especies químicas del hierro, en función del pH y del potencial (Pourbaix, 1963).



**Figura 2.** Diagrama de equilibrio pH-Potencial del hierro-agua a 25°C.

El peróxido de hidrógeno se forma a partir de la reducción del oxígeno disuelto que se encuentra en la solución, y, como puede observarse en el diagrama de Pourbaix (Figura 3), el intervalo de pH en el que coexiste esta especie es amplio; no así el potencial de la reacción, el cuál presenta su intervalo de formación óptimo entre 1 y 2.2 volts.



**Figura 3.** Diagrama de equilibrio pH-Potencial para el peróxido de hidrógeno a 25°C.

Por lo tanto, el pH de operación del reactor electroquímico para la generación de los componentes del reactivo de Fenton es determinante para la obtención del hierro (II), especie fundamental para la generación del reactivo y se encuentra determinado por el intervalo en el que se produce el hierro, y éste se localiza en el intervalo de pH de 3 a 5; por lo cual debe prestarse primordial atención al control de este parámetro en el intervalo óptimo para obtener de manera eficiente este componente de la reacción de Fenton.

### 3.3 OXIDACIÓN QUÍMICA SELECTIVA

Investigaciones recientes muestran que la capacidad de este reactivo para eliminar un contaminante mediante una reacción de oxidación depende de la facilidad del radical para atacar la estructura química y lograr destruirlo. Dicho ataque del radical  $\text{OH}^{\bullet}$  sobre los compuestos aromáticos se lleva a cabo mediante una sustitución electrofílica, en la que la salida de electrones del grupo sustituyente disminuye la velocidad de las reacciones y la de los electrones de los grupos donadores las aceleran (Saha, Denggerile, 2003; Gallard, De Laat, 2001; Beltrán de Heredia, 2001; Nesheiwat, Swanson, 2000; Chamarro, Esplugas, 2001).

Dentro de las estructuras que el reactivo de Fenton logra oxidar se encuentran ácidos, alcoholes, aldehídos, aromáticos, aminas y dienos (Martínez, López, 2001; Panizza, Cerisola, 2001; Tzedakis *et al.*, 1989). Algunas de las sustancias utilizadas por otros autores se presentan en la siguiente Tabla.

**Tabla 2:** Compuestos orgánicos susceptibles de oxidación mediante el reactivo de Fenton.

| ÁCIDOS   | ALCOHOLES   | ALDEHÍDOS   | AROMÁTICOS   | AMINAS  | OTROS   |
|--|---|---|--|---|---|
| <b>Cadena abierta:</b><br>Fórmico<br>Propiónico  | <b>Cadena abierta:</b><br>Metanol<br>Etanol<br>Isopropanol<br>Ter-Butanol | <b>Cadena abierta:</b><br>Formaldehído<br>Acetaldehído<br>Isobutiraldehído<br>Glioخال | <b>Monocíclicos:</b><br>Benceno<br>Fenol<br>Hidroquinona                               | <b>Cadena abierta:</b><br>Dietanolamina<br>Dimetilformamida<br>n-Propilamina<br>Propilendiamina   | <b>Éteres:</b><br>Tetrahydro-Furano                           |
| <b>Monosustituído:</b><br>Láctico<br>Málico      | <b>Cíclicos:</b><br>Fenil metanol<br>(bencílico)                          | <b>Cíclicos:</b><br>Benzaldehído  | <b>Policíclicos:</b><br>Tolueno<br>Xileno  | <b>Cíclicos:</b><br>Anilina   | <b>Cetonas:</b><br>Metil-etil-cetona<br>Dihidroxiacetona      |
| <b>Polisustituído:</b><br>Glucónico<br>Tartárico | <b>Poliolios:</b><br>Etilen glicol<br>Glicerol<br>Propilendiol            | <b>Sustituídos:</b><br>Tricloro-acetaldehído  | <b>Sustituídos:</b><br>Clorobenceno<br>Clorofenoles<br>Trinitrotolueno<br>p-Nitrofenol | <b>Derivados:</b><br>Ácido etilen<br>dinitrilo<br>tetracético<br>Explosivos (RDX<br>o Aciclonita) | <b>Varios:</b><br>Antraquinona<br>Pigmentos (mono<br>y diazo) |

**Fuente:** Maletzky, Bauer, 1998. *Tratamiento químico de contaminantes orgánicos. El proceso Fenton.*

En la actualidad hay numerosos métodos químicos de tratamiento de aguas basados en la generación de radicales hidroxilo, conocidos como procesos de oxidación avanzada (AOPs, por sus siglas en inglés). Se aplican a la degradación de los contaminantes por el alto poder

---

oxidativo del radical  $\text{OH}^\bullet$ . Los tratamientos avanzados más utilizados incluyen: la oxidación fotocatalítica heterogénea, tratamiento con ozono (frecuentemente combinado con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , UVA<sup>5</sup>, o ambos), sistemas  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , así como reacciones tipo Fenton y foto Fenton (Pérez *et al.*, 2001).

De manera general, el proceso de oxidación del reactivo de Fenton se desarrolla de acuerdo a cuatro etapas, que son: ajuste del pH, reacción de oxidación, neutralización y coagulación, y la precipitación. Sin embargo, las sustancias orgánicas son removidas únicamente en las etapas de oxidación y de coagulación (Bigda, 1995). Cuando diversos compuestos orgánicos son sometidos a la acción del reactivo de Fenton, éstos reaccionan con el peróxido de hidrógeno, en presencia de sulfato de hierro, reduciendo, de esta manera, tanto su toxicidad, como su DQO; el peróxido de hidrógeno se encarga de la oxidación, tanto del hierro como de las sustancias orgánicas. (Kang y Hwang, 2000).

La degradación del contenido orgánico de un efluente de la industria textil (colorantes orgánicos) se ha realizado satisfactoriamente y ha sido llevada a cabo empleando de manera simultánea el reactivo de Fenton y radiación UVA (Pérez *et al.*, 2001; Brillas *et al.*, 2006). La eliminación del color de las aguas provenientes de la industria textil puede llevarse a cabo por diferentes procesos, como la ozonización (este proceso representa una reducción del color del 50-60%), la floculación-filtración (hasta un 80% de disminución de color), por alcalinización con hidrosulfuro de calcio y mediante tratamientos biológicos. El tratamiento de aguas residuales industriales que contienen colorantes orgánicos (como el Carmín Índigo) y su remoción implica serios problemas, a saber: una amplia gama de intervalos de pH, concentraciones de sal y estructuras químicas complejas (Brillas *et al.*, 2006; Sanromán *et al.*, 2005).

El color es, por lo general, el primer contaminante perceptible en las aguas residuales y una cantidad muy pequeña de colorante en el agua (10-20 mg/L) es sumamente visible, afectando la transparencia de la misma y la solubilidad de los gases. Existen varios métodos fisicoquímicos para la remoción de los colorantes del agua, como la adsorción, transformación química, incineración, electrocoagulación, fotocátalisis y ozonización. Así mismo, los tratamientos biológicos o enzimáticos resultan eficaces pero bastante costosos (Sanromán *et al.*, 2004).

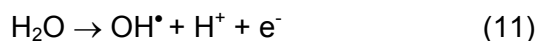
---

<sup>5</sup> Radiación ultra violeta tipo A.



Una alternativa para el tratamiento de este tipo de efluentes es el método electroquímico en el que se lleva a cabo la decoloración de dichos efluentes. En ellos la corriente eléctrica induce reacciones redox sobre la superficie del electrodo que causan la destrucción de los compuestos orgánicos. La eficiencia de la remoción del color depende de la naturaleza del colorante, siendo la oxidación química una técnica muy efectiva en los procesos de tratamiento de aguas residuales industriales.

El tratamiento del Carmín Índigo (CI) tiene un notable interés al ser el principal colorante, utilizado por la industria de la mezclilla, dicha producción origina miles de litros de aguas de lavado contaminadas. Los métodos electroquímicos de oxidación avanzada, como el Electro-Fenton y el Foto-Electro-Fenton, pueden ser aplicados al tratamiento de dichas aguas. Todos estos métodos son ecológicos y se basan en la producción del radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ), que es un oxidante muy fuerte capaz de destruir los contaminantes orgánicos de las aguas hasta su degradación completa, es decir, hasta su conversión a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e iones inorgánicos, tal como se ha mostrado en trabajos anteriores para algunos compuestos aromáticos (Brillas *et al.*, 2006; Brillas *et al.*, 2004a; Brillas *et al.*, 2004b; Boye *et al.*, 2002). Este radical se produce por diferentes procesos. Así, en ambos métodos electroquímicos, se genera sobre la superficie anódica durante la oxidación del agua:



En Electro-Fenton, también se produce el  $\text{OH}^\bullet$  por la reacción del ión  $\text{Fe}^{2+}$  añadido a la solución ácida contaminada con el peróxido de hidrógeno electrogenerado en un cátodo de difusión de oxígeno mediante la conocida reacción de Fenton (Reacción 3).

En Foto-Electro-Fenton se irradia la solución con la luz UVA de longitud de onda máxima de 360 nm, produciéndose la fotorreducción de las especies de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  con aceleración de la reacción de Fenton o bien la fotodescomposición de productos intermedios que favorecen el proceso degradativo.

Estudios recientes han mostrado que cuando la solución de CI se mezcla con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , no hay un cambio notable en el color. Sin embargo, al añadir el catalizador y producirse la reacción de Fenton, el CI se degradó observándose una pérdida gradual de su absorbancia (Gemeay

*et al.*, 2003). Por otra parte, mediante una sencilla degradación, ha sido posible la determinación de productos intermedios, en particular los ácidos carboxílicos, que finalmente llegan a CO<sub>2</sub>. Se ha encontrado que la degradación total del Cl da lugar a CO<sub>2</sub> gaseoso e iones nitrato, amonio y sulfato (Vautier *et al.*, 2001).

La eficiencia de eliminación del carbono orgánico total, (COT), por oxidación avanzada se ve afectada de manera importante por la acción del pH. La reacción más efectiva se ha observado a un pH por debajo de 4, pero, el rango óptimo para la eficiencia máxima de remoción del COT se ha encontrado a un pH de 3 a 6 (Kang y Hwang, 2000).

## CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 4.1 ETAPAS EXPERIMENTALES

El trabajo experimental está dividido en cinco etapas:

1. Montaje de técnicas analíticas
2. Construcción de una celda electroquímica de electrodos simples que permita la producción continua del reactivo de Fenton (reactor tipo filtro prensa funcionando a régimen continuo con características de flujo tipo pistón y laminar).
3. Pruebas en régimen continuo en un piloto a escala de laboratorio para la caracterización del reactor electroquímico.
4. Pruebas de degradación de contaminantes por lotes utilizando la celda electroquímica de electrodos simples.
5. Pruebas de degradación de un colorante en una celda electroquímica de electrodos modificados.

Cada etapa experimental se describe muy brevemente a continuación.

*Montaje de las técnicas analíticas:* Los principales parámetros cuantificados fueron las concentraciones de hierro total, Fe (II), Fe (III), y de peróxido de hidrógeno, la demanda química de oxígeno, los sólidos suspendidos totales, los sólidos suspendidos volátiles, los coliformes fecales y los coliformes totales. Las técnicas analíticas a utilizar se basarán en los métodos estándar y en normas técnicas mexicanas. Para el caso del peróxido de hidrógeno se utilizarán técnicas colorimétricas<sup>6</sup> (Eisenberg, 1943).

*Construcción y caracterización de una celda electroquímica de electrodos simples que permita la producción continua del reactivo de Fenton:* Para la generación electroquímica del reactivo de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) fue requerido un conjunto de electrodos de materiales y configuraciones convenientes para producir eficientemente dicho reactivo. Se probaron distintas configuraciones para la celda electroquímica. Dichas configuraciones fueron definidas con los datos recopilados en el estudio bibliográfico. Existen estudios previos

---

<sup>6</sup> Las técnicas se encuentran en la sección de Anexos.

referentes a la construcción y caracterización de celdas electroquímicas para la electrogeneración del reactivo de Fenton: Hernández y Roth, 2003; López Ojeda 2004.

*Pruebas en régimen continuo en un piloto a escala de laboratorio para la caracterización del reactor electroquímico:* Una vez seleccionada y construida la celda electroquímica, se realizaron pruebas por lotes con el fin de cuantificar la producción del reactivo de Fenton a distintas condiciones de corriente y voltajes aplicados. Dichos experimentos fueron la base para la selección de las mejores condiciones experimentales.

*Pruebas de degradación de contaminantes por lotes utilizando la celda electroquímica de electrodos simples:* Para este punto, se llevaron a cabo pruebas de depuración de aguas residuales reales; en una primera etapa se seleccionaron aguas residuales mezcladas con compuestos orgánicos difícilmente biodegradables, en la segunda etapa se utilizó el agua residual de la planta de aguas residuales de Ciudad Universitaria.

*Pruebas de degradación de un colorante en una celda electroquímica de electrodos modificados:* En esta etapa, a manera de comparación, se realizaron pruebas de degradación de un colorante orgánico en una celda electroquímica de 100 mL en la que únicamente es electrogenerado el peróxido de hidrógeno, el hierro es agregado al sistema en forma de  $\text{FeSO}_4$ .

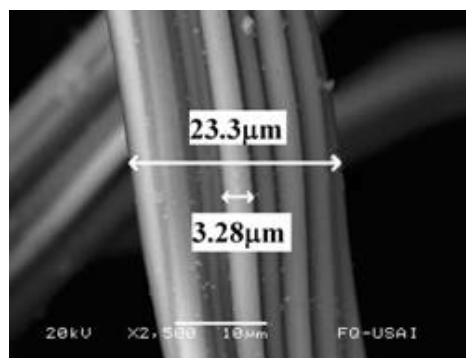
## 4.2 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

### 4.2.1 El reactor

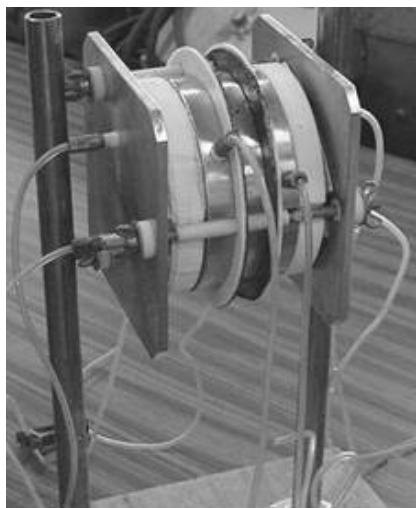
El reactor electroquímico está constituido por dos electrodos: uno de acero para la producción del hierro [II], (ánodo), y el otro es un fieltro de carbono para la generación del peróxido de hidrógeno, (cátodo, Figuras 4 y 5). Se diseñó el reactor de tal forma que se tuvieran dos ánodos y un cátodo; separando a éstos, se encuentran colocadas un par de membranas de intercambio iónico, de esta manera el reactor está constituido por dos compartimientos (uno a cada lado del cátodo y están delimitados por los ánodos correspondientes). La corriente eléctrica se distribuye en el cátodo a través de un par de discos de grafito. En la Figura 6 se puede observar una fotografía del reactor electroquímico utilizado para la generación del reactivo de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).



**Figura 4.** Fotografía del cátodo



**Figura 5.** Micrografía del cátodo



**Figura 6.** Reactor electroquímico.

El electrolito es introducido al reactor mediante un par de bombas peristálticas que lo envían hacia el cátodo, para la producción electroquímica del peróxido de hidrógeno, y hacia el ánodo, para la electrogeneración del hierro.

En la Figura 7 se presenta de manera esquemática la configuración interna del reactor electroquímico, así como sus constituyentes y funcionamiento<sup>7</sup>. La corriente eléctrica circula desde el polo positivo (+) al negativo (-) en un circuito eléctrico; es decir, que la corriente circulará del cátodo hacia el ánodo a través de la fuente. Las membranas de separación iónica realizan la separación de las especies constituyentes del reactivo de Fenton.

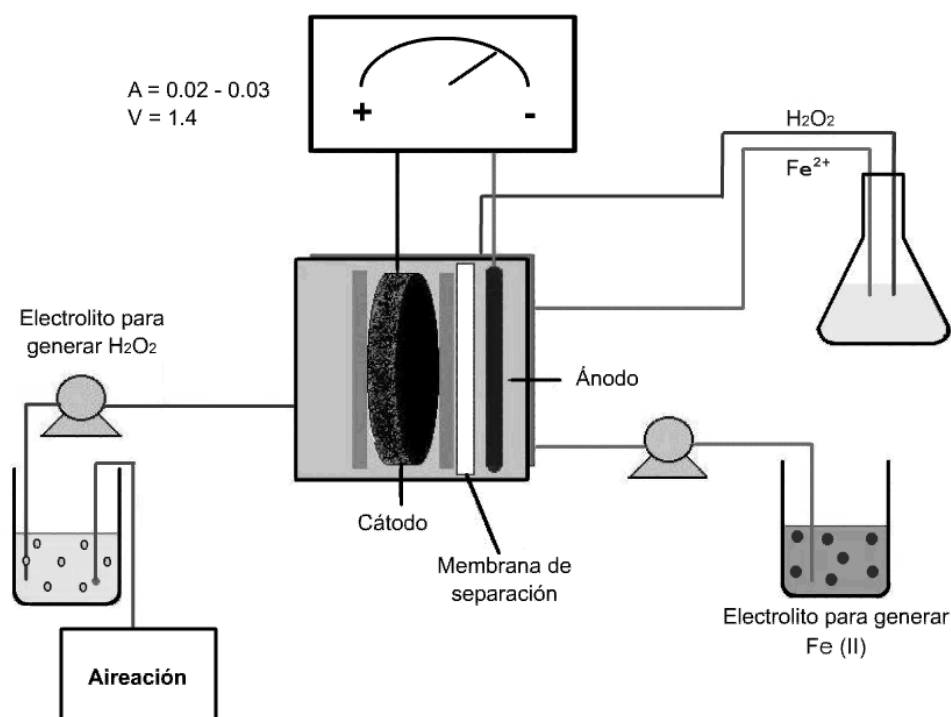


Figura 7. Esquema del reactor.

<sup>7</sup> La corriente eléctrica fluye a la solución electrolítica desde el ánodo al cátodo y regresa desde el cátodo al ánodo a través de un conductor (fuente). En el electrolito, la corriente eléctrica viaja del ánodo al cátodo (Ávila, Genescá, 2003).

### 4.3 CONSTRUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA

Para la generación electroquímica del reactivo de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) se requerirá un conjunto de electrodos de materiales y configuraciones convenientes para producir eficientemente el reactivo. Fueron probadas distintas configuraciones para la celda electroquímica. Dichas configuraciones han sido definidas con los datos recopilados en el estudio bibliográfico.

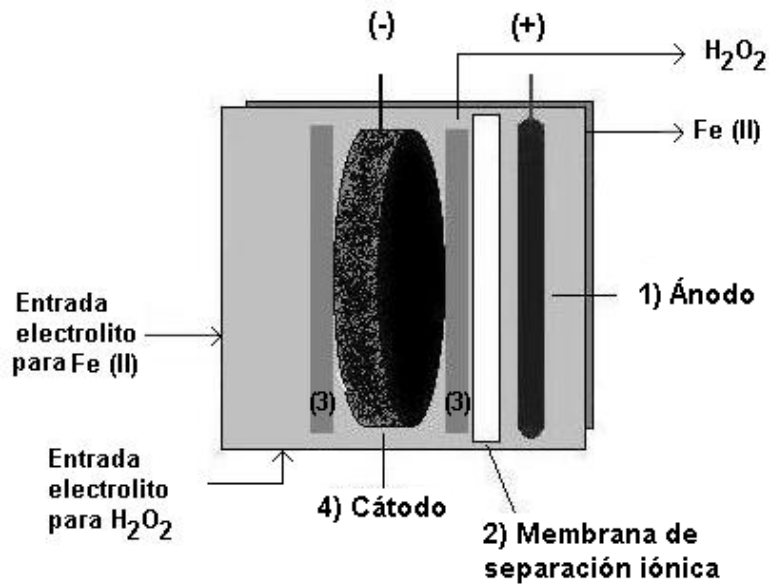
Existen estudios previos referentes a la construcción y caracterización de celdas electroquímicas para la electrogeneración del reactivo de Fenton (López Ojeda, 2004; Hernández y Roth, 2003).

Se proponen dos diferentes configuraciones del reactor electroquímico que serán utilizadas para la generación del reactivo de Fenton, las cuales se describen a continuación.

Nota: Se requirió el uso de una fuente de poder adicional, para proporcionar al sistema la energía necesaria para que las reacciones de óxido-reducción se llevaran a cabo, debido a que no se contaba con un potencióstato-galvanostato con el cual se pudiera controlar la intensidad de corriente requerida.

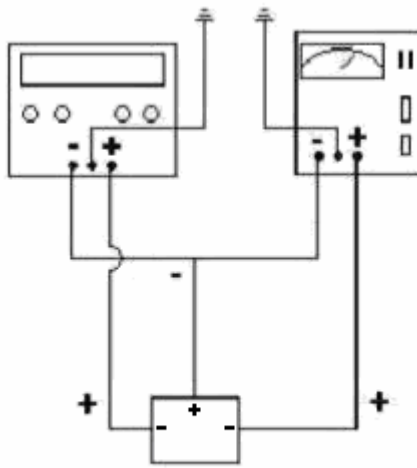
#### 4.3.1 Configuración A

Como se ha explicado con anterioridad, en el diseño original, el reactor electroquímico posee dos compartimientos. En esta configuración se utiliza uno de los dos compartimientos del reactor debido a que sólo se usará un ánodo en lugar de los propuestos por el diseño. Un esquema se muestra en la Figura 8 y se puede ver que los constituyentes del reactor son los siguientes: 1) el ánodo, 2) la membrana de separación iónica, 3) placas de grafito y 4) cátodo.



**Figura 8.** Configuración A del reactor electroquímico.

Para proporcionar la corriente eléctrica necesaria al reactor los arreglos de las fuentes de poder empleados se muestran en la Figura 9. En la configuración A, las fuentes son puestas en serie<sup>8</sup>.



**Arreglo A**

**Figura 9.** Arreglo eléctrico del reactor electroquímico empleado en la configuración A.

<sup>8</sup> El arreglo original, en serie, se dispuso de esa manera, para obtener la mayor cantidad de voltaje en el sistema, ya que, en un principio, la membrana empleada presentaba una elevada resistencia al paso de la corriente eléctrica.



### 4.3.2 Configuración B

En la configuración B se hace uso de los dos compartimientos del reactor; de esta forma el reactor queda constituido por dos ánodos de acero, dos membranas de intercambio iónico y un cátodo delimitado por las placas de grafito. Este arreglo puede verse ilustrado en la Figura 10.

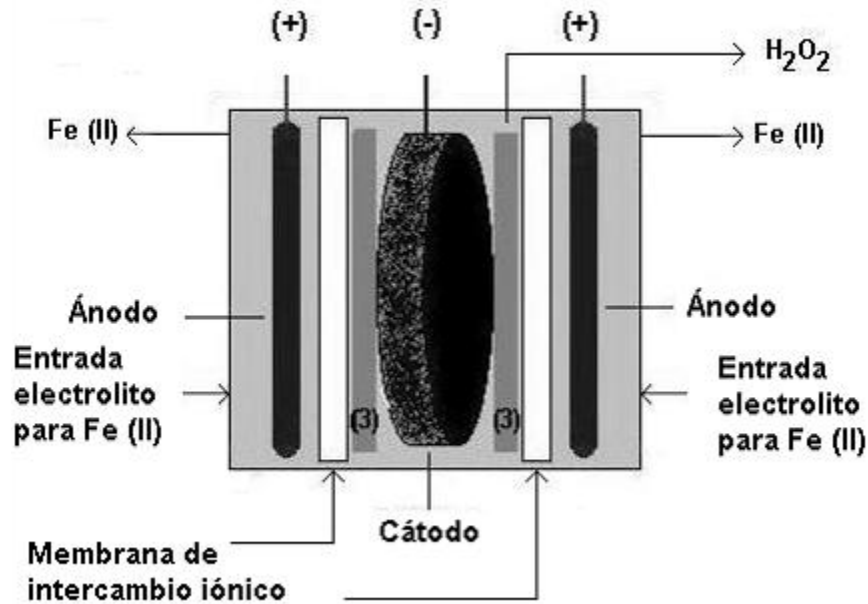


Figura 10. Configuración B del reactor electroquímico.

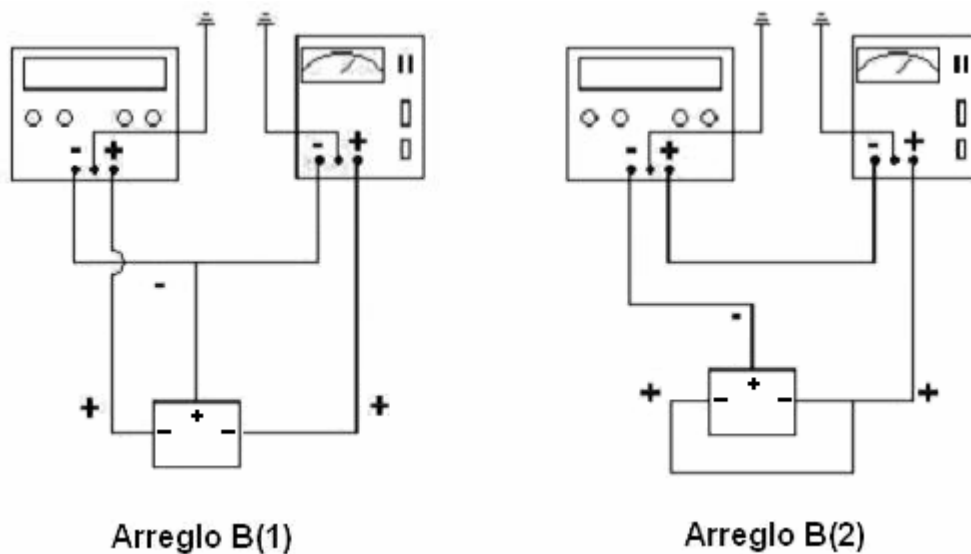


Figura 11. Arreglo eléctrico del reactor electroquímico empleado en la configuración B.

La alimentación eléctrica en esta configuración por medio de las dos fuentes se realizó de dos maneras diferentes; como se muestra en la Figura 11, la configuración B(1) y la B(2). La configuración B(2) también fue probada con el arreglo A del reactor electroquímico.

De manera complementaria, se desarrollaron una serie de pruebas de voltamperometría cíclica en los electrodos de trabajo (Anexo A.9).

#### 4.4 PRODUCCIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN UNA CELDA ELECTROQUÍMICA DE ELECTRODOS MODIFICADOS.

A manera de comparación, se realizaron pruebas de degradación de un colorante orgánico; para ello, el peróxido de hidrógeno fue producido en una celda electroquímica de un sólo compartimento (Figura 12) a partir de 100 mL de soluciones ácidas (pH=2, pH=3, pH=4 y pH=6) reguladas con ácido sulfúrico 0.75 M, usando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05 M como electrolito de fondo y  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  1mM como catalizador.



**Figura 12.** Celda electroquímica de electrodos modificados de un sólo compartimento para la producción de peróxido de hidrógeno.

En la superficie del cátodo en contacto con la solución se lleva a cabo la reacción de reducción bieletrónica del oxígeno a peróxido de hidrógeno, según el proceso descrito anteriormente en la ecuación 1<sup>9</sup>. En cada ensayo, se electrolizaron 100 mL de dicha solución a intensidad constante empleando un cátodo de difusión de oxígeno, formado por un cilindro que en su parte inferior se encuentra cubierto por tela de carbono, soportado en una malla metálica a la que se le hace llegar un alambre de platino a través del cual se proporciona la

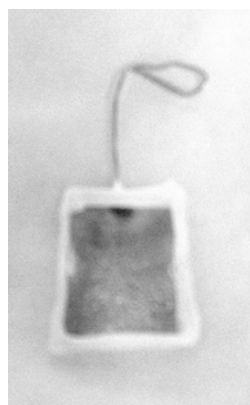
---

<sup>9</sup>  $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$

energía eléctrica al cátodo (tela de carbono); en la parte superior se coloca un tapón monohoradado, en cuyo orificio es colocado un pequeño cilindro de vidrio para, a través de éste, inyectar oxígeno al cátodo (Figura 13) y un ánodo de Pt (Figura 14), en cuya superficie se genera el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) a partir de la oxidación del agua, como se mostró en la ecuación 11<sup>10</sup>. Los electrodos tienen un área de 3 cm<sup>2</sup>.



**Figura 13.** Cátodo de difusión de oxígeno



**Figura 14.** Ánodo de platino.

De manera adicional, se realizaron experimentos utilizando el electrodo modificado denominado BDD. El ánodo de diamante dopado con boro ha sido utilizado por varios autores quienes lo consideran un electrodo sumamente interesante, con el cual, una gran cantidad de moléculas orgánicas (como el fenol, el 4-clorofenol y surfactantes) pueden ser degradadas de manera eficiente (Polcaro, *et al.*, 2004). Cuando es usado como ánodo en una celda electroquímica, el BDD es capaz de generar radicales  $\text{OH}^\bullet$  libres debido a la oxidación del agua (ecuación 11), radicales que son bien conocidos por ser unos poderosos agentes oxidantes. Este electrodo favorece la generación de una mayor cantidad de estos radicales en su superficie, en comparación que el ánodo de platino (Brillas *et al.*, 2006; Polcaro *et al.*, 2005; Brillas *et al.*, 2004a; Brillas *et al.*, 2004b; Boye *et al.*, 2002).

La concentración del peróxido de hidrógeno se obtuvo a partir de la curva de calibración elaborada con los datos de absorbancia generados a partir de soluciones de diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Anexo A.4). Para ello se utilizó el método espectrofotométrico estándar que se basa en la medida de la absorción del complejo que forma con el titanio (IV)

---

<sup>10</sup>  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^-$

en medio ácido a una longitud de onda de 520 nm. Las mediciones se efectuaron con un espectrofotómetro Unicam modelo UV Prisma.

Con el propósito de observar el efecto de la intensidad eléctrica aplicada en la producción del peróxido de hidrógeno, se efectuaron las electrólisis a intensidades constantes de 100 y 300 mA y a una temperatura constante de 35 °C, en presencia de FeSO<sub>4</sub> 1 mM. Para conocer la eficiencia que tiene el sistema electroquímico sobre la producción de peróxido de hidrógeno en función del pH y de la intensidad de corriente, se determinó la variación de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con el tiempo de electrólisis hasta 6 h, tiempo suficiente para alcanzar su estabilización. También se realizó un experimento en el que se se agrega tanto FeSO<sub>4</sub> como CuSO<sub>4</sub>. Las diferentes soluciones se prepararon con agua ultrapura obtenida con un sistema Millipore Milli-Q (resistividad<sup>11</sup> > 18 MΩ cm). La fuente de corriente fue un potencióstato-galvanostato Amel modelo 2049.

---

<sup>11</sup> Grado de dificultad que encuentran los electrones en sus desplazamientos.

## 4.5 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para conocer las condiciones óptimas de operación del reactor electroquímico fueron tomadas en cuenta las siguientes variables:

1. Concentración del electrolito de trabajo
2. pH
3. Flujo de alimentación del electrolito
4. Voltaje
5. Corriente
6. Tipo de membrana
7. Configuración del reactor
8. Arreglo de las fuentes
9. Temperatura de trabajo
10. Tiempo de aireación
11. Recirculación
12. Volumen a tratar

Se hizo un diseño factorial (Gutierrez *et al.*, 2004) en el que, finalmente, fueron utilizadas tres variables a saber: concentración del electrolito, voltaje y tipo de membrana, con diez tratamientos (variación de la concentración del electrolito, del voltaje, y de la membrana) realizados por triplicado.

El diseño:  $10 \times 3 \times 3 = 90$

**Tabla 3:** Condiciones a las que fueron realizados los diversos experimentos.

| Concentración del Electrolito: | Voltaje: | Tipo de membrana: |
|--------------------------------|----------|-------------------|
| [1M]                           | 30       | A                 |
| [0.1M]                         | 10       | B                 |
| [0.01M]                        | 5        | C                 |
|                                | 1.4      |                   |

## 4.6 TÉCNICAS ANALÍTICAS

A continuación se describen brevemente los procedimientos y técnicas analíticas empleadas durante el trabajo experimental. Algunos puntos se encuentran de manera más concisa en el capítulo de anexos.

La producción de los componentes del reactivo de Fenton fue seguida mediante la toma de muestras a diferentes tiempos de reacción (cada 5 minutos durante una hora).

### 4.6.1 Determinación de Peróxido de Hidrógeno

La determinación del peróxido de hidrógeno generado dentro de la celda electroquímica resultó ser de suma importancia en el presente trabajo, es por ello que se empleó un método colorimétrico que, al mismo tiempo, permitió conocer la concentración del reactivo producido. Este estudio se realizó en un espectrofotómetro Spectronic 21D, de la manera siguiente:

1. Tomar una alícuota de 5 mL de la muestra generada a la salida del reactor
2. Agregar 5 mL de  $\text{TiSO}_4$ <sup>12</sup>
3. Aforar la muestra a 50 mL
4. Calibrar a cero con agua destilada
5. Realizar las lecturas a una longitud de onda de 410 nm.

Fue necesaria la construcción previa de una curva de calibración para el peróxido de hidrógeno, que permitió conocer la concentración de éste<sup>13</sup>.

### 4.6.2 Determinación de Hierro

La producción de hierro fue seguida mediante la determinación de la cantidad de hierro total y la cantidad de hierro (II) producidos por el reactor electroquímico; obtenidas estas

---

<sup>12</sup> La preparación del sulfato de titanio se presenta en la sección A.2.1 en el capítulo de anexos.

<sup>13</sup> La curva de calibración se realizó como se indica en la sección A.3.1 en el capítulo Anexos.

---

---

cantidades, el hierro (III) generado fue determinado mediante la diferencia del hierro total y el hierro (II).

#### 4.6.3 Determinación de hierro (II)

Para determinar la producción dentro de la celda electroquímica del hierro II se utilizó el método de la fenantrolina, empleando el espectrofotómetro Spectronic 21D con una longitud de onda de 510 nm. Previamente se realizó una curva de calibración para conocer la concentración de hierro (II)<sup>14</sup>.

Se desarrolló de la manera siguiente:

1. Tomar 25 mL de la muestra generada a la salida del reactor
2. Agregar 2.5 mL de o-fenantrolina al 0.1%
3. Agregar 0.5 mL de clorhidrato de hidroxilamina al 10%, y 4 mL de acetato de sodio al 10%
4. Aforar a 50 mL.
5. Realizar la lectura en el espectrofotómetro a la longitud de onda ya mencionada.

#### 4.6.4 Determinación de hierro total

La determinación del hierro total se llevó a cabo mediante el kit Test Hierro de Merck, para el Spectroquant 1.1476.0001 Hierro. El hierro (II) reacciona con *Ferrospectral* en tampón de tiogliconato, con lo que se da la formación de un complejo color violeta.

El procedimiento fue el siguiente:

1. Tomar 5 mL de la muestra generada a la salida del reactor electroquímico
2. Agregar 3 gotas del reactivo
3. Agitar vigorosamente por unos segundos
4. Dejar en reposo la muestra por tres minutos
5. Realizar la lectura en el espectrofotómetro utilizando la cubeta de calibración para el método.

---

<sup>14</sup> La curva de calibración se realizó como se indica en la sección A.3.2 en el capítulo Anexos.



#### 4.6.5 Determinación de hierro (III)

El cálculo del hierro (III) generado se realizó mediante la diferencia de la concentración del hierro total menos la concentración del hierro (II), como se detalla en las siguientes ecuaciones.

$$\text{Fe}_{\text{Tot}} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \quad (12)$$

$$\text{Fe}^{3+} = \text{Fe}_{\text{Tot}} - \text{Fe}^{2+} \quad (13)$$

### 4.7 PRUEBAS DE TRATABILIDAD

Con el fin de conocer la eficiencia del reactivo de Fenton electrogenerado, se tomó una muestra problema que fue tratada con el reactivo antes obtenido de manera electroquímica. Se han encontrado trabajos en los que se ha estudiado la degradación de compuestos orgánicos como el fenol, (Martínez y López, 2001) cuestión por la cuál se ha tomado esta substancia para las pruebas de degradación.

Para obtener las muestras de las substancias modelo, el compuesto orgánico seleccionado fue pesado y disuelto en agua destilada. Las muestras para las pruebas de tratabilidad fueron tomadas cada hora hasta el momento en el que ya no fueron apreciados cambios importantes en los parámetros determinados.

#### 4.7.1 Pruebas por lotes con diferentes tipos de aguas utilizando la celda electroquímica

Una vez seleccionada y construida la celda electroquímica, se realizaron pruebas por lotes con el fin de cuantificar la producción del reactivo de Fenton a distintas condiciones de corriente y voltajes aplicados. Con dichos experimentos se seleccionaron las mejores condiciones experimentales.

De manera complementaria y para conocer el funcionamiento de la celda electroquímica fueron realizadas pruebas de degradación en aguas residuales domésticas para remover de manera simultánea contaminantes orgánicos y microbiológicos (desinfección) bajo

---

---

condiciones reales. El agua fue colectada de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de la Universidad Nacional Autónoma de México (PTAR-UNAM). El pH del agua residual fue ajustado previamente a 3 con ácido sulfúrico, posteriormente fue agregado el reactivo de Fenton electrogenerado. El tiempo de reacción se estableció de 4 horas. Se determinaron parámetros tales como color, la turbiedad, los sólidos suspendidos totales (SST) y los sólidos suspendidos volátiles (SSV), los coliformes totales y los coliformes fecales (CT y CF, respectivamente). Estos últimos fueron cuantificados como un indicador de la eficiencia del reactor electroquímico para la desinfección, según las normas mexicanas NMX-AA-42-1987 y la NOM-112-SSA1-1994.

## 4.8 CARACTERÍSTICAS DE LAS SUBSTANCIAS MODELO

Por la frecuencia de uso de algunos compuestos orgánicos de poca degradabilidad se seleccionaron el fenol y el Índigo Trisulfonato de Potasio. Algunas de sus características se presentan a continuación y en el capítulo A.7.

### 4.8.1 Fenol

El fenol es una sustancia manufacturada. En forma pura, es un sólido blanco-incoloro. El producto comercial es un líquido. Tiene olor dulce y alquitranado. Se puede detectar el sabor y el olor del fenol a niveles más bajos que los asociados con efectos nocivos. El fenol se evapora más lentamente que el agua y una pequeña cantidad puede formar una solución con ésta. Es fácilmente inflamable. Se usa principalmente en la producción de resinas fenólicas, en la manufactura de nylon y otras fibras sintéticas; se usa también en productos químicos para matar bacterias y hongos en ceno, como desinfectante, antiséptico, y en preparaciones médicas como enjuagadientes y pastillas para el dolor de garganta.

Al ser liberado a la atmósfera en pequeñas cantidades, el fenol no permanece en el aire por mucho tiempo (la mitad es removida del aire en menos de un día). Permanece en el suelo de 2 a 5 días; puede permanecer en agua por más de 9 días; al ser liberado de manera repetida o en grandes cantidades puede permanecer en el aire, agua y el suelo por períodos mucho más largos. Así, pequeñas cantidades de fenol pueden encontrarse en organismos que viven en agua contaminada.

En la siguiente Tabla se presentan las concentraciones de DQO propuestas para la degradación con el reactivo de Fenton electrogenerado de las sustancias modelo.

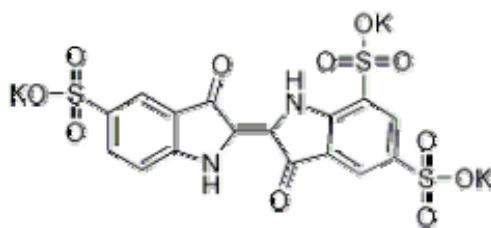
**Tabla 4:** Concentraciones manejadas en las pruebas de tratabilidad.

| Muestras                       | DQO<br>(mg / L) |
|--------------------------------|-----------------|
| Fenol                          | 282 y 83        |
| Índigo Trisulfonato de Potasio | 25              |

#### 4.8.2 Índigo Trisulfonato de Potasio.

El Índigo Trisulfonato de Potasio es utilizado para el monitoreo y la detección de ozono, dicho método se basa en la medición de la decoloración de este compuesto. Sus atributos primarios son su sensibilidad, selectividad, exactitud y sencillez. Es un método cuantitativo, selectivo y simple; sustituye a los métodos basados en la medida del oxidante total. Es un método aplicable al agua de lagos, infiltrados fluviales, aguas subterráneas que contienen magnesio y las muy duras, e incluso las residuales domésticas tratadas biológicamente. La desventaja de este método es que se debe realizar en el laboratorio y no se presta para pruebas en el campo. (APHA, AWWA y WPCF, 1992; Muñoz *et al.*, 2000; Urbansky *et al.*, 2000).

En la Figura 15 se presenta la estructura del colorante Índigo Trisulfonato de Potasio.



**Figura 15.** Estructura del Índigo Trisulfonato de Potasio.

En la Tabla 5 se presentan algunas características importantes de este compuesto.

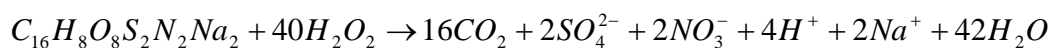
**Tabla 5:** Características del Índigo Trisulfonato de Potasio.

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| <b>Sinónimos</b>                    | Sal tripotásica del ácido 5, 5', 7 índigotrisulfónico<br>Sal tripotásica del ácido índigo-5, 5', 7-trisulfónico<br>Índigotrisulfonato de potasio<br>Índigo-5, 5', 7-trisulfonato de tri-potasio<br>Índigo-5, 5', 7-trisulfonato de tripotasio |
| <b>Fórmula molecular</b>            | C <sub>16</sub> H <sub>7</sub> K <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub> S <sub>3</sub>   |
| <b>Peso molecular</b>               | 616.72  |
| <b>No. CAS</b>                      | 67627-18-3  |
| <b>Número de Registro Beilstein</b> | 4932187   |
| <b>Número MDL</b>                   | MFCD00013160  |

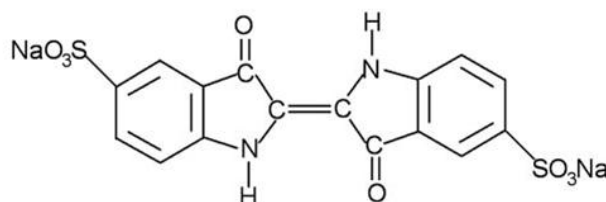
El índigo trisulfonato fue proveído por la casa Sigma, el cual, no fue purificado para su uso. Tanto el peróxido de hidrógeno como el hierro utilizados para la degradación de este compuesto fueron obtenidos en la celda electroquímica. El ácido sulfúrico era reactivo Merck. Las soluciones fueron preparadas con agua destilada.

#### 4.8.3 Carmín Índigo

El Carmín Índigo (Figura 16) es uno de los colorantes más antiguos y utilizados en la industria textil. También se usa como indicador redox en química analítica y para teñir tejidos biológicos para poder ser vistos al microscopio. La degradación oxidativa completa del CI culmina en la conversión del carbono orgánico en CO<sub>2</sub>, del nitrógeno en iones inorgánicos como nitrato o amonio y de los heteroátomos de azufre en iones sulfato (Beggiato *et al.*, 1993). La ecuación estequiométrica del Carmín Índigo puede ser escrita de la manera siguiente (Gemeay *et al.*, 2003):



La Figura 16 representa la estructura del Carmín Índigo.



**Figura 16.** Estructura del Carmín Índigo.

En la Tabla 6 se reúnen algunas de las propiedades importantes del Carmín Índigo.

**Tabla 6:** Características del Carmín Índigo

|                          |   |
|--------------------------|---|
| <b>Sinónimos</b>         | Sal disódica del ácido Índigo-5, 5 disulfónico<br>Azul ácid 74<br>Carmín Índigo |
| <b>Fórmula molecular</b> | $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$  |
| <b>Peso molecular</b>    | 466.35  |
| <b>No. CAS</b>           | 860-22-0  |
| <b>No. Color index</b>   | 73015   |

El Carmín Índigo era de Sigma y se utilizó sin purificar. Los sulfatos de hierro (II) y de sodio de Fluka de calidad analítica. El ácido sulfúrico era reactivo Merck. Todas las soluciones se prepararon con agua ultrapura obtenida por un sistema Millipore Milli-Q, con resistividad > 18 MΩ cm.

Para estudiar los efectos de las diferentes variables sobre la degradación del Carmín Índigo se realizaron varios experimentos aplicando el método Electro-Fenton con un ánodo de diamante dopado con boro (BDD)<sup>15</sup> y un cátodo de difusión de oxígeno; así como con el método Foto-Electro-Fenton, en cuyo caso se utilizó, de igual manera, el cátodo de difusión de oxígeno, un ánodo de platino y un fluorescente de luz UVA de 6 W cuya base se encontraba a una distancia de 7 cm de la muestra a degradar. Se utilizó una celda cilíndrica, abierta (Figura 11), la cual trabajó a temperatura constante, con 100 mL de solución y la corriente se suministró con un potencióstato-galvanostato Amel modelo 2049, como

<sup>15</sup> Brillas *et al.*, hacen uso de diferentes ánodos como el de platino y el de diamante dopado con boro, para la electrogeneración del peróxido de hidrógeno, dicho compuesto es producido en la superficie del ánodo, es por ello que se menciona a estos métodos como Electro-Fenton y Foto-Electro-Fenton (el hierro es adicionado en forma de sulfato).

electrodo de referencia se utilizó el electrodo normal de hidrógeno. Todas las soluciones contenían  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05 M y su pH se reguló con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### 4.8.3.1 Variación de la intensidad eléctrica

Las degradaciones de las muestras del Carmín Índigo se realizaron a tres intensidades diferentes: 100 mA, 300 mA y 450 mA. Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 7.

**Tabla 7:** Condiciones de operación para la degradación del Carmín Índigo en el estudio del efecto de la variación de la intensidad sobre el método de EF y de FEF.

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| pH                       | 3   |
| [Cl] (ppm de COT)        | 100 |
| [Fe <sup>2+</sup> ] (mM) | 1   |
| T (°C)                   | 35  |

#### 4.8.3.2 Variación de la concentración del Carmín Índigo

Para este caso, las condiciones de operación para el método de EF y de FEF se presentan en la Tabla 8.

**Tabla 8:** Condiciones de operación para la degradación del Carmín Índigo en el estudio del efecto de la variación de la concentración de Cl sobre los métodos EF y FEF.

|                          |     |     |     |     |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|
| pH                       | 3   | 3   | 3   | 3   |
| [Cl] (ppm de COT)        | 50  | 100 | 200 | 400 |
| [Fe <sup>2+</sup> ] (mM) | 1   | 1   | 1   | 1   |
| I (mA)                   | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (°C)                   | 35  | 35  | 35  | 35  |

#### 4.8.3.3 Variación de la concentración de hierro (II)

El efecto de la concentración del  $\text{Fe}^{2+}$  sobre la degradación del CI por EF y FEF se estudió bajo las condiciones de operación que se muestran en la Tabla 9.

**Tabla 9:** Condiciones de operación para la degradación del Carmín Índigo en el estudio del efecto de la variación de la concentración de hierro (II) sobre los métodos EF y FEF.

|                         |     |     |     |     |     |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| pH                      | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   |
| [CI] (ppm de COT)       | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| $[\text{Fe}^{2+}]$ (mM) | 0.2 | 0.5 | 1   | 2   | 5   |
| I (mA)                  | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| T (°C)                  | 35  | 35  | 35  | 35  | 35  |

#### 4.8.3.4 Variación del pH

Las condiciones de operación que se describen en la Tabla 10 corresponden al estudio de la variación del pH en la degradación del Carmín Índigo por los métodos de Electro-Fenton y de Foto-Electro-Fenton.

**Tabla 10:** Condiciones de operación manejadas en los métodos EF y FEF durante la degradación del CI usando como variable el pH.

|                         |     |     |     |     |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|
| pH                      | 2   | 3   | 4   | 6   |
| [CI] (ppm de COT)       | 100 | 100 | 100 | 100 |
| $[\text{Fe}^{2+}]$ (mM) | 1   | 1   | 1   | 1   |
| I (mA)                  | 100 | 100 | 100 | 100 |
| T (°C)                  | 35  | 35  | 35  | 35  |

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Empleando los diferentes arreglos propuestos para el funcionamiento del reactor electroquímico se obtuvieron los resultados que se presentan a continuación.

El primer grupo de datos corresponde al arreglo en que las fuentes de poder utilizadas se conectan en paralelo (configuración A), de esta manera se encuentran las condiciones en las que se obtuvo una mayor eficiencia de producción en cuanto a la producción de hierro (II) y peróxido; éstas son a 30 Volts, (0.2 - 0.3 Amperes). El segundo grupo de resultados fueron los obtenidos al colocar las fuentes en serie en la celda electroquímica (configuración B), las condiciones de trabajo de mayor eficiencia en cuanto a la producción de las especies de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  fueron:  $V = 1.5$  y  $A = 0.07 - 0.1$ . En un tercer grupo de datos, se presentan los del peróxido de hidrógeno obtenido con el arreglo A y la configuración B2; las condiciones de operación fueron  $A = 0.01-0.02$  y  $V = 1.5$ . En todos los casos, la variable que se mantuvo fija fue el voltaje.

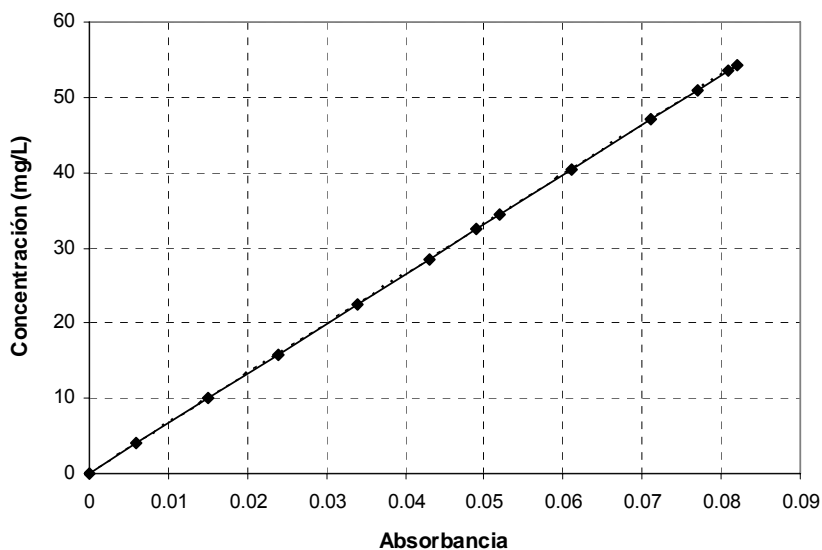
Así mismo, se presentan los resultados de las pruebas de degradación tanto de un compuesto orgánico como de aguas residuales de la PTAR de Ciudad Universitaria operando el reactor electroquímico con las condiciones de trabajo de mayor eficiencia encontradas durante las pruebas de caracterización.

Finalmente se presentan los resultados de la degradación de Carmín Índigo llevado a cabo en una celda electroquímica de electrodos modificados (de Platino y carbono) de 100 mL en la que únicamente fue electrogenerado el peróxido de hidrógeno.



## 5.1 GENERACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

De los experimentos realizados y para conocer la generación de peróxido de hidrógeno en el reactor electroquímico propuesto, así como la eficiencia de éste, se obtuvieron los puntos con los que se elaboró la Gráfica 1, que corresponde a la curva de calibración para el peróxido de hidrógeno, con una muestra de concentración conocida.



**Gráfica 1.** Curva de calibración del peróxido de hidrógeno.

**Nota:** Los datos que generaron esta gráfica se presentan en el capítulo de anexos.

A partir de la Gráfica de la 1 se calcularon las concentraciones de peróxido de hidrógeno de las muestras a diferentes tiempos de reacción. Las concentraciones promedio, expresadas en mg/L y mM/L, se encuentran en las Tablas 11 y 12.

En la Tabla 13 se muestran las concentraciones de peróxido de hidrógeno obtenidas con la configuración A y el arreglo B(2). Las condiciones de operación fueron  $A = 0.01-0.02$  y  $V = 1.5$ .

**Tabla 11:** Concentración promedio del peróxido de hidrógeno generado en el reactor electroquímico con la configuración A.

| $\theta$ (min) | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg/L) | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mM/L |
|----------------|---|---------------------------------------|
| 0              | 0.0                                     | 0.0                                   |
| 5              | 19.8                                    | 0.6                                   |
| 10             | 15.1                                    | 0.4                                   |
| 15             | 16.4                                    | 0.5                                   |
| 20             | 19.8                                    | 0.6                                   |
| 25             | 18.5                                    | 0.5                                   |
| 30             | 18.5                                    | 0.5                                   |
| 35             | 19.8                                    | 0.6                                   |
| 40             | 21.9                                    | 0.6                                   |
| 45             | 21.2                                    | 0.6                                   |
| 50             | 23.2                                    | 0.7                                   |
| 55             | 23.9                                    | 0.7                                   |
| 60             | 22.5                                    | 0.7                                   |

**Tabla 12:** Concentración promedio del peróxido de hidrógeno generado en el reactor electroquímico con la configuración B.

| $\theta$ (min) | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg/L) | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mM/L |
|----------------|---|---------------------------------------|
| 0              | 0.0                                     | 0.0                                   |
| 5              | 15.5                                    | 0.5                                   |
| 10             | 16.3                                    | 0.5                                   |
| 15             | 16.6                                    | 0.5                                   |
| 20             | 17.1                                    | 0.5                                   |
| 25             | 16.6                                    | 0.5                                   |
| 30             | 16.2                                    | 0.5                                   |
| 35             | 16.3                                    | 0.5                                   |
| 40             | 16.6                                    | 0.5                                   |
| 45             | 17.0                                    | 0.5                                   |
| 50             | 17.6                                    | 0.5                                   |
| 55             | 17.5                                    | 0.5                                   |
| 60             | 17.8                                    | 0.5                                   |

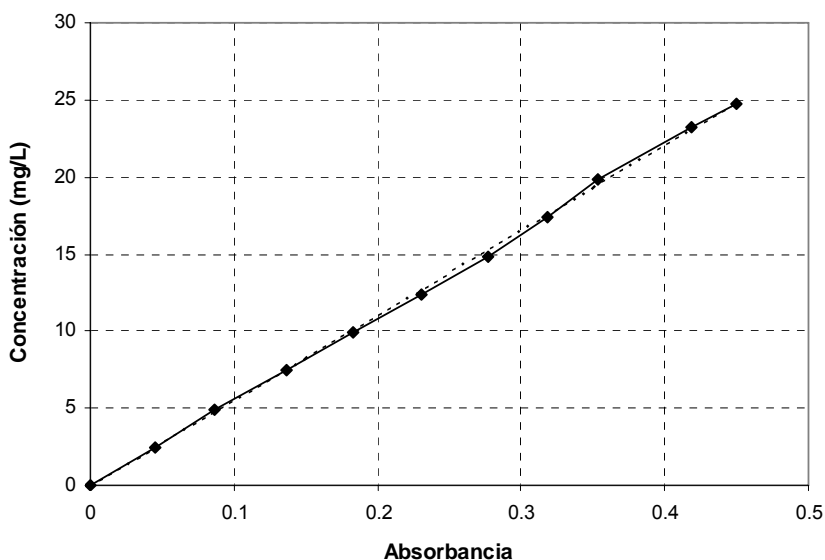
**Tabla 13:** Concentración promedio del peróxido de hidrógeno generado en el reactor electroquímico con la configuración B(2).

| $\theta$ (min) | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg/L) | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mM/L |
|----------------|---|---------------------------------------|
| 0              | 14.5                                    | 0.4                                   |
| 5              | 43.1                                    | 1.3                                   |
| 10             | 42.4                                    | 1.2                                   |
| 15             | 44.4                                    | 1.3                                   |
| 20             | 45.1                                    | 1.3                                   |
| 25             | 47.2                                    | 1.4                                   |
| 30             | 45.1                                    | 1.3                                   |
| 35             | 45.8                                    | 1.3                                   |
| 40             | 46.5                                    | 1.4                                   |
| 45             | 45.8                                    | 1.3                                   |
| 50             | 47.2                                    | 1.4                                   |
| 55             | 47.2                                    | 1.4                                   |
| 60             | 47.2                                    | 1.4                                   |

## 5.2 GENERACIÓN DE HIERRO

Para saber si se forma el hierro dentro del reactor electroquímico propuesto, así como la cantidad de Fe (II) generado, se tomaron las lecturas correspondientes de absorbancia a las muestras obtenidas del reactor, de las cuales se obtuvieron los puntos con los que se logró elaborar la siguiente gráfica que corresponde a la curva de calibración del hierro (II), (Gráfica 2).

A partir de esta gráfica se calcularon las concentraciones de hierro (II) a los diferentes tiempos de muestreo, como fue señalado dentro de la metodología.



**Gráfica 2.** Curva de calibración del Fe (II).

**Nota:** Los datos a partir de los cuales se elaboró esta gráfica se encuentran en el capítulo de anexos.

Con las determinaciones del hierro total y del hierro (II), se calculó la cantidad de hierro (III) generada dentro del reactor electroquímico, de acuerdo a las ecuaciones 10 y 11. En las Tablas 14, 15, 16 y 17, se muestran las concentraciones promedio, en mg/L y en mM/L, de hierro (III) obtenido en el reactor electroquímico utilizando las dos diferentes configuraciones (A y B).

**Tabla 14:** Concentración promedio de hierro, en mg/L, generado en el reactor electroquímico con la configuración A.

| $\theta$ (min) | [Fe (II)] (mg/L) | [Fe(III)] (mg/L) | [Fe Total] (mg/L) |
|----------------|------------------|------------------|-------------------|
| 0              | 0                | 4.5              | 4.5               |
| 5              | 52.0             | 191.7            | 243.8             |
| 10             | 40.1             | 197.4            | 237.5             |
| 15             | 40.9             | 190.3            | 231.3             |
| 20             | 39.7             | 197.8            | 237.5             |
| 25             | 30.5             | 207.0            | 237.5             |
| 30             | 38.3             | 186.6            | 225.0             |
| 35             | 40.6             | 190.6            | 231.3             |
| 40             | 38.5             | 199.1            | 237.5             |
| 45             | 37.0             | 200.5            | 237.5             |
| 50             | 39.9             | 191.4            | 231.3             |
| 55             | 40.0             | 191.3            | 231.3             |
| 60             | 39.2             | 192.1            | 231.3             |

**Tabla 15:** Concentración promedio de hierro, en mM/L, generado en el reactor electroquímico con la configuración A.

| $\theta$ (min) | [Fe (II)] (mM/L) | [Fe(III)] (mM/L) | [Fe Total] (mM/L) |
|----------------|------------------|------------------|-------------------|
| 0              | 0.0              | 0.1              | 0.1               |
| 5              | 0.9              | 3.4              | 4.4               |
| 10             | 0.7              | 3.5              | 4.3               |
| 15             | 0.7              | 3.4              | 4.1               |
| 20             | 0.7              | 3.5              | 4.3               |
| 25             | 0.5              | 3.7              | 4.3               |
| 30             | 0.7              | 3.3              | 4.0               |
| 35             | 0.7              | 3.4              | 4.1               |
| 40             | 0.7              | 3.6              | 4.3               |
| 45             | 0.7              | 3.6              | 4.3               |
| 50             | 0.7              | 3.4              | 4.1               |
| 55             | 0.7              | 3.4              | 4.1               |
| 60             | 0.7              | 3.4              | 4.1               |

**Tabla 16:** Concentración promedio de hierro, en mg/L, generado en el reactor electroquímico con la configuración B.

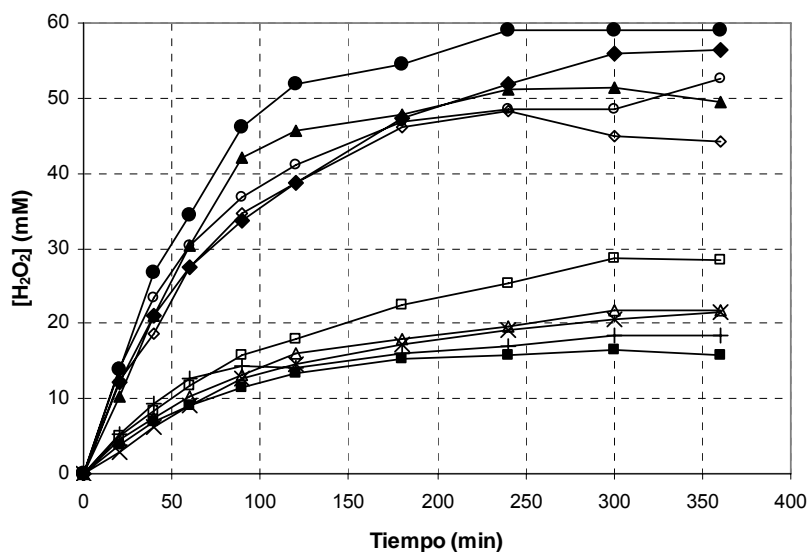
| $\theta$ (min) | [Fe (II)] (mg/L) | [Fe(III)] (mg/L) | [Fe Total] (mg/L) |
|----------------|------------------|------------------|-------------------|
| 0              | 0                | 4.5              | 4.5               |
| 5              | 52.3             | 138.5            | 229.5             |
| 10             | 44.9             | 126.3            | 163.5             |
| 15             | 51.2             | 150.2            | 231.6             |
| 20             | 45.0             | 148.5            | 184.3             |
| 25             | 52.9             | 147.9            | 218.3             |
| 30             | 45.2             | 151.8            | 180.5             |
| 35             | 52.1             | 178.0            | 219.3             |
| 40             | 45.2             | 149.6            | 181.0             |
| 45             | 52.2             | 185.0            | 225.5             |
| 50             | 46.1             | 130.0            | 165.1             |
| 55             | 51.6             | 200.3            | 238.8             |
| 60             | 47.1             | 133.1            | 177.0             |

**Tabla 17:** Concentración promedio de hierro, en mM/L, generado en el reactor electroquímico con la configuración B.

| $\theta$ (min) | [Fe (II)] (mM/L) | [Fe(III)] (mM/L) | [Fe Total] (mM/L) |
|----------------|------------------|------------------|-------------------|
| 0              | 0.0              | 0.1              | 0.1               |
| 5              | 0.9              | 2.5              | 4.1               |
| 10             | 0.8              | 2.3              | 2.9               |
| 15             | 0.9              | 2.7              | 4.1               |
| 20             | 0.8              | 2.7              | 3.3               |
| 25             | 0.9              | 2.6              | 3.9               |
| 30             | 0.8              | 2.7              | 3.2               |
| 35             | 0.9              | 3.2              | 3.9               |
| 40             | 0.8              | 2.7              | 3.2               |
| 45             | 0.9              | 3.3              | 4.0               |
| 50             | 0.8              | 2.3              | 3.0               |
| 55             | 0.9              | 3.6              | 4.3               |
| 60             | 0.8              | 2.4              | 3.2               |

### 5.3 PRODUCCIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN LA CELDA ELECTROQUÍMICA DE ELECTRODOS MODIFICADOS

La Gráfica 3 presenta el cambio de la concentración del peróxido de hidrógeno con las diferentes condiciones experimentales ensayadas, es decir, el pH, la intensidad eléctrica y el catalizador.



**Gráfica 3.** Generación de peróxido de hidrógeno en la celda electroquímica monocompartimental a 35 °C.

(●) pH=3, 300 mA; (■) pH=2, 100 mA, Fe<sup>2+</sup> 1mM; (◆) pH=2, 300 mA; (\*) pH=3, 100 mA, Fe<sup>2+</sup> 1mM; (○) pH=3, 300 mA, Fe<sup>2+</sup> 1mM; (Δ) pH=4, 100 mA, Fe<sup>2+</sup> 1mM; (◇) pH=4, 300 mA, Fe<sup>2+</sup> 1mM; (□) pH=6, 100 mA, Fe<sup>2+</sup> 1mM; (▲) pH=6, 300 mA, Fe<sup>2+</sup> 1mM; (+) pH=2, 100 mA, Fe<sup>2+</sup> 1 mM + Cu<sup>2+</sup> 0.25mM.

Se observa en esta Gráfica que en todos los casos se alcanza un valor estacionario de la concentración del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, hecho que ocurre cuando su velocidad de electrogeneración en el cátodo se iguala a la de su descomposición sobre el ánodo<sup>2</sup>. La altura que alcanza la curva a 300 mA es unas 3 veces mayor que a 100 mA. Operando a pH 3 y a 300 mA, se aprecia que al añadir Fe<sup>2+</sup> 1 mM como catalizador decrece la curva porque el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es destruido para formar iones OH<sup>\*</sup> según la reacción de Fenton (Wang *et al.*, 2005). En estas condiciones con Fe<sup>2+</sup> 1 mM, hay una mayor producción del peróxido de hidrógeno a pH=2, decreciendo en el

<sup>2</sup> Ecuaciones 2 y 9.

orden: pH=3, pH=6, y pH=4. Trabajando a 100 mA con este catalizador, la altura de la curva decrece en el orden: pH=6, pH=4, pH=3 y pH=2. La Gráfica 3 también muestra que si a pH=2 y a 100 mA se añade  $\text{Fe}^{2+}$  1 mM y  $\text{Cu}^{2+}$  0.25mM como cocatalizadores, hay una destrucción adicional del  $\text{H}_2\text{O}_2$  por la acción del sistema  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ .

Debido al cambio del pH propio de la reacción de Fenton, fue necesario realizar el ajuste continuo en los experimentos llevados a cabo a pH=4 y pH=6 a su valor inicial porque variaba fuertemente con el tiempo de electrólisis debido a las reacciones de descomposición tanto del peróxido de hidrógeno, como del agua. Esta monitorización no fue necesaria a pH=2 y pH=3, ya que las soluciones electrolizadas mantenían su pH prácticamente constante.



## 5.4 PRUEBAS DE TRATABILIDAD

Para conocer la eficiencia del producto obtenido, el reactivo de Fenton electrogenerado fue adicionado a sustancias modelos como lo son el fenol, y el Índigo Trisulfonato de Potasio.

De igual manera, se realizaron degradaciones de diferentes muestras de Carmin Índigo en el reactor de electrodos modificados.

### 5.4.1 Degradación de Fenol

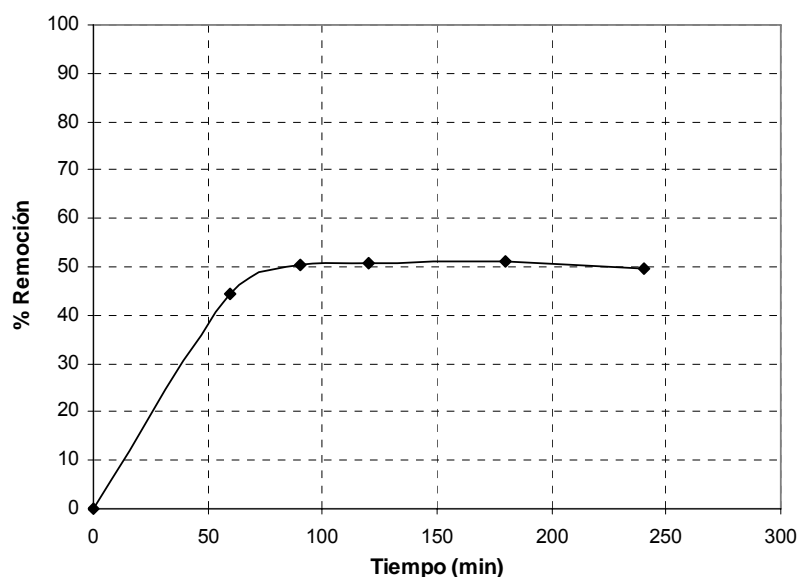
Las condiciones de trabajo para la degradación de muestras de fenol que contenía una DQO teórica inicial de 500 mg/L de Fenol con el reactivo de Fenton electrogenerado con el arreglo B(2) y la configuración A, se muestran en la Tabla 18.

**Tabla 18:** Condiciones de trabajo para la degradación de una DQO de 500 mg/L de Fenol.

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Concentración de Electrolito (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b> | 0.01M     |
| <b>Concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *</b>               | 40 mg / L |
| <b>Concentración de Fe<sup>2+</sup> *</b>                          | 45 mg / L |
| <b>Concentración de Fe<sup>3+</sup> *</b>                          | 97 mg /L  |
| <b>Voltaje</b>   | 1.5 V     |
| <b>Intensidad de corriente</b>                                     | 0.05 A    |
| <b>pH</b>  | 3-3.5     |

<sup>P\*</sup> Las concentraciones se determinaron durante la experimentación.

La Gráfica 4 representa la degradación del Fenol durante 240 minutos de reacción expresada como el % de remoción. La muestra contiene una DQO inicial de 578 mg/L. Puede observarse que la disminución de este parámetro se efectúa de manera rápida, ya que, a partir de la primer hora de muestreo, la DQO determinada se encuentra casi 5 unidades por debajo del valor medido hacia los 240 minutos del experimento; de hecho, el valor final no cambia de manera importante después de transcurridos los primeros 90 minutos del proceso de remoción del Fenol.



**Gráfica 4.** Porcentaje de remoción de Fenol (500 mg/L DQO).

Un segundo experimento se realizó al degradar una muestra con una DQO teórica de fenol de 300 mg/L con la configuración A y el arreglo B(1). En la Tabla 19 se detallan las condiciones de reacción, así como las condiciones de trabajo para la degradación de Fenol con el reactivo de Fenton electrogenerado.

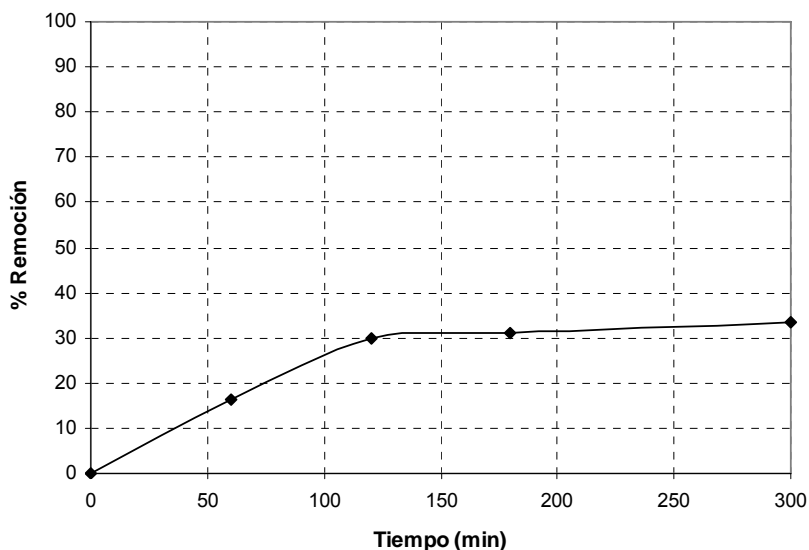
**Tabla 19:** Condiciones de trabajo para la degradación de una DQO de 300 mg/L de Fenol.

|  |             |
|--|-------------|
| <b>Concentración de Electrolito (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b> | 0.01M       |
| <b>Concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *</b>               | 22 mg / L   |
| <b>Concentración de Fe<sup>2+</sup> *</b>                          | 45 mg / L   |
| <b>Concentración de Fe<sup>3+</sup> *</b>                          | 194 mg /L   |
| <b>Voltaje</b>   | 1.5 V       |
| <b>Intensidad de corriente</b>                                     | 0.03-0.02 A |
| <b>pH</b>  | 3.5         |

\* Las concentraciones se determinaron durante la experimentación.

La Gráfica 5 representa la degradación del Fenol durante 300 minutos de reacción expresada como % de remoción. La muestra contiene una DQO inicial de 285 mg/L. En este experimento, la remoción del contaminante se realizó de manera más lenta que en los

experimentos en los que se sometieron las muestras con DQO iniciales de 500 mg/L. La disminución del parámetro fue de manera gradual y a partir de las primeras dos horas de tratamiento, las muestras ya presentaban el valor que tomarían como DQO final hacia los 300 minutos del proceso.



**Gráfica 5.** Porcentaje de remoción de Fenol (300 mg/L DQO).

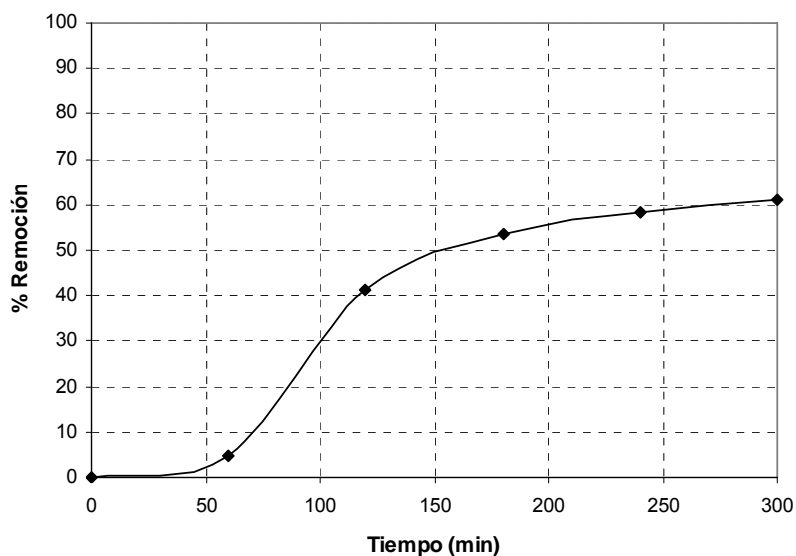
Se realizó la degradación de una muestra con una DQO teórica de 100 mg/L. El experimento se realizó bajo las condiciones de reacción que se enlistan en la Tabla 20. La muestra presentó una DQO inicial de 83 mg/L.

**Tabla 20:** Condiciones de la degradación de una DQO de 100 mg/L de Fenol.

|  |             |
|--|-------------|
| <b>Concentración de Electrolito (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b> | 0.01 M      |
| <b>Concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *</b>               | 20 mg /L    |
| <b>Concentración de Fe<sup>2+</sup> *</b>                          | 47 mg /L    |
| <b>Concentración de Fe<sup>3+</sup> *</b>                          | 185 mg /L   |
| <b>Voltaje</b>   | 1.4 V       |
| <b>Intensidad de corriente</b>                                     | 0.03-0.02 A |
| <b>pH</b>  | 3-3.5       |

\* Las concentraciones se determinaron durante la experimentación.

La Gráfica 6 representa la degradación del Fenol durante 300 minutos de reacción. Con base en el contenido inicial de DQO de la muestra y la lectura de este parámetro, después del tratamiento con el reactivo de Fenton electrogenerado, se construyó la misma. Durante la primera hora de reacción, la remoción se llevó a cabo de manera lenta, en comparación con los experimentos anteriores, retirándose únicamente un 5% de la DQO inicial de la muestra, sin embargo, a partir de la segunda hora de iniciado el proceso, el % de remoción de este parámetro se ve incrementado de manera rápida, llegando, inclusive a sobrepasar la remoción que se tenía en el primer experimento.



**Gráfica 6.** Porcentaje de remoción de Fenol (100 mg/L DQO).

En general, se puede decir lo siguiente:

- Para remover una DQO de aproximadamente 500 mg/L de fenol, el porcentaje de remoción fue del 50 % desde los 90 minutos de reacción hasta los 240 minutos.
- En el segundo experimento, para remover una DQO cercana a los 300 mg/L se tuvo una eficiencia del 30 % a los 120 minutos, manteniéndose este comportamiento hasta los 300 minutos del tratamiento.
- Por último, para remover una DQO de aproximadamente 100 mg/L de fenol en 240 minutos la eficiencia del experimento fue cercana al 60 %.

Existen trabajos en los que se reporta una disminución más importante de la DQO en función de una mayor concentración de la muestra contaminante (Álvarez-Gallego *et al.*, 1999; Brillas *et al.*, 2006). Sin embargo, es necesario señalar que, las muestras con una DQO inicial de 100 mg/L presentaron, en promedio, una remoción superior a las muestras con DQO mayores, como en el caso de las muestras con la DQO inicial de 500 mg/L.

Puede considerarse que las remociones realizadas con el proceso de Fenton electrogenerado son satisfactorias, ello tomando en cuenta las concentraciones de los componentes del reactivo, las cuales se vieron afectadas debido a que el área del cátodo se veía afectada durante cada experimento y ello se vio relegado en la concentración del peróxido de hidrógeno obtenido.

#### 5.4.2 Degradación de Índigo Trisulfonato de Potasio.

El Índigo Trisulfonato de Potasio, con una concentración inicial de 10 mg/L fue degradado con el reactivo de Fenton electrogenerado en la celda electroquímica bajo las condiciones de operación que se encuentran en la Tabla siguiente:

**Tabla 21:** Condiciones de la degradación de Índigo Trisulfonato de Potasio en el experimento.

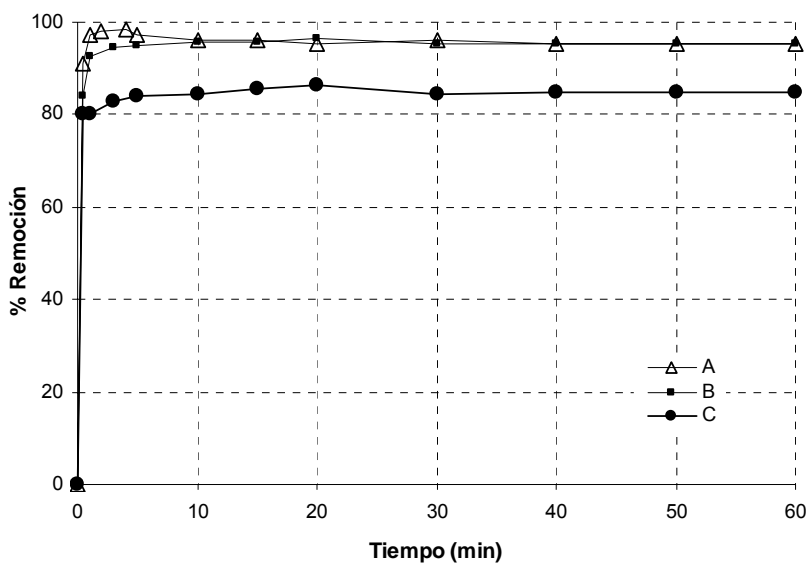
|  |             |
|--|-------------|
| <b>Concentración de Electrolito (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b> | 0.01 M      |
| <b>Concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *</b>               | 45 mg /L    |
| <b>Concentración de Fe<sup>2+</sup> *</b>                          | 40 mg /L    |
| <b>Voltaje</b>   | 1.5 V       |
| <b>Intensidad de corriente</b>                                     | 0.01-0.02 A |
| <b>pH</b>  | 3.32        |

Para realizar el experimento fueron tomados tres diferentes volúmenes de la solución de índigo trisulfonato en tres diferentes reactores (debido al pH inicial del índigo trisulfonato de 3.58, no fue necesario realizar un ajuste de este parámetro). Enseguida se agregaron 100 mL del reactivo de Fenton electrogenerado (50 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 50 mL de Fe) a cada uno de los reactores. Cada reactor quedó conformado de la manera siguiente: el reactor A contenía

10 mL de la solución concentrada del colorante, el reactor B contenía 20 mL y finalmente, el reactor C contenía 25 mL del índigo trisulfonato. Es necesario hacer mención de que previamente se realizaron pruebas para conocer la cantidad del colorante en la que ya no era posible detectar remoción de color, tomando diferentes alícuotas, desde 5 mL, 10 mL, 20 mL, 30 mL, 40 mL y 50 mL.

La Gráfica 7 representa el porcentaje de remoción obtenido de la reacción del reactivo de fenton electrogenerado con tres diferentes alícuotas de Índigo Trisulfonato de Potasio.

Puede observarse que en general los porcentajes de remoción son satisfactorios, para las muestras A y B la remoción fue del 96%, en la muestra C se tuvo un 87 % de remoción del color. Puede apreciarse en la curva de la muestra A que existe en los primeros 4 minutos de la reacción la remoción máxima, es después de este punto que la remoción disminuye o se mantiene estable, la causa de este comportamiento es el color que presenta el complejo hierro-peróxido que interviene en la lectura de este parámetro. Esta interferencia no se presenta de manera acentuada en las muestras B y C, es decir, la presencia del color propio del complejo hierro-peróxido no interfiere de manera importante en la lectura.



**Gráfica 7.** Porcentaje de remoción del Índigo Trisulfonato de Potasio con el reactivo de Fenton electrogenerado.

En las Figuras siguientes se muestra la acción del reactivo de Fenton electrogenerado, mediante la remoción del color (Índigo Trisulfonato de Potasio).



**Figura 17.** Aspecto inicial de la muestra de color.



**Figura 18.** Coloración que toma la muestra inmediatamente después de haber adicionado el reactivo de Fenton.



**Figura 19.** Coloración de la muestra de colorante a los 10 minutos de haber agregado el reactivo de Fenton.



**Figura 20.** Coloración final de la muestra de Índigo Trisulfonato de Potasio después de una hora de reacción.

### 5.4.3 Tratamiento de agua residual proveniente de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de C.U.

Los resultados de las pruebas de tratabilidad de las aguas residuales de la PTAR de C.U. se presentan a continuación. El agua se colectó a la salida del canal Parshal, (Figura 21)



**Figura 21.** Sitio de recolección del agua residual doméstica.

Se elaboraron dos muestras de concentraciones diferentes: La muestra AC1 contenía 1 L de agua cruda y 1 L del electrolito (500 mL de  $H_2O_2$  [1.4 mM] y 500 mL de hierro [0.8 mM]) previamente electrogenerado en la celda electroquímica desarrollada en este trabajo. La muestra AC2 estaba constituida por 500 mL de agua cruda a la que fue agregada la cantidad necesaria para tener una concentración de electrolito de 0.01 M que fue alimentada al reactor, ello para la producción de hierro dentro de la misma agua cruda y 500 mL de peróxido de hidrógeno [1.3 mM], teniéndose un volumen final de 1L; en este caso los constituyentes del reactivo de Fenton fueron mezclados conforme eran producidos.

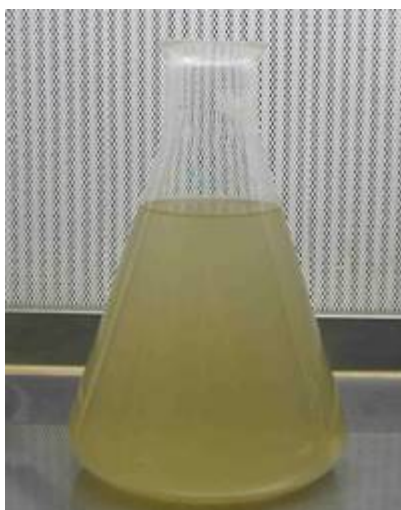
Los parámetros iniciales determinados al agua residual se presentan en la Tabla 22.



**Tabla 22:** Parámetros iniciales del agua cruda proveniente de la PTAR de C.U.

|                                      |      |
|--------------------------------------|------|
| pH                                   | 7.97 |
| Color (Co-Pt)                        | 230  |
| Turbidez (NTU)                       | 28   |
| Sólidos suspendidos totales (mg/L)   | 45   |
| Sólidos suspendidos volátiles (mg/L) | 30   |

En la Figura 22 puede verse el aspecto de las muestras de agua cruda.

**Figura 22.** Muestra de agua (cruda) previa al tratamiento con el reactivo de Fenton electrogenerado.

Para conocer la eficiencia de desinfección del reactivo de Fenton electrogenerado en la celda electroquímica fueron tomadas muestras de los diferentes sistemas antes y después de agregar el reactivo. Parámetros como los coliformes totales y los coliformes fecales fueron cuantificados. Los resultados se muestran en la Tabla 23.

Los resultados obtenidos en el tratamiento de las aguas residuales de la PTAR-CU muestran que el reactivo de Fenton electrogenerado elimina una cantidad importante de los coliformes presentes en las muestras iniciales, inclusive, los valores finales de los parámetros medidos,

se encuentran cercanos o dentro de los valores que exigen las normas NMX-AA-42-1987 y NOM-112-SSA1-1994 referentes a la calidad del agua.

**Tabla 23:** Coliformes totales y coliformes fecales presentes en el agua cruda antes y después del tratamiento con el reactivo de Fenton electrogenerado.

| Muestra | Coliformes totales antes del tratamiento (NMP/100 mL ) | Coliformes totales después del tratamiento (NMP/100 mL ) | Coliformes fecales antes del tratamiento (NMP/100 mL ) | Coliformes totales después del tratamiento (NMP/100 mL ) |
|---------|--|--|--|--|
| AC1     | $4.3 \times 10^7$                                      | $9.3 \times 10^6$  | $4.6 \times 10^4$                                      | $2.3 \times 10^2$  |
| AC2     | $4.3 \times 10^7$                                      | $9.3 \times 10^6$  | $2.4 \times 10^3$                                      | $\approx 30$   |

Después del tratamiento de las muestras se volvieron a determinar los parámetros que se indicaron en la Tabla 22, los resultados obtenidos se presentan a continuación.

**Tabla 24:** Parámetros del agua residual proveniente de la PTAR de C.U después del tratamiento con el reactivo de fenton electrogenerado.

|                                      | AC1   | AC1* | AC2  | AC2* |
|--------------------------------------|-------|------|------|------|
| Color (Co-Pt)                        | 265   | 170  | 385  | 20   |
| Turbidez (UTN)                       | 49.63 | 35.4 | 80   | 0.87 |
| Sólidos suspendidos totales (mg/L)   | 45    | -    | 67.5 | -    |
| Sólidos suspendidos volátiles (mg/L) | 22.5  | -    | 37.5 | -    |

\* Estos parámetros fueron determinados 48 horas después del tratamiento.

Durante las primeras etapas de las pruebas de tratabilidad aplicadas a las muestras de aguas residuales fueron evidentes cambios en el aspecto físico de las mismas, como lo fue el notable incremento de la turbidez y del color de las mismas. Como se puede observar en la Tabla 24, después de 48 horas de haber sido aplicado el tratamiento, ambos parámetros disminuyeron, incluso, un 50% de su valor inicial. Se sabe que estos cambios son normalmente efectuados por los métodos de oxidación avanzada, sobre los efluentes

---

---

contaminados, como el proceso de Fenton, que propicia la formación de flóculos que más tarde precipitan. Por ello, al inicio del proceso, se incrementa el valor de esos parámetros; al transcurrir el tiempo necesario, el valor de los mismos disminuye debido a que se ha permitido la sedimentación del material paniculado que se encuentra inmerso en las muestras.

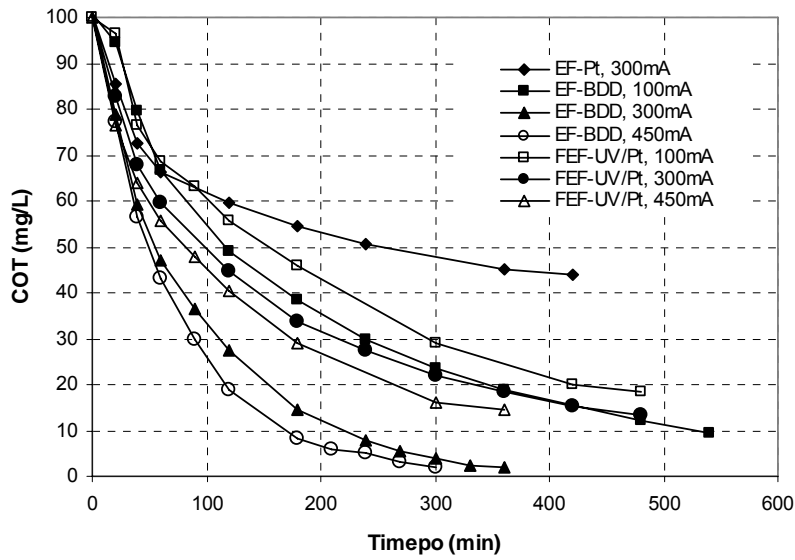
#### 5.4.4 Degradación del Carmín Índigo en una celda electroquímica de electrodos modificados.

La degradación del CI se realizó bajo las condiciones establecidas en las Tablas 7, 8, 9 y 10, mostradas con anterioridad. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

##### 5.4.4.1 Estudio de la variación de la intensidad eléctrica

En la Gráfica 8 se presentan las curvas de descenso del COT obtenidas durante los tratamientos de una solución de 100 mg/L de COT de CI por EF y FEF, con diferentes ánodos y aplicando distintas intensidades.

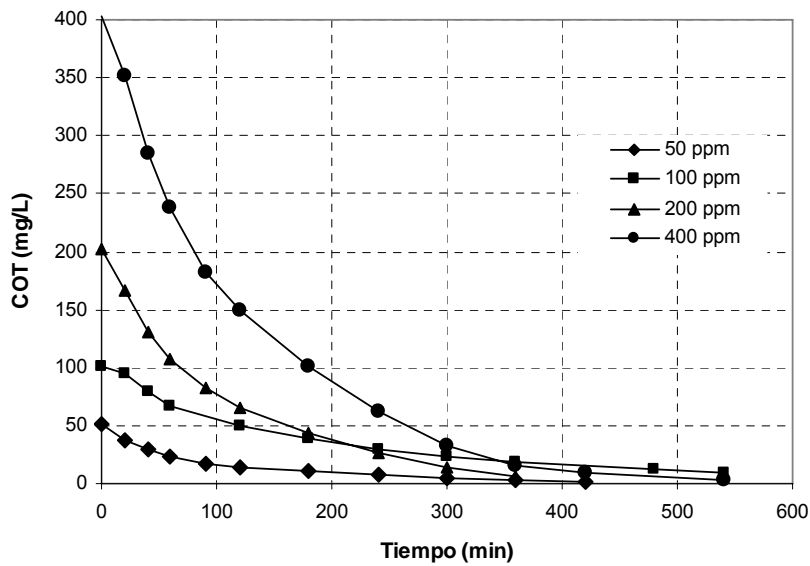
Se aprecia que el proceso EF con ánodo de Pt es poco eficiente, mientras que el uso alternativo de un ánodo de BDD conduce a la degradación, casi en su totalidad, del Carmín Índigo. Este comportamiento está ligado con la mayor producción de radicales hidroxilo a partir del ánodo de BDD, que los producidos por el de Pt (Brillas *et al.*, 2006). La Gráfica 8 también muestra la acción positiva de la irradiación UVA en el método FEF con ánodo de Pt, lo que es debido a la fotodescomposición de intermedios, probablemente la fotodescarboxilación de los complejos del  $\text{Fe}^{3+}$  (producido en la reacción de Fenton) con los ácidos carboxílicos generados (Brillas *et al.*, 2006 y 2004a). A partir de estos resultados, se decidió estudiar el método EF con ánodo BDD y el método FEF con ánodo de Pt. En ambos casos, se deduce de la Gráfica 8 que el porcentaje de remoción de materia orgánica se ve incrementado al aumentar la intensidad eléctrica. Ésto hay que atribuirlo a la mayor producción de radicales hidroxilo en cada ánodo debido a la oxidación del agua en su superficie (Brillas *et al.*, 2006), así como de más  $\text{H}_2\text{O}_2$  por el cátodo (ver Gráfica 3) que origina una aceleración de la reacción de Fenton favoreciendo así la destrucción de los contaminantes orgánicos con los radicales hidroxilo.



**Gráfica 8.** Efecto de la intensidad eléctrica sobre la degradación del CI con los métodos de EF y FEF usando diferentes ánodos.

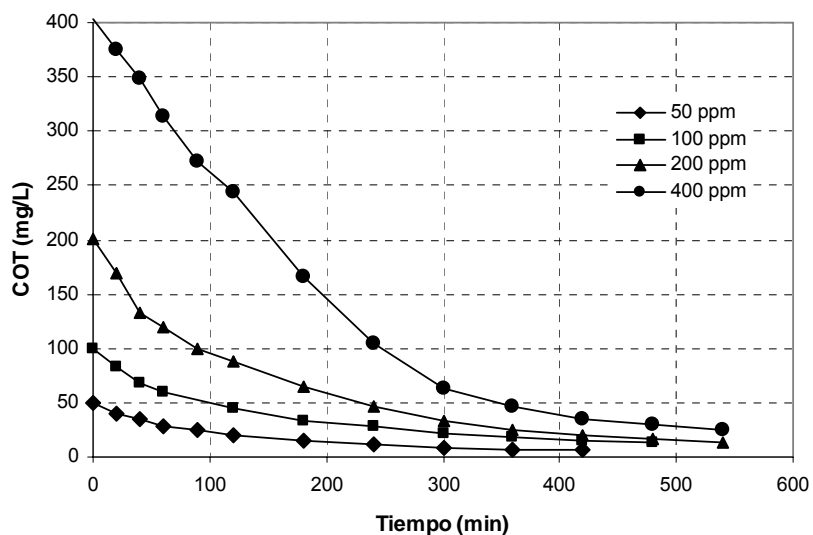
5.4.4.2 Estudio de la variación de la concentración del Carmín Índigo

La Gráfica 9 muestra los resultados para la degradación de diferentes concentraciones iniciales de CI haciendo uso del tratamiento EF con ánodo de BDD.



**Gráfica 9.** Efecto de la concentración del CI sobre la degradación por el método EF con un ánodo de BDD.

Se puede observar que la rapidez de degradación es proporcional a la concentración de Cl, y así, por ejemplo, la rapidez de degradación para 400 mg/L es mayor que para 50 mg/L. Sin embargo, la degradación total se alcanza más rápidamente a menor concentración, unos 360-420 min para 50 mg/L y más de 540 min para 400 mg/L. Estos resultados ponen de manifiesto la gran capacidad oxidativa de los radicales hidroxilo producidos por el ánodo y por la reacción de Fenton, siendo capaces de degradar soluciones concentradas de Carmín Índigo. El hecho de que la rapidez de degradación aumenta con la cantidad de contaminantes indica que los radicales hidroxilo son más eficaces, es decir, que reaccionan más rápidamente con la materia orgánica disminuyendo la rapidez de su destrucción mediante otras reacciones parásitas no oxidantes.

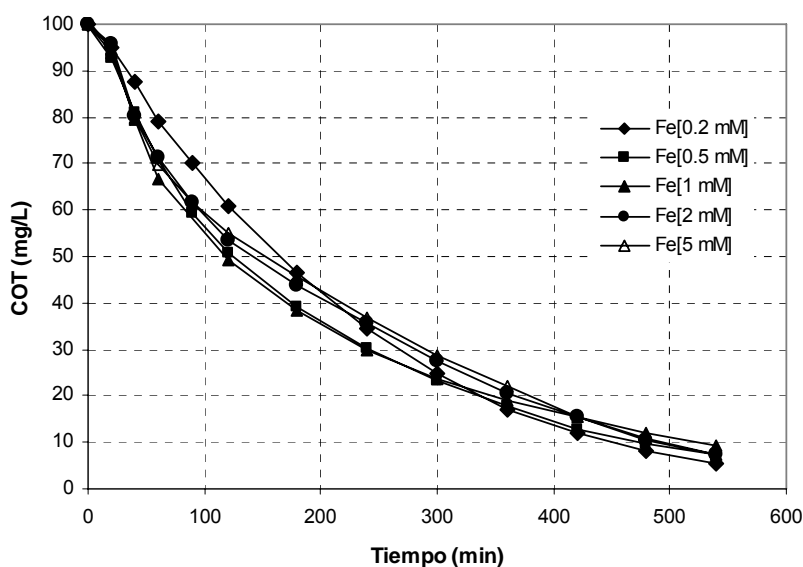


**Gráfica 10.** Efecto de la concentración del Cl en la degradación usando el método FEF con ánodo de Pt.

Los descensos del COT obtenidos para la degradación de las mismas concentraciones de Carmín Índigo por el método Foto-Electro-Fenton con ánodo de Pt se muestran en la Gráfica 10. Se observa el mismo comportamiento que para el método EF, es decir, la degradación más rápida ocurre a la concentración más baja (50 mg/L) y la mayor rapidez de degradación tiene lugar a la concentración más alta (400 mg/L). Por tanto, este procedimiento es también muy eficaz para degradar soluciones concentradas de Carmín Índigo, aunque su grado de mineralización es menor que para el EF con ánodo de BDD.

### 5.4.4.3 Estudio de la variación de la concentración de hierro (II)

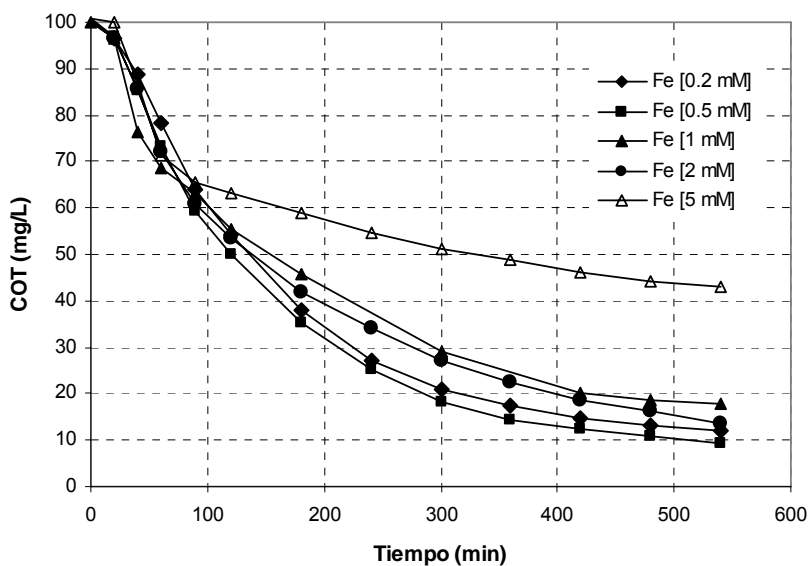
Las curvas de la Gráfica 11 corresponden a los descensos de COT con el tiempo de electrólisis determinados para la destrucción del Carmin Índigo por el método Electro-Fenton con ánodo de BDD variando la concentración del catalizador  $\text{Fe}^{2+}$  de 0.2 a 5 mM. En estos experimentos se observa una tendencia similar en todos los casos estudiados. Es oportuno mencionar que a altas concentraciones de hierro (II) resulta complejo el manejo de las muestras debido a la presencia de flóculos que dificultan el filtrado de ésta. Este comportamiento sugiere que en estas condiciones la oxidación de la materia orgánica sobre el ánodo de BDD es muy importante y la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  no altera notablemente la cinética de la reacción de Fenton.



**Gráfica 11.** Efecto de la concentración de hierro (II) sobre la degradación del CI mediante el método EF con ánodo de BDD.

Un efecto diferente se muestra en la Gráfica 12 para los tratamientos análogos por Foto-Electro-Fenton con ánodo de Pt. Según estos resultados, pueden utilizarse concentraciones de  $\text{Fe}^{2+}$  entre 0.2 y 2 mM para conseguir rapidez de destrucción similares del CI. Sin embargo, se ve un efecto negativo muy importante para 5 mM de  $\text{Fe}^{2+}$ , con un descenso significativo de la rapidez de degradación. El comportamiento a elevadas concentraciones de este ion puede explicarse por una aceleración de la reacción entre el  $\text{Fe}^{2+}$  y el radical

hidroxilo para producir  $\text{Fe}^{3+}$ , con la consiguiente pérdida de radicales hidroxilo que son, pues, capaces de oxidar menos contaminantes orgánicos.



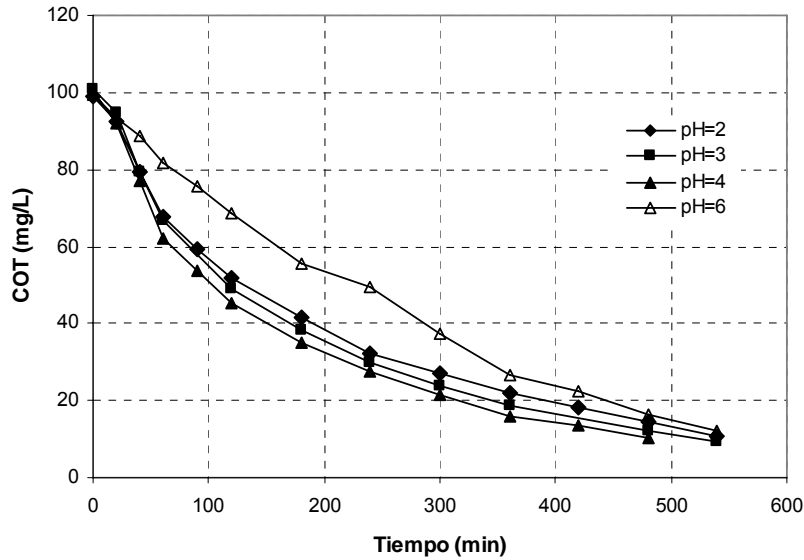
**Gráfica 12.** Influencia de la concentración de hierro (II) sobre la degradación del Cl mediante FEF con ánodo de Pt.

#### 5.4.4.4 Estudio de la variación del pH

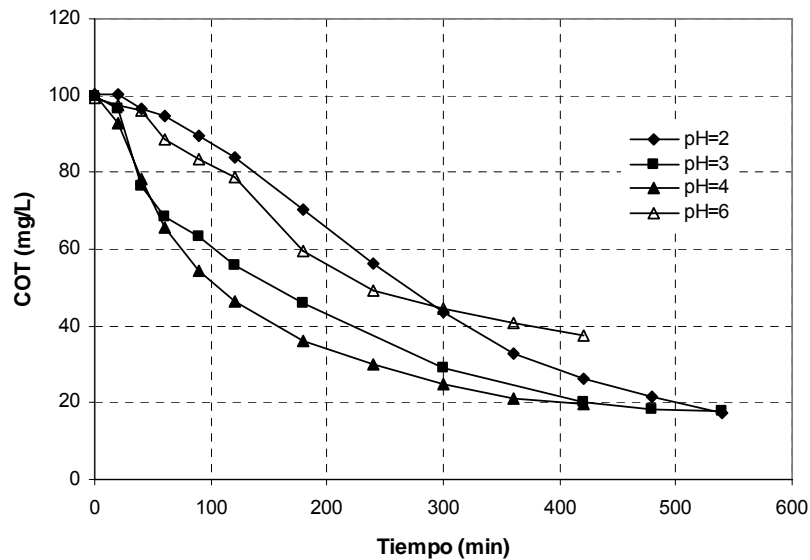
Por último, se consideró el posible efecto del pH sobre el proceso degradativo del Carmín Índigo. La Gráfica 13 presenta la remoción del COT para valores iniciales de pH de 2, 3, 4 y 6 cuando una solución de 100 mg/L de COT de Cl es tratada por Electro-Fenton con un ánodo de BDD a 100 mA y a 35 °C. A pH=6 la degradación se lleva a cabo de manera menos eficiente que a los otros valores del pH. Resulta importante hacer mención de la dificultad que existe en trabajar a pH=6 pues provoca que los iones hierro formen flóculos de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  que impiden una adecuada filtración de la muestra. Según se observa en la Gráfica 13, la rapidez de degradación es un poco mayor a pH 3 y 4, próximos al valor de 2.8 óptimo para la reacción de Fenton. No obstante, podemos establecer que pueden obtenerse degradaciones similares operando entre pH 2 y 4.

La Gráfica 14 presenta los datos de degradación del Carmín Índigo mediante el método Foto-Electro-Fenton con ánodo de Pt variando el pH de la solución. En este caso se observa una degradación más eficiente a pH=4. Existió dificultad para mantener la solución a pH=6,

hecho que probablemente haya influido en su menor tendencia a degradarse. A pesar de que la rapidez de degradación decrece en el orden: pH=4 > pH=3 > pH =2, se llega a un grado de mineralización similar, próximo al 82%, para estos tres valores del pH, indicando que se forma el mismo porcentaje de especies difícilmente oxidables bajo estas condiciones.



**Gráfica 13.** Efecto del pH sobre la degradación del CI por el método EF con ánodo de BDD.



**Gráfica 14.** Efecto del pH sobre la degradación del CI por el método FEF con ánodo de Pt.



## CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Este trabajo fue dividido en dos etapas experimentales, la primera se refirió al diseño, construcción y prueba de una celda electroquímica con la que se pudieran obtener, de manera simultánea, las especies que conforman el reactivo de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) de una manera simple y económica; en la segunda etapa, realizada en Barcelona, España, se desarrollaron experimentos de producción de peróxido de hidrógeno con una celda que utilizaba electrodos modificados y de la cual ya se tenían reportes de concentraciones de peróxido de hidrógeno de 43 mM a 73 mM, para un tiempo de reacción de 3 horas (Brillas *et al.*, 2004a; Brillas *et al.*, 2000).

El reactor electroquímico construido en este trabajo resultó ser eficiente para la producción del reactivo de Fenton para las proporciones que comúnmente se utilizan en el tratamiento de aguas residuales. Después de realizar pruebas a diferentes condiciones experimentales, de acuerdo con un diseño experimental del tipo factorial  $2^k$ , se encontró que la producción máxima de peróxido de hidrógeno que puede obtenerse con dicho dispositivo es de 47 mg/L (1.4 mM/L) a un amperaje de 0.02 A y una diferencia de potencial de 1.5 V, lo anterior con un tiempo de reacción de 1h (Tabla 13); en lo que se refiere al hierro, a esas mismas condiciones, se obtuvo una producción de 50 mg/L (0.9 mM/L) de  $\text{Fe}^{2+}$  (Tabla 17). Con las concentraciones anteriores de las especies que conforman el reactivo de Fenton se realizaron experimentos con soluciones sintéticas de fenol, de índigo trisulfonato y con aguas residuales reales colectadas de la PTAR de CU. Si bien las concentraciones obtenidas de las especies que conforman el reactivo de Fenton resultan bajas con respecto a otros valores reportados en la literatura se considera que la celda electroquímica propuesta representa el inicio de trabajos futuros que conlleven a una producción cada vez más económica del reactivo de Fenton. Debe tomarse en cuenta que, a diferencia de los trabajos internacionales consultados, el electrolito alimentado al reactor construido en la facultad fue enriquecido únicamente con aire, no se utilizó oxígeno puro para la producción del peróxido de hidrógeno, a pesar de lo cual las pruebas efectuadas a las muestras con contaminantes orgánicos fueron satisfactorias, incluso, la remoción del color en las soluciones del colorante fue superior al 80% (Gráfica 7); por su parte, el agua residual presentó una notable disminución de los parámetros determinados después de ser sometida al proceso de Fenton

---

y en estas muestras fue posible observar tanto la formación de flóculos, como la sedimentación de los mismos; cabe destacar que los parámetros determinados al agua, presentaron valores cercanos a los que se reportan en las normas NMX-AA-42-1987 y NOM-112-SSA1-1994 referentes a la calidad del agua en México.

En lo que se refiere al trabajo realizado con una celda constituida con electrodos modificados, con el cátodo de difusión de oxígeno se verificó la producción de  $H_2O_2$  en el intervalo de pH de 2 a 6. Esta especie se acumula en el medio hasta alcanzar una concentración estacionaria que es directamente proporcional a la intensidad aplicada. Este valor decrece en presencia de catalizadores como el  $Fe^{2+}$  y el  $Cu^{2+}$  porque reaccionan con  $H_2O_2$ . Con este sistema electrolítico, el Carmín Índigo puede ser eficazmente degradado en medio ácido aplicando el método Electro-Fenton con ánodo de diamante dopado con boro (BDD). El uso alternativo de un ánodo de Pt conduce a una pobre degradación. El colorante también se puede degradar casi en su totalidad mediante el procedimiento Foto-Electro-Fenton con ánodo de Pt e irradiación con luz UVA. La velocidad de degradación en ambos métodos aumenta con la intensidad aplicada y la concentración inicial de colorante, y se mantiene prácticamente constante operando con concentraciones de  $Fe^{2+}$  entre 0.2 y 2 mM dentro de un intervalo de pH de 3-4. Es preciso señalar que el método más eficaz y eficiente, el Electro-Fenton, es también más económico debido a que no precisa la aplicación de luz UVA y el tiempo de electrólisis es menor al de Foto-Electro-Fenton.

Al utilizar la celda monocompartimental de electrodos modificados antes mencionada, ha sido posible realizar una comparación con el reactor estudiado motivo del presente trabajo con trabajos internacionales, lo que nos permite señalar que el sistema desarrollado en la Facultad de Química se encuentra a la altura de dichas investigaciones. Sin embargo, es necesario continuar esta investigación, a manera de lograr obtener las concentraciones requeridas por el proceso Fenton; para ello será necesario buscar nuevos materiales que puedan ser utilizados tanto para la generación del peróxido de hidrógeno, logrando la máxima producción a partir de insumos de bajo costo, como para un funcionamiento eléctrico más eficiente, de manera tal que sea posible utilizar el proceso en un reactor continuo que sea capaz de tratar grandes volúmenes de agua, necesario para satisfacer la creciente demanda en lo que a tratamiento de aguas residuales se refiere.

**BIBLIOGRAFÍA**

1. Álvarez-Gallegos, Alberto; Pletcher, Derek, (1999). The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents. *Electrochimica Acta*, **44**, 2483-2492.
2. APHA, AWWA y WPCF, (1992). *Métodos normalizados para el análisis de agua potable y residual*. Ed. Díaz de los Santos, España.
3. Aranda Hernández Luis Alberto, (2001). Evaluación de la aplicación del reactivo de Fenton como un proceso de depuración y de desinfección de aguas residuales. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM.
4. Ávila, Javier; Genescá Joan, (2003). Más allá de la herrumbre. II. La lucha contra la corrosión. No. 79. *Colección la Ciencia para todos*. Fondo de Cultura Económica. Tercera Edición. México, D. F.
5. Ávila, Javier; Genescá Joan, (2003). Más allá de la herrumbre. No. 9. *Colección la Ciencia para todos*. Fondo de Cultura Económica. Tercera Edición. México, D. F.
6. Beggiano, Giancarlo; Casalbore-Miceli, Giuseppe; Geri, Alessandro; Pietropaolo, Domenico, (1993). Indigo Carmin: an electrochemical study. *Annali di Chimica-Rome*, **83** (7/8), 355-363
7. Beltrán de Heredia, Jesús; Torregrosa, Joaquín; Domínguez, Joaquín R.; Pérez, José A., (2001). Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere*, **45**, 85-90.
8. Bigda R. J., (1995). Consider Fenton's chemistry for waste-water treatment. *Chem. Eng. Prog.*, **91**, 62-66.
9. Boye, B.; Dieng, M. M.; Brillas, E., (2002). Degradation of herbicide 4-chloro-phenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods. *Environmental Science & Technology*, **36**, 3030-3035.
10. Brillas E., Baños, M. A.; Camps, S.; Arias, C.; Cabot, P. L.; Garrido, J. A.; Rodríguez, R. M., (2004a). Catalytic effect of Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and UVA light on the electrochemical oxidation of nitrobenzene using an oxygen-diffusion cathode. *New Journal Chemistry*, **28**, 314-322.

11. Brillas, E.; Baños M. A.; Camps, S.; Arias, C.; Cabot, P. L.; Garrido, J. A.; Rodríguez, R. M., (2004c). Catalytic effect of  $\text{Fe}^{2+}$  degradation of nitrobenzene using an oxygen-diffusion cathode. *New J. Chem.*, **28**, 314-322.
12. Brillas, E.; Boye, B.; Sirés, I.; Garrido, J. A.; Rodríguez, R. M.; Arias, C.; Cabot, P. L.; Comninellis, C., (2004b). Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, **49**, 4487-4496.
13. Brillas, E.; Calpe, J.; Casado, J., (2000). Mineralization of 2, 4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Research*, **34**, (8), 2253-2262.
14. Brillas, E.; Flox, Cristina ; Ammar, Salah; Arias, Conchita; Vargas-Zavala, Aída V; Abdelhedi, Ridha, (2006). Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. *Applied Catalysis B: Environmental*, **67**, 93-104.
15. Brillas, E.; Mur, E.; Casado, J., (1996) Iron(II) Catalysis of the Mineralization of Aniline Using a Carbon-PTFE 02-Fed Cathode. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **143**, (3), L49-L53.
16. Brillas, E.; Sauleda, R. y Casado, J., (1998). Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electr-Fenton, photoelectro-Fenton, and peroxi-coagulation processes. *J. Electrochem. Soc*, **145**, (3), 759-765.
17. Brillas, Enric.; Alcaide, Francisco; Cabot, Pere-Lluís, (2002). A small-scale flow alkaline fuel cell for on-site production of hydrogen peroxide. *Electrochimica Acta*, **48**, 331-340.
18. Chamarro, E.; Marco A.; Esplugas S., (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, **35**, (4), 1047-1051.
19. 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*, **33**, (3), 751-759.
20. Do J. S. y Chen C. P., (1993). In situ oxidative degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide. *J. Electrochem. Soc.* **140**, (6), 1632-1638.
21. Do J. S. y Chen C. P., (1994). In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites. *J. Appl. Electrochem.*, **24**, 236-942.
22. Durán-Moreno A.; Hernández-Parra J. A.; Roth-Carranza C.E.; Durán-de-Bazúa C.; Frontana-Uribe B.A.; Ramírez-Zamora R. M.; (2002b) Combined Wastewater and

- 
- Industrial Wastewater Treatment by Electrogenerated Fenton's Reagent. 5th IWA Chemical Industry Group Conference. Nîmes, Francia del 13 al 15 de noviembre de 2002. p.p.203-210.
23. Durán-Moreno, A.; Ramírez Zamora, R. M.; González Lorenzo E.; Malpica-de la-Torre J.; Durán-de-Bazúa C., (2002a) Fenton's Reagent and Coagulation-Flocculation as Pretreatments of Combined Wastewater for Reuse. IWA 3rd World Water Congress, Melbourne, Australia, 7-12 April 2002.
24. Eisenberg, G. M. (1943). Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Ind. Eng. Chem*, 15, 327–328.
25. Evans, Dennis H.; O'Connell, Kathleen M.; Petersen, Ralph A.; Kelly, Michael J., (1983). Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, **60**, (4), 290-293.
26. Fenton, H. J. H. (1894) Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of Chemical Society*, **65**, 899-910.
27. Gallard, H.; De Laat, J., (2001) Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III). *Chemosphere*, **42**, 405-413.
28. Gemeay, A. H.; Mansour, I. A.; El-Sharkawy, R. G.; Zaki, A. B., (2003). Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **193**, 109–120.
29. González-Lorenzo E., (2001) Selección de un pretratamiento fisicoquímico para la depuración de las aguas residuales con fines de reinyección artificial del acuífero del Valle de México. Tesis de Maestría en Química Ambiental. Facultad de Química, UNAM.
30. Gutiérrez Pulido, Humberto; De la Vara Salazar, Román, (2004) .Análisis y Diseño de Experimentos. McGrae-Hill. Primera Edición. México, D. F.
31. Hernández Parra Juan Alberto, Roth Carranza Carlos Ernesto, (2003). Tratamiento de agua residual de tipo mixto e industrial utilizando reactivo de Fenton electrogenerado. Tesis mancomunada para obtener el título de ingeniero químico, Facultad de Química, UNAM.
32. Hsiao Y. L y Nobe K., (1993). Hydroxylation of chlorobenzene and phenol in a packed bed flow reactor with electrogenerated Fenton's reagent. *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 943-946.
33. Kavitha, V.; Palanivelu, K., (2004). The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, **55**, 1235-1243.
-

34. Kissinger, Meter T.; Heineman, William R., (1983). Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, **60**, (9), 702-706.
35. Kremer, Mordechai L., (2000) Is  $\cdot\text{OH}$  the active Fenton intermediate in the oxidation of ethanol? *Journal of Inorganic Biochemistry*, **78**, 255-257.
36. Lloyd, Roger V.; Hanna, Phillip M.; Mason, Ronald P., (1997). The origin of the Hydroxyl Radical Oxygen in the Fenton Reaction. *Free Radical Biology & Medicine*, **22**, (5), 885-888.
37. López Ojeda, Gonzalo Cuauhtémoc, (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.
38. Maletzky, P.; Bauer, R., (1998). The Photo-Fenton method. Degradation of nitrogen containing organic compounds. *Chemosphere*, **37** (5), 899-909.
39. Martínez, E. C.; López G. D. Enero 2001. Tratamiento químico de contaminantes orgánicos-El proceso Fenton. *Revista Ingeniería Química (España)*. **375**, 149-153.
40. Muñoz, Florinella and von Sonntag, Clemens, (2000). Determination of fast ozone reactions in aqueous solution by competition kinetics. *J. Chem. Soc., Perkin Trans*, **2**, 661–664.
41. Nesheiwat, Fares K.; Swanson, Andy G., (April 2000). Clean Contaminated Sites Using Fenton's Reagent. *Chemical Engineering Progress*.
42. Oturan, M.; Oturan, N.; Lahitte, C.; Trevin, S., (2001). Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol. *JournL of Electroanalytical Chemistry*, **507** 96-102.
43. Panizza, Marco; Cerisola Giacomo, (2001). Removal of Organic Pollutants from Industrial Wastewater by Electrogenerated Fenton's Reagent. *Water Research*, **35**, (16), 3987-3992.
44. Pérez, M.; Torrades, F.; Domènech, X.; Peral, J., (2001). Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, **36**, 2703–2710.
45. Petrucci, Ralph H., (1977). Química General. Fondo Educativo Interamericano, S. A.
46. Polcaro, Anna Maria; Vacca, Annalisa; Mascia, Michele; Palmas, Simonetta, (2005). Oxidation at boron doped diamond electrodes: an effective method to mineralise triazines. *Electrochimica Acta*, **50**, 1841–1847.

- 
47. Polcaro, Anna Maria; Vacca, Annalisa; Mascia, Michele; Palmas, Simonetta; Vacca, Annalisa, (2004). Electrochemical degradation of diuron and dichloroaniline at BDD electrode. *Electrochimica Acta*, **49**, 649–656.
  48. Pourbaix, Marcel, (1963). Atlas D'Équilibres Electrochimiques. Publication du Centre Belge D'Étude de la Corrosion <<CEBELCOR>> GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE. Paris.
  49. –Pratap K. y Lemley A. T., (1994). Electrochemical peroxide treatment of aqueous herbicide solution. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 209-215.
  50. Ramírez, Patricio; Alcaraz, Antonio; Mafé, Salvador; Pellicer, Julio, (1999). pH and supporting electrolyte concentration effects on the pasive transport of cationic and anionic drugs through fixed charge membranes. *Journal of Membrane Science*, **161**, 143-155.
  51. Rychen, Phillippe; Pupunat, Laurent; Haenni, Werne; Santoli, Eduardo, (2003). Water Treatment Applications with BDD Electrodes and the DiaCell Concept. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **13**, (2), 109-117.
  52. Saha, M. S.; Denggerile, Ao; Nishiki, Y.; Futura, T., (2003). Synthesis of peroxyacetic acid using in situ electrogenerated hydrogen peroxide on gas diffusion electrode. *Electrochemistry Communications*, **5**, 445-448.
  53. Sanromán, M.A.; Pazos, M.; Ricart, M.T.; Cameselle, C., (2004). Electrochemical decolourisation of structurally different dyes. *Chemosphere*, **57**, 233–239.
  54. Sanromán, M.A.; Pazos, M.; Ricart, M.T.; Cameselle, C., (March 2005). Decolourisation of textile indigo dye by DC electric current. *Engineering Geology*, **77**, 253-261.
  55. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, (1987). Norma Oficial Mexicana, NMX-AA-42-1987.
  56. Secretaría de Economía, (1987). Norma Oficial Mexicana, NOM-112-SSA1-1994.
  57. Skoog, Douglas A., (2000) Análisis Instrumental. Cuarta edición. McGraw-Hill
  58. Sodoh M., Kodera T. Sakai K. Zhang, J. Q. y Koidek, (1986). Oxidative degradation of aqueous phenol effluent with electrogenerated Fenton's reagent. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **19**, (6), 513-518.
  59. Tzedakis T., Savall A. y Clifton M. J., (1989). The electrochemical regeneration of Fenton's reagent in the hydroxylation of aromatic substrates: batch and continuous processes. *Journal of Applied Electrochemistry*, **19**, 911-921.
-

60. Urbansky, Edward T.; Freeman, David M. and Elovitz, Michael S., (2000). Ozone-scavenging reagents suitable for use in the quantitative determination of aldehydes as the o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl) oximes by GC-ECD. *Water Research*, **34**, (9), 2610-2613.
61. Vatisstas, N; Marconi, P. F.; Bartolozzi, M., (1991). Mass-Transfer Study of the Carbon Felt Electrode. *Electrochimica Acta*, **36**, (2), 339-343.
62. Vautier, M.; Guillard, C.; Herrmann, J.-M., (2001). Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine. *Journal of Catálisis*, **201**, 46–59.
63. Ventura, A.; Jacquet, G.; Bermond, A.; Camel, V., (2002) Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to antrazine degradation. *Water Research*, **36**, 3517-3522.
64. Wang, Aimin; Qu, Jiuhui; Ru, Jia; Liu, Huijuan; Ge, Jiantuan, (2005). Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode. *Dyes and Pigments*, **65**, 227-233.
65. Y. W. Kang, K.-Y. Hwang, 2000. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, **34**, 2786-2790.



---

**Páginas Web consultadas:**

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Phenol* [en línea]: *Division of Toxicology and Environmental Medicine ToxFAQs™*, 2004: Atlanta, GA, September 2006. <<http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts115.pdf>> [Consulta: octubre 2004].
2. Departamento de Salud y Servicios para Personas Mayores de New Jersey. *Hoja informativa sobre substancias peligrosas*. [en línea]: Dietanolamina: octubre de 1996, Revisión: junio de 2003. <<http://www.state.nj.us/health/eoh/rtkweb/0686sp.pdf>> [Consulta: octubre 2004].
3. E-TEK Division (2006: Somerset, NJ). *Gas Difusión Electrodes & Servoces* [en línea]. *Products* <<http://www.etek-inc.com/epurchase/index.php>> [Consulta: agosto 2006].
4. GRAPHITESTORE.COM (2006: Buffalo Grove, IL, USA). *Carbon Fiber* [en línea]. *Carbon Fiber Laminate* <[http://www.graphitestore.com/itemDetails.asp?item\\_id=1291&prd\\_id=142&cat\\_id=33&curPage=1](http://www.graphitestore.com/itemDetails.asp?item_id=1291&prd_id=142&cat_id=33&curPage=1)> [Consulta: agosto 2006].
5. Kimble / Kontes (2006: USA). *Bakers* [en línea] *Reaction, Jacketed* <<http://www.kimble-kontes.com/html/pg-317000.html>> [Consulta: agosto 2006].
6. Luz y Fuerza del Centro. *Tarifas de Energía Eléctrica*. [en línea]. *Características de aplicación*. México, 2006. <<http://www.lfc.gob.mx/tarifas/t-ca-bt-5.htm>> [Consulta: diciembre 2005].
7. Professional Plastics (2005: Fullerton, CA). *Teflon* [en línea] *PTFE Tubing – Extruded* <[http://www.professionalplastics.com/cgi-bin/pp.pl?pgm=co\\_disp&func=displ&strfnbr=3&prfnbr=85551&sesent=0,0&srch\\_pid=99568&search\\_id=46230](http://www.professionalplastics.com/cgi-bin/pp.pl?pgm=co_disp&func=displ&strfnbr=3&prfnbr=85551&sesent=0,0&srch_pid=99568&search_id=46230)> [Consulta: agosto 2006].
8. Rotaloc Int'l, LLC (2003 USA). *PTFE Tube, Rod & Profile* [en línea] *PTFE Tube* <<http://www.rotaloc.com/PTFE-Tube-Rod.html>> [Consulta: agosto 2006].
9. Secretaría de Economía. *Bienes y servicios. Determinación de bacterias coliformes. Técnica del número más probable*. [en línea] *Catálogo de Normas Oficiales Mexicanas*. Dirección General de Normas. México, 2006. <<http://www.economia-noms.gob.mx/>> [Consulta: febrero 2005].
10. Secretaría de Economía. *Calidad del agua determinación del número más probable (NMP) de coliformes totales, coliformes fecales (termotolerantes) y escherichia coli presuntiva*. [en línea] *Catálogo de Normas Oficiales Mexicanas*. Dirección General de

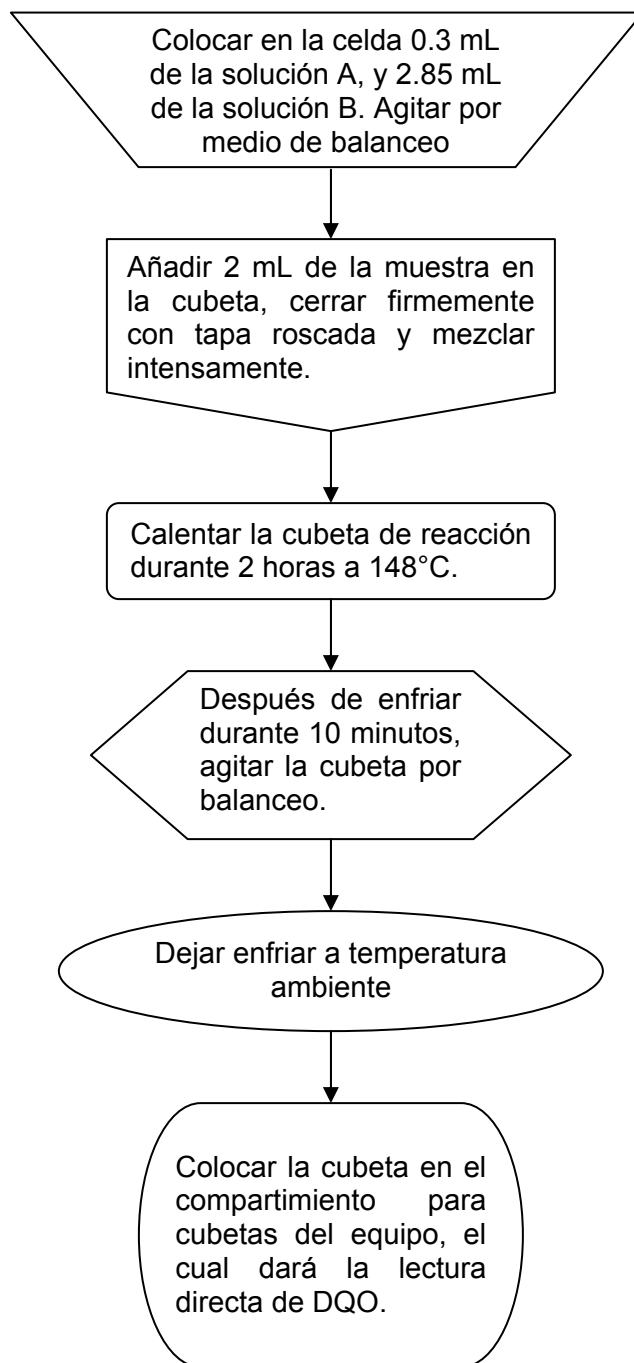
- Normas. México, 2006. <<http://www.economia-noms.gob.mx/>> [Consulta: febrero 2005].
11. Wikimedia Foundation, Inc. [en línea] *WIKIPWEDIA, La enciclopedia libre*. [USA] <<http://es.wikipedia.org/wiki/Portada>> [Consulta: mayo 2006].
12. Assumpció Estivill. *Cómo citar recursos electrónicos*. [en línea]. Universitat de Barcelona [España] <<http://www.ub.es/biblio/citae-e.htm#textos>> [Consulta: 6 diciembre 2006].

# *ANEXOS*

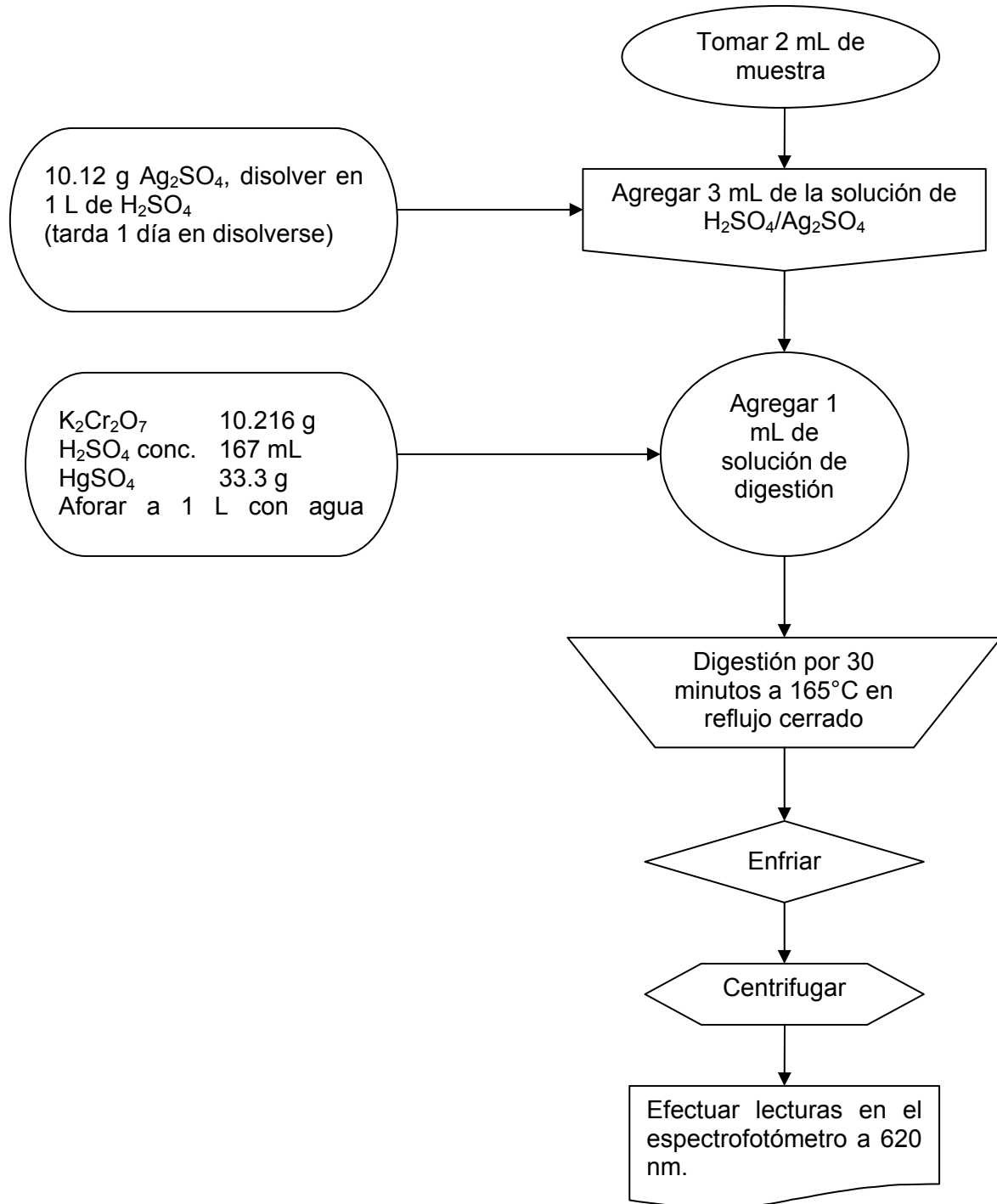
---

## A.1 TÉCNICAS ANALÍTICAS

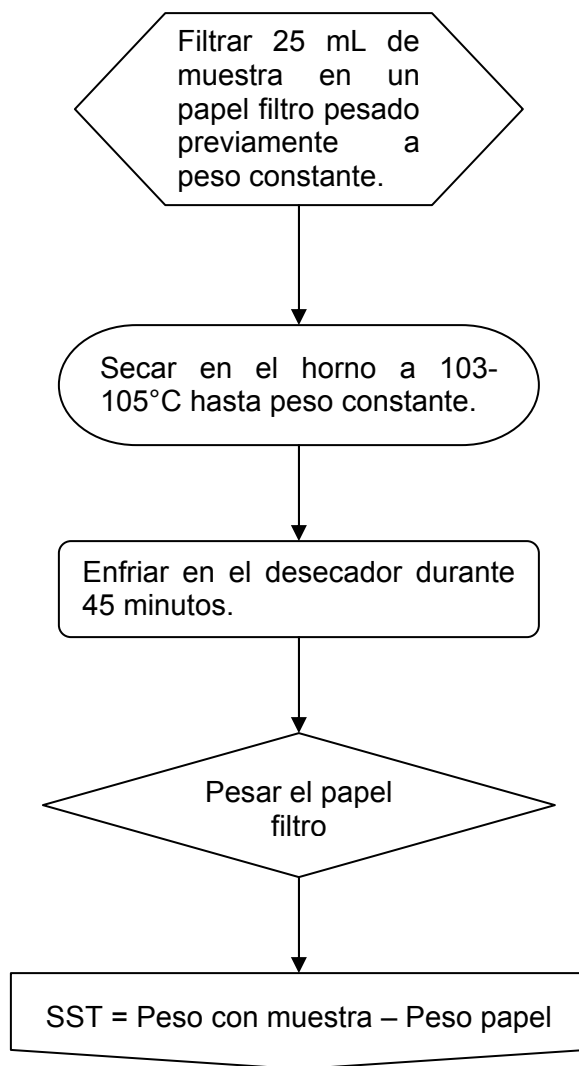
### A.1.1 Demanda química de oxígeno, (DQO), MERCK



A.1.2 Demanda química de oxígeno, (DQO), (APHA, 1998)



### A.1.3 Sólidos suspendidos totales, (SST)



## A.2 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES PARA LA DETERMINACIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y DEL HIERRO (II).

### A.2.1 Preparación del sulfato de titanio ( $\text{TiSO}_4$ ) para la determinación del peróxido de hidrógeno

1. Pesar 1 g de  $\text{TiO}_2$  y disolver en 100 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado.
2. Dejar en digestión a  $180^\circ\text{C}$  durante 72 h para la disolución total.
3. Ya disuelto el  $\text{TiO}_2$ , dejar enfriar.
4. Aforar la solución obtenida a 500 mL con agua destilada. (Agregar lentamente el agua –reacción exotérmica -).
5. Filtrar con fibra de vidrio de ser necesario. Lavar previamente la fibra de vidrio con agua destilada.

### A.2.2 Preparación de la solución de fenantrolina al 1% para la determinación del hierro (II)

1. Pesar 0.1 g de fenantrolina
2. Calentar a una temperatura menor a  $80^\circ\text{C}$  en 99.09 mL de agua destilada para disolver.
3. Filtrar con papel filtro.

### A.2.3 Preparación del acetato de sodio al 10% para la determinación de hierro (II)

1. Pesar 10 g de acetato de sodio.
2. Agregar 90 mL de agua destilada.
3. Disolver.

### A.2.4 Preparación de la solución de hidroxilamina al 10% para la determinación de hierro (II)

1. Pesar 10 g de hidroxilamina.
2. Agregar 90 mL de agua destilada.
3. Disolver.

### A.3 CONSTRUCCIÓN DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN

#### A.3.1 Curva de calibración del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Se utilizó la técnica propuesta por George M. Eisenber en 1943. Esta técnica está basada en la medida fotoeléctrica de la intensidad de color en soluciones de peróxido de hidrógeno tratadas con sulfato de titanio.

- 1) Preparar muestras de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de concentraciones conocidas: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 y 60 mg/L.
- 2) Agregar la cantidad calculada de peróxido de hidrógeno, 5 mL de sulfato de titanio en un matraz aforado de 50 mL; llenar hasta la marca del aforo con agua destilada.
- 3) Preparar un matraz con 5 mL de sulfato de sodio a fin de usarlo como blanco.
- 4) Medir la absorbancia a la longitud de onda máxima ( $\lambda=410$  nm) para las distintas concentraciones.
- 5) Construir una curva de calibración Absorbancia vs Concentración.

Las soluciones anteriores deben prepararse a partir de una solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> normalizada con permanganato de potasio (patrón secundario), la cual debe normalizarse con oxalato de sodio (patrón primario). (ASTM, Designation: E 200 - 86, Preparation, standardization, and storage of standard solutions for chemical analysis.).

#### A.3.2 Curva de calibración del Fe<sup>2+</sup>

Para determinar el hierro II se utilizó el método de la fenantrolina; los iones ferrosos son tratados con hidroxilamina, acetato de sodio y fenantrolina; el complejo rojo – naranja que se forma es un quelato de tres moléculas de fenantrolina por cada átomo de hierro ferroso.

- 1) Elaborar muestras de concentraciones conocidas de hierro (II); 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 y 60 mg/L..
- 2) Tomar 25 mL de cada muestra.
- 3) Agregar 2.5 mL de o-fenantrolina al 0.1%.
- 4) Agregar 0.5 mL de clorhidrato de hidroxilamina al 10%.
- 5) 4 mL de acetato de sodio al 10%.

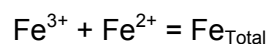


- 6) Aforar a 50 mL.
- 7) Realizar la lectura de la absorbancia en el espectrofotómetro
- 8) Elaborar la curva de calibración (Absorbancia vs Concentración).

En ambos casos fue empleando el espectrofotómetro Spectronic 21D con una longitud de onda de 510 nm, para determinar el hierro (II) y una longitud de onda de 410 nm para la determinación del peróxido de hidrógeno.

### A.3.3 Determinación de Hierro (III)

La cuantificación de hierro férrico se hace a partir de las mediciones de hierro ferroso (método de fenantrolina) y hierro total (método de Merck), esto es:



El hierro férrico se obtiene de la diferencia entre hierro total y hierro ferroso.

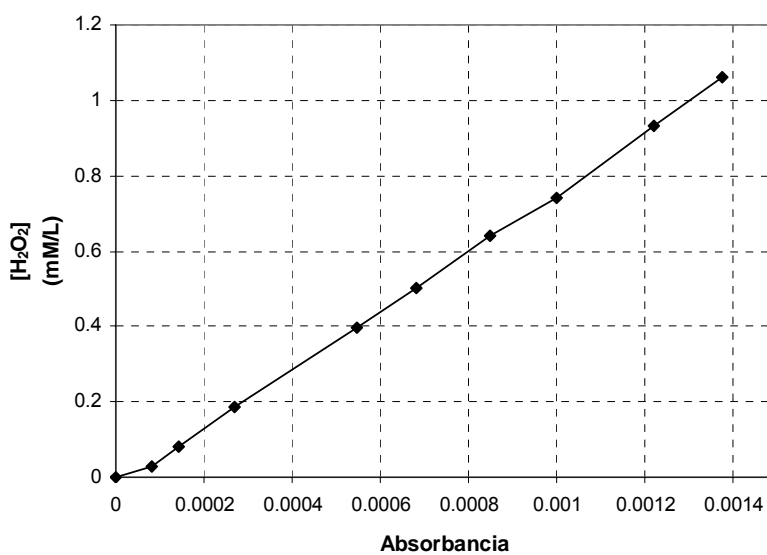
Para la determinación del hierro total se utilizan los kits comerciales de Merck, (hierro total, Fe (II) + Fe (III)).

La lectura se realiza en el espectrofotómetro *Merck Spectroquant Nova 60*. Se realiza de la manera siguiente:

- 1) Tomar 5 mL de la muestra
- 2) Agregar 3 gotas de la solución Merck
- 3) Dejar reposar por aproximadamente 3 min.
- 4) Medir la concentración de hierro (III) en el Spectroquant Nova 60.
- 5) El  $\text{Fe}^{3+}$  se obtiene por diferencia de concentraciones de  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  y el  $\text{Fe}^{2+}$ .

#### A.4 CURVA DE CALIBRACIÓN DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

En la Gráfica 15 se muestra la curva de calibración para el peróxido de hidrógeno producido en una celda electroquímica de un solo compartimento de electrodos modificados de 3 cm<sup>2</sup> de área (cátodo de difusión de oxígeno y ánodo de platino, Figuras 9 y 10). Los datos de absorbancia de las muestras estudiadas corresponden a la producción experimental del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a partir de 100 mL de soluciones ácidas y reguladas con ácido sulfúrico.



**Gráfica 15.** Curva de calibración del peróxido de hidrógeno.

## A.5 NORMA MEXICANA NMX-AA-42-1987

### **CALIDAD DEL AGUA DETERMINACION DEL NUMERO MASPROBABLE (NMP) DE COLIFORMES TOTALES, COLIFORMES FECALES (TERMOTOLERANTES) Y Escherichia coli PRESUNTIVA.**

La presencia y extensión de contaminación fecal es un factor importante en la determinación de la calidad de un cuerpo de agua. Las heces contienen una variedad de microorganismos y formas de resistencia de los mismos, involucrando organismos patógenos, los cuales son un riesgo para la salud pública al estar en contacto con el ser humano. El examen de muestras de agua para determinar la presencia de microorganismos del grupo coliforme que habitan normalmente en el intestino humano y de otros animales de sangre caliente, da una indicación. Dada la limitada capacidad de algunos miembros del grupo de organismos coliformes para sobrevivir en agua; sus números también pueden emplearse para estimar el grado de contaminación fecal.

Esta Norma Mexicana establece un método para la detección y enumeración en agua de organismos coliformes totales, organismos coliformes fecales (termotolerantes) y Escherichia coli presuntiva (E. coli) mediante el cultivo en un medio líquido en tubos múltiples y el cálculo de sus números más probables (NMP) en la muestra.

Este método es aplicable para todo tipo de agua, incluyendo aquellos que contienen una cantidad apreciable de materia en suspensión.

La selección de las pruebas usadas en la detección y confirmación del grupo de organismos coliformes, incluyendo E. coli, puede verse como parte de una secuencia continua. El grado de confirmación con una muestra en particular depende parcialmente de la naturaleza del agua y parcialmente de las razones para realizar el examen.

En la práctica, la detección de E. coli presuntiva da usualmente una indicación satisfactoria de contaminación fecal.

Para propósitos de esta Norma Mexicana, se aplican las siguientes definiciones:

- Organismos coliformes.- Organismos capaces de crecimiento aeróbico ya sea  $308 \pm 1K$  ( $35 \pm 1^{\circ}C$ ) ó  $310 \pm 1K$  ( $37 \pm 1^{\circ}C$ ) en un medio de cultivo líquido lactosado con producción de ácido y gas dentro de un periodo de 48 h.
- Organismos coliformes fecales (termotolerantes). Organismos coliformes como se describe anteriormente que tienen las mismas propiedades fermentativas a  $317 \pm 0.5K$  ( $44 \pm 0.5^{\circ}C$ ).
- Escherichia coli presuntiva (E. coli).- Organismos coliformes termotolerantes como se describe en el punto anterior, que también producen Indol a partir de tripofano a  $317k$  ( $44^{\circ}C$ ).

El método se basa en la inoculación de alícuotas de la muestra, diluida o sin diluir, en una serie de tubos de un medio de cultivo líquido conteniendo lactosa.

Los tubos se examinan a las 24 y 48 horas de incubación ya sea a  $308$  o  $310k$  ( $35$  o  $37^{\circ}C$ ). Cada uno de los que muestran turbidez con producción de gas se resiembró en un medio confirmativo más selectivo y, cuando se busca E. coli presuntiva, en un medio en el que se pueda demostrar la producción de indol.

Se lleva a cabo la incubación de estos medios confirmativos hasta por 48 horas ya sea  $308$  ó  $310k$  ( $35$  o  $37^{\circ}C$ ) para la detección de organismos coliformes y a  $317k$  ( $44^{\circ}C$ ) para organismos termotolerantes y E. coli.

Mediante tablas estadísticas se lleva a cabo el cálculo del número más probable (NMP) de organismos coliformes, organismos coliformes termotolerantes y E. coli que pueda estar presente en  $100\text{ cm}^3$  de muestra, a partir de los números de los tubos que dan resultados confirmativos positivos.

## A.6 NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-112-SSA1-1994

### **BIENES Y SERVICIOS. DETERMINACION DE BACTERIAS COLIFORMES. TECNICA DEL NÚMERO MÁS PROBABLE.**

Las bacterias coliformes son un grupo heterogéneo compuesto por varios. Existe poca evidencia que indique que estas bacterias coliformes pertenezcan a un solo género taxonómico.

La falta de certeza en cuanto a su filiación taxonómica y la imprecisa correlación entre los métodos recomendados para la detección de coliformes han presentado problemas. El primero, es que *Escherichia coli* es aceptada como bacteria coliforme, la especie contiene variantes que no producen gas de la lactosa o lo hacen después de 48 horas, por lo que no se les identifica por medio de esta técnica. Segundo, la capacidad de fermentar la lactosa está frecuentemente asociada a genes localizados en plásmidos. Estos determinantes extracromosomales son fácilmente transferidos entre otras bacterias Gram negativas no relacionadas a las coliformes, que pueden, en consecuencia, ser recuperadas en la etapa inicial del análisis. No obstante en la práctica, la técnica ha demostrado su efectividad.

El número de organismos se establece mediante la cuenta de unidades formadoras de colonias (NOM-113-SSA1-1994. Método para la Cuenta de Microorganismos Coliformes Totales en Placa) o el uso de la técnica del número más probable. Esta última, también llamada técnica de dilución en tubo, proporciona una estimación estadística de la densidad microbiana presente con base a que la probabilidad de obtener tubos con crecimiento positivo disminuye conforme es menor el volumen de muestra inoculado.

Esta Norma Oficial Mexicana establece el método microbiológico para estimar el número de coliformes presentes en productos alimenticios, por medio del cálculo del número más probable (NMP) después de la incubación a 35 °C de la muestra diluida en un medio líquido.

Este procedimiento puede aplicarse a agua potable, agua purificada, hielo y alimentos procesados térmicamente, así como a muestras destinadas a evaluar la eficiencia de prácticas sanitarias en la industria alimentaria. Este procedimiento debe seleccionarse

cuando la densidad esperada es como mínimo de una bacteria en 10 mL de producto líquido o una bacteria por gramo de alimento sólido.

Cuando la densidad bacteriana sea menor que la aquí citada y si la naturaleza del alimento lo permite, utilizar el método de filtrado en membrana. Si la densidad microbiana se espera sea mayor a 100 por mililitro o gramo de muestra, ampliar el intervalo de diluciones o utilizar el método en placa.

Esta es de observancia obligatoria en el territorio nacional para las personas físicas o morales que requieran efectuar este método en productos nacionales o de importación, para fines oficiales.

El método se basa en que las bacterias coliformes, fermentan la lactosa incubadas a  $35 \pm 1^\circ\text{C}$  durante 24 a 48 horas, resultando una producción de ácidos y gas el cual se manifiesta en las campanas de fermentación.

Para fines de esta norma se entiende por:

Coliformes, bacilos Gram negativos, no esporulados, aerobios o anaerobios facultativos, que a  $35^\circ\text{C}$  fermentan la lactosa con la producción de gas bajo las condiciones especificadas en esta norma.

La técnica de NMP puede admitir gran cantidad de variaciones. Los resultados obtenidos con esta técnica deben ser utilizados con precaución.

## A.7 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS SUBSTANCIAS MODELO

### A.7.1 Fenol

(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH)

DENOMINACIONES

N° CAS: 108-95-2

*Nombre registrado:* Fenol

*Nombre químico:* Fenol

*Sinónimos/nombres comerciales:* Ácido fénico, ácido carbólico, hidroxibenceno, monohidroxibenceno, hidróxido de fenilo, ácido fenil.

En la Tabla 27 se presentan los datos fisicoquímicos del fenol.

**Tabla 27:** Datos físico-químicos básicos del fenol

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| <b>Fórmula empírica:</b>          | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O   |
| <b>Masa molecular relativa:</b>   | 94,11 g   |
| <b>Densidad:</b>                  | 1,07 g/cm <sup>3</sup> a 20° C  |
| <b>Densidad relativa del gas:</b> | 3,24  |
| <b>Punto de ebullición:</b>       | 181,75°C  |
| <b>Punto de fusión:</b>           | 40,8°C  |
| <b>Presión de vapor:</b>          | 0,2 hPa a 20°C<br>3,5 hPa a 50°C<br>54 hPa a 100°C  |
| <b>Punto de inflamación:</b>      | 82°C  |
| <b>Temperatura de ignición:</b>   | 595°C   |
| <b>Límites de explosividad:</b>   | 1,3-9,5% V  |
| <b>Umbral de olor:</b>            | 0,18 mg/m <sup>3</sup> = 0,046 ppm  |
| <b>Solvólisis:</b>                | En agua: 82 g/l;<br>Se disuelve fácilmente en alcohol, éter, cloroformo, grasas y aceites esenciales. |
| <b>Factores de conversión:</b>    | 1 ppm = 3,91 mg/m <sup>3</sup><br>1 mg/m <sup>3</sup> = 0,26 ppm                                      |

*Aspecto general:* Sustancia incolora a blanco rosado o masa fundida incolora; de olor dulzón.

## PROCEDENCIA Y APLICACIONES

### *Aplicaciones:*

El fenol se utiliza en la preparación de resinas sintéticas, colorantes, medicamentos, plaguicidas, curtientes sintéticos, sustancias aromáticas, aceites lubricantes y disolventes.

### *Emisiones:*

Surgen emisiones por combustión incompleta de la gasolina y del alquitrán de hulla, en el agua residual de coquerías y como metabolitos en la fotólisis del benceno y del clorobenceno.

En la siguiente Tabla se presentan las dosis letales de fenol en diferentes organismos.

**Tabla 28:** Dosis letal de fenol en diversos organismos

|                                 |   |
|---------------------------------|---|
| <b>Seres humanos:</b>           | 1 g puede ser fatal   |
| <b>Mamíferos:</b>               |   |
| <b>Ratas</b>                    | DL <sub>50</sub> 414-530 mg/kg, oral<br>DL <sub>50</sub> 670 mg/kg, dérmico |
| <b>Conejos</b>                  | DL <sub>50</sub> 400-600 mg/kg, oral<br>DL <sub>50</sub> 850 mg/kg, dérmico |
| <b>Gatos</b>                    | DL <sub>50</sub> 100 mg/kg, oral  |
| <b>Perros</b>                   | DL <sub>50</sub> 500 mg/kg, oral  |
| <b>Organismos acuáticos:</b>    |   |
| <b>Pimephales promelas</b>      | CL <sub>50</sub> 24-68 mg/l,  |
| <b>Leuciscus idus melanotus</b> | CLB <sub>50</sub> 25 mg/l (48h)   |
| <b>Lepomis macrochirus</b>      | CL <sub>50</sub> 24 mg/l (96h)  |
| <b>Daphnia</b>                  | CL <sub>50</sub> 12 mg/l (48h)  |
| <b>Scenedesmus quadricauda</b>  | CE <sub>0</sub> 7,5-40 mg/l   |
| <b>Microcystis aeruginosa</b>   | CE <sub>0</sub> 4,6 mg/l  |

Fuente: <http://media.payson.tulane.edu:8086/spanish/envsp/Vol326.htm>

### *Degradación, productos de la descomposición:*

La biodegradabilidad de los fenoles naturales es en general muy buena, de modo que casi no hay acumulación en plantas o animales. La degradación bacteriana del fenol continúa hasta la descomposición total en dióxido de carbono. En el suelo puede producirse su



condensación a ácido húmico. Los fenoles sintéticos se degradan con menos facilidad, puesto que muchos de ellos son tóxicos para los microorganismos. Su toxicidad se incrementa con el número de átomos de cloro o de nitrógenos que hayan sido incorporados a los fenoles. Por lo tanto, el pentaclorofenol es el más tóxico de los clorofenoles y el trinitrofenol (ácido pícrico) es el compuesto más tóxico de los nitrofenoles.

## ESTÁNDARES AMBIENTALES

| Medio/<br>receptor | Ámbito        | País/<br>organismo | Stat. | Valor                  | Norma | Observaciones               | Fuente             |
|--------------------|---------------|--------------------|-------|------------------------|-------|-----------------------------|--------------------|
| <b>Agua:</b>       |               |                    |       |                        |       |                             |                    |
|                    | Agua pot.     | CE                 | (L)   | 0,0005 mg/l            |       | concentr. máx.              | s.LAU-BW, 1989     |
|                    | Agua pot.     | EEUU               |       | 0,001 mg/l             |       | est. de Illinois            | s.WAITE, 1984      |
|                    | Agua pot.     | EEUU               |       | 0,02 mg/l              |       | est. de Iowa                | s.WAITE, 1984      |
|                    | Aguas superf. | RFA                | G     | 0,005 mg/l             |       | 4)                          | s.LAU-BW, 1989     |
|                    | Aguas superf. | RFA                | G     | 0,01 mg/l              |       | 5)                          | s.LAU-BW, 1989     |
|                    | Aguas subt.   | P. Bajos           | G     | 0,0002 mg/l            |       | recomend.                   | s.TERRA TECH, 6/94 |
|                    | Aguas subt.   | P. Bajos           | L     | 2 mg/l                 |       | intervención                | s.TERRA TECH, 6/94 |
|                    | Aguas serv.   | Suiza              | (L)   | 0,005 mg/l             |       | 6)                          | s.LAU-BW, 1989     |
|                    | Aguas serv.   | Suiza              | (L)   | 0,05-0,20 mg/l         |       | 7)                          | s.LAU-BW, 1989     |
|                    | Aguas serv.   | RFA                | G     | 100 mg/l               |       | reglamento 8)               | s.LAU-BW, 1989     |
| <b>Suelo:</b>      |               |                    |       |                        |       |                             |                    |
|                    |               | G.Bretaña          | G     | 0-0,1 mg/kg            |       | no contam.                  | s.LAU-BW, 1989     |
|                    |               | G.Bretaña          | G     | 5-50 mg/kg             |       | contam.                     | s.LAU-BW, 1989     |
| <b>Aire:</b>       |               |                    |       |                        |       |                             |                    |
|                    |               | G.Bretaña          | G     | > 250,0 mg/kg          |       | muy contam.                 | s.LAU-BW, 1989     |
|                    |               | P. Bajos           | G     | 0,05 mg/kg             |       | recomend.                   | s.TERRA TECH, 6/94 |
|                    |               | P. Bajos           | L     | 40 mg/kg               |       | intervención                | s.TERRA TECH, 6/94 |
|                    |               | Bulgaria           | (L)   | 0,01 mg/m <sup>3</sup> |       | 30 min, 24h <sup>8)9)</sup> | s.STERN, 1986      |
|                    |               | Checoslov.         | (L)   | 0,1 mg/m <sup>3</sup>  |       | 30 min, 24h                 | s.STERN, 1986      |
|                    |               | RFA                | L     | 0,2 mg/m <sup>3</sup>  | MIK   | val. larga exp.             | s.BAUM, 1988       |
|                    |               | RFA                | L     | 0,6 mg/m <sup>3</sup>  | MIK   | val. corta exp.             | s.BAUM, 1988       |
|                    |               | RDA                | (L)   | 0,01 mg/m <sup>3</sup> |       | val. corta exp.             | s.HORN, 1989       |

ELECTRO GENERACIÓN DEL REACTIVO DE FENTON PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

| Medio/receptor | Ámbito       | País/organismo | Stat. | Valor                   | Norma | Observaciones                         | Fuente           |
|----------------|--------------|----------------|-------|-------------------------|-------|---------------------------------------|------------------|
|                |              | RDA            | (L)   | 0,003 mg/m <sup>3</sup> |       | val. larga exp.                       | s.HORN, 1989     |
|                |              | Hungría        | (L)   | 0,01 mg/m <sup>3</sup>  |       | 30 min, 24h <sup>8)9)</sup>           | s.STERN, 1986    |
|                |              | Hungría        | (L)   | 0,6 mg/m <sup>3</sup>   |       | 30 min <sup>10)</sup>                 | s.STERN, 1986    |
|                |              | Israel         | (L)   | 0,02 mg/m <sup>3</sup>  |       | 20 min                                | s.STERN, 1986    |
|                |              | Israel         | (L)   | 0,01 mg/m <sup>3</sup>  |       | 24h                                   | s.STERN, 1986    |
|                |              | Rumania        | (L)   | 0,1 mg/m <sup>3</sup>   |       | 30 min                                | s.STERN, 1986    |
|                |              | Rumania        | (L)   | 0,03 mg/m <sup>3</sup>  |       | 24h                                   | s.STERN, 1986    |
|                |              | URSS           | (L)   | 0,01 mg/m <sup>3</sup>  |       | 30 min, 24h <sup>8)9)</sup>           | s.STERN, 1986    |
|                |              | R. P.China     | (L)   | 0,02 mg/m <sup>3</sup>  |       | 60 min                                | s.STERN, 1986    |
|                | Lug.de trab. | RFA            | L     | 19 mg/m <sup>3</sup>    | MAK   |                                       | DFG, 1989        |
|                | Lug.de trab. | RDA            | L     | 20 mg/m <sup>3</sup>    |       |                                       | s.HORN, 1989     |
|                | Lug.de trab. | URSS           | (L)   | 0,3 mg/m <sup>3</sup>   | PDK   |                                       | s.SORBE, 1989    |
|                | Lug.de trab. | EEUU           | (L)   | 19 mg/m <sup>3</sup>    | TWA   |                                       | ACGIH, 1986      |
|                | Lug.de trab. | EEUU           | (L)   | 38 mg/m <sup>3</sup>    | STEL  |                                       | ACGIH, 1986      |
|                | Emisión      | RFA            | L     | 20 mg/m <sup>3</sup>    |       | flujo masivo <sup>3</sup><br>0,1 kg/h | s. LT-Aire, 1986 |

**Fuente:** <http://media.payson.tulane.edu:8086/spanish/envsp/Vol326.htm>;  
<http://www.nj.gov/health/eoh/rtkweb/0686sp.pdf>.

**Notas:**

<sup>1)</sup> Evaluación de la contaminación del suelo y del agua subterránea

A = no contaminado.

<sup>2)</sup> Evaluación de la contaminación del suelo y del agua subterránea

B = necesidad de efectuar estudios adicionales.

<sup>3)</sup> Evaluación de la contaminación del suelo y del agua subterránea

C = necesidad de implementar tareas de saneamiento.

<sup>4)</sup> Límite de contaminación hasta el que es posible potabilizar agua recurriendo sólo a métodos naturales.

<sup>5)</sup> Límite de contaminación hasta el que es posible potabilizar agua recurriendo a los tratamientos físico-químicos actualmente conocidos y probados.

<sup>6)</sup> Meta de calidad buscada en Suiza, que sirve de base para la evaluación de los cuerpos de agua superficiales y del suministro de agua potable.

<sup>7)</sup> Valor límite para el vertido de efluentes en cuerpos de agua fluviales.

<sup>8)</sup> Reglamentos sobre exigencias que deben cumplir los efluentes en su boca de vertido a la red cloacal en Baden-Wurtemberg.

<sup>9)</sup> Áreas que requieren protección.

<sup>10)</sup> Áreas que requieren protección especial.

<sup>11)</sup> Áreas que no requieren protección especial.

La descomposición en los cuerpos de agua superficiales se cumple en aproximadamente 7 días al 90% (aguas estancadas) y en el suelo alcanza la misma proporción en aproximadamente 1 día según la microflora y concentración (RIPPEN, 1989); la degradación total en las suspensiones de lodo requiere más de 2 días.

Los metabolitos de los fenoles pueden ser también extraordinariamente tóxicos: la combustión incompleta del 2, 4, 5-triclorofenol puede desembocar en la formación de TCDD (dioxina). Por regla general, la biodegradación produce ácido acético y  $\text{CO}_2$  pasando por la pirocatequina, o-chinona y ácidos dicarboxílicos.

El fenol se elimina del organismo por vía urinaria, después de su oxidación o conjugación con ácido sulfúrico o glucónico.

La EPA ha establecido un aviso de salud de por vida para adultos de 4 miligramos de fenol por litro de agua potable (4 mg/L). También recomienda que el nivel de fenol en aguas superficiales (lagos, arroyos) no exceda 3.5 mg/L para evitar consumir agua o peces contaminados.

### A.7.2 Carmín Índigo

Algunas propiedades de interés del Carmín Índigo se presentan en la Tabla siguiente:

**Tabla 29:** Propiedades importantes del CI.

|   |            |
|---|------------|
| <b>Materia Insoluble en agua</b>            | 0.2 % máx. |
| <b>Extractos combinados de éter</b>         | 0.2 % máx. |
| <b>Colorantes secundarios</b>               | 3.0 % máx. |
| <b>Colorantes intermedios</b>               | -          |
| <b>Ácido isatin sulfónico</b>               | 1.0 % máx. |
| <b>Plomo (mg/kg)</b>                        | 10         |
| <b>Arsénico (mg/kg)</b>                     | 3          |
| <b>Metales pesados (como plomo) (mg/kg)</b> | 40         |

## A.8 TABLAS DE DATOS

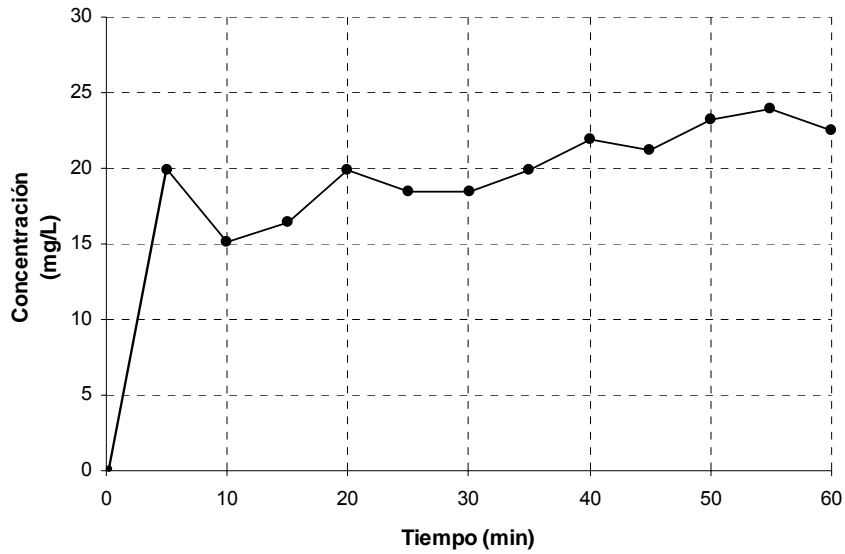
**Tabla 30:** Datos para la curva de calibración de peróxido de hidrógeno.

| Muestra | Absorbancia | Concentración | Concentración corregida* |
|---------|-------------|---------------|--------------------------|
| Blanco  | 0.023       | 0             | 0                        |
| 1       | 0.029       | 5             | 2.955                    |
| 2       | 0.038       | 10            | 9.075                    |
| 3       | 0.047       | 15            | 15.196                   |
| 4       | 0.057       | 20            | 21.996                   |
| 5       | 0.066       | 25            | 28.117                   |
| 6       | 0.072       | 30            | 32.197                   |
| 7       | 0.075       | 35            | 34.237                   |
| 8       | 0.084       | 40            | 40.358                   |
| 9       | 0.094       | 45            | 47.159                   |
| 10      | 0.100       | 50            | 51.239                   |
| 11      | 0.105       | 55            | 54.639                   |
| 12      | 0.104       | 60            | 53.959                   |

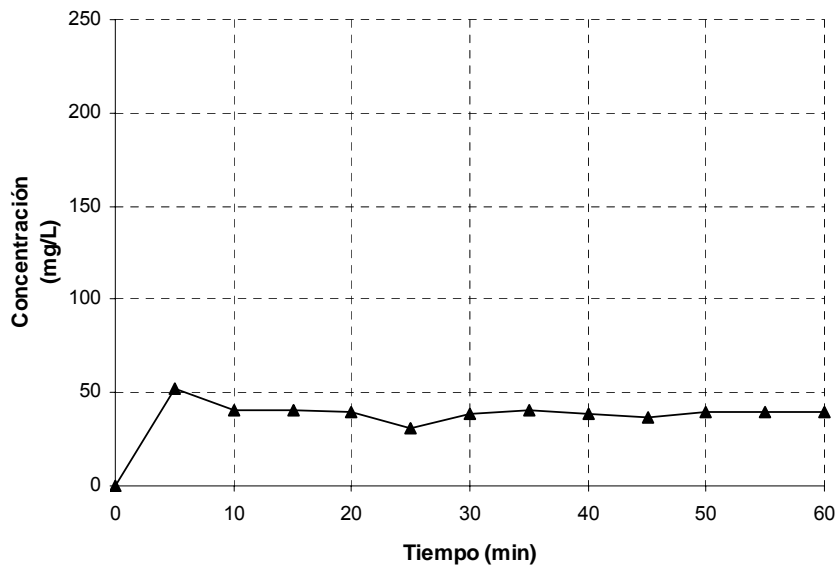
**Tabla 31:** Datos para la curva de calibración de Fe<sup>2+</sup>.

| Muestra | Absorbancia | Concentración | Concentración corregida |
|---------|-------------|---------------|-------------------------|
| Blanco  | 0.024       | 0             | 0                       |
| 1       | 0.069       | 0.0025        | 0.0024                  |
| 2       | 0.110       | 0.0050        | 0.0048                  |
| 3       | 0.161       | 0.0070        | 0.0075                  |
| 4       | 0.207       | 0.0100        | 0.0101                  |
| 5       | 0.254       | 0.0120        | 0.0126                  |
| 6       | 0.301       | 0.0150        | 0.0152                  |
| 7       | 0.342       | 0.0170        | 0.0175                  |
| 8       | 0.377       | 0.0200        | 0.0194                  |
| 9       | 0.442       | 0.0232        | 0.0230                  |
| 10      | 0.474       | 0.0248        | 0.0248                  |

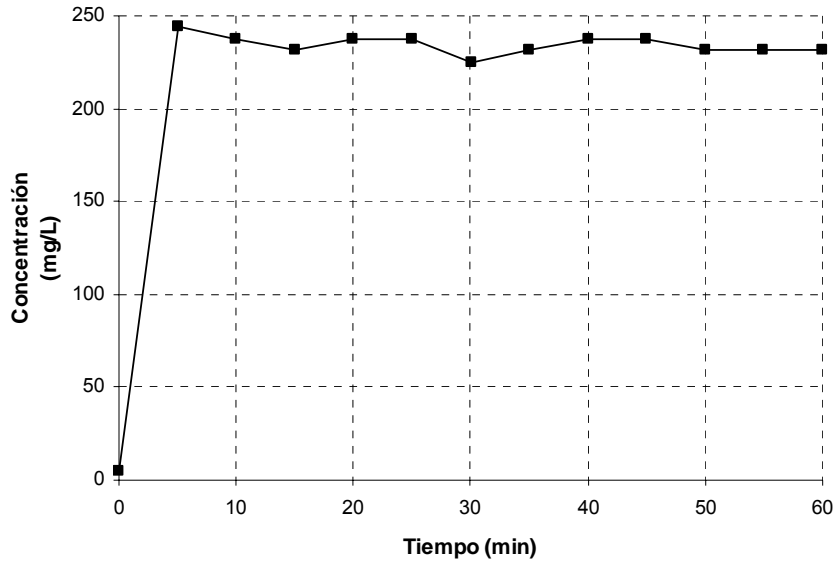
## A.8.1 Gráficos de concentraciones promedio de las especies obtenidas en el reactor electroquímico



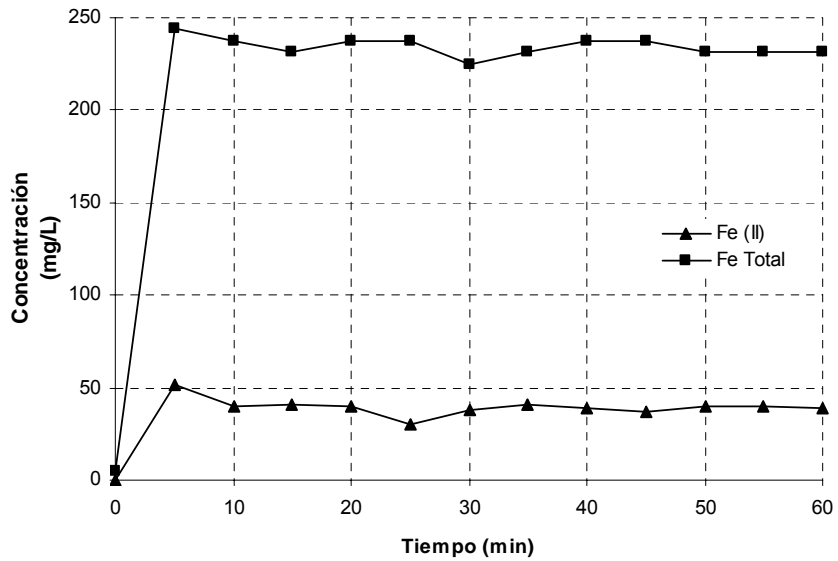
Gráfica 16. Producción promedio de  $H_2O_2$ ,  $V = 1.4$ ;  $A = 0.02$ .



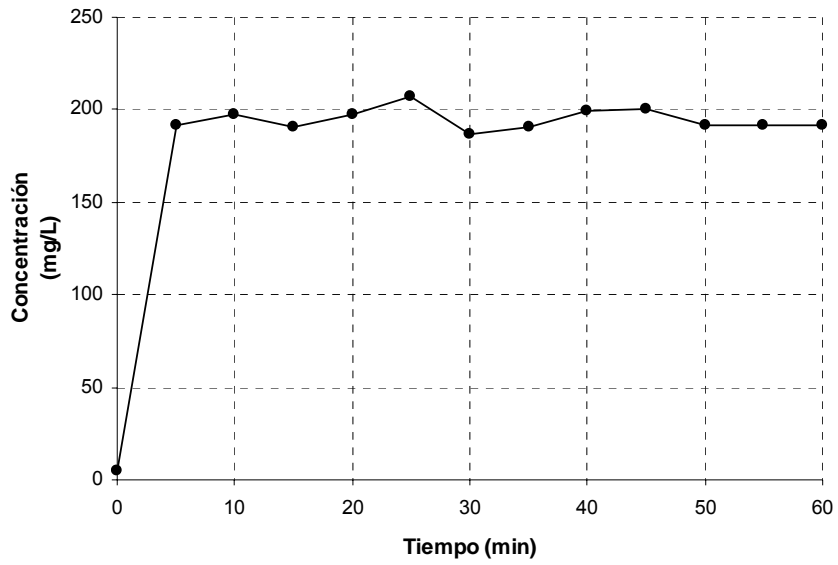
Gráfica 17. Producción promedio de  $Fe^{2+}$ ,  $V = 1.4$ ;  $A = 0.02$ .



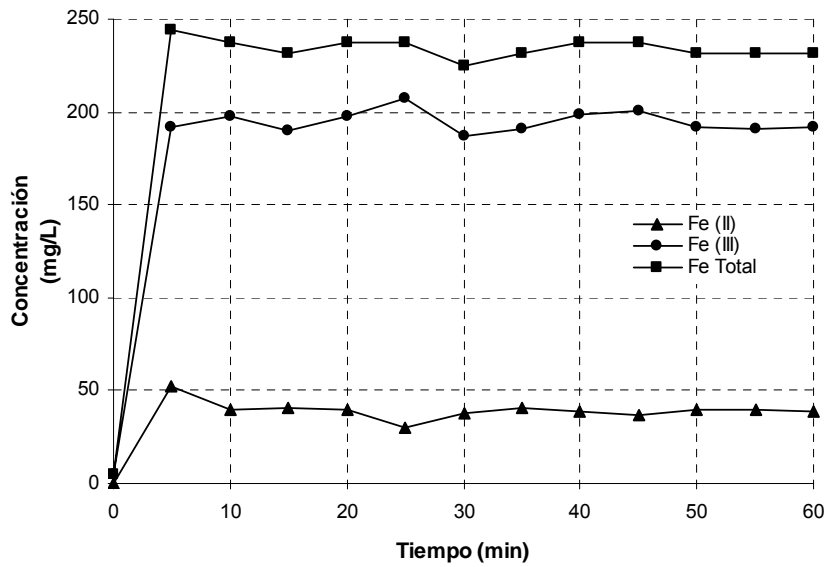
Gráfica 18. Producción promedio de Fe<sub>Total</sub>, V = 1.4; A = 0.02.



Gráfica 19. Producción promedio de Fe<sub>Total</sub> y de Fe<sup>2+</sup>, V = 1.4; A = 0.02.



Gráfica 20. Producción promedio de Fe<sup>3+</sup>, V = 1.4; A = 0.02.



Gráfica 21. Producción promedio de Fe, V = 1.4; A = 0.02



---

## A.9 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

La voltamperometría se basa en la medida de una intensidad de corriente que se desarrolla en una celda electroquímica en condiciones de polarización total de concentración<sup>17</sup>. Mediante esta técnica, se realizan estudios fundamentales de los procesos de oxidación y reducción en diversos medios, de adsorción sobre superficies y mecanismos de transferencia de electrones en superficie de electrodos químicamente modificados (Skoog, 1994).

En la voltamperometría cíclica el potencial de un electrodo de trabajo pequeño y estacionario, es modificado, de manera lineal, a través del tiempo, desde un potencial en el que no ocurre la reacción en el electrodo, hasta un potencial en el cual se lleva a cabo, ya sea la oxidación o la reducción del soluto. Después de atravesar la región en la cuál el potencial en el cual una o más reacciones de electrodo se realizan, cambia la dirección del barrido lineal y las reacciones de los intermediarios y los productos, formados durante el análisis ascendente previo, pueden ser detectados. Se utiliza un electrolito de soporte para evitar la migración de los reactivos y productos cargados (Evans *et al.*, 1983).

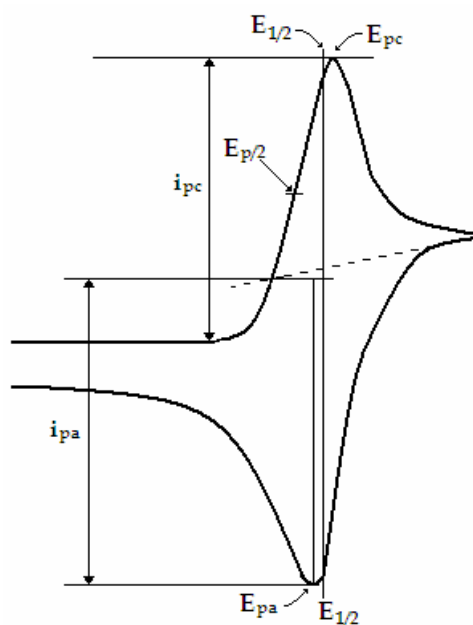
La voltamperometría cíclica está caracterizada por varios parámetros importantes: los picos de los potenciales catódico ( $E_{pc}$ ) y anódico ( $E_{pa}$ ), el pico de las corrientes catódica ( $i_{pc}$ ) y anódica ( $i_{pa}$ ), el pico del potencial catódico medio ( $E_{p/2}$ ) y el potencial medio ( $E_{1/2}$ ) (Evans *et al.*, 1983). Dichos parámetros se muestran en la Figura 23.

El voltaje aplicado al electrodo de trabajo es analizado linealmente desde un valor inicial,  $E_i$ , hasta un límite predeterminado,  $E_{\lambda 1}$ , potencial en el cual la dirección del barrido cambia de dirección (Mabbott, 1983).

La voltamperometría cíclica consiste, pues, en el cambio cíclico del potencial en un electrodo que se encuentra dentro de una solución sin agitación, en donde es medida la corriente resultante. El potencial de este electrodo de trabajo es controlado con un electrodo de referencia, tal como el electrodo saturado de Calomel (Kissinger, Heineman; 1983).

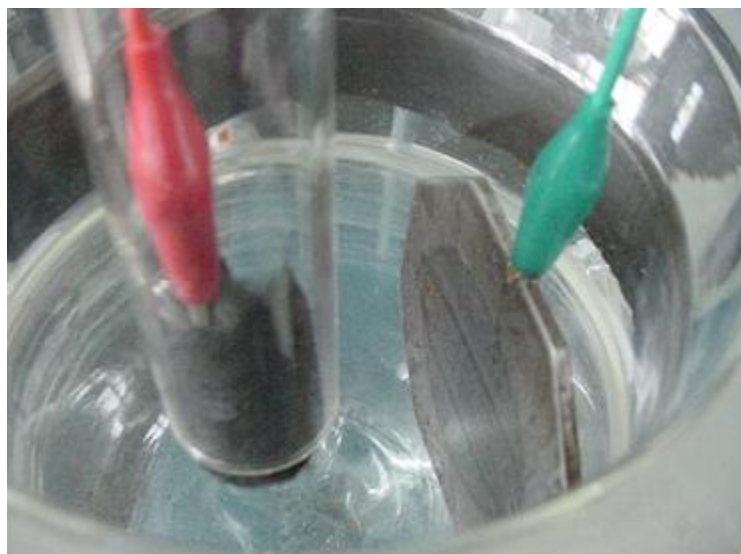
---

<sup>17</sup> La polarización por concentración surge cuando la velocidad de transporte de las especies de reactivo hacia la superficie del electrodo es insuficiente para mantener la corriente necesaria para mantener el potencial de celda.



**Figura 23.** Voltamperograma cíclico típico de un proceso reversible.

#### A.9.1 Fotografías del reactor electroquímico durante una prueba de voltamperometría cíclica



**Figura 24.** Fotografía de los constituyentes del reactor electroquímico al inicio de la prueba de voltamperometría cíclica.



**Figura 25.** Vista del fieltro de carbono durante la prueba de voltamperometría cíclica.



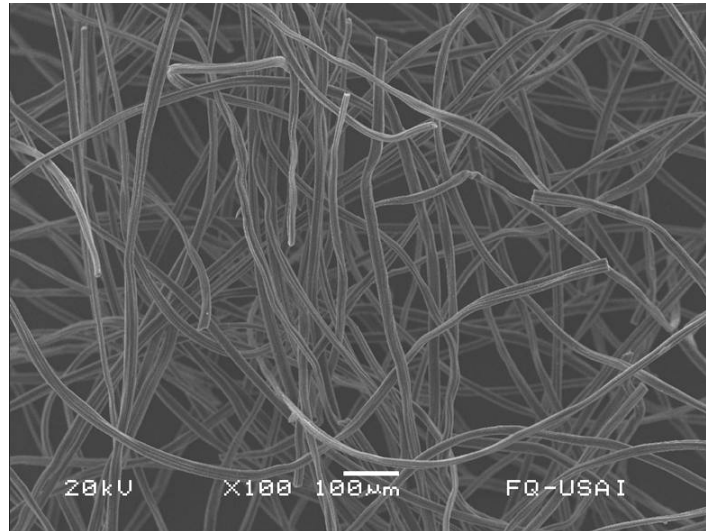
**Figura 26.** Electrodo del reactor electroquímico durante la prueba de voltamperometría cíclica.



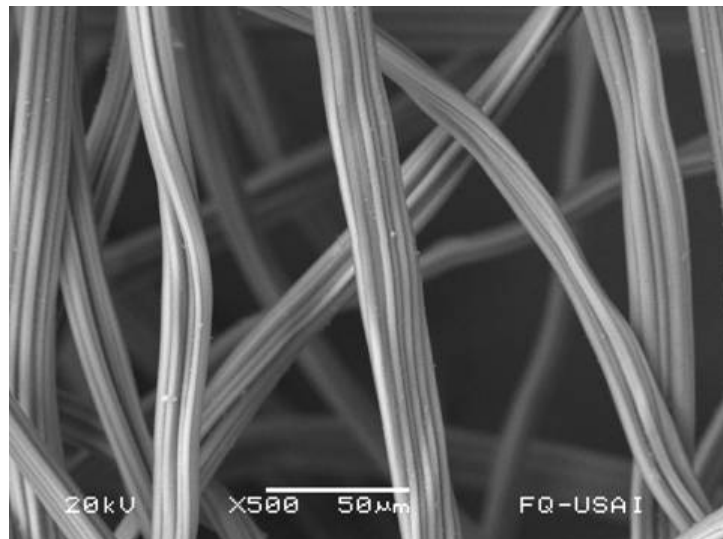
**Figura 27.** Vista del electrodo de hierro durante la prueba de voltamperometría cíclica.

## A.10 FOTOGRAFÍAS DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO

### A.10.1 Componentes del reactor



**Figura 28.** Micrografía del fieltro de carbono a 100 aumentos.



**Figura 29.** Micrografía del fieltro de carbono a 500 aumentos.



**Figura 30.** Cátodo del reactor electroquímico en los soportes



**Figura 31.** Ánodos de sacrificio.

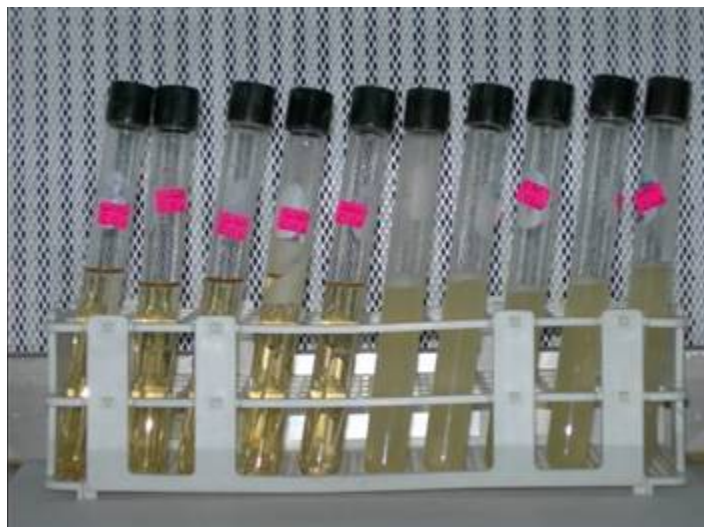
## A.11 FOTOGRAFÍAS DE LAS PRUEBAS DE TRATABILIDAD



**Figura 32.** Salida del desarenador.



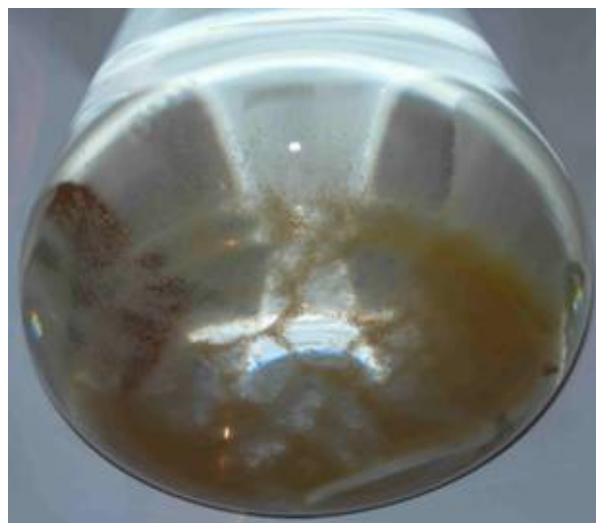
**Figura 33.** Muestras de agua residual de la PTAR-CU, diferentes concentraciones después del tratamiento con el reactivo de Fenton electrogenerado.



**Figura 34.** Muestras del agua residual durante las pruebas de coliformes fecales y totales



**Figura 35.** Agua tratada con el reactivo de Fenton electrogenerado.



**Figura 36.** Formación de flóculos en el agua residual tratada con el reactivo de Fenton electrogenerado.





**Figura 37.** Fotografía de cultivos de *E. coli* de las aguas residuales antes (columna izquierda) y después de ser tratadas con el reactivo de Fenton electrogenerado (columna derecha).

## GLOSARIO

$\theta$ : Tiempo

(aq): acuoso

$\mu\text{m}$ : micrómetro

(Pt-O<sub>2</sub>)/UV: Electrodo de platino para Foto-Electro-Fenton

(s): sólido

[M]: Concentración expresada en moles

°C: Grados Celsius

A: Ampere

Å: Ångstrom, 10<sup>-10</sup> m

Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Sulfato de plata

AOP: Advanted oxidation process

ASTM: American Section of the International Association for Testing Materials

BDD-O<sub>2</sub>: Electrodo de carbono modificado para Electro-Fenton

CF: Coliformes fecales

CI: Carmín Índigo, colorante orgánico utilizado en la industria textil y como indicador.

cm<sup>2</sup>: centímetro cuadrado

CO<sub>2</sub>: Bióxido de carbono

COT: Carbono orgánico total

CT: Coliformes totales

Cu<sup>+</sup>: Cobre con estado de oxidación <sup>1+</sup> Cu(I)

Cu<sup>2+</sup>: Cobre con estado de oxidación <sup>2+</sup>, Cu(II)

DQO: Demanda química de oxígeno

E<sup>°</sup><sub>celda</sub>: Potencial estándar de la celda electroquímica o potencial estándar

E<sup>°</sup><sub>red</sub>: Potencial de reducción

E<sub>ánodo</sub>: Potencial anódico

E<sub>catodo</sub>: Potencial catódico

EF: Electro Fenton

ENH: Electrodo normal de hidrógeno

Fe(OH)<sub>3</sub>: Hidróxido férrico o de hierro (III)

Fe<sup>0</sup>: Hierro en forma metálica

**Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:** Reactivo de Fenton

**Fe<sup>2+</sup>:** Hierro con estado de oxidación <sup>2+</sup>, Fe(II)

**Fe<sup>3+</sup>:** Hierro con estado de oxidación <sup>3+</sup>, Fe(III)

**FEF:** Foto-Electro-Fenton

**FeSO<sub>4</sub>:** Sulfato ferroso

**Fe<sub>Tot</sub>:** Hierro total

**H<sub>2</sub>O:** Agua

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:** Peróxido de hidrógeno

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:** Ácido sulfúrico

**HgSO<sub>4</sub>:** Sulfato de mercurio

**I:** Intensidad

**K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:** Permanganato de potasio

**kW:** 10<sup>3</sup> watt

**kW-h:** kiloWatts-hora

**MΩ:** miliohms

**mA:** miliAmpere

**mg/L:** miligramo por litro

**min:** minuto

**mL:** mililitro

**mM:** milimol

**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:** Sulfato de sodio

**nm:** nanómetro, 1x10<sup>-9</sup> m

**NMP:** Número más probable

**NMX:** Norma mexicana

**NOM:** Norma oficial mexicana

**OH<sup>•</sup>:** Radical hidroxilo

**pH:** Potencial hidrógeno o nivel de ácidos o bases en una sustancia. Logaritmo negativo de la actividad de los iones hidrógeno.

**ppm:** Partes por millón

**Pt:** Platino

**PTAR:** Planta de tratamiento de aguas residuales

**PTAR-CU:** Planta de tratamiento de aguas residuales de Ciudad Universitaria

**Pt-O<sub>2</sub>:** Electrodo de platino para Electro-Fenton

**SST:** Sólidos suspendidos totales

**SSV:** Sólidos suspendidos volátiles

**T:** Temperatura

**TiO<sub>2</sub>:** Dióxido de titanio

**TiSO<sub>4</sub>:** Sulfato de titanio

**UNAM:** Universidad Nacional Autónoma de México

**UTN:** Unidades de turbidez nefelométricas

**UV:** Radiación ultravioleta cuyas longitudes de onda van desde los 400 nm, hasta los 15 nm, es emitida por el sol en las formas UV-A, UV-B y UV-C; sólo el 99% de los rayos ultravioletas que llegan a la superficie de la terrestre son del tipo UV-A. La radiación UV-C no llega a la tierra porque es absorbida por el oxígeno y el ozono de la atmósfera, por lo tanto no produce daño. La radiación UV-B es parcialmente absorbida por el ozono y llega a la superficie de la tierra, produciendo daño en la piel.

**UV-A:** Radiación ultravioleta no absorbida por la capa de ozono, cuya longitud de onda se encuentra en el intervalo de 315 a 400 nm (30 Å - 4000 Å)

**V:** Volt

**W:** Watt;  $1W = 1A \times 1V$