



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**DEGRADACIÓN DE FENOL Y 4-NITROFENOL
EN UN REACTOR ELECTROQUÍMICO
FUNCIONANDO EN UN MODO DE
OPERACIÓN INTERMITENTE Y CONTINUO**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

ERIC ABRAHAM CARRILLO ZAVALA

MÉXICO, D.F.

2014





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: MARTHA AGUILAR MARTINEZ

VOCAL: FRANCISCO JAVIER GARFIAS VÁSQUEZ

SECRETARIO: MARÍA RAFAELA GUTIERREZ LARA

1er. SUPLENTE: NESTOR NOE LÓPEZ CASTILLO

2° SUPLENTE: GEMA LUZ ANDRACA AYALA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 301, EDIFICIO “E” FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

PASEO DE LA INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA S/N

CIUDAD UNIVERSITARIA, COYOACÁN, MÉXICO D.F. C.P. 04510

ASESOR:

M. en I. MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA

SUPERVISOR TÉCNICO:

GONZALO C. LÓPEZ OJEDA

SUSTENTANTE:

ERIC ABRAHAM CARRILLO ZAVALA

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN.....	8
HIPÓTESIS.....	10
OBJETIVO GENERAL	10
OBJETIVOS PARTICULARES	10
1. MARCO TEORÍCO	11
1.1 Contaminación en el agua	11
1.2 Contaminantes comunes del agua.....	15
1.2.1 Contaminantes Orgánicos.....	15
1.2.2 Contaminantes Inorgánicos	17
1.3 Procesos de Oxidación Avanzada.....	20
1.4 Electroquímica	23
1.5 Oxidación Anódica	25
1.6 Teoría de la Oxidación Anódica	28
1.6.1 Efecto del cloro	29
1.7 Electroodos DSA (DIMENSIONAL STABLE ANODES).....	31
1.8 Contaminantes modelo	35
1.8.1 Fenol.....	35
1.8.2 4-Nitrofenol	38
1.9 Ingeniería electroquímica.....	42
2. Metodología	46
2.1 Metodología Experimental	47
2.1.1 Preparación de Electroodos	47
2.2 Sistema Electroquímico	48
3. Resultados y análisis.....	50

3.1	Primera etapa. Diseño y caracterización de un reactor por lotes.....	50
3.1.1	Pruebas con a diferentes concentraciones	50
3.1.2	Pruebas con 4-Nitrofenol a diferentes concentraciones	54
3.2	Segunda etapa. Pruebas de remoción en un reactor en modo de operación por lotes	59
3.2.1	Pruebas con Fenol en un reactor por lotes a diferentes concentraciones	59
3.2.2	Pruebas con 4-Nitrofenol en un reactor por lotes a diferentes concentraciones	63
3.2.3	Medición de la disminución del nitrógeno.....	66
3.3	Tercera etapa. Pruebas de remoción en un reactor en modo de operación en continuo.....	69
3.3.1	Pruebas con Fenol en un reactor en modo de operación en continuo a diferentes concentraciones	70
3.3.2	Pruebas con 4-Nitrofenol en un reactor en modo de operación en continuo a diferentes concentraciones	75
3.3.3	Medición de la disminución del nitrógeno en modo de operación en continuo.	79
3.4	Caracterización del soporte (malla de titanio) 12	84
3.4.1	Microscopía Electrónica de Barrido	84
3.4.2	Evolución de Cloro.....	88
3.4.3	Voltamperometría Cíclica	89
4.	Conclusiones.....	91
	REFERENCIAS	93
	ANEXOS.....	98

Anexo A Diseño del Nuevo Electrodo.....	98
Anexo B Parámetros de cuantificación experimental	106

Índice de Figuras

Figura 1 Principales constituyentes de las aguas residuales de un sistema de alcantarillado de ciudad	26
Figura 2 Mecanismo de la oxidación anódica	29
Figura 3 El fenol y sus derivados más comunes.....	35
Figura 4 Acción del radical hidroxilo sobre el fenol.....	36
Figura 5 Vía general de reacción del 4-nitrofenol por vía electroquímica	40
Figura 6 Diagrama de flujo de la metodología experimental.....	49
Figura 7 Disminución de la concentración de fenol a diferentes concentraciones	51
Figura 8 Disminución de la DQO a diferentes concentraciones.....	52
Figura 9 Disminución de la concentración de COT expresada en porcentaje a diferentes concentraciones	53
Figura 10 Disminución de la DQO a diferentes concentraciones en términos de carbono orgánico total	55
Figura 11 Disminución de la concentración de COT expresada en porcentaje a diferentes concentraciones	57
Figura 12 Electrodo de $\text{Ti/TiO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ con un área de 0.164m^2 ..	57
Figura 13 Reactor de acrílico empleado en la experimentación con capacidad de 2L.....	58
Figura 14 Disminución de la concentración de fenol a diferentes concentraciones en el reactor por lotes	60
Figura 15 Disminución de la concentración de la DQO a diferentes concentraciones en el reactor por lotes	61
Figura 16 Disminución de la concentración de COT expresada en porcentaje en el reactor por lotes	62

Figura 17 Disminución de la concentración de la DQO a diferentes concentraciones en el reactor por lotes(4-nitrofenol).....	64
Figura 18 Disminución de la concentración de COT expresada en porcentaje a diferentes concentraciones en el reactor por lotes(4-nitrofenol)	65
Figura 19 Disminución del Nitrógeno Total a diferentes concentraciones en el reactor por lotes.....	67
Figura 20 Cambio de color del agua tratada a través del tiempo.....	68
Figura 21 Disminución de la concentración de fenol a diferentes concentraciones en modo de operación en continuo.....	70
Figura 22 Disminución de la concentración de la DQO a diferentes concentraciones en modo de operación en continuo.....	72
Figura 23 Disminución de la concentración de COT expresada en porcentaje a diferentes concentraciones en modo de operación en continuo	74
Figura 24 Disminución de la concentración de la DQO a diferentes concentraciones en modo de operación en continuo(4-nitrofenol)	76
Figura 25 Disminución de la concentración de COT expresada en porcentaje a diferentes concentraciones en modo de operación en continuo (4-nitrofenol) 78	
Figura 26 Disminución del Nitrógeno Total a diferentes concentraciones en modo de operación en continuo.....	80
Figura 27 Imagen de los reactores que se ocuparon en modo de operación en continuo	83
Figura 28 Imagen del cambio de color del agua con el contaminante entre el primer reactor y el segundo reactor	83
Figura 29 Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del electrodo de Ti/TiO ₂ /RuO ₂ -SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ . Soporte del electrodo, malla de titanio	84
Figura 30 Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del electrodo de Ti/TiO ₂ /RuO ₂ -SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ . Recubrimiento de TiO ₂	85

Figura 31 Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del electrodo de Ti/TiO ₂ /RuO ₂ -SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ . Recubrimiento de RuO ₂	86
Figura 32 Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del electrodo de Ti/TiO ₂ /RuO ₂ -SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	87
Figura 33 Disminución de Cl ⁻ . Condiciones: Volumen 2L; NaCl 0.1M; pH: 2; ΔV: 8V;	88
Figura 34 Voltamperometría cíclica del electrodo de Ti/TiO ₂ /RuO ₂ -SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ en presencia únicamente de NaCl 0.1M.....	89
Figura 35 Voltamperometría cíclica del electrodo de Ti/TiO ₂ /RuO ₂ en presencia únicamente de NaCl 0.1M.	89
Figura 36 Voltamperometría cíclica del electrodo de Ti/TiO ₂ /RuO ₂ -SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ en presencia de NaCl 0.1M y Fenol.....	90
Figura 37 Voltamperometría cíclica del electrodo de Ti/TiO ₂ /RuO ₂ -SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ en presencia de NaCl 0.1M y 4-Nitrofenol.	90
Figura A.1 Disminución de la DQO a las condiciones de: Fenol 500mg/L; pH: 2; V: 8; A: 3.82.	98
Figura A.2 Curva típica de concentración vs. Tiempo. Cambio en el tipo de control en la reacción electroquímica.	99
Figura A.3 Gráfica de Ln(C(t)/C(0)) vs. Tiempo. Fenol 500mg/L; pH: 2; V:8; A: 3.82.....	100

Índice de Tablas

Tabla 1 Tipos de mecanismo de oxidación anódica: directa e indirecta	13
Tabla 2 Potenciales de formación de reactivos de uso en tratamiento de aguas residuales	20
Tabla 3 Diferencias en el potencial de oxidación y sobrepotencial de evolución de O ₂	27
Tabla 4 Fenoles p-sustituidos y productos de degradación en medio ácido identificados por HPLC	39

Tabla 5 Condiciones de operación establecidas para el reactor por lotes	50
Tabla 6 Concentración de fenol y 4-nitrofenol empleadas en la experimentación	54
Tabla 7 Condiciones de operación de los reactores en modo de operación por lotes	59
Tabla 8 Condiciones de operación de los reactores en modo de operación en continuo	69
Tabla 9 Porcentajes de remoción para las distintas pruebas utilizadas en los contaminantes modelo en el reactor operando por lotes utilizando un área de malla de 0.164m ²	82
Tabla 10 Porcentajes de remoción para las distintas pruebas utilizadas en los contaminantes modelo en el reactor operando en modo continuo	82
Tabla B.1 Concentraciones de disolución estándar para determinar la cantidad de la DQO	107

INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas más importantes a nivel mundial es el tratamiento de aguas, ya que el agua es un recurso natural que puede provocar problemas debido a su escasez. Debido a esto, se tienen que encontrar medidas que permitan su tratamiento y posible re-uso.

Este tipo de problema se encuentra en las industrias, ya que todas tienen procesos que requieren de una gran cantidad de agua, el tratamiento de ésta para poderla reutilizar generaría menos costos de uso y disposición y al mismo tiempo sería ambientalmente aceptable.

Dentro de los problemas que se han observado en el tratamiento de aguas es la dificultad para eliminar los contaminantes de tipo orgánico sin generar otros con propiedades más tóxicas que los compuestos originales, como es el caso del fenol y el 4-nitrofenol, ya que poseen una biodegradabilidad muy baja y por lo tanto se convierten en un alto riesgo tanto para las comunidades cercanas a las industrias con este tipo de contaminantes como para el ambiente.

Gracias a los avances tecnológicos, se han podido desarrollar diversas soluciones relacionadas con el tratamiento de contaminantes poco biodegradables en el agua dentro de las cuales se encuentran los procesos de oxidación avanzada (POA) los cuales son procesos donde se genera una especie química, el llamado radical hidroxilo, el cual promueve reacciones de oxidación y transformación en la materia orgánica, pudiendo llegar a compuestos más simples con propiedades más inocuas o cuando la oxidación es completa, a la formación de CO_2 , proceso comúnmente conocido como mineralización.

Este tipo de procesos son muy útiles debido a la facilidad de uso, a su alta capacidad de oxidación y, en determinados casos, resultan más baratos que otros métodos más convencionales (por ejemplo la oxidación química).

Tomando en cuenta lo anterior, se propone un sistema electroquímico el cual utiliza el principio de la oxidación anódica como alternativa tecnológica para la degradación y tratamiento de compuestos orgánicos recalcitrantes, empleando electrodos

recubiertos con mezclas de óxidos metálicos, los cuales permitirán una mejora en el proceso de degradación.

En este trabajo de investigación se emplearon sistemas electroquímicos donde se utilizaron electrodos dimensionalmente estables de estaño, antimonio y rutenio para el tratamiento de soluciones sintéticas de fenol y 4-nitrofenol. Los reactores se operaron en un modo de operación por lotes (batch) y en un modo de operación en continuo.

Se compararon los resultados en dos modos de operación para cuantificar su eficiencia de degradación.

El mecanismo de oxidación de compuestos orgánicos en un proceso de oxidación anódica involucra la electrólisis y la activación del agua en el electrodo usado como ánodo, el cual, dependiendo del tipo de material usado en el electrodo se pueden generar especies oxidantes como el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$): En el presente trabajo se realizó el estudio de la aplicación de un Ánodo Dimensionalmente Estable (DSA) para el tratamiento de aguas sintéticas hechas con fenol y 4-nitrofenol.

Los electrodos de $\text{Ti/TiO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ manufacturados se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido y voltamperometría cíclica.

El trabajo experimental se realizó en varias etapas: En la primera se construyó un reactor en un modo de operación por lotes utilizando un electrodo de $\text{Ti/TiO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ ya existente con 211.2 cm^2 de área efectiva; con este electrodo se trataron soluciones sintéticas de los contaminantes modelo fenol y 4-nitrofenol para poder encontrar el valor del coeficiente de transferencia de masa km utilizando los resultados de la DQO, con dichos resultados se recalculó una nueva área de electrodo con las especificaciones de lograr ahora una disminución de la concentración del 70 al 80 % en 6 horas de operación a la concentración de 500mg/L .

Posteriormente, se realizó el diseño de dos reactores que operarían en modo continuo con los resultados obtenidos para el cálculo de la nueva área de electrodo.

Los datos experimentales se analizaron por medio de los siguientes parámetros analíticos: Disminución del carbono orgánico total (COT), disminución de la demanda química de oxígeno (DQO) y disminución del Nitrógeno Total Kjendhal (NTK).

En el sistema en continuo se obtuvo una reducción en los parámetros medidos del 60 al 80% del contaminante a las distintas concentraciones de 100 mg/L, 300 mg/L y 500 mg/L en el caso del fenol y de 192.3 mg/L, 576.9 mg/L y 961.5 mg/L en el caso del 4-nitrofenol.

Como medida de comparación, se operó uno de los reactores utilizados en el sistema en continuo pero funcionando en un modo por lotes. Se obtuvo una reducción en los parámetros medidos del 60 al 85% del contaminante en las distintas concentraciones de 192.3 mg/L, 576.9 mg/L y 961.5 mg/L en el caso del 4-nitrofenol.

HIPÓTESIS

Si empleando una celda electroquímica con un electrodo DSA de $\text{Ti/TiO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$, el cual promueve reacciones de oxidación a partir de la electrolisis del agua, entonces estas reacciones deberán degradar al fenol y al 4-nitrofenol presente en el medio hasta valores ambientalmente aceptables, lo que lleva a establecerse como una tecnología alternativa.

OBJETIVO GENERAL

Emplear una celda electroquímica que ocupa un electrodo DSA de $\text{Ti/TiO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ para su uso en el mecanismo de la oxidación anódica en la degradación de fenol y 4-nitrofenol en aguas sintéticas a régimen de operación por lotes y en continuo.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Implementar las técnicas para la determinación de 4-nitrofenol.
- Evaluar el impacto de las variables para el proceso de oxidación tales como concentración de electrolito soporte, densidad de corriente, modo de operación por lotes o en continuo.
- Realizar pruebas de degradación de fenol y 4-nitrofenol utilizando las mejores condiciones de operación en un proceso en continuo.
- Evaluar por voltamperometría cíclica y microscopía electrónica de barrido el electrodo DSA de $\text{Ti/TiO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$.

1. MARCO TEORÍCO

1.1 CONTAMINACIÓN EN EL AGUA

Han surgido avances en la tecnología lo cual ha mejorado la calidad de vida del ser humano, especialmente en las zonas industrializadas del mundo, lamentablemente, eso ha sido a expensas de los recursos naturales y el medio ambiente.

La Tierra, con sus diversas y abundantes formas de vida, que incluyen a más de 6.000 millones de seres humanos, se enfrenta con una grave crisis del agua. La crisis está empeorando y lo continuará haciendo, a no ser que se emprenda una acción correctiva. La verdadera tragedia de esta crisis, sin embargo, es su efecto sobre la vida cotidiana de la población. En realidad, se trata fundamentalmente de un problema de actitud y de comportamiento, problemas en su mayoría identificables (aunque no todos) y localizables (UNESCO 2003). Resolver la crisis del agua es, sin embargo, sólo uno de los diversos desafíos con los que la humanidad se enfrenta y ha de considerarse en este contexto.

De la reserva total de agua en el planeta tierra, el agua dulce en los lagos, riachuelos, arroyos y ríos asciende a sólo al 0,01%. Afortunadamente, este suministro de agua dulce se repone continuamente por la precipitación de vapor de agua de la atmósfera en forma de lluvia o nieve. La ruta de precipitación constituye la fracción mayoritaria y el agua cae en los océanos. Algunas corrientes pasan de la tierra al mar en forma de aguas subterráneas. El flujo inverso de la tierra a la atmósfera se mantiene por evaporación o transpiración (*Rajeshwar & Ibanez 1997*).

El agua superficial también está contaminada por desechos orgánicos tradicionales (excrementos humanos y de animales, etc.), y del vertimiento de desechos de procesos industriales.

Los residuos pueden entrar en los lagos y arroyos en las descargas de fuentes puntuales o de fuentes no puntuales (difusas), como en el caso de los plaguicidas y fertilizantes.

El agua subterránea se contamina por medio de la lixiviación a través del suelo, lo que está frente a la contaminación transportada por la corriente del río y difusión molecular. Normalmente, la biodegradación es un proceso de auto-limpieza natural en la naturaleza.

La medida en que los desechos peligrosos pueden ser por lo tanto biodegradados depende de sus vidas medias. En otras palabras, una sustancia peligrosa que se puede degradar con facilidad a una forma no tóxica por organismos, disminuyendo el riesgo que uno que es difícil de descomponer.

La contaminación del agua subterránea tiende a ser mucho menos reversible que la contaminación de los ríos y lagos, debido a que la mayoría de los microbios que limpian son aerobios y necesitan de oxígeno. Por lo tanto al estar el agua subterránea separada del oxígeno de la atmósfera, su capacidad de auto-purificación es muy baja.

Algunos contaminantes entran en el ciclo del agua a través de la atmósfera. Ejemplos más conocidos de esta ruta de transporte incluyen la generación de ácido de las emisiones de NO_x . Un efecto indirecto de la deposición ácida es la lixiviación de iones positivos fuera de la tierra, que ha sido implicado en varios casos de muertes de peces de los ríos y lagos. El amoníaco de la atmósfera también puede entrar en el agua subterránea a través del suelo. La acción microbiana los convierte en nitratos solubles.

Otro efecto perjudicial de la actividad humana es la introducción de grandes cantidades de nutrientes, especialmente fosfatos, en los depósitos de agua de superficie. Esto conduce a un crecimiento excesivo de las algas. Cuando estos mueren, su degradación microbiana consume la mayor parte del oxígeno disuelto en el agua, lo que reduce enormemente la capacidad del agua para mantener la vida. Este proceso se llama eutrofización.

La tabla 1 contiene una lista de algunos de los componentes principales de las aguas residuales de un sistema de alcantarillado de la ciudad y su papel en la contaminación del agua.

Tabla. 1. Principales constituyentes de las aguas residuales de un sistema de alcantarillado de ciudad (*Rajeshwar & Ibanez 1997*).

<i>CONSTITUYENTE</i>	<i>FUENTES</i>	<i>EFFECTOS EN EL AGUA</i>
Sustancias que necesitan oxígeno	Materia orgánica en su mayoría heces humanas	Consumen oxígeno disuelto
Orgánicos refractarios	Los residuos industriales, productos para el hogar	Tóxicos para la vida acuática
Virus	Desechos humanos	Causan enfermedades (posiblemente cáncer), el principal obstáculo para reciclar las aguas residuales a través de los sistemas de agua
Detergentes	Detergentes domésticos	tóxicos para la vida acuática
Fosfatos	Detergentes	Nutrientes de algas
Grasas y aceites	Cocinar, procesamiento de alimentos y residuos industriales	Perjudicial para la vida acuática
Sales	Los desechos humanos, ablandadores de agua, residuos industriales	Aumentan la salinidad en el agua
Metales Pesados	Laboratorios químicos y residuos industriales	Toxicidad
Agentes quelantes	Algunos detergentes	Transporte de iones de metales pesados, residuos industriales
Sólidos	Todas las fuentes	Tóxicos para la vida acuática

Se ha avanzado notablemente en la comprensión de la naturaleza del agua y de su interacción con el entorno. Actualmente se poseen mejores estimaciones sobre los efectos de la contaminación en los recursos hídricos. Sin embargo, las presiones sobre el sistema hidrológico continental aumentan al ritmo del crecimiento demográfico y del desarrollo económico y se plantean graves retos frente a la falta progresiva de agua y a su contaminación. Una reducción del agua disponible ya sea en la cantidad, en la calidad, o en ambas, provoca efectos negativos graves sobre los ecosistemas.

El medio ambiente tiene una capacidad natural de absorción y de auto-limpieza. Sin embargo, si se sobrepasa, la biodiversidad se pierde, los medios de subsistencia disminuyen, las fuentes naturales de alimentos (por ejemplo, los peces) se deterioran y se generan costos de limpieza extremadamente elevados. Para medir el estado de salud de los ecosistemas se utilizan indicadores de la calidad del agua físico-químicos y biológicos, datos hidrológicos y evaluación biológica, incluyendo el grado de biodiversidad (R. S. Ramahlo., 1993).

Los métodos de tratamiento estaban relativamente normalizados, siendo muy limitado el número de procesos unitarios y operaciones que integraban las líneas de tratamiento. Los métodos de tratamiento tradicionales incluían una sedimentación o aireación, operación de filtros percoladores, cloración, cribado y ocasionalmente algunas otras operaciones.

Esta situación ha cambiado últimamente con la llegada de la industrialización. Como resultado de la gran variedad de procesos industriales, se han comenzado a producir aguas residuales de muy diverso tipo, lo que requiere tratamientos más complejos. El tratamiento de aguas residuales actualmente lleva consigo tantos procesos de tratamiento y equipos, operaciones unitarias y de proceso que se hizo evidente que, sobre todo, la ingeniería química debería tener una participación prioritaria en la resolución de los problemas de aguas residuales. El concepto de operaciones unitarias, constituye la llave de la aproximación científica a los problemas de diseño que se encuentran en el tratamiento de aguas residuales. De

hecho, incluso las aguas residuales municipales actuales ya no son las aguas residuales o aguas negras de antes. Prácticamente todos los municipios en zonas industrializadas deben manejar una combinación de aguas residuales domésticas e industriales. Los problemas técnicos y económicos que llevan consigo obligan en muchos casos a hacer tratamientos separativos (segregación) de aguas industriales, antes de su descarga en el alcantarillado (R. S. Ramahlo., 1993).

Asimismo, la composición de las aguas residuales verdaderamente domésticas ha cambiado con la entrada en el mercado de una serie de productos nuevos, ahora accesibles al ama de casa, tales como detergentes sintéticos y otros. Así pues, tratar las aguas residuales domésticas de una forma óptima requiere modificaciones del enfoque tradicional.

En resumen, para el tratamiento tanto de las aguas residuales domésticas como industriales hay que empezar a considerar nuevas tecnologías, nuevos procesos y en general nuevas líneas de tratamiento, así como la modificación de las antiguas, las cuales deben diseñarse caso por caso para cada problema en particular.

1.2 CONTAMINANTES COMUNES DEL AGUA

1.2.1 Contaminantes Orgánicos

Los compuestos orgánicos son compuestos de carbono de estructuras variadas y complejas. Muchos compuestos orgánicos son la base de los organismos vivos. Las moléculas formadas por carbono y por carbono e hidrógeno, son no polares, de modo que no son solubles en agua.

El comportamiento de los compuestos orgánicos depende de su estructura molecular, tamaño y forma, además de la presencia de grupos funcionales que determinan en muchos casos su toxicidad. Es importante conocer la estructura de los compuestos orgánicos, con el objeto de predecir su destino en los organismos vivos y en el medio ambiente.

Los contaminantes orgánicos en general, se pueden clasificar de la siguiente manera (*Rajeshwar & Ibanez 1997*):

1. Sólidos suspendidos: Estos pueden convertirse en depósitos de lodo y por lo tanto generar condiciones anaerobias.
2. Compuestos orgánicos biodegradables: Estos incluyen proteínas (soluble e insoluble), hidratos de carbono (por ejemplo, azúcares, almidones, celulosa, fibras de madera), grasas (que son normalmente menos biodegradable debido a su alta estabilidad), y agentes tensoactivos. Su presencia puede conducir al agotamiento del oxígeno disuelto en el agua con el consiguiente desarrollo de condiciones sépticas e interferir con la acción biológica.
3. Contaminantes de alta prioridad, los cuales son seleccionados en base a su comportamiento conocido como agentes carcinógenos, mutágenos, teratógenos o toxinas muy agudas. Ejemplos típicos incluyen benceno, etilbenceno, tolueno, clorobenceno, cloroetano, diclorometano, tetracloroetano, así como muchos pesticidas, herbicidas e insecticidas.

4. Compuestos orgánicos refractarios: Son compuestos que resultan ser resistentes a la biodegradación.

Algunos de los contaminantes más comunes se presentan a continuación:

- *Disolventes orgánicos:* La familia de BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno, xileno) son motivo de preocupación en las aguas residuales, y en particular en las fuentes de agua potable, ya que generalmente son no biodegradables (biorecalcitrantes).
- *Tenso activos:* Los detergentes se aplican con agua por lo que terminan en el medio acuático después de su uso, donde generan problemas, el motivo de dichos problemas es que son tóxicos, son sustancias orgánicas por lo que al degradarse en el medio consumen oxígeno, pudiendo causar ambientes anóxicos y pueden causar eutrofización. También pueden generar espuma, lo cual genera problemas en plantas de tratamiento y en los ríos. Hasta la década de 1960, el detergente sintético más utilizado fue un sulfonato de alquil aril, ABS. Sin embargo, el ABS es lentamente biodegradable debido a su estructura de cadena ramificada. La mayoría de los detergentes contienen polifosfatos que se añaden al complejo de calcio (un ion de dureza del agua), para mejorar la acción detergente lo que los convierte en un problema a tratar.
- *Pesticidas:* Incluyen insecticidas, herbicidas para el control de malezas y fungicidas para el control de hongos. Unos 22 familiares de los pesticidas solubles en agua han sido encontrados en el medio ambiente, constituyendo dos categorías principales tales como los hidrocarburos clorados y los fosfatos orgánicos, este último grupo es generalmente más biodegradable.
- *Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP):* Han atraído mucha atención debido a los efectos carcinogénicos de algunos de estos compuestos. Se encuentran en ambientes urbanos y parecen ser transportados a través de

adsorción de la materia en partículas (por ejemplo, hollín). Emisiones de los hornos de carbón constituyen una fuente particularmente fértil para estos contaminantes.

- Compuestos orgánicos industriales: Fenoles clorados, nitrogenados y bifenilos policlorados (PCBs) son tres importantes categorías de contaminantes orgánicos industriales. El Pentaclorofenol (PCP) es el compuesto responsable de casi la mitad de la producción total mundial de este grupo de compuestos. Se utiliza principalmente como conservante de la madera. La volatilización del PCP en la atmósfera es una importante ruta de transporte para este contaminante. Las formulaciones de PCP son raramente puros y por lo general está mezclado, lo que genera sustancias más tóxicas.

Los hidrocarburos clorados se encuentran en las formulaciones de plaguicidas. Una clase de compuestos relacionados son los PCBs, de los cuales 209 tipos son conocidos. Estos fueron utilizados principalmente como fluidos dieléctricos en transformadores de potencia y condensadores, debido a su baja inflamabilidad, junto con excelentes características de aislamiento térmico y eléctrico. Los bifenilos policlorados son altamente lipofílicos y por tanto la exposición humana a ellos se produce principalmente a través de la cadena alimentaria.

1.2.2 Contaminantes Inorgánicos

Los contaminantes inorgánicos son diversos productos disueltos o dispersos en el agua que provienen de descargas domésticas, agrícolas e industriales o de la erosión del suelo.

Algunos de los contaminantes inorgánicos que se encuentran mayormente en el agua se muestran a continuación (*Rajeshwar & Ibanez 1997*):

Metales: La toxicidad de los metales en ambientes acuosos depende de su forma físico-química (es decir, la especiación). De las especies de metal, dos grupos contribuyen a la toxicidad: iónico simple y formas solubles en lípidos (lipofílico). Las

fuentes principales hoy en día son desechos industriales de procesos como la galvanoplastia, el procesamiento de combustible nuclear, la fotografía, las pilas, la producción y la recuperación del catalizador, y la extracción de otros metales, la producción, el tratamiento, el grabado, la limpieza, el acabado, la recuperación o el perfeccionar procedimientos. Algunos elementos juegan dos papeles, es decir, que son esenciales para los procesos de la vida en pequeñas cantidades, pero tóxicos en cantidades mayores.

El cromo es un carcinógeno, particularmente en el estado de Cr (VI). Las fuentes antropogénicas de cromo son la descarga de efluentes de las torres de refrigeración, la galvanoplastia, electrónica e industrias fotográficas, desechos de teñido oxidativo, la lixiviación de rellenos sanitarios, y las fugas de los centros de tratamiento de madera. El cromo hexavalente es notoriamente móvil en la naturaleza, contribuyendo a la contaminación global de este elemento. Por otro lado, Cr (III) se precipita o es absorbido fácilmente en una variedad de sustratos (incluyendo el suelo) a pH casi neutro. Curiosamente, el cromo trivalente es un elemento esencial para los mamíferos como un regulador de la glucosa, los lípidos y el metabolismo de proteínas.

El plomo en condiciones normales no reacciona con el agua. Sin embargo, cuando el plomo se pone en contacto con aire húmedo, la reactividad con el agua aumenta. En la superficie del metal se forma una pequeña capa de óxido de plomo (PbO); en presencia de oxígeno y agua, el plomo metálico se convierte en hidróxido de plomo (Pb(OH)₂).

El plomo y los compuestos de plomo son generalmente contaminantes tóxicos. Las sales de plomo II y los compuestos orgánicos del plomo son dañinos desde un punto de vista toxicológico. Las sales de plomo tienen en el agua un peligro de clase 2, y por lo tanto son dañinas. Lo mismo se aplica a otros compuestos como el acetato de plomo, óxido de plomo, nitrato de plomo y carbonato de plomo.

Metaloides

Arsénico: El arsénico se encuentra en la corteza terrestre en un promedio de 2-5 ppm. La principal fuente antropogénica de arsénico es de combustibles fósiles (principalmente carbón). La minería prevé una fuente secundaria, especialmente como un subproducto de cobre, oro, plomo y refinación. Al igual que con el plomo, discutido anteriormente, el arsénico disuelto se puede encontrar en aguas naturales en formas tanto inorgánicas como orgánicas. También interfiere con numerosos mecanismos biológicos (por ejemplo, la fosforilación) que dependen normalmente de fósforo. La acción tóxica del arsénico se asemeja a la del plomo y el mercurio. Existe evidencia de que el arsénico también es cancerígeno.

El selenio se encuentra en la corteza terrestre a niveles de aproximadamente 6 ppm. Las principales fuentes para el selenio son las industrias del vidrio y de los fotorreceptores. También se utiliza en diversos dispositivos optoelectrónicos y de rayos X para la formación de imágenes. El selenio es un nutriente esencial a nivel de trazas, y de hecho se añade en pequeñas cantidades a los fertilizantes químicos, alimentos para animales, y varias preparaciones veterinarias. Según informes, el papel beneficioso involucra una relación sinérgica con la vitamina E.

Aniones

Nitrato (NO_3^-): El nitrato en el agua potable ha sido una fuente de preocupación cada vez mayor debido a su toxicidad, especialmente a los niños y adultos con deficiencia de glucosa-fosfato. En realidad, no es el propio ion nitrato que es tóxico, sino más bien el ion nitrito, formado por la acción de la reducción de las bacterias intestinales tales como *E. coli*. En los adultos, por otro lado, el nitrato es absorbido en gran cantidad en el tracto digestivo antes de que ocurra la reducción.

Los casos de "síndrome del bebé azul" o metahemoglobinemia se han registrado y en relación con la acción de complejos de nitrito en la hemoglobina. Además, a niveles de pH del estómago, el nitrito puede generar aminas secundarias (Li M. et al, 2009).

Halógenos

Flúor: La fluoración del agua potable ha sido un asunto de salud pública de gran debate. Los efectos beneficiosos dentales de fluoruro están bien documentados, aunque no se recomiendan niveles altos.

Bromo: El bromuro ha creado interés reciente en la industria del agua potable en relación con los subproductos de desinfección. La cloración o la ozonización de agua que contiene bromuro generan el ión bromato, que es un carcinógeno según lo revelado por ensayos con animales.

Cloro: La química del cloro es la causa de muchos problemas ambientales. Gases que contienen cloro, como los clorofluorocarbonos (CFC) y los HCFC, destruyen el ozono estratosférico y son potentes gases de invernadero, otros como los plaguicidas organoclorados como el DDT (diclorodifeniltricloroetano) dañan la capacidad reproductiva de numerosas aves, los PCB (policlorobifenilos) afectan a todo tipo de peces y mamíferos marinos. El cloro en la naturaleza está en forma de cloruros, retenido a través de fuertes enlaces, y una vez libre, es extremadamente reactivo, uniéndose a átomos de carbono, formando organoclorados, los cuales son compuestos inexistentes en la naturaleza, razón por la que los seres vivos no son capaces de descomponerlos (Costa C. et al, 2009).

1.3 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

El objetivo general de los procesos de oxidación avanzada es la degradación completa de contaminantes de tipo orgánico hasta generar CO_2 , H_2O y una pequeña cantidad de ácidos en condiciones de temperatura y presión cercanas a las ambientales o promover la degradación en compuestos más biodegradables, además de la desinfección y la eliminación de color y/u olor. Se basan en generar radicales libres, llamados radicales hidroxilo (OH^\bullet), el cual es una especie oxidante de carácter no selectivo y con un elevado potencial de oxidación, capaz de reaccionar rápidamente con muchos compuestos orgánicos, quienes promueven reacciones de oxidación. Estas reacciones pueden usarse para degradar los compuestos contaminantes de tipo orgánico por rompimiento de los enlaces carbono-hidrógeno o por adición de centros no saturados o aromáticos (López Ojeda, 2010).

En la tabla 2 se muestra un comparativo de los distintos tipos de oxidantes que se utilizan en las distintas variantes de los procesos de oxidación avanzada y el potencial necesario de formación para obtenerlos.

Tabla. 2. Potenciales de formación de reactivos de uso en tratamiento de aguas residuales (Nesheiwat et al., 2000)

Oxidante	Potencial de formación (V vs. E°)
$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet$ (radicales hidroxilo)	2.80
O_2/O_3 (ozono)	2.07
$\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (peroxodisulfato)	2.01
$\text{MnO}_2/\text{MnO}_4^{2-}$ (ión permanganato)	1.77
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (peróxido de hidrógeno)	1.77
$\text{Cl}^-/\text{ClO}_2^-$ (dióxido de cloro)	1.57
Ag^+/Ag_2 (ión plata II)	1.5
Cl^-/Cl_2 (cloruro)	1.36
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dicromato)	1.23
$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ (oxígeno)	1.23

Los procesos de oxidación avanzada más conocidos y utilizados involucran el uso de ozono, ozono más peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2), luz o radiación ultravioleta (UV), ozono en combinación con radiación UV (O_3/UV), peróxido de hidrógeno y luz ultravioleta (UV/H_2O_2), ozono en combinación con luz ultravioleta y peróxido de hidrógeno ($O_3/H_2O_2/UV$) y el reactivo de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2).

A continuación se describirán algunos de estos procesos:

➤ Luz ultravioleta (UV)

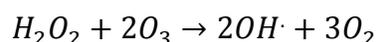
Este método se basa en suministrar energía a los compuestos como radiación UV, la cual es absorbida por las moléculas de éste, que pasan a un estado excitado, promoviéndose las reacciones de oxidación por ruptura de enlaces.

➤ Ozono (O_3)

En un proceso con ozono, hay dos mecanismos de oxidación que se tienen que considerar: La directa, a causa de la reacción entre el ozono y el compuesto disuelto y la forma indirecta, que involucra la reacción entre los radicales producidos en la descomposición del ozono (radicales hidroxilo) y los compuestos que se encuentran inmersos en la solución.

➤ Ozono en combinación de peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)

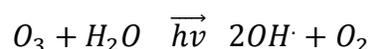
En este sistema los radicales son generados por mecanismos de reacción en cadena entre la interacción del ozono con el peróxido de hidrógeno. La reacción global es la siguiente:



La eficiencia de este proceso puede ser aumentada irradiando luz UV.

➤ Ozono en combinación con radiación UV (O_3/UV)

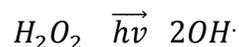
Cuando la energía suministrada por la radiación UV reacciona con el ozono (O_3), tiene lugar la siguiente reacción:



En donde se generan radicales hidroxilo, los cuales serán los que oxidaran a los compuestos contaminantes.

➤ Peróxido de Hidrógeno y Luz Ultravioleta (UV/H₂O₂)

Este método se basa en el hecho de que la radiación con una longitud de onda menor a 400 nm es capaz de “romper” la molécula de H₂O₂, generándose radicales hidroxilo. El mecanismo propuesto para este proceso es:

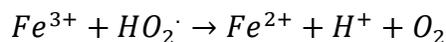
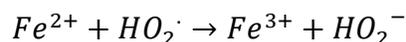
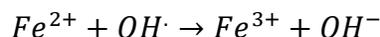


➤ Reactivo de Fenton

Consiste en la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en presencia de sales de hierro en medio ácido. Se generan radicales hidroxilo durante la reacción de descomposición, los cuales son los encargados de degradar los contaminantes presentes en el medio. Se basa en la transferencia de un electrón entre el peróxido de hidrógeno y un metal que actúa como catalizador homogéneo. El más común de los metales usados es el hierro.

Se tienen numerosas ventajas al aplicar este método, una de ellas es que el Fe⁺² es abundante, fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas de oxidación y no hay problemas de transferencia de materia asociados (Cabala et al., 2005).

Las principales reacciones del proceso son:



1.4 ELECTROQUÍMICA

La Electroquímica trata de la interrelación de los fenómenos químicos y eléctricos, así como del estudio de las propiedades eléctricas de las soluciones de los electrolitos, estableciendo una relación entre la acción química y eléctrica de tales sistemas.

En los métodos electroquímicos se emplean dos elementos principales: Las reacciones de reducción (las que ocurren en el electrodo positivo o ánodo) y las reacciones de oxidación (las que ocurren en el electrodo negativo o cátodo).

En cuanto a su aplicación en tratamiento de aguas residuales, los contaminantes pueden ser tratados, ya sea vía oxidación o reducción, involucrando solamente el intercambio de los electrones entre los electrodos, puesto que no hay adición de otros químicos de importancia (salvo que se necesiten condiciones especiales como el control del pH o adición de un electrolito soporte si la conductividad es mínima). Los tratamientos electroquímicos incluyen a su vez métodos directos e indirectos, aplicando pares redox o electrogenerando agentes oxidantes.

Se puede lograr la degradación parcial (reducción de la toxicidad) o la descomposición completa de los contaminantes. La descomposición completa del material orgánico significa la oxidación a dióxido de carbono y agua en condiciones normales de temperatura y presión (López Ojeda, 2010).

Si el electrodo actúa directamente sobre los contaminantes oxidándolos o reduciéndolos, entonces la reacción se clasifica como directa, pero, si el tratamiento no es realizado por el electrodo mismo sino que es por la generación de especies intermediarias (por ejemplo la obtención de Cl_2 , hipoclorito, peróxido de hidrógeno, ozono, el reactivo de Fenton, peroxodisulfato y agentes coagulantes entre otros) entonces se clasifica como proceso indirecto (Juttner K., 2000).

Algunas ventajas de los procesos electroquímicos son (Juttner K., 2000):

- Poseen una gran versatilidad para lograr reacciones de oxidación directa o indirecta, reacciones de reducción, separación de fases, cambios de concentración o dilución, posibilidad de aplicación a contaminantes presentes en gases, líquidos y sólidos, así como el tratamiento de pequeños a grandes volúmenes, de microlitros hasta decenas de litros.
- Eficiencia energética: Los procesos electroquímicos en general tienen requisitos de temperatura más bajos que sus contrapartes no electroquímicos, por ejemplo, la incineración térmica. Los electrodos y los reactores pueden ser diseñados para reducir al mínimo las pérdidas de potencial causadas por la distribución de corriente no homogénea, la caída de tensión y reacciones secundarias.
- Posibilidades para la automatización: Las variables inherentes del sistema de procesos electroquímicos, por ejemplo, el potencial de electrodo y la corriente en el reactor, son particularmente adecuados para facilitar la automatización de procesos.
- Costo: Los reactores y equipos periféricos son simples si se diseñan bien de modo que poseen costos de construcción y operación muy bajos.

A pesar de estas ventajas, los procesos electroquímicos son de naturaleza heterogénea, lo que significa que las reacciones se llevan a cabo en la interface de un conductor electrónico (el electrodo) y un medio de conducción de iones (el electrólito). Esto implica que el rendimiento de los procesos electroquímicos puede sufrir de limitaciones de transferencia de masa y por el tamaño de la zona específica del electrodo. Otro punto importante es la durabilidad de los componentes del reactor que están en contacto con un medio agresivo y, en particular, la estabilidad a largo plazo y la actividad del material del electrodo.

1.5 OXIDACIÓN ANÓDICA

Como se ha mencionado, en los últimos tiempos han surgido nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas residuales entre las que se encuentran los métodos electroquímicos. Dentro de estos métodos, la oxidación anódica es una opción viable, debido a que puede propiciar reacciones de oxidación en condiciones fuera del alcance de otros métodos más convencionales, como los procesos biológicos.

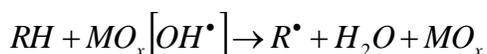
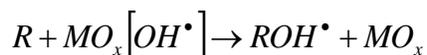
La oxidación anódica propicia la reacción electroquímica de las sustancias con la superficie de un ánodo, el cual en presencia de compuestos orgánicos contaminantes propicia la degradación y formación de subproductos con menor toxicidad, además, puede ser empleada para generar especies oxidantes auxiliares que pueden ayudar a la degradación de los compuestos orgánicos.

Cuando se lleva a cabo la oxidación de materia orgánica, se observa que al ocupar cierto tipo de electrodos (los llamados electrodos no-activos) se puede dar el caso de oxidar hasta llegar a una mineralización (CO_2 y agua), mientras que el uso de otro tipo de electrodos, denominados activos, sólo favorece la oxidación parcial.

El mecanismo de oxidación de compuestos orgánicos en un proceso de oxidación anódica involucra la electrólisis y la activación del agua en el ánodo, la cual, dependiendo del tipo de material usado en el electrodo, por ejemplo, un óxido metálico, se pueden generar radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) (Torres E. et al, 2003):



Estos radicales pueden adsorberse sobre la superficie del electrodo denotado como MO_x pudiendo reaccionar posteriormente con los compuestos orgánicos presentes:



Generándose CO_2 y agua como productos finales en condiciones ideales.

En la Figura 1 se muestran los tipos de mecanismos posibles en la oxidación anódica:

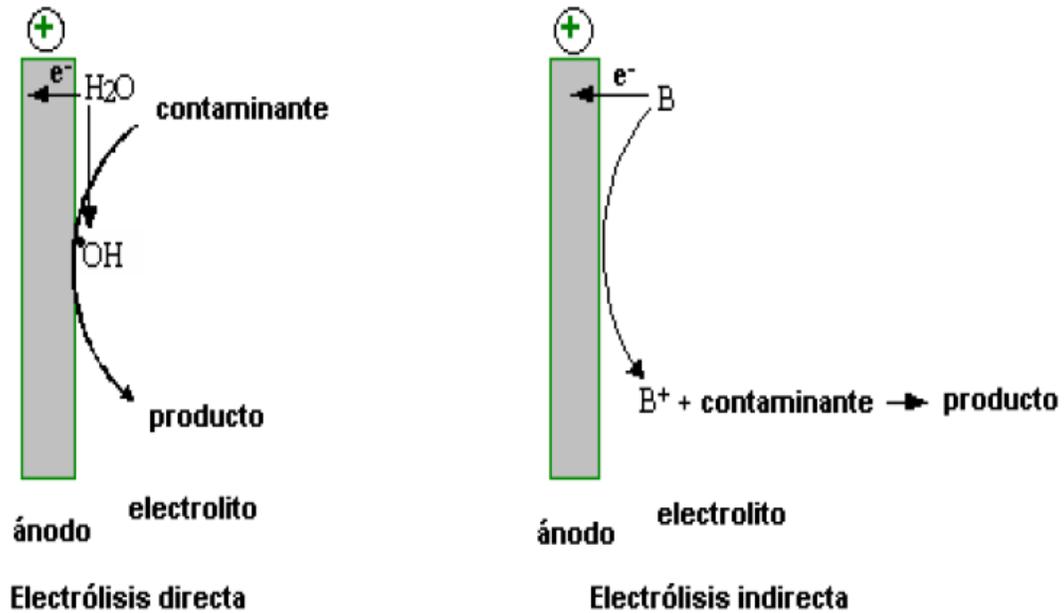


Figura.1 Tipos de mecanismo de oxidación anódica: directa e indirecta (López Ojeda, 2010).

Para hacer más visible la diferencia que existe en los electrodos dependiendo del material de su elaboración, la tabla 3 muestra los principales electrodos utilizados así como sus potenciales de oxidación:

Tabla. 3. Diferencias en el potencial de oxidación y sobrepotencial de evolución de O₂ (Conminellis et al, 2010).

Electrodo	Potencial de Oxidación (V vs. E°)	Sobrepotencial de Evolución de O ₂ (V vs. E°)	Entalpia de adsorción de M-OH (Quimisorción de radical OH)	Poder de oxidación del ánodo
TiO ₂ -RuO ₂ (DSA-Cl ₂)	1.4-1.7	0.18	↑	↓
Ta ₂ O ₅ -IrO ₂ (DSA-O ₂)	1.5-1.8	0.25		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1.9-2.2	0.7		
p-Si/BDD (referencia)	2.2-2.6	1.3		

Durante el proceso de oxidación de contaminantes orgánicos, se ha visto que la utilización de cierto tipo de electrodos favorece la mineralización completa de estos compuestos, mientras que el uso de otro tipo de electrodos solo favorece la oxidación parcial de estas sustancias. De ahí que también puede usarse una clasificación usando los términos de combustión, para el caso de la oxidación completa y de conversión cuando es oxidación parcial.

1.6 TEORÍA DE LA OXIDACIÓN ANÓDICA

Se destaca dentro de la literatura que las investigaciones donde se emplean electrodos tipo DSA se encuentran mecanismos de rutas de oxidación diferentes.

En la Figura 2 se muestra un diagrama del mecanismo de la oxidación anódica propuesto por Comninellis. El primer mecanismo indica que la oxidación de los compuestos orgánicos ocurre mediante reacciones electroquímicas en la superficie del óxido metálico con el que está recubierto el electrodo (Chuanping et al, 2003).

Esto quiere decir que el óxido metálico reacciona con las moléculas de agua del medio para formar radicales hidroxilo de manera directa, las cuales a su vez son adsorbidas en la superficie del electrodo, oxidando al compuesto orgánico en reacciones posteriores, las cuales compiten entre sí. Los radicales hidroxilo también pueden migrar hacia la solución, reaccionando con la materia orgánica que llega a la superficie del electrodo.

El segundo mecanismo indica que los radicales hidroxilo formados interactúan con el oxígeno cercano al ánodo para formar un óxido metálico superior, el cual puede oxidar directamente a los contaminantes orgánicos. Puesto que se genera un proceso cíclico de óxido-reducción, el óxido metálico regresa a su estado original (Comninellis et al, 1996).

En un electrodo no-activo, la oxidación de compuestos orgánicos se produce a través de radicales hidroxilos adsorbidos que son generados a partir de la oxidación del agua. Estos radicales hidroxilo pueden conducir a la oxidación completa de los compuestos orgánicos, es decir hasta CO_2 y agua (paso 5, Figura 2). En un electrodo activo, la reacción se produce a través de un estado de oxidación más bajo de los sitios de la superficie de óxido de metal, generalmente resulta en una oxidación parcial de los compuestos orgánicos (paso 4, Figura 2) (Zanta C. et al, 2003).

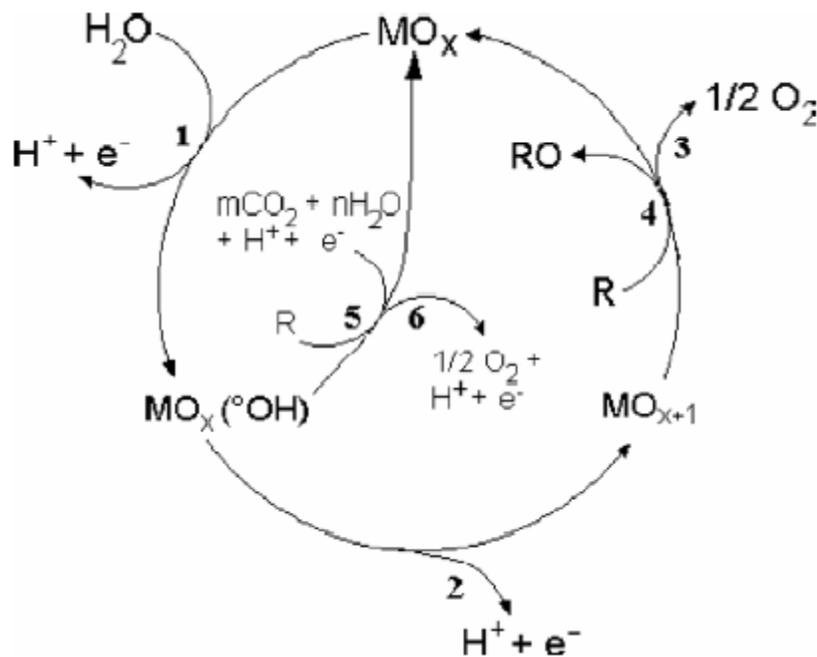


Figura.2 Mecanismo de la oxidación anódica (Comninellis et al, 1996).

En los electrodos DSA, la oxidación electroquímica de los compuestos orgánicos ocurre por medio de la evolución simultánea de reacciones con el oxígeno disuelto en el medio. Estas son reacciones secundarias que compiten con la oxidación orgánica misma y en determinados casos, disminuyen la eficiencia de la corriente del proceso.

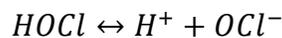
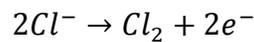
1.6.1 EFECTO DEL CLORO

La eficacia de la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos depende de muchos factores, incluyendo el material del electrodo, la densidad de corriente, el régimen de flujo dinámico, el pH y la presencia en la solución de especies capaces de actuar como mediadores. En particular, el efecto de los iones de cloruro en las actuaciones del proceso ha sido el objeto de numerosas investigaciones por dos razones principales.

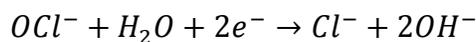
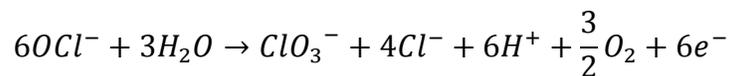
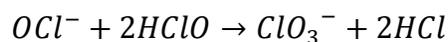
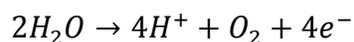
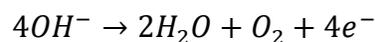
En primer lugar, la adición de iones cloruro puede causar un aumento en la eficiencia de degradación debido a la participación de cloro activo en el proceso de oxidación. En segundo lugar, los iones de cloro están a menudo presentes

en los efluentes líquidos y en las aguas naturales, lo que hace que la participación de cloro activo sea en algunos casos inevitable. Por otro lado, se puede dar la formación de productos intermedios halogenados más tóxicos que los compuestos originales.

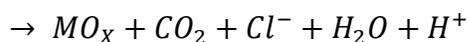
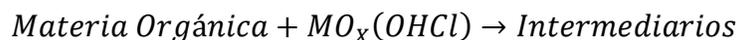
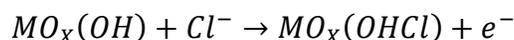
Con el fin de explicar el efecto positivo de la adición de cloruro de sodio hacia la oxidación electroquímica de muchos compuestos orgánicos, se ha señalado que el cloruro puede conducir a la formación de hipoclorito, ácido hipocloroso, clorato y perclorato dependiendo del pH, los cuales pueden oxidar a los compuestos orgánicos cercanos al ánodo o en la solución (Scialdone O. et al, 2009).



Estas reacciones químicas pueden estar en competencia con la evolución de oxígeno, la cloración química y la formación electroquímica.



Para dar cuenta de algunos resultados experimentales y en particular para la diferente distribución de subproductos observado en el tratamiento electroquímico en presencia de Cl^{-} y en la oxidación química con $NaCl$, algunos autores hacen notar el papel que juegan las reacciones electroquímicas en la superficie, en el cual los radicales de cloro y oxiclora adsorbidos interactúan en el mecanismo de reacción.



1.7 ELECTRODOS DSA

Los electrodos dimensionalmente estables (DSA o dimensional stable anodes por sus siglas en inglés) consisten de un soporte metálico el cual se busca sea un metal o material inerte, el que comúnmente es titanio conteniendo un recubrimiento hecho de una mezcla de óxidos de metales nobles.

Su constitución los define como dispositivos que utilizan polvo comprimido adherido a una superficie sólida. Esto asegura que su área superficial sea mucho más grande que el área geométrica. Si se comparan los electrodos de óxido con los que utilizan grafito, o aleaciones de Pt-Ir, los óxidos exhiben mayor actividad, y son comparables a los electrodos que utilizan aleaciones metálicas simples (López Ojeda, 2010).

Las principales características de utilización en este tipo de electrodos son:

- Proveen de elevada área superficial
- Tienen alta conductividad eléctrica
- Poseen buenas propiedades electro-catalíticas
- Tienen estabilidad mecánica y electroquímica prolongada
- Poseen elevada selectividad
- Tienen bajo costo de elaboración.
- Son inocuos

Cuando se recubre al electrodo con la mezcla de óxidos de elementos diferentes, comúnmente llamado “dopaje”, hay un aumento de actividad electro-catalítica a comparación de los óxidos de metales simples. El recubrimiento permite el

transporte de carga eléctrica entre la base de metal y la interface del electrodo y el electrolito. Hay que notar que la elección del recubrimiento se hace con base en su estabilidad electroquímica y por su selectividad, es decir por su capacidad de catalizar las reacciones que se buscan desarrollar.

Los electrodos DSA manufacturados de mezclas de óxidos de metal nobles muestran así un mejor desempeño que aquellos que sólo consisten en metal puro. Los óxidos puros de RuO_2 e IrO_2 , son los más usados, pero presentan algunos problemas a resolver. Cuando se usan en diversas condiciones con medios muy agresivos, ocurre la pérdida de material activo, ya sea por el ataque químico o por propia corrosión electroquímica.

De ahí la necesidad de utilizar mezclas de óxidos en la manufactura de electrodos de tipo DSA. Así, se tienen combinaciones de óxidos que funcionan como estabilizadores (como el TiO_2), otros que proporcionan excelentes propiedades conductoras (por ejemplo mezclas con IrO_2 y RuO_2) o la posible adición de óxidos no conductores pero que cambian sus propiedades al estar combinados (como en el caso del SnO_2).

El material del electrodo es el factor clave en el desarrollo de las técnicas electroquímicas de oxidación de modo que los electrodos deseados deben cumplir con tres requisitos primordiales (Adams B. et al, 2009):

- Una alta eficiencia en la degradación del contaminante
- Una alta estabilidad bajo condiciones de polarización anódica y ataque químico
- Poseer bajo costo de elaboración y manufactura

Óxido de Titanio (TiO₂)

El óxido de titanio es un compuesto multifuncional debido a sus propiedades catalíticas: Se emplea para remover óxidos de nitrógeno del aire, en la síntesis de compuestos biodegradables, en la manufactura de pastas de dientes, pinturas, compuestos cerámicos, acabados automotrices, cosméticos, en procesos de fotocatalisis, membranas, baterías de litio, sensores químicos altamente específicos, celdas solares y de manera particular, electrodos (las propiedades de los electrodos fabricados con TiO₂ dependen de las características de las soluciones precursoras empleadas para fabricarlos, las cuales determinan la porosidad, el área superficial y el espesor de la película final).

El TiO₂ posee propiedades foto-catalíticas útiles en procesos de tratamiento de agua y aire, teniendo dos métodos de aplicación principales.

- TiO₂ suspendido en un medio acuoso
- TiO₂ inmovilizado en un material soporte

Desde un punto de vista económico, las técnicas de inmovilización en un sustrato son la solución más viable. Para la inmovilización de TiO₂ en soportes se han investigado muchas técnicas, involucrando el estudio en sustratos tales como vidrio, cuarzo, arena, sílica, carbón activado, zeolita, fibras de carbono, placas y mallas metálicas.

Aunque los sistemas suspendidos o de lecho empacado producen buenos resultados, tienen un problema asociado: Las partículas de muchos polvos producidos por la industria están en el rango de 30-200 nm, lo que causa que los reactores deben ser diseñados con separadores líquido-sólido, lo que incrementa el costo total del proceso. Otro problema es que las partículas en suspensión en el efluente, al no ser totalmente removidas, pueden causar turbidez, lo que dificulta el tratamiento posterior (Agrios et al, 2005).

Óxido de Rutenio (RuO₂)

El óxido de rutenio fue utilizado por primera vez como material para la fabricación de electrodos en 1968. Es uno de los compuestos más ampliamente usados en

aplicaciones electroquímicas por cualidades electro-catalíticas ya que, cuando es empleado como parte activa en un ánodo, tiene la capacidad de sobrepasar el potencial necesario para los procesos de evolución de oxígeno y posee además una gran estabilidad mecánica. Cuando se usa para la oxidación de compuestos orgánicos, promueve reacciones de conversión, las cuales pueden llegar, hasta la generación de CO₂ y agua.

También puede usarse para mezclas de óxidos metálicos, como la mezcla de SnO₂-Sb₂O₅, aumentando su resistencia y durabilidad (Evdokimov 2002).

Se conoce que el óxido de rutenio es un buen electrocatalizador para el desprendimiento de cloro, algunos electrodos con películas basadas en óxido de rutenio son empleadas para la producción de cloro en industrias de cloro-álcali (Shenyng C. et al, 2011).

El RuO₂ es conocido por ser el electrocatalizador más atractivo. Este óxido ha exhibido una excelente actividad en ambas evoluciones de cloro y oxígeno.

SnO₂-Sb₂O₅

Dentro de los electrodos típicos DSA más estudiados están los de diamante dopado con boro (BDD), y varios electrodos de óxido de grafito, de carbono vítreo de platino incluyendo PbO₂, IrO₂, RuO₂ y el SnO₂.

El SnO₂ puro es un semiconductor lo que le da una muy alta resistividad a temperatura ambiente, por lo que no se puede utilizar como un material de electrodo directamente. Al mezclarlo con sales de antimonio (Sb) se aumenta su conductividad eléctrica.

Los electrodos de óxido de estaño y antimonio (SnO₂-Sb₂O₅) contienen alto sobre potencial de evolución de oxígeno, lo que los hace aptos para el tratamiento electroquímico de aguas residuales debido a la generación de radicales hidroxilo y al bajo costo en comparación con otro tipo de óxidos de metales tales como el RuO₂ e IrO₂, aunque a pesar de sus ventajas este tipo de electrodos tiene un periodo de vida útil muy corto (los mecanismos de fallo en los ánodos DSA incluyen pérdida del material de recubrimiento al desprenderse de la superficie del electrodo hacia la

solución de electrolito, la formación de una capa resistiva entre el sustrato y el revestimiento, es decir la generación de una capa no conductora, formada en la superficie exterior del recubrimiento que impide el intercambio de electrones) lo que evita que tenga una mayor propagación.

1.8 CONTAMINANTES MODELO

1.8.1. Fenol

Los fenoles, como una serie de contaminantes, se refieren a los derivados aromáticos que contienen uno o más grupos hidroxilo.

De entre todos los compuestos orgánicos conocidos, los compuestos fenólicos han sido uno de los más estudiados en cuestiones ambientales. El fenol es elegido como sustancia modelo debido a su baja biodegradabilidad y por ser el producto intermedio en la ruta de oxidación de compuestos aromáticos de mayor peso molecular lo cual lo hace idóneo en investigaciones de tratamiento de agua.

Los fenoles, al igual que los alcoholes, experimentan reacciones que incluyen la ruptura del enlace oxígeno-hidrógeno del grupo OH. El carácter ácido de los fenoles radica en la relativa estabilidad de los aniones que se forman en la ionización, y en el efecto de solvatación. El fenol reacciona con bases fuertes para formar las sales llamadas fenóxidos, algunas veces feonatos o fenolatos.

Su estructura simple permite que puedan realizarse análisis en cuanto a los subproductos formados, además de ser uno de los contaminantes más encontrados en efluentes de tipo industrial (La Grega et al, 1994). El término fenol no solo es aplicado a este compuesto, sino que también hace mención de toda una clase de compuestos aromáticos cuya característica principal es tener un grupo hidroxilo unido al anillo aromático o a un sistema de anillos complejos. En la figura 3 se muestran algunos de ellos.

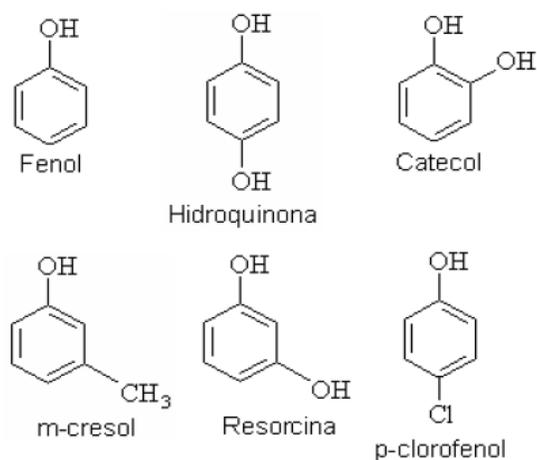


Figura.3 El fenol y sus derivados más comunes (Morrison et al., 1990).

Debido a su amplia utilización, el fenol puede encontrarse en un gran número de efluentes industriales. Sirve como intermediario para la manufactura de nylon, resinas, antioxidantes, medicinas, tintas, pinturas, herbicidas, fibras epóxicas, resinas fenólicas y disolventes de petróleo. Está presente en la atmósfera por la emisión de motores de vehículos así como por la foto-oxidación de benceno (Fares Al-Momani, 2003). El fenol es producido de forma natural e industrial. De manera natural se forma en algunos alimentos, desechos animales, desechos humanos, por la descomposición de materia orgánica además de generarse por medio del metabolismo de aminoácidos aromáticos. También existe ya sea en forma libre o combinada, lo que da lugar a los llamados compuestos fenólicos.

Toxicidad del fenol

Los compuestos fenólicos poseen un olor característico y son usados en la formulación de desinfectantes, deodorizantes, pinturas y antiguamente en anestésicos para la piel. La ingestión de pequeñas cantidades puede causar vómito, colapso circulatorio, parálisis, convulsiones y coma. En exposiciones a fluidos o vapores se tiene reportado un incremento a la sensibilidad de la luz y congestión nasal. El envenenamiento de características fatales puede ocurrir a través de la simple absorción por la piel. Algunos compuestos fenólicos interfieren con el sistema endocrino y minimizan el funcionamiento de las hormonas (Fares, 2003).

El fenol puede entrar al cuerpo humano a través de aguas contaminadas, comidas u otros productos que contengan compuestos fenólicos. Es fácilmente absorbido a través de la piel o las mucosas, particularmente por el tracto gastrointestinal e igualmente puede ser inhalado en el aire o el humo (Dreisbach et al., 1980).

Los pulmones, la mucosa gastrointestinal y el hígado constituyen los sitios más importantes del metabolismo fenólico. Además su acción corrosiva mata las terminaciones nerviosas y causa necrosis muscular, acidosis metabólica, hiperventilación, insuficiencia y lesiones renales, colapso cardiovascular y trastornos neurológicos (Litter et al., 1986).

Mecanismo de Reacción

En la figura 4 se muestra la acción del radical hidroxilo sobre la molécula del fenol:

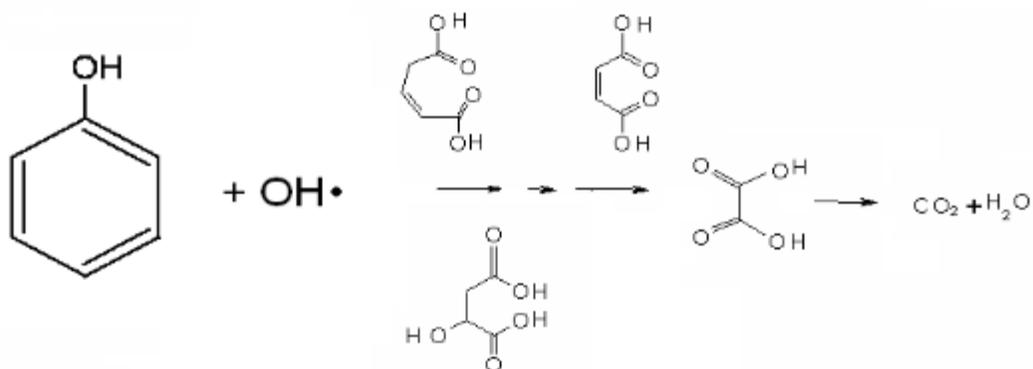
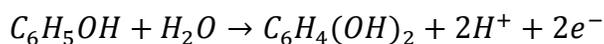
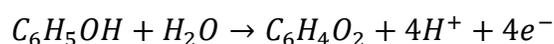


Figura.4 Acción del radical hidroxilo sobre el fenol (Wu D. et al 2007).

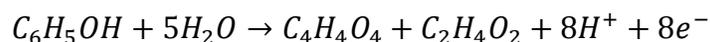
Las reacciones generadas a partir de los electrodos DSA se muestran a continuación:



Fenol Hidroquinona o catecol

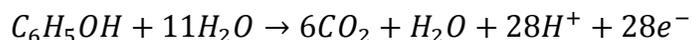


Fenol 1,4-benzoquinona



Fenol Ácidos maleico o fumárico

Para el caso de los electrodos activos como es el caso de los electrodos de IrO₂ y RuO₂ generalmente son estas sus reacciones pero para el caso de los no activos como por ejemplo PbO₂ o SnO₂ les sucede otra reacción la cual implica una mineralización completa:



La cual nos dice que todo el fenol contenido se oxida hasta llegar a la formación de CO₂, el electrodo de BBD también muestra este mecanismo para el fenol ya que llega a la mineralización también.

1.8.2. 4-Nitrofenol

Un grupo particular de sustancias orgánicas, clasificados como contaminantes orgánicos de alta prioridad en el agua, son los nitrofenoles.

Los nitrofenoles son considerados como residuos peligrosos por la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU (OSHA 2012). Los nitrofenoles son productos químicos manufacturados que no pueden ser degradados de forma natural en el medio ambiente; están involucrados en la síntesis de muchas sustancias químicas, particularmente en el campo de los pesticidas, algunos de sus derivados se utilizan como insecticidas y herbicidas. También están presentes en las aguas residuales procedentes de las actividades de fabricación de las industrias de minería, plásticos y farmacéuticos (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1992). Los nitrofenoles son intermediarios en la síntesis de pesticidas y colorantes, y a menudo se encuentran en las aguas residuales como resultado de la transformación troposférica de alquil bencenos. Estos compuestos presentan importantes riesgos para la salud ya que son cancerígenos (Liu H. 2008).

Se sabe que la presencia de un grupo nitro aumenta la resistencia de los compuestos fenólicos a la degradación química y biológica, por lo que es difícil el tratamiento de las aguas residuales con estos contaminantes.

Los fenoles para-sustituídos (como el 4-nitrofenol) están comúnmente presentes en las aguas residuales industriales. Como muchos de estos compuestos son tóxicos o no biodegradables, no pueden ser tratados con tecnologías convencionales, aunque los efluentes que contienen estos contaminantes pueden ser dispuestos mediante la incineración. Sin embargo, esta tecnología tiene costos de operación muy elevados y no es amigable con el medio ambiente (por la posible liberación de compuestos orgánicos volátiles). Por lo tanto, hay una necesidad de buscar alternativas de tratamiento más eficientes (Torres R. A. 2003).

Cuando el nitrofenol se oxida, los mecanismos de reacción sugieren que el grupo nitro, al separarse del anillo aromático, queda principalmente en la forma de nitrato

y amoniaco. Sin embargo, hablando en términos generales, los grupos nitro se transforman principalmente al radical nitrato. Los iones nitrito se transforman a nitrato (Liu H. 2008).

Toxicidad

Según la NOM-052-SEMARNAT-2006 , el 4- nitrofenol está considerado como un contaminante con toxicidad crónica la cual es la propiedad de una sustancia o mezcla de sustancias de causar efectos dañinos a largo plazo en los organismos, generalmente a partir de exposiciones continuas o repetidas y que son capaces de producir efectos cancerígenos, teratogénicos o mutagénicos.

Mecanismo de Reacción

En investigaciones de oxidación de soluciones sintéticas de 4-nitrofenol se ha encontrado que después de la apertura del anillo, ocurre la formación de derivados del fenol (como el 1,4-benzoquinona) y estos terminan en la formación de ácidos carboxílicos tales como los ácidos maleico, fumárico y oxálico. La tabla 4 muestra los intermedios aromáticos encontrados durante la oxidación de p-fenoles sustituidos.

Tabla. 4. Fenoles p-sustituidos y productos de degradación en medio ácido identificados por HPLC (Torres R. A. 2003).

Compuesto Inicial	Productos
Hidroquinona	Benzoquinona
p-ácido hidroxibenzoico	3,4-ácido dihidroxibenzoico Hidroquinona Pirocatecol
p-Nitrofenol	p-Nitrocatecol Hidroquinona Benzoquinona Pirocatecol
Fenol	Hidroquinona Benzoquinona Pirocatecol
p-Clorofenol	Hidroquinona Benzoquinona Pirocatecol

En la figura 5 se muestran las rutas posibles para este tipo de contaminantes a través de reacciones por medio de un electrodo DSA:

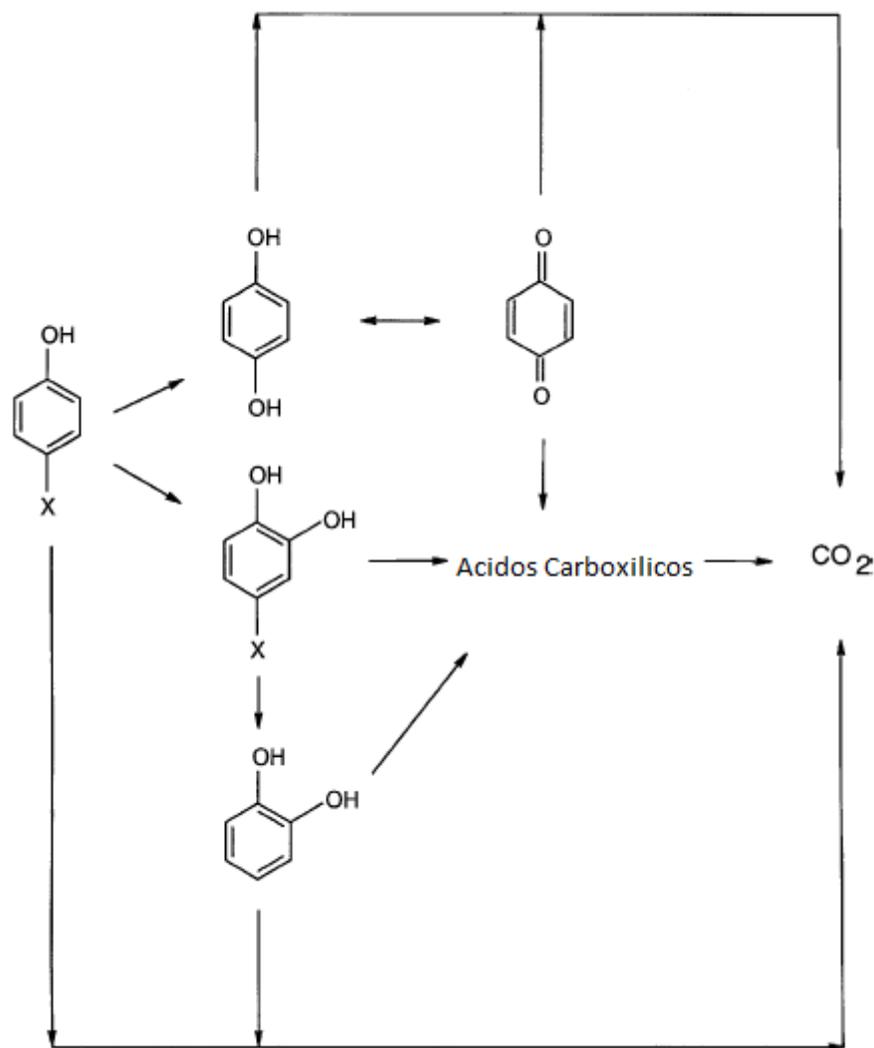
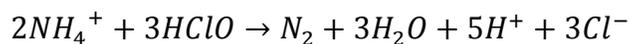


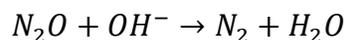
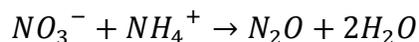
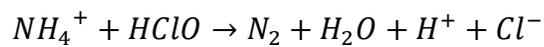
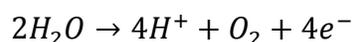
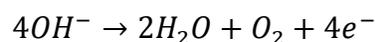
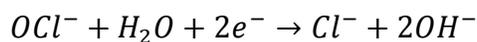
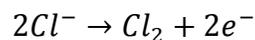
Figura.5 Vía general de reacción del 4-nitrofenol por vía electroquímica (Torres R. A. 2003).

Por otro lado, si hay presentes iones cloruro en la solución, se puede generar cloro en el ánodo e inmediatamente reacciona con el agua para formar hipoclorito, que reacciona con el amonio producido a partir del grupo nitro durante la electrólisis. La reacción es



El nitrógeno es el principal producto estable. Además también es posible llevar a cabo la reducción catódica de nitrato y nitrito producidos por la oxidación del amonio a nitrógeno gaseoso.

A continuación se muestran las reacciones de reducción sufridas por los iones amonio por generadas por él cátodo de grafito (Li M. et al, 2009):



1.9 INGENIERÍA ELECTROQUÍMICA

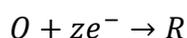
La Ingeniería Electroquímica es un tema multidisciplinario que abarca el diseño, caracterización y operación de reactores y procesos electroquímicos.

Los reactores electroquímicos se utilizan para una amplia gama de aplicaciones, que van desde las determinaciones analíticas hasta la síntesis a gran escala con la facilidad de ayudar a la mejora del medio ambiente.

Tanto en el laboratorio como en la industria, el reactor electroquímico es un componente clave en un proceso electroquímico y debe ponerse especial atención en su diseño para lograr una alta tasa de conversión de reactante a producto, así como una alta eficiencia de corriente para la reacción deseada. En vista de las diversas aplicaciones que tiene la electroquímica en el ámbito de la investigación se han desarrollado diferentes diseños de reactores electroquímicos que van desde las configuraciones tradicionales de placa dentro del tanque hasta diseños más sofisticados, utilizando por ejemplo, filtros prensa, porosidad tridimensional o electrodos de rotación.

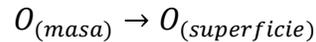
Las reacciones electroquímicas son procesos redox heterogéneos, que se producen a través de la transferencia de carga en la interfaz entre un electrodo y un electrolito. Una gran variedad de importantes reacciones electroquímicas y aplicaciones industriales surgen en la síntesis química, como por ejemplo: en el control de la contaminación, el almacenamiento de energía y en la monitorización de los contaminantes.

Muchos reactores electroquímicos operan bajo condiciones de corriente límite y la tasa general de la reacción está restringida por la velocidad de convección-difusión de especies hacia la superficie del electrodo. Este modo de operación se encuentra cuando el sobrepotencial en el electrodo es alto y la velocidad del proceso depende entonces del reactivo que alcance al electrodo. La oxidación (O) y la reducción (R) de un par redox O / R puede ser considerado como (Trinidad P. et al ,1998):

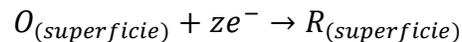


La reacción catódica puede considerarse que tenga lugar a través de un mecanismo de tres etapas:

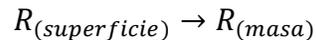
Transporte masivo de reactivo hacia el electrodo:



Electrones (o carga) de transferencia en la superficie:



Transporte de masa de producto lejano:



Para el caso de la reacción electroquímica, en la que el sobrepotencial es suficientemente alto, la velocidad de reacción se vuelve solo dependiente de la velocidad a la que el reactivo se suministra al electrodo.

En este caso, el proceso es dominado por el control por transporte de masa, es decir, la reacción se convierte en la tasa de control de paso, y la tasa de producción depende solamente de las condiciones de flujo de fluido en el reactor.

Se consideran dos tipos de flujo ideal en un reactor, flujo de tapón y mezcla perfecta. En el primer caso se supone que el flujo del fluido es continuo a través del reactor sin que se mezcle el flujo de entrada con el de salida. Las concentraciones de reactivos y productos son ambas funciones de la distancia pero son independientes del tiempo. Como resultado, el tiempo de residencia debe ser igual para todas las especies en el reactor.

Un reactor con tales propiedades se llama un reactor de flujo de tapón (o flujo de pistón) (PFR). Muchos reactores prácticos se aproximan así a un comportamiento PFR, incluyendo diseños basados en placas paralelas y las células de electrodos tridimensionales.

El ejemplo más común de un reactor perfectamente mezclado es el reactor discontinuo simple en el que el reactivo se agita continuamente durante un tiempo de proceso por lotes, en el cual se produce la reacción. Mediante el tiempo de operación por lotes, la concentración de reactivos y productos cambia progresivamente. En cualquier instante, sin embargo, la composición del electrolito es uniforme a través del reactor. El reactor discontinuo se utiliza ampliamente debido a su simplicidad y versatilidad. Los reactores por lotes se utilizan para operaciones a pequeña escala en los que son más económicos que los reactores continuos. También se utilizan como dispositivos de análisis, ya que las tasas de reacción pueden ser seguidas como una función de la composición de electrolito.

Un tanque perfectamente agitado con un flujo continuo a través del reactor se llama un reactor de tanque continuamente agitado (CSTR). En este caso, la concentración de reactivos y productos son uniformes en todo el reactor. La concentración de reactante dentro del reactor es igual a la concentración de salida, C (OUT), y es independiente del tiempo. Un electrodo de cilindro rotatorio en el flujo turbulento puede aproximar a este modelo, al igual que un diseño de una placa dentro del tanque con posibilidad de agitar al electrolito.

En este caso, se proporcionan ecuaciones teóricas para el diseño del reactor, se presentan para permitir que el rendimiento del reactor se describa en términos de conversión y como una función del coeficiente de transporte de masa, k_m .

Para el análisis de un reactor es necesario configurar un balance de materiales (por unidad de tiempo), con el fin de determinar las ecuaciones para el diseño de reactores.

El balance de materia se basa en el principio de la conservación de la materia y en el caso del componente O en la reacción se puede escribir como (Trinidad P. et al ,1998):

$$\begin{aligned} \textit{Tasa de entrada de masa} &= \textit{Tasa de salida de masa} + \textit{el ritmo de pérdida} \\ &= \textit{Tasa de acumulación} \end{aligned}$$

Para el caso de un reactor por lotes, no hay entradas o salidas y la expresión se simplifica a:

$$\text{Tasa de acumulación de } O = -\text{Tasa de desaparición de } O$$

Para el caso de los reactores que operan de manera PFR y CSTR, no hay acumulación de materiales y se puede escribir la ecuación para el componente O de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \text{Tasa de entrada de masa} - \text{Tasa de salida de masa} \\ = \text{Tasa de desaparición de masa} \end{aligned}$$

En una reacción electroquímica la velocidad de desaparición de masa de O (es decir, $d[O]/dt$) viene dada por la expresión:

$$I/zF = -\frac{d[O]}{dt}$$

Donde I es la corriente de la célula, z es el número de electrones que participan en la reacción del electrodo y F es la constante de Faraday. La cantidad de I/zF es la tasa de flujo de material y tiene unidades de moles s^{-1} .

Aquí, la reacción se considera que tendrá lugar bajo el control de transporte de masa y el valor de I es la corriente límite, I_L , está dada por:

$$I_L = Fk_m A c_B$$

Donde k_m es el coeficiente de transporte de masa (un tipo de constante de velocidad heterogénea), A es el área del electrodo y c_B es la concentración de la especie electroactiva en el interior del electrolito.

Es útil expresar el rendimiento del reactor en términos de conversión del reactivo, X_a . En el caso de un sistema de volumen constante, esta puede definirse como:

$$X_a = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = \frac{(O)_0 - (O)_t}{(O)_0} = \frac{c_0 - c_t}{c_0}$$

Donde C_{A0} es la concentración inicial de reactivo ($= [O]_0 = C_{(0)}$) y C_A ($= [O]_t = C_{(t)}$) es el valor final.

Se han obtenido ecuaciones de diseño que expresan la conversión del reactivo en condiciones de reacción controladas por transporte de masas y se resumen en la Tabla 1 para el caso de reactores por lotes, PFR y CSTR.

Las ecuaciones en esta tabla indican que el rendimiento del reactor, en términos de conversión, depende en gran medida del producto del coeficiente de transporte de masa y el área del electrodo, km^2A . En algunos casos, tales como reactores que utilizan electrodos tridimensionales, es difícil separar las contribuciones individuales de km y A .

El valor de km depende de la geometría del reactor, del tipo de flujo (laminar o turbulento) y la tasa de flujo volumétrico. Es muy importante para calcular el valor del producto km^2A ya que este es el factor que determina el rendimiento global del reactor bajo condiciones de reacción controladas por transporte de masa.

Se pueden encontrar varios métodos para la determinación de los valores km^2A en la literatura, estos se basan desde la determinación de la corriente límite desde la corriente de régimen permanente vs las curvas de potencial del electrodo, hasta el método de graficación de la conversión frente a los datos de tiempo o de una correlación del transporte másico. (Trinidad P. et al ,1998)

2. METODOLOGÍA

El trabajo experimental se dividió en 3 etapas, las cuales dependieron del modo de arreglo en el cual se operaron los reactores electroquímicos construidos.

En la primera etapa se utilizó un reactor en modo de operación por lotes, el cual ya se encontraba en el laboratorio. Con este sistema se realizó un rediseño para calcular el área de malla necesaria y así llegar a un porcentaje teórico de oxidación mínima del 80% medido en términos de la DQO, minimizando también el tiempo de experimentación.

Se midió la disminución en la concentración de fenol en soluciones sintéticas por el método del cambio de color y reacción con 4-aminoantipirina y el cambio en el valor inicial de la concentración de la DQO en intervalos de 15 minutos; para el COT se determinó su cambio de concentración inicial con intervalos de 30 minutos. Para el caso del 4-nitrofenol se midió además el NTK para evaluar el cambio en la concentración de compuestos con nitrógeno. Para las soluciones sintéticas de fenol se realizaron experimentos a tres diferentes concentraciones por triplicado de 100mg/L, 300mg/L y 500mg/L. En el caso de 4-nitrofenol, se calculó la concentración para que al momento de la medición de COT se tuviera la misma concentración.

En la segunda etapa se construyó un reactor utilizando un área de 0.164 m² y se realizaron las mismas pruebas para ambos contaminantes a las mismas concentraciones que en la primera etapa continuando en un modo de operación por lotes.

En la tercera y última etapa se construyó otro reactor con las mismas dimensiones y la misma área de malla empleada que en la etapa anterior, repitiéndose los mismos experimentos de oxidación a las mismas concentraciones, solo que esta vez se emplearon los dos reactores en un modo de operación en continuo.

2.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1.1. Preparación de Electroodos

Para la preparación del electrodo de $\text{Ti/TiO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ se empleó una malla de titanio de tipo micro de 21 cm de largo por 22 cm, la cual se limpió con una solución de H_2SO_4 , HCl y HNO_3 concentrados en una relación de 30/30/30 en volumen, dejándola sumergida durante 1 hora, y secando posteriormente a temperatura ambiente.

La solución precursora de TiO_2 se preparó con polvo Degussa P-25 disuelto en 2-propanol y agua destilada, sumergiendo en su totalidad la malla en dicha solución. Utilizando la técnica de electroforesis empleando un ánodo de acero inoxidable y la malla de titanio como cátodo, se le aplicó una diferencia de potencial de 4 V durante 1 minuto. Después el soporte de titanio recubierto se colocó en una mufla para calcinación a una temperatura de 450°C durante 30 minutos y dejando enfriar posteriormente a temperatura ambiente. Se aplicaron 5 capas de TiO_2 de esta manera.

La solución precursora de RuO_2 se preparó con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ disuelto en 2-propanol y agua destilada, sumergiendo en su totalidad la malla recubierta anteriormente de TiO_2 en dicha solución. Utilizando la técnica de electroforesis empleando un ánodo de acero inoxidable y la malla de titanio como cátodo, se le aplicó una diferencia de potencial de 4 V durante 1 minuto, colocando después el soporte de titanio recubierto, en una mufla para calcinación a una temperatura de 450°C durante 30 minutos y dejando enfriar posteriormente a temperatura ambiente. Se aplicaron 5 capas de RuO_2 de esta manera.

Para la solución precursora de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ se utilizarón concentraciones equimolares de SnCl_4 , Sb_2Cl_3 y $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ disueltas en una solución conteniendo

HCl concentrado y 2-propanol. Se repitió el procedimiento anterior aplicando 5 capas de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$.

Posteriormente el electrodo obtenido fue caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y voltamperometría cíclica.

2.2. Sistema Electroquímico

Los experimentos de oxidación en la primera etapa fueron realizados a temperatura ambiente en un reactor de forma cilíndrica con un volumen útil de 2 L en un modo de operación por lotes. En el fondo del reactor se colocó un difusor de aire con el fin de crear un efecto de mezclado.

El cátodo fue una barra de grafito de 14.14 cm^2 de área superficial. Los electrodos se conectaron a una fuente de poder, con la cual se aplicó una diferencia de potencial de 8V para todos los experimentos. El ánodo y el cátodo fueron colocados estando el cátodo de grafito en la parte central y la malla en la parte externa, envolviendo al cátodo. El electrolito soporte fue NaCl 0.1M con un valor de pH de 2 por la adición de H_2SO_4 concentrado.

Las soluciones sintéticas fueron preparadas con agua destilada, fenol a concentraciones de 100, 300 y 500 mg/L y 4-nitrofenol a concentraciones de 192.3, 576.9 y 961.5 mg/L (correspondientes a 100, 300 y 500 mg/L de COT).

El volumen empleado en todas las pruebas fue de dos litros de solución. Las mediciones analíticas para cuantificar la disminución de fenol fueron la Demanda Química de Oxígeno (DQO) con la técnica a reflujo cerrado; disminución de fenol con la técnica de la reacción con 4-aminoantipirina además de medición de COT. Para el caso del 4- nitrofenol se agregó la medición de NTK en las mediciones analíticas.

En la segunda etapa se empleó un área de malla mayor la cual fue de 0.164 m² y se realizaron los mismos experimentos de oxidación a las mismas condiciones, concentraciones y con los mismos contaminantes.

En la tercera y última etapa se emplearon dos reactores con las mismas características que en la segunda etapa, solo que se trabajó en modo de operación en continuo esta vez, teniendo un tiempo de retención hidráulica de 3 horas.

El volumen empleado en esta etapa, para todas las pruebas, fue de 5 Litros de solución midiéndose los mismos parámetros analíticos.

En el diagrama de la figura 6 se muestra la metodología seguida para la experimentación:

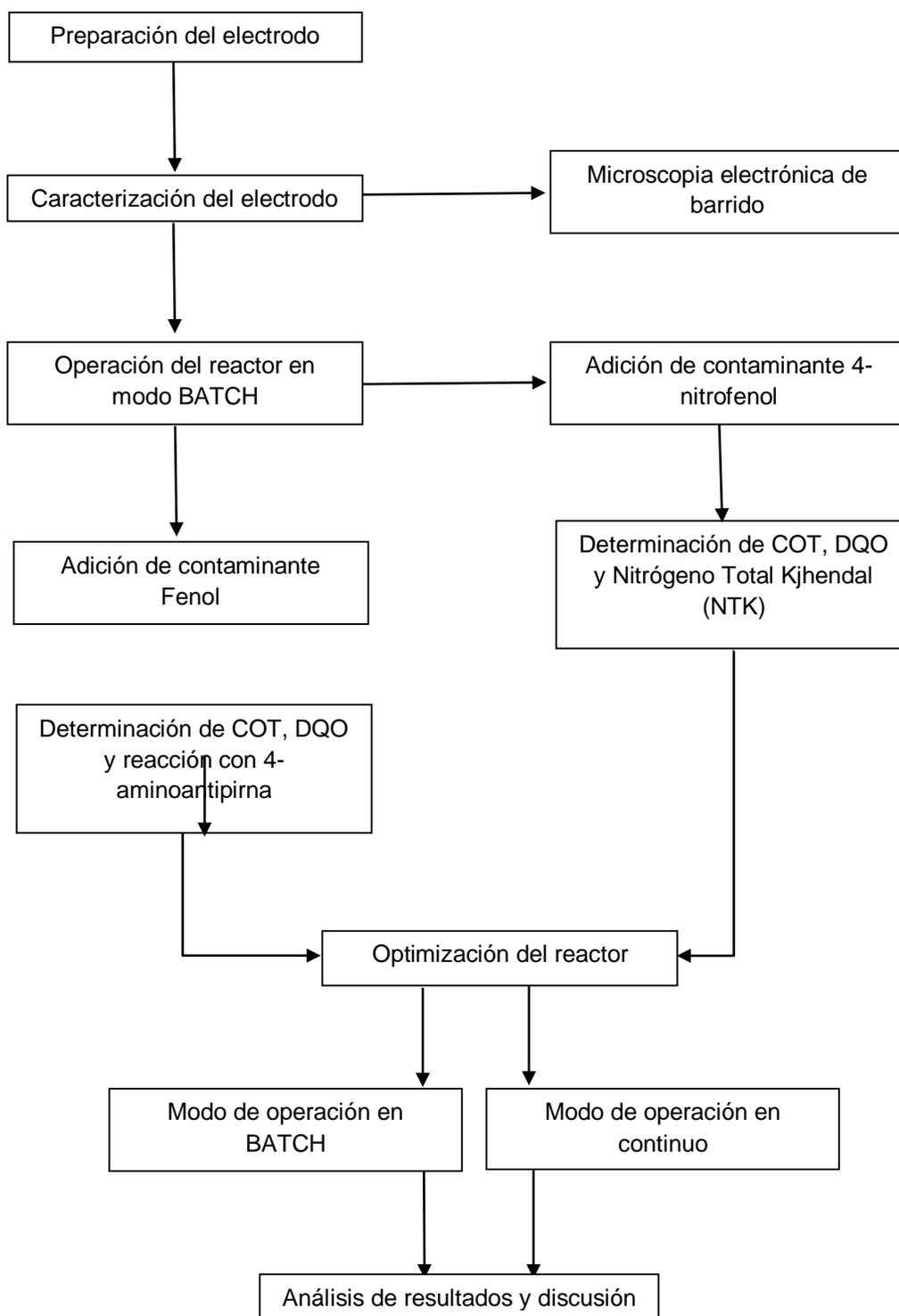


Figura.6 Diagrama de flujo de la metodología experimental

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. Primera etapa: Diseño y caracterización de un reactor por lotes

Los experimentos realizados en el reactor por lotes inicial el cual tenía un área de la malla de 0.02112 m². Se llevaron a cabo pruebas de oxidación en cuanto a la disminución de la concentración de fenol, COT y DQO, así como para el caso del 4-nitrofenol, en la tabla 5 se muestran las condiciones de operación empleadas en dichas pruebas.

Tabla. 5. Condiciones de operación establecidas para el reactor por lotes.

Contaminante	Fenol	4-nitrofenol
Volumen del reactor	2 L.	2L.
Área del electrodo (m ²)	0.02112	0.02112
pH	2	2
ΔV (V)	8	8
NaCl (M)	0.1	0.1

3.1.1. Pruebas con Fenol en un reactor por lotes a diferentes concentraciones.

En la Figura 7 se muestran los resultados obtenidos de la prueba de oxidación para la disminución de fenol a las tres concentraciones de operación, para todos los casos el fenol es oxidado casi en su totalidad en los primeros 240 minutos, siguiendo una tendencia exponencial. A la concentración de 100mg/L se observa como en los primeros 15 minutos el fenol ha sido oxidado, y aumenta el tiempo dependiendo de la concentración, debido a que el área efectiva del electrodo se encuentra ocupada lo cual impide una oxidación más rápida a concentraciones mayores.

Para este tipo de tratamientos electroquímicos están dominados por dos zonas de control, zona de control por corriente y zona de control por transferencia de masa, como se observa en la Figura 7 cuando la tendencia es lineal la zona que actúa es la de control por corriente y cuando pasa a una tendencia exponencial la zona es control por transferencia de masa (Panizza et al., 2008). Lo anterior se aprecia más

a las concentraciones de 300 y 500mg/L debido a que el electrodo a estas concentración es capaz de oxidarlo rápidamente, lo que a las otras dos concentraciones le lleva un tiempo mayor.

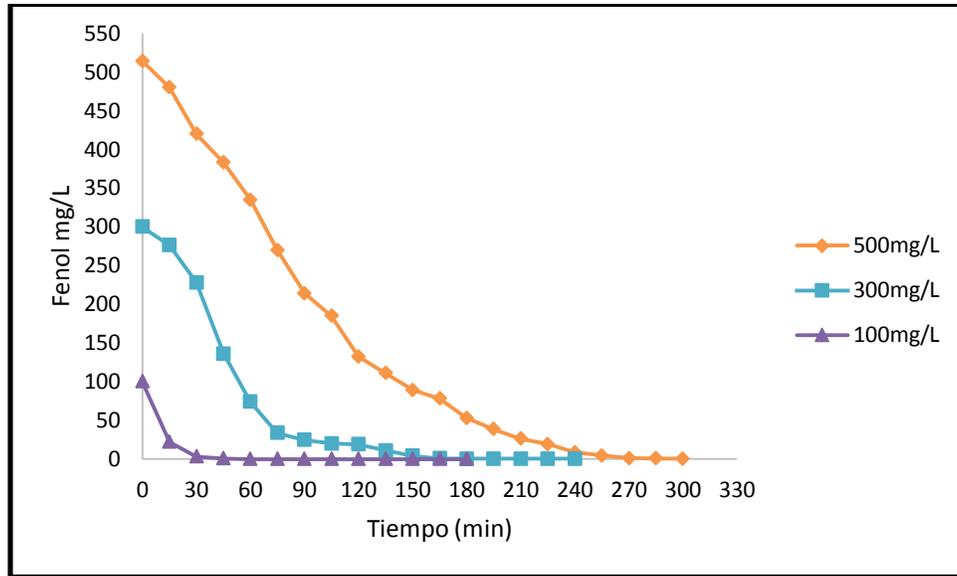


Figura.7 Disminución de la concentración de fenol a diferentes concentraciones.

Los resultados obtenidos de la prueba de oxidación para la disminución de la Demanda Química de Oxígeno (Figura 8), se observa que tiene una disminución constante con una tendencia lineal hasta el cambio donde la disminución es mínima. Se logra remover más del 60% en todos los casos, teniendo una remoción menor a la concentración de 100mg/L, esto puede atribuirse a la formación de subproductos finales, posiblemente ácidos carboxílicos, los cuales no pueden ser oxidados en el ánodo (Noureddine B. 2009), la presencia del electrolito en este caso el NaCl ayuda a obtener un porcentaje mayor de remoción de COT y DQO, además que ayuda a aumentar la corriente y así la oxidación sea más rápida (Onofrio S. 2009).

Se llega a una remoción mayor a concentraciones más altas esto debido que al haber mayor concentración de subproductos se tiene mayor contacto con el electrodo, lo cual aumenta el porcentaje de disminución.

La remoción de la DQO mayor fue del 74% corroborando que con este contaminante su capacidad de oxidar al contaminante tiene un límite a estas condiciones de operación, además que para este contaminante su ruta de oxidación no es directa a CO₂ lo que lo lleva a tener un valor muy parecido de DQO y COT no importando su concentración, lo que por tal motivo nos indica la presencia de ácidos carboxílicos como serían la benzoquinona y el ácido málico (Comninellis et al, 1996).

Como se menciona en la Figura 7, se rige este tipo de tratamiento electroquímico por ambas zonas de control, por transferencia de masa al momento de tener tendencia lineal y por control por corriente cuando su tendencia es exponencial.

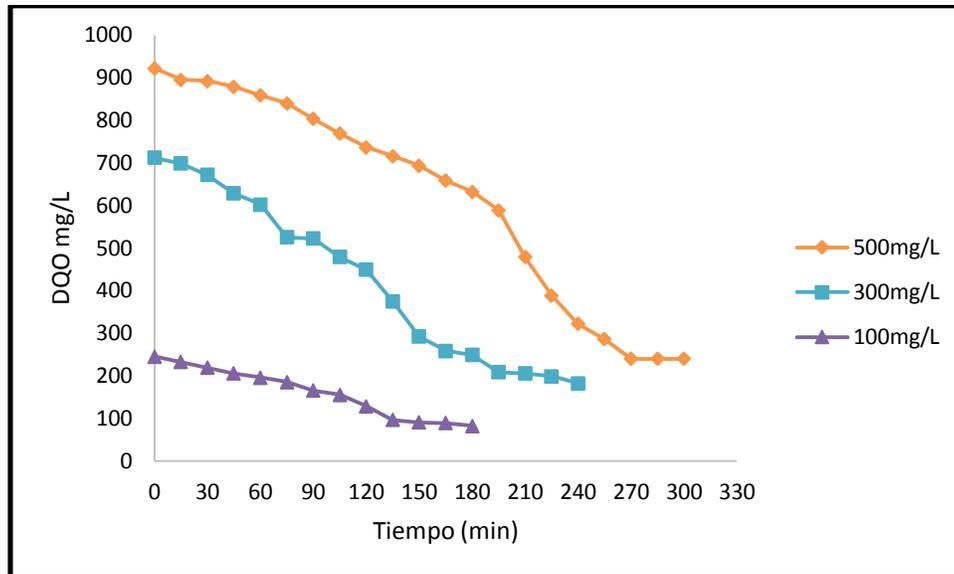


Figura.8 Disminución de la concentración de la DQO a diferentes concentraciones.

La Figura 9 muestra que el porcentaje de remoción de COT aumenta exponencialmente llegando a un punto en el cual se detiene, al igual que en la Figura 8 donde la DQO disminuye de manera exponencial llegando a un límite indicando la presencia de compuestos más simples, aunque también se lleva a CO_2 a cierta cantidad de materia orgánica. La tendencia es creciente hasta el punto en el cual la tendencia de la gráfica se estabiliza, lo que indica la conversión máxima, este límite nos indica la presencia de dichos compuestos (ácidos carboxílicos), los cuáles no pueden ser oxidados bajo las condiciones actuales de este método electroquímico.

No se aprecia gran diferencia en el porcentaje de remoción a las diferentes concentraciones, aunque se aprecia que se obtiene una remoción del 61% a la concentración de 500mg/L la cual es la mayor, demostrando que a una concentración mayor hay mayor remoción, debido a que existe un mayor contacto entre el electrodo y el contaminante. Los subproductos presentes son más simples y por tal motivo requiere de una mayor cantidad de tiempo para su oxidación (Di L. et al 2007) limitando el aumento en el porcentaje de remoción, o en su defecto el electrodo solo puede llegar a esta remoción con este contaminante.

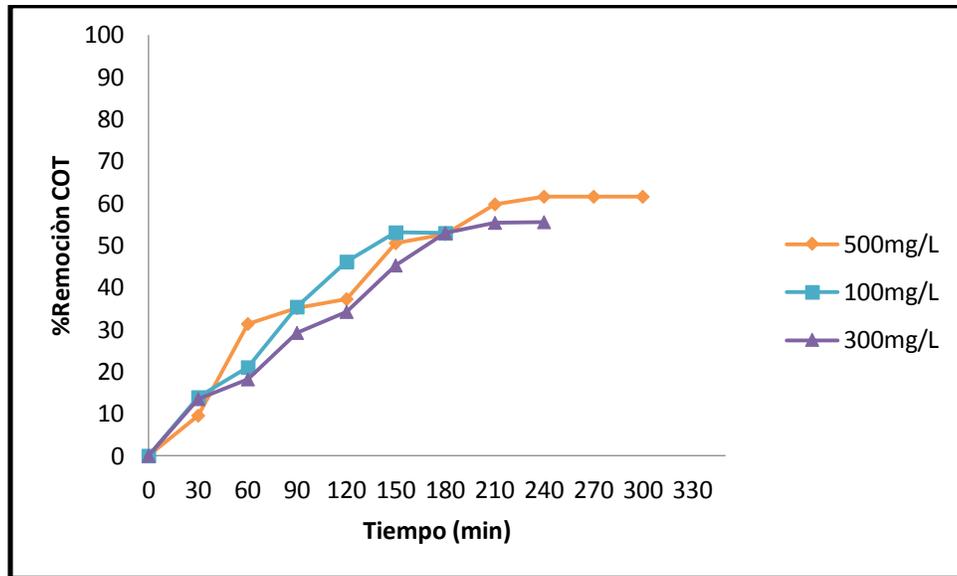


Figura.9 Disminución de la concentración de COT expresada en porcentaje a diferentes concentraciones.

3.1.2. Pruebas con 4-nitrofenol en un reactor por lotes a diferentes concentraciones

Para poder llevar a cabo la medición de Carbono Orgánico Total se calculó la cantidad inicial de contaminante a degradar para tener una concentración de 100 mg/L de carbono, puesto que la relación de carbono en la molécula es de aproximadamente del 52%, en la Tabla 6 se muestran las concentraciones empleadas para el fenol y para el 4-nitrofenol.

Tabla. 6. Concentraciones de fenol y 4-nitrofenol empleadas en la experimentación.

Concentración de Fenol Inicial	Concentración de 4-nitrofenol Correspondiente
100mg/L	192.3mg/L
300mg/L	576.9mg/L
500mg/L	961.5mg/L

En la Figura 10 se observa que con el 4-nitrofenol, la disminución en la concentración es similar a la del fenol, la cual tiene una tendencia exponencial decreciente.

Para el caso del 4-nitrofenol primero se separa el grupo nitro del 4-nitrofenol, al hacer esto entra en acción el hipoclorito formado en el medio, gracias al electrolito, en este caso el NaCl y la porción de RuO₂ que tiene el electrodo, ya que es selectivo a la formación de subproductos de cloro, transformando una parte del grupo nitro en nitrógeno gas y la otra en nitritos, después estos nitritos son reducidos a nitratos y por último pasan a ser nitrógeno gas también, por tal motivo la disminución del contaminante es más lenta que con el fenol (Li M. et al, 2009). Después los radicales Hidroxilo descomponen al contaminante presente hasta llegar a CO₂, o a los ácidos carboxílicos como benzoquinona, catecol, ácido málico, ya que se obtienen los mismos subproductos que con el fenol, es en este punto donde la disminución se detiene debido a que los subproductos compiten con las moléculas aún sin oxidar

el 4-nitrofenol y al ser estos compuestos más difíciles de oxidar no permiten que continúen oxidando el resto de la materia orgánica.

Se corrobora que para este contaminante a estas condiciones la disminución tanto de DQO como COT tienen un punto límite, al notar en la Figura 10 la concentración de 100mg/L muestra que el porcentaje de remoción llega hasta un 80% se puede suponer que es necesario tener un área de electrodo mayor para tener más área efectiva que pueda ser ocupada por contaminante que aún no ha entrado en contacto con el electrodo y así llegar a una remoción mayor de la DQO a concentraciones más altas.

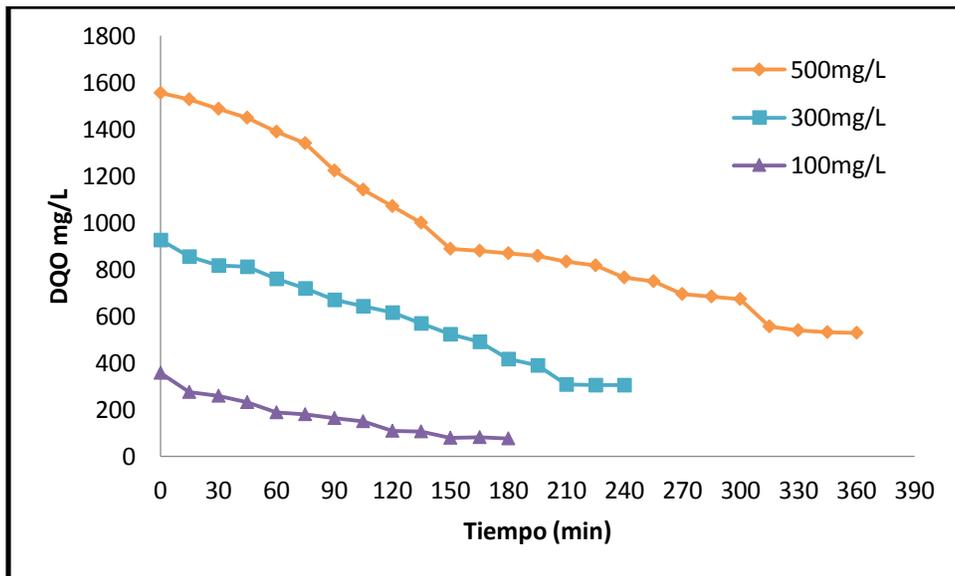


Figura.10 Disminución de la concentración de DQO a diferentes concentraciones en términos de COT.

En la Figura 11 se muestra como la cantidad de Carbono Orgánico Total va disminuyendo rápidamente, obteniéndose una remoción del 55% para las concentraciones de 100 y 300mg/L en términos de carbono, con un comportamiento similar al del fenol. En este caso se presentan ciertos puntos en donde se estabiliza para después seguir el proceso de oxidación. Aunque existe más dificultad para romper el enlace del grupo nitro situado en la posición **para**, el electrodo es capaz de lograr las reacciones necesarias para transformar al compuesto en CO₂ o hasta ácidos carboxílicos. Es más complicado separar al radical si se encuentra en una posición **para** debido a su alta estabilidad dentro de la molécula, ya que si encontrará en posición orto o meta tendría menos estabilidad facilitando su separación.

A la concentración de 500mg/L en términos de carbono de 4-nitrofenol el porcentaje de remoción del COT es menor, esto puede deberse a que el área efectiva del electrodo está siendo ocupada por moléculas que le son difíciles de oxidar al electrodo teniendo una remoción menor, ya que estas compiten dentro del medio con las moléculas del contaminante que aún no han sido oxidadas. Se puede observar que el comportamiento es similar a las concentraciones de 100 y 300mg/L en términos de carbono, el cual al inicio es lento hasta que se separa el grupo nitro y comienza la oxidación del fenol, lo cual nos lleva a su descomposición hasta los ácidos carboxílicos, deteniendo con esto la remoción.

Con los resultados que se obtuvieron de esta primera etapa experimental, fue diseñado un electrodo con el cual se pudiera lograr una tasa de oxidación específica (80%) a un tiempo dado por el método gráfico de determinación de k_m utilizando la disminución de la DQO descrita por Walsh F. 1999. (Ver Figuras 12 y 13)

Con los resultados obtenidos a las concentraciones más altas para el fenol, se diseñó un área de electrodo con la cual se pudiera obtener una remoción en la DQO del 80%, estos cálculos se pueden consultar en el anexo A.

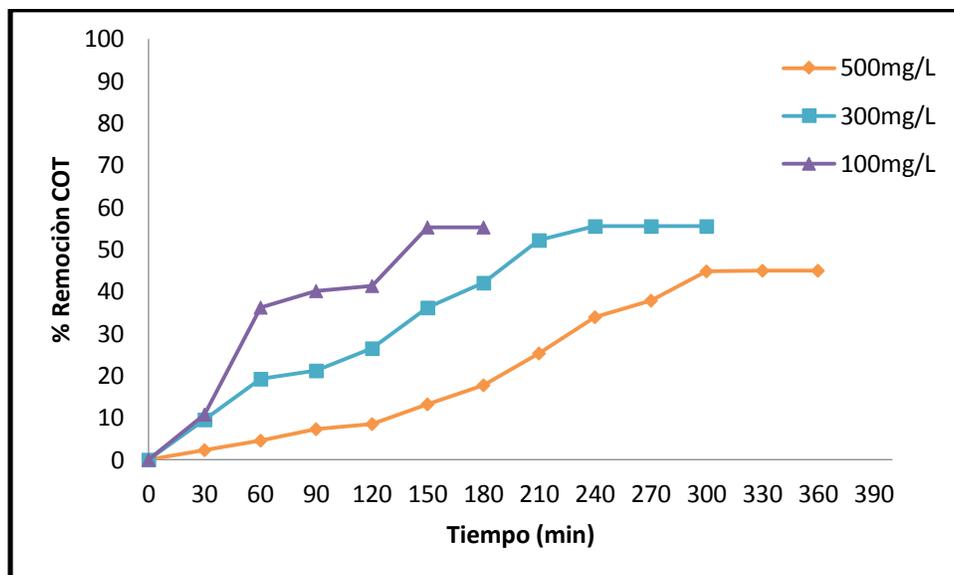


Figura.11 Disminución de la concentración del Carbono Orgánico Total expresada en porcentaje a diferentes concentraciones

Las figuras 12 y 13 muestran al electrodo con su nuevo diseño elaborado a partir de los resultados en la primera etapa y al reactor empleado en la experimentación.

Área final de la malla

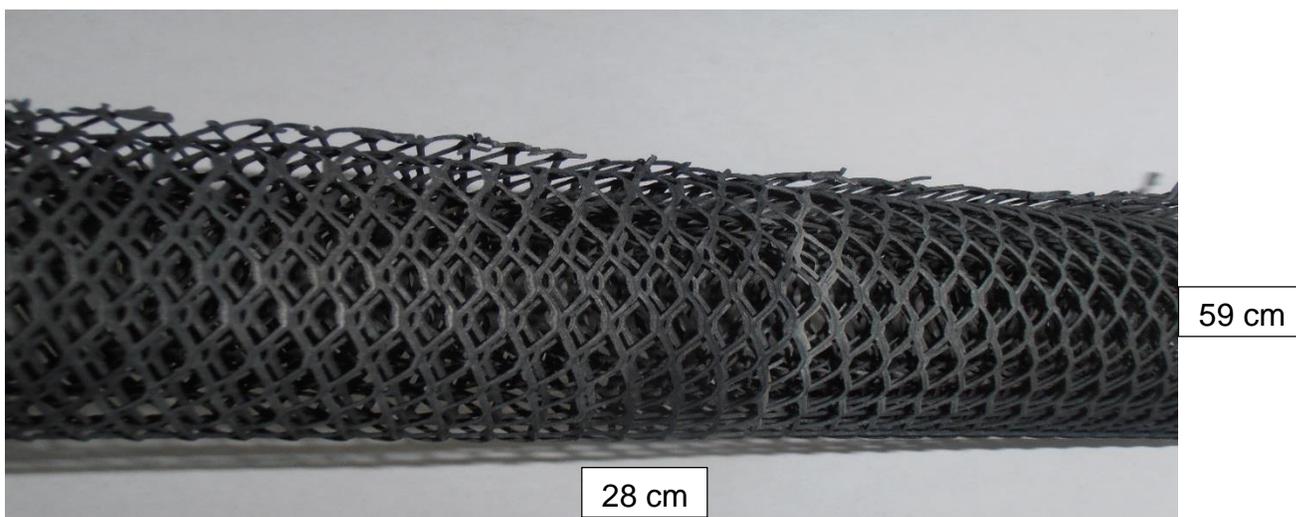


Figura.12 Electrodo de $Ti/TiO_2/SnO_2-Sb_2O_5-RuO_2$ con un área de 0.164 m^2

Se elige un reactor de forma cilíndrica ya que es una geometría que permite reducir áreas muertas y minimizar la distancia entre los electrodos.

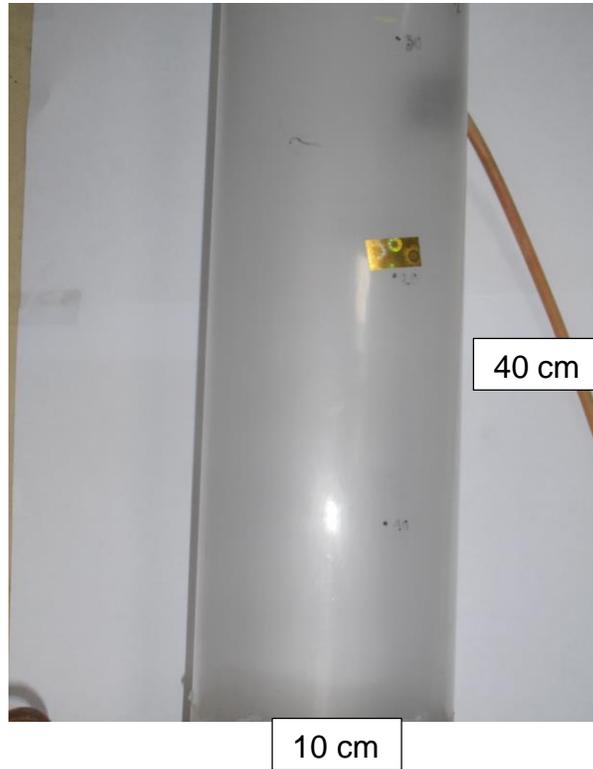


Figura.13 Reactor de acrílico empleado en la experimentación con capacidad de 2L.

3.2. Segunda Etapa. Pruebas de remoción en un reactor en modo de operación por lotes

Para una mejor descripción de los resultados obtenidos con el método gráfico de determinación de k_m por medio de la disminución de la DQO véase la sección del anexo A.

Después de obtener la nueva área, se procedió a elaborar un nuevo electrodo, iniciando nuevas pruebas en un modo de operación por lotes para cuantificar la mejora con respecto a las condiciones anteriores. Los resultados se muestran a continuación

3.2.1. Pruebas con Fenol en un reactor por lotes a diferentes concentraciones

Las pruebas realizadas se llevaron a cabo con un electrodo con diferente área, en la tabla 7 se muestran las condiciones de operación y el área del electrodo empleada.

Tabla. 7. Condiciones de operación de los reactores en modo de operación por lotes

Variable	Contaminante	
	Fenol	4-nitrofenol
Volumen del reactor	2 L.	2L.
Área del electrodo (m ²)	0.164	0.164
pH	2	2
ΔV (V)	8	8
NaCl (M)	0.1	0.1

En la Figura 14 se puede observar que la velocidad de oxidación aumenta en el nuevo electrodo debido a que el área superficial permite oxidar mayor cantidad de fenol, dando lugar a un área efectiva mayor que permite la reducción de tiempo en la oxidación del fenol. El comportamiento es prácticamente lineal ya que en este tipo de evaluación sólo se toma en cuenta la presencia de fenol y no de subproductos relacionados con este.

Comparando la Figura 7 con la Figura 14 se llega a una oxidación del fenol completa en un periodo de tiempo mucho menor, esto ayuda a ahorrar energía y al emplear menos tiempo en el tratamiento, su tendencia es exponencial debido a la velocidad con la que el contaminante comienza a descomponerse.

Esto sólo muestra que el fenol se ha oxidado y se ha transformado en compuestos más pequeños, ya que la técnica utilizada sólo mide la presencia del fenol total en el medio.

La oxidación del fenol para la concentración de 500mg/L indica que el fenol desaparece en un periodo de 120 minutos, la zona de control por transferencia de masa comienza del tiempo 0 al minuto 75 y del minuto 75 al 120 cambia a la zona de control por transferencia de masa. El aumento en el área efectiva del electrodo aumenta la velocidad de oxidación pero esto no implica un cambio en el comportamiento electroquímico.

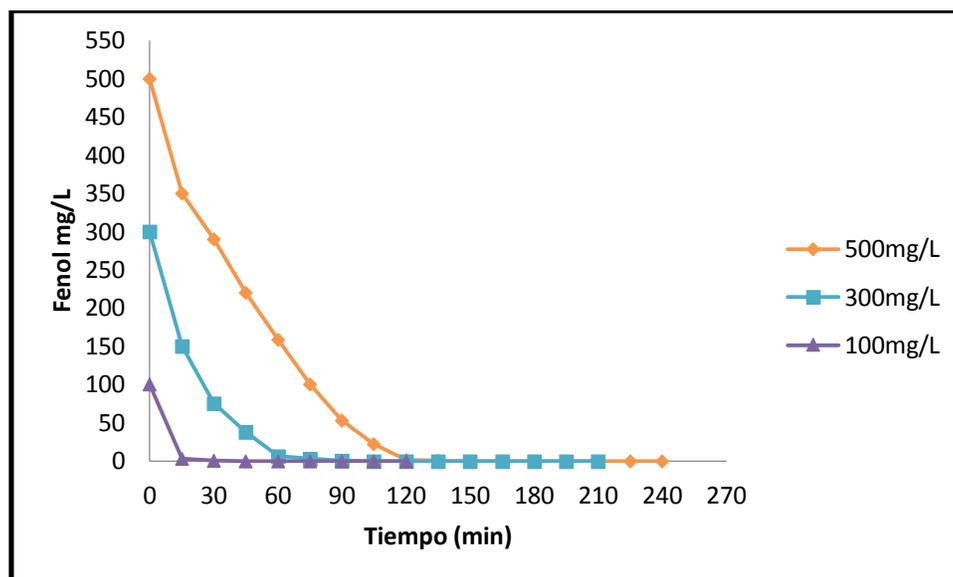


Figura.14 Disminución de la concentración de fenol a diferentes concentraciones en el reactor por lotes

En la Figura 15 se observa que a la concentración de 100mg/L hay una remoción del 68%, no varía mucho con el área del electrodo anterior debido a la concentración ya que al ser menor el contacto con la materia orgánica es más espaciado, además

de la formación de ácidos carboxílicos que evitan que la remoción de la DQO sea mayor. Se nota una mejoría en tiempo, aunque no es mucha la diferencia en el porcentaje de remoción.

A la concentración de 300mg/L se muestra que del tiempo 0 al minuto 90 se tiene una tendencia lineal dando lugar a la zona de control por transferencia de masa y del minuto 90 al minuto 210 una tendencia exponencial dando lugar a una zona de control por corriente, hubo una remoción de la DQO de más del 80% superando las expectativas del diseño, además de remover la mayoría en las primeras dos horas de operación, en comparación con la Figura 8 a la misma concentración donde muestra una remoción de menos del 70%, lo que se atribuye al cambio de área del electrodo, que ayuda a oxidar un poco más de materia orgánica presente.

Con respecto a la concentración de 500mg/L se puede observar una disminución en la DQO del 80% cumpliendo con el diseño establecido a esta concentración, en comparación con la disminución del fenol con el área del electrodo menor hay una remoción mayor de la DQO esto puede deberse a la oxidación directa a CO₂ por parte del electrodo, al tener mayor área efectiva al electrodo le permite tener ambas rutas, la directa y la indirecta como se menciona en los fundamentos (Comninellis et al, 1996), además de una reducción significativa en el tiempo transcurrido para llegar a ese porcentaje de remoción.

Se obtienen un mayor porcentaje en la disminución de la DQO cuando la concentración es mayor a 100mg/L, por lo que se puede decir que el electrodo tiene una mayor eficiencia a concentraciones mayores a 100mg/L.

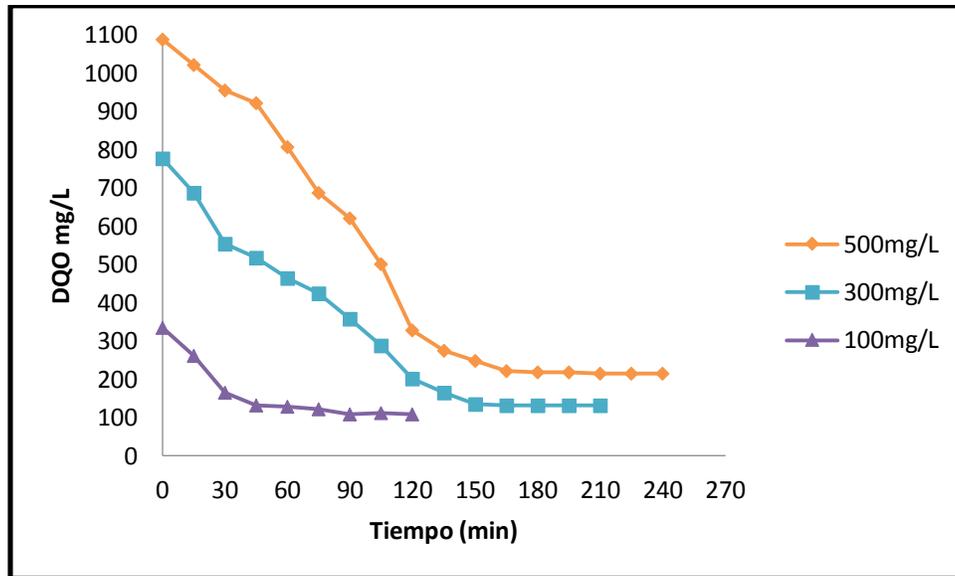


Figura.15 Disminución de la concentración de la DQO a diferentes concentraciones en el reactor por lotes

En la Figura 16 a la concentración inicial de 100mg/L se observa una remoción del 61% en un tiempo de 120 minutos. Esto corrobora la existencia de compuestos difíciles de oxidar para el electrodo (ácidos carboxílicos), como ya se ha mencionado anteriormente. Por lo tanto se puede deducir que este electrodo con el fenol sigue una ruta de oxidación a base de subproductos, lo cual le impide llegar a la mineralización completa.

A la concentración de 300mg/L muestra una remoción en el porcentaje de COT del 62%, en un periodo de 210 minutos, es un 7% mayor a la de la Figura 9 a la misma concentración, corroborando así la disminución en la DQO vista en la Figura 8 a la misma concentración, ya que estas técnicas son complementarias al tener siempre una misma tendencia.

Al igual que en la disminución de fenol y de la DQO el tiempo en el cual llega a su nivel más alto de remoción es menor, lo que explica el hecho de tener una mayor superficie efectiva que puede tratar más materia orgánica dentro del medio, además que se observa que mientras sea mayor la concentración la oxidación es más efectiva.

El porcentaje de remoción que se observa a la concentración de 500mg/L en la Figura 16 denota una mejoría en comparación con las demás remociones de COT obtenidas por el electrodo de menor área, lo que indica que hay una mayor mineralización que en los casos anteriores, aunque se siguen obteniendo subproductos que le son difíciles de oxidar al electrodo ya que si esto fuera diferente se obtendría un porcentaje de remoción mayor. Con respecto al electrodo inicial hay un 3% de diferencia a la concentración de 100mg/L y de un 4% a la concentración de 300mg/L, a medida que aumenta la concentración aumenta el porcentaje de remoción en el COT, corroborándolo con la Figura 15 de disminución de la DQO.

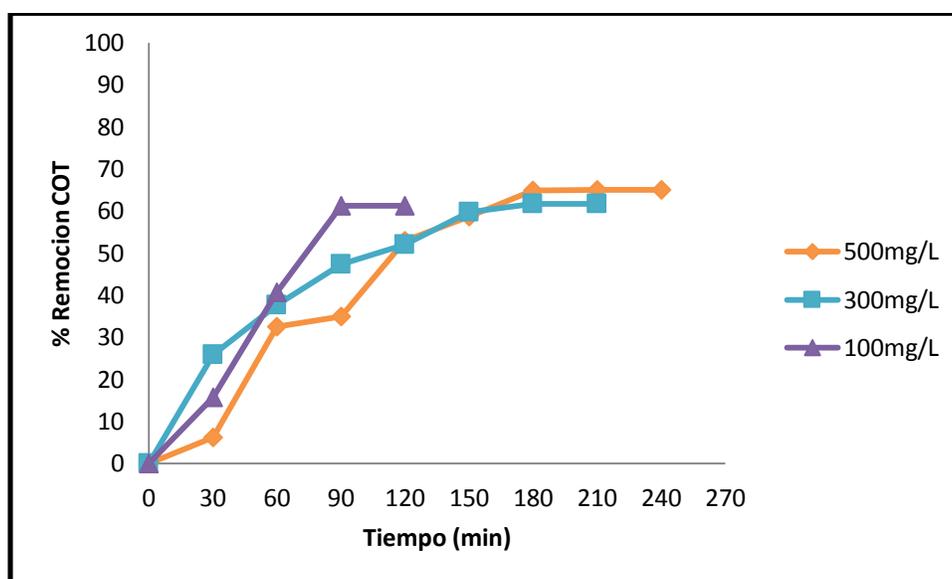


Figura.16 Disminución de la concentración de COT expresada en porcentaje a diferentes concentraciones en el reactor por lotes

3.2.2. Pruebas con 4-nitrofenol en un reactor por lotes a diferentes concentraciones

La Figura 17 a la concentración de 100mg/L en términos de carbono muestra como el 4-nitrofenol comienza a liberar el grupo nitro de su estructura en los primeros 30 minutos de operación en los cuales la DQO disminuye lentamente pero desde el minuto 30 su oxidación tiene un aumento en su velocidad de oxidación, además que se notan ambas zonas de control por corriente y por transferencia de masa.

Tiene en este caso casi el mismo porcentaje de disminución de la DQO el cual es cercano al 80% como en la Figura 10, el tiempo de exposición es el mismo pero se oxida más rápidamente con el nuevo electrodo, como se menciona anteriormente al tener mayor área superficial se oxida más rápidamente el contaminante presente.

A la concentración de 300mg/L al igual que a la concentración de 100mg/L en términos de carbono, se observa que a los 15 minutos hay una resistencia por parte del contaminante a ser oxidado, esto es en lo que se tarda el electrodo en separar al grupo nitro de la molécula del 4-nitrofenol y así poder ir oxidando lo que queda de una forma más rápida, del minuto 15 al minuto 150 es donde se lleva a cabo la disminución de la DQO presente, siendo del 88%, después de esto permanece constante lo que nos lleva a pensar que es el límite para esta concentración y este contaminante, con estos resultados se supone que logra llevar a CO_2 a más materia orgánica que con el electrodo empleado en la primera etapa el cual es el del área menor. Se puede suponer una tendencia lineal hasta el minuto 135 y de ahí pasa a una tendencia exponencial, demostrando con esto que ambas zonas de control se encuentran siempre en este tipo de tratamientos electroquímicos.

En el de la concentración de 500mg/L en términos de carbono se muestra la disminución de la DQO desde el minuto 0 hasta el minuto 165 de una manera lineal, después de ahí tiene una disminución más lenta entrando en el dominio de la zona de control por transferencia de masa, en el cual su tendencia es exponencial. Tiene una remoción de más del 90% demostrando que al estar a una concentración mayor, la DQO disminuye más, se le otorga a que tiene una mayor facilidad de

encontrar el contaminante al estar más concentrado, o cualquier subproducto generado. Comparando este gráfico con el gráfico 14 se observa una reducción en el tiempo de operación importante ya que se reduce en 120 minutos de operación además que se obtiene un porcentaje de oxidación mucho mayor.

Se llega a un porcentaje mayor del esperado en el diseño del electrodo para esta etapa, tal vez porque se diseñó para el fenol, pero resultó ser más eficiente para el 4-nitrofenol.

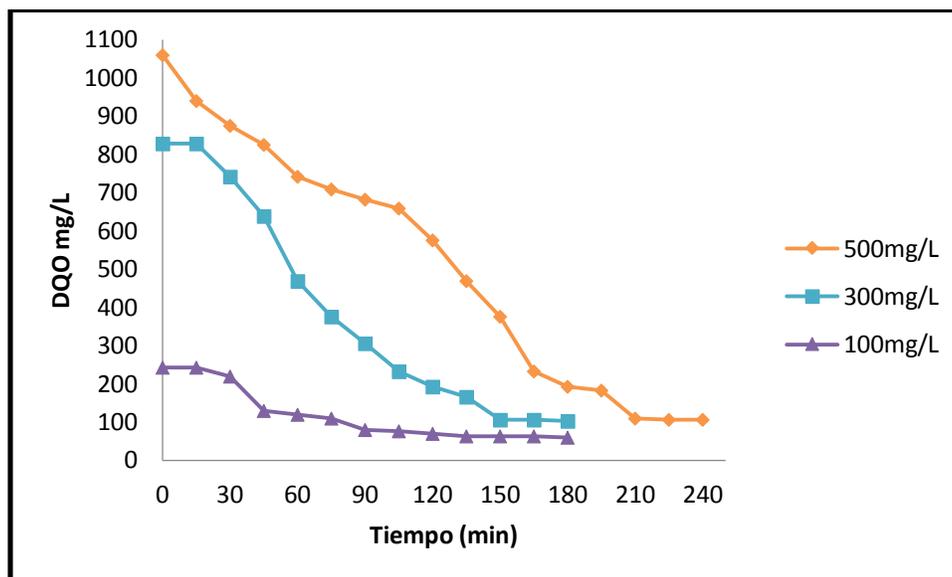


Figura.17 Disminución de la concentración de la DQO a diferentes concentraciones en el reactor por lotes

En la Figura 18 a la concentración de 100mg/L en términos de carbono el porcentaje de remoción de COT es del 78%, lo que representa el 23% más alto que con el electrodo de menor área de 0.02112 m² a las mismas condiciones, esto indica que se lleva a cabo una mineralización mayor con el electrodo cuya área es de 0.164 m² transformando a CO₂ el carbono presente. Al tener una mayor área superficial permite que los compuestos puedan oxidarse sin estar compitiendo entre sí, logrando que mayor cantidad del carbono presente pueda llegar a CO₂. También se puede decir que actúa de manera diferente dependiendo del contaminante presente, ya que con el fenol no se logran remociones mayores de COT.

A la concentración de 300mg/L en términos de carbono se observa que del minuto 0 al minuto 60 se tiene una buena remoción de COT, después en el minuto 90 no se observa un cambio relevante, esto se otorga a que comienza a oxidar a los subproductos formados al desprenderse el grupo nitro de la molécula, del minuto 90 al 180 se observa como el electrodo logra llevar a CO_2 lo que puede y lo demás lo deja en ácidos carboxílicos deteniendo con esto que el porcentaje de remoción sea mayor.

El porcentaje de remoción de COT a la concentración de 500mg/L en términos de carbono muestra un incremento imperceptible en comparación con la concentración de 300mg/L, esto se relaciona con la disminución de la DQO a la misma concentración visto en la Figura 17, por lo tanto explica que sea mayor. A partir del minuto 165 ya no existe un cambio muy grande en la pendiente, ya que en ese tiempo es cuando se estabiliza.

En comparación con el electrodo inicial a la concentración de 500mg/L en términos de carbono hay una mejora notable tanto en tiempo de operación como en el porcentaje de remoción ya que la diferencia que hay en porcentaje es del 23% y en tiempo de 120 minutos, el cambio de área del electrodo hablando del 4-nitrofenol tiene una eficiencia significativa, que hace notar un ahorro de tiempo y energía.

Sin duda es tanto esta concentración como contaminante la mayor remoción encontrada en esta etapa del proyecto.

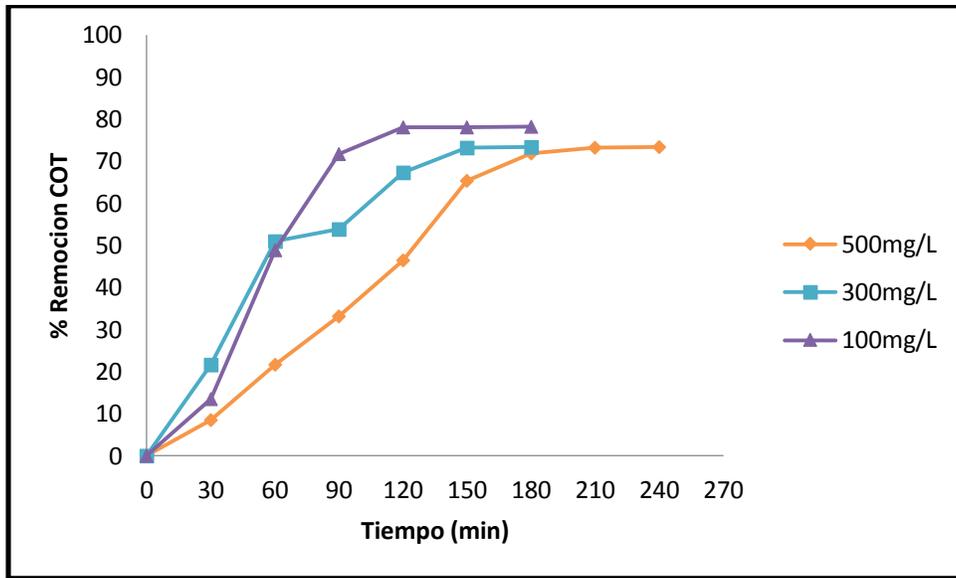


Figura.18 Disminución de la concentración del Carbono Orgánico Total expresada en porcentaje a diferentes concentraciones en el reactor por lotes

3.2.3 Medición de la disminución del Nitrógeno

Para la determinación de nitrógeno contenido en las pruebas de oxidación se implementó la técnica citada en la NMX-AA-026-SCFI-2001, la técnica se describe en el anexo B.

Como se puede observar en la Figura 19 la disminución del nitrógeno no es instantánea a nitrógeno gas tomándole tiempo al electrodo para hacerlo, debido a que pasa por diversas reacciones hasta llegar a este mismo, empezando por amonio, después a nitrato en una menor medida y de ahí a nitritos, como no es muy estable ese compuesto de nueva cuenta llega a formar nitrógeno gas (Li M. et al, 2009).

Comparando los resultados obtenidos de DQO y COT muestran como la disminución del nitrógeno es muy similar en su comportamiento, confirmando que al ir perdiendo el nitrógeno presente el contaminante pierde su estabilidad, con lo cual el electrodo puede oxidar lo que queda del contaminante o reducirlo a ácidos carboxílicos, también demuestra que los subproductos del grupo nitro se transforman totalmente a nitrógeno gas, el cual sale del medio del cual se encuentra.

A la concentración de 300mg/L en términos de carbono se puede corroborar que el grupo nitro es lo primero que se descompone ya que al minuto 90 el nitrógeno casi ha desaparecido, lo que indica que lo primero que realiza el electrodo es la separación del grupo nitro, para después seguir con la materia orgánica presente en el medio, la tendencia es lineal del minuto 0 al minuto 90 y del minuto 90 al minuto 175 ya es exponencial, denotando que a medida que va desapareciendo el nitrógeno es menos probable que el electrodo se encuentre con algún grupo nitro presente lo que lleva a una disminución en la velocidad de reducción.

Comparando esta concentración con la de 100mg/L se observa una mayor rapidez en la disminución del nitrógeno, esto se debe a que ha aumentado la concentración del 4-nitrofenol y por tal motivo es mayor la probabilidad de encontrarse con algún compuesto nitrogenado.

En la Figura 19 se muestra como en un periodo de 120 minutos se ha liberado todo el nitrógeno presente en la solución en todas sus concentraciones, lo que muestra que el grupo nitro es afín a los radicales hidroxilo como a los subproductos del cloro presente, logrando así transformar todos los grupos nitrogenados a nitrógeno gas, eliminando el problema de oxidación rápidamente, al mismo tiempo que se va oxidando la materia orgánica, esto se puede saber ya que tanto la DQO como el COT mostrados en las Figuras 17 y 18, disminuyen paulatinamente al mismo tiempo que el nitrógeno va disminuyendo hasta ya no estar presente en la solución.

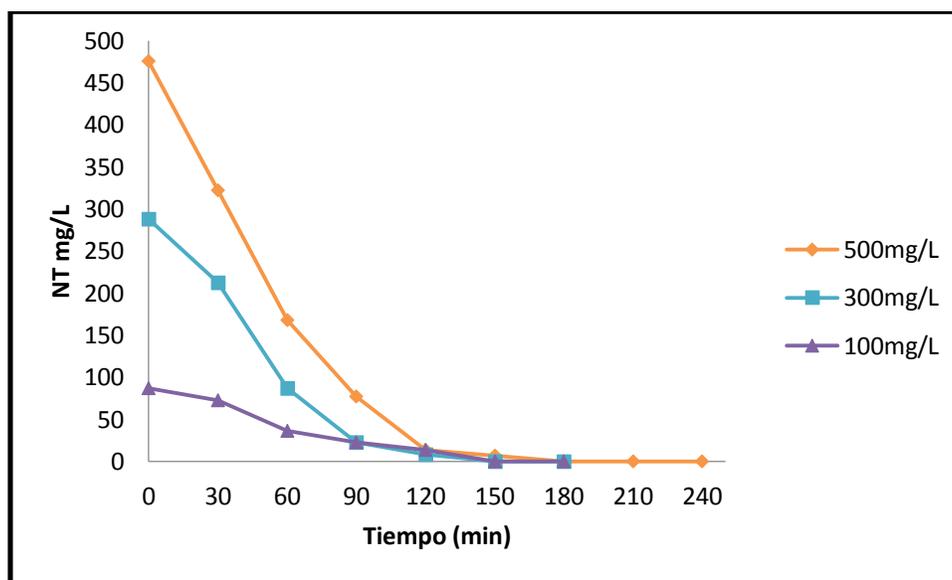


Figura.19 Disminución del Nitrógeno Total a diferentes concentraciones en el reactor por lotes

El electrodo muestra que a pesar de aumentar la concentración hasta casi un gramo por litro de solución con 4-nitrofenol tiene una buena eficiencia en la oxidación de este contaminante en un tiempo de operación relativamente corto. Demostrando ser una opción factible para las industrias con aguas residuales que contengan algún compuesto nitrogenado. En la Figura 20 se observa un cambio en la coloración del agua tratada dependiendo de la concentración del contaminante presente.



Figura.20 Cambio de color del agua tratada a través del tiempo de fenol y 4-nitrofenol. a) De 500 mg/L a 90 mg/L, b) De 89 mg/L a 25, c) De 24 mg/L a 1 mg/L, d) 0 mg/L

3.3. Tercera Etapa. Pruebas de remoción en un reactor en modo de operación en continuo

Después de operar el reactor electroquímico en un modo de operación por lotes, se procedió a cambiar el modo de operación a continuo, por lo que se continuo construyendo un segundo reactor, con un volumen de 2 litros de capacidad el cual tenía una entrada de aire por la parte inferior proporcionado con una bomba de aire para mejorar la agitación, una entrada y una salida para el electrolito con contaminante, empleando el electrodo re-diseñado con el fin de comparar los dos modos de operación y poder verificar cuál de ellos presenta mejores resultados.

Para la experimentación se emplearon 5 litros de volumen útil para poder tener un régimen en continuo, ya que el volumen por reactor es de 2 litros y se necesita un flujo constante para poder estar en modo de operación en continuo, ya que para esto primero tiene que llegar a una estabilidad, si esto no fuera así y solo se tomaran 4 litros sería como tener dos reactores en modo de operación por lotes.

En la tabla 8 se citan las condiciones de operación establecidas para este modo de operación.

Tabla. 8. Condiciones de operación de los reactores en modo de operación en continuo.

Variable	Contaminantes (Fenol y 4-nitrofenol)
Volumen reactores	2L
Área del electrodo (m ²)	0.164
pH	2
ΔV (V)	8
NaCl (M)	0.1

3.3.1 Pruebas con Fenol en un reactor en modo de operación en continuo a diferentes concentraciones

Se puede observar en la Figura 21 a la concentración de 100 mg/L que el tiempo en oxidar al fenol aumenta en comparación con el reactor por lotes, debido a que no es un volumen fijo por lo cual tarda más en oxidarlo completamente.

A la concentración de 300 mg/L se puede observar que al aumentar la interacción del contaminante con el electrodo, y al compararlo con el modo de operación por lotes se observa que el tiempo en el cual el fenol se descompone es similar, denotando una mejora en esta concentración.

La concentración de 500 mg/L muestra cómo sigue la tendencia vista a la concentración de 300 mg/L, en la cual se muestra que a una mayor concentración es más rápida la oxidación del fenol, acabando casi completamente con el fenol en el primer reactor, el segundo reactor prácticamente tuvo la función de llevar a cabo las rutas tanto de mineralización (toda la materia orgánica que logró pasar a CO₂) como de la formación de subproductos.

Presenta ambas zonas de control, la primera control por corriente del minuto 0 al minuto 60 y del minuto 60 al minuto 120 una tendencia exponencial donde entra la zona de control por transferencia de masa.

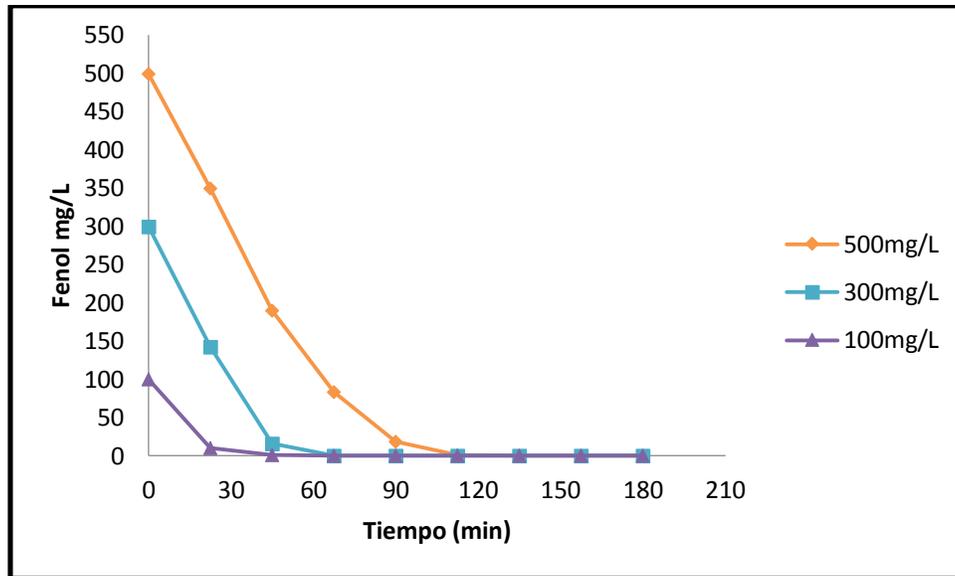


Figura.21 Disminución de la concentración de fenol a diferentes concentraciones en modo de operación en continuo

Para las pruebas realizadas con respecto a la Figura 22 a una concentración de 100mg/L se puede observar que a pesar que el fenol tarda un poco más de tiempo en oxidarse la disminución de la DQO es del 83%, siguiendo una tendencia lineal hasta el minuto 105 y pasando a una exponencial a partir de ahí, el tiempo que tarda en disminuir la DQO es mayor como en la figura anterior, lo que es de esperarse ya que está en función del fenol presente.

El tiempo de operación fue de 180 minutos, el cual es el tiempo que tarda el fluido con el contaminante en pasar por todo el proceso.

A la concentración de 300mg/L muestra como el primer reactor lleva a cabo la zona de control por corriente el cual trabaja del minuto 0 al minuto 90, su tendencia es lineal completamente y el segundo reactor que empieza después del minuto 90 y termina al minuto 180 muestra la zona de control por transferencia de masa el cual tiene una tendencia exponencial. Se nota que hay una disminución de la DQO de más del 80%, teniendo un mismo comportamiento en el reactor por lotes a la misma concentración y tarda casi el mismo tiempo por lo que a esta concentración tienen una respuesta similar tanto en modo de operación por lotes como en modo de

operación en continuo, solo que a diferencia del modo de operación por lotes se está tratando una mayor cantidad de agua contaminada.

A 500mg/L se muestra que el porcentaje en la disminución de la DQO fue del 77% y tiene una tendencia completamente lineal durante todo el proceso de tratamiento electroquímico, al no observar el cambio de tendencia se puede dar por hecho que aún puede disminuir más la concentración de la DQO, comparando estos resultados con el modo de operación por lotes se observa que a todas las concentraciones en esta etapa la disminución de la DQO tiene una rapidez menor que cuando se opera por lotes.

A pesar de ello el porcentaje de disminución cumple con lo establecido en el diseño al no ver una estabilización se puede esperar que pueda disminuir aún más la DQO presente, la manera más sencilla para poder observar un cambio sería aumentar el tiempo de retención para que así el contaminante esté más tiempo en contacto con el electrodo.

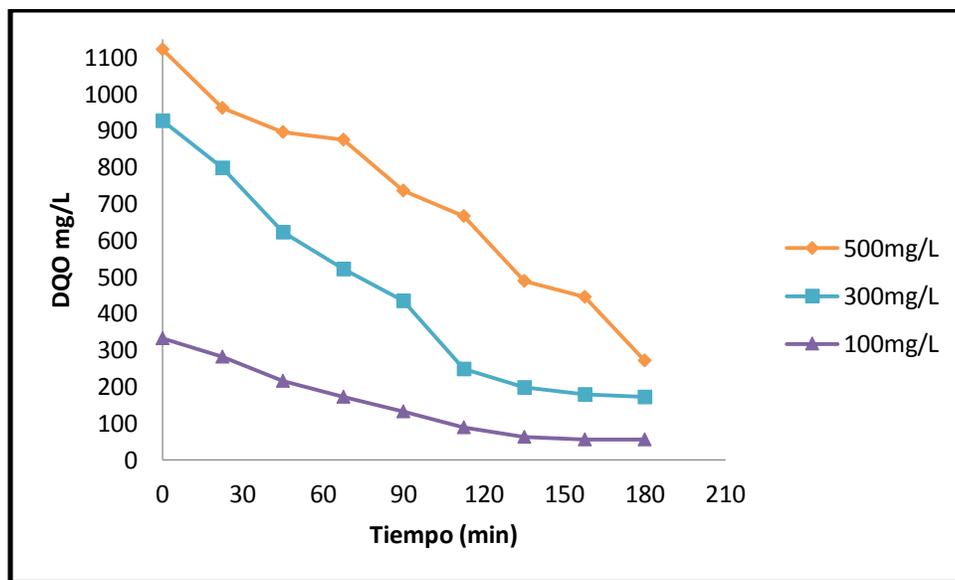


Figura.22 Disminución de la concentración de la DQO a diferentes concentraciones en modo de operación en continuo

La disminución de COT en la Figura 23 a la concentración de 100mg/L tiene un porcentaje similar que en el modo de operación por lotes a la misma concentración, solo que el tiempo aumenta en 60 minutos, para el fenol se observa que no se llega a un porcentaje mayor al 65% dando con esto un límite para este contaminante con el electrodo empleado.

De acuerdo a lo observado en la Figura 23 el primer reactor es el que está oxidando la mayor parte del contaminante, llevándose a cabo la carga más pesada o la oxidación inicial en él y en el segundo reactor, se trata de oxidar a los subproductos generados.

Para la concentración de 300 mg/L se observa que hay una remoción de COT del 60% no hay un incremento considerable con respecto a la concentración de 100mg/L. La Figura también muestra como ahora el segundo reactor también lleva a cabo gran parte de la remoción de COT en los primeros 50 minutos de operación y después se comienza a llegar a un límite de remoción hasta el momento de la salida del proceso.

Por último a la concentración de 500 mg/L en la Figura 23 hay un porcentaje de remoción de COT del 62% el cual es solo un 3% menor que en el modo de operación por lotes a la misma concentración, se observa que en el segundo reactor tiene una remoción importante del minuto 120 al 180 y que la tendencia muestra que podría haber un porcentaje aún mayor si el tiempo de operación fuera mayor, al igual que como se observa en la disminución de la DQO a 500 mg/L.

Debe tomarse en cuenta que el flujo es continuo por lo que una diferencia del 3% en comparación con el modo de operación por lotes no es muy notoria, con este contaminante el modo de operación en continuo es una buena opción si se desea tratar un volumen mayor.

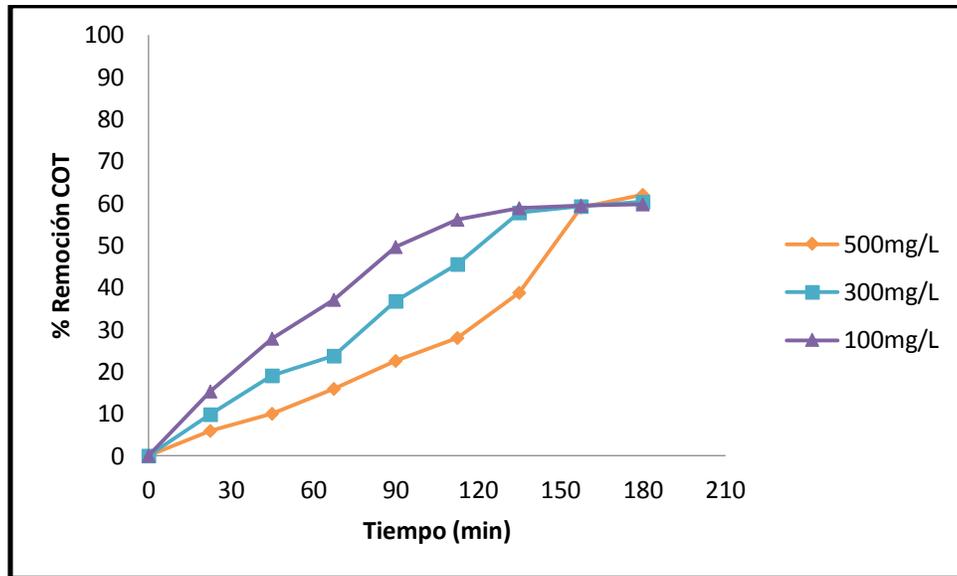


Figura.23 Disminución de la concentración de COT expresada en porcentaje a diferentes concentraciones en modo de operación en continuo

3.3.2. Pruebas con 4-nitrofenol en un reactor en modo de operación en continuo a diferentes concentraciones

La Figura 24 muestra los resultados a la concentración de 100mg/L en términos de carbono de la DQO obteniendo una disminución del 81%, observándose que en ambos reactores disminuye de una manera similar. A diferencia del modo de operación por lotes a la misma concentración aquí no se observa una resistencia por parte del contaminante a oxidarse ya que su tendencia al inicio es lineal, después de ahí comienza a cambiar a una tendencia exponencial, la cual continua en el segundo reactor, implicando la presencia de productos que le son más difíciles de oxidar al electrodo por la manera en la que la velocidad de oxidación disminuye.

El grupo nitro en este caso se desprende con mayor facilidad, debido a que al momento de entrar más y más fluido se generan más radicales OH^- que van atacando a la materia orgánica presente y al entrar al siguiente reactor se vuelven a generar más ayudando a disminuir la DQO en mayor cantidad.

En el primer reactor para la concentración de 300 mg/L en términos de carbono se observa que la velocidad para disminuir la DQO comienza a ser menor, debido a la concentración, es de esperarse ya que primero tiene que suceder el desprendimiento del grupo nitro para poder empezar a oxidar más rápidamente al contaminante.

En el primer reactor el cual va del minuto 0 al minuto 90 se observa que al minuto 22 la DQO disminuye rápidamente y a partir de ahí su velocidad va decreciendo, tal vez por el tiempo que tarda el electrodo en separar el grupo nitro de la molécula del 4-nitrofenol. Al empezar el segundo reactor a operar, la disminución tiene una velocidad mayor, ya libre el contaminante del nitrógeno es más fácil de oxidar para el electrodo teniendo una tendencia exponencial.

Para la concentración de 500mg/L en términos de carbono se muestra una disminución de la DQO del 83%, comparándola con la concentración anterior se ve que sigue la misma tendencia en la cual al inicio la disminución es rápida y va volviéndose cada vez más lenta, teniendo puntos donde la tendencia cambia

drásticamente debido a que logra desprender a los grupos que dificultan la oxidación en el primer reactor y en el segundo reactor la disminución en la velocidad de oxidación se debe a que el electrodo comienza a formar subproductos simples que tardan más en oxidarse.

El primer reactor trabaja bajo la zona de control por transferencia de masa y el segundo reactor por la zona de control por corriente, debido a que al estar libre de los grupos nitro la capacidad de los radicales OH⁻ de oxidar al contaminante es mayor.

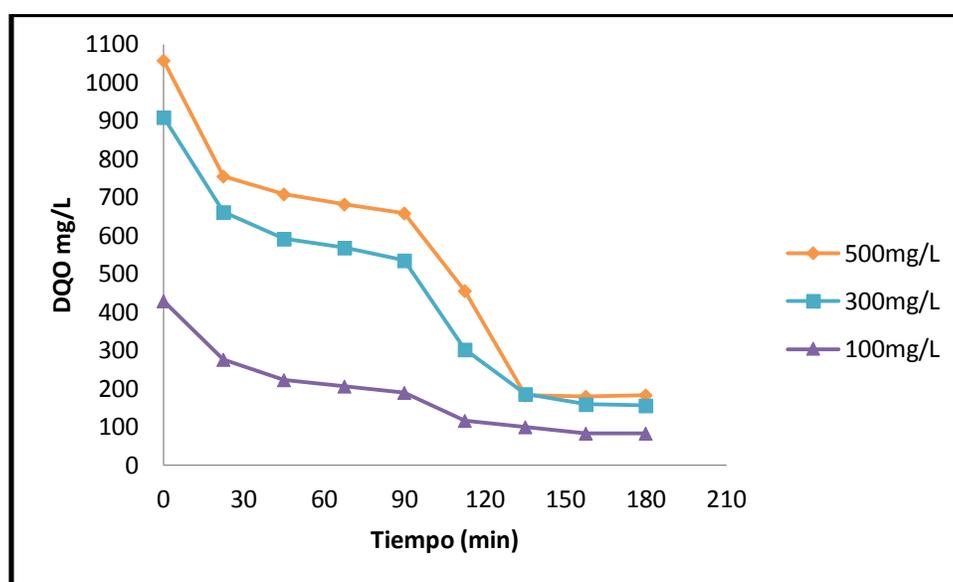


Figura.24 Disminución de la concentración de la DQO a diferentes concentraciones en modo de operación en continuo

Para la disminución de COT a las diferentes concentraciones se observa que para la concentración de 100mg/L en términos de carbono el rendimiento es menor al obtenido en el reactor por lotes. El primer reactor ayuda a quitar los grupos nitro presentes y comienza a oxidar al contaminante y el segundo reactor se encarga de los subproductos generados llegando a remover el 58% del COT presente. La cantidad de agua con contaminante a tratar varía y el fluido va de entrada por salida lo que limita el tiempo de contacto con el electrodo, aun así se llega a una buena remoción sin contar que el grupo nitro el cual es el problema más grande en este tipo de contaminantes desaparece en forma de nitrógeno gas.

Para la concentración de 300mg/L en términos de carbono demuestra como al aumentar la concentración el porcentaje de remoción del COT se ve afectado en los primeros 70 minutos de operación. Esto debido a que primero tiene que separar el grupo nitro para posteriormente comenzar la oxidación del carbono presente, después de que la mayor parte de los compuestos nitrogenados pasan a nitrógeno gas hay una remoción importante antes de pasar al segundo reactor, ya en éste la remoción es más lenta pero constante hasta remover un 67% del COT total.

A la concentración de 500mg/L en términos de carbono se observa que aumenta el porcentaje de remoción del COT con respecto a las concentraciones menores pero debido al tiempo de retención al cual están diseñados los reactores no es posible observar un cambio importante. La tendencia señala que aún puede aumentar la remoción de COT ya que todavía no se ha estabilizado, esto podría mejorarse cambiando el flujo de alimentación a uno menor, con el cual el contaminante podría estar más tiempo en contacto con el electrodo.

También se puede observar que al aumentar la concentración hay una mayor remoción de COT ya que a una concentración de 100 mg/L es en donde el porcentaje de remoción es menor y a esta concentración es más elevado.

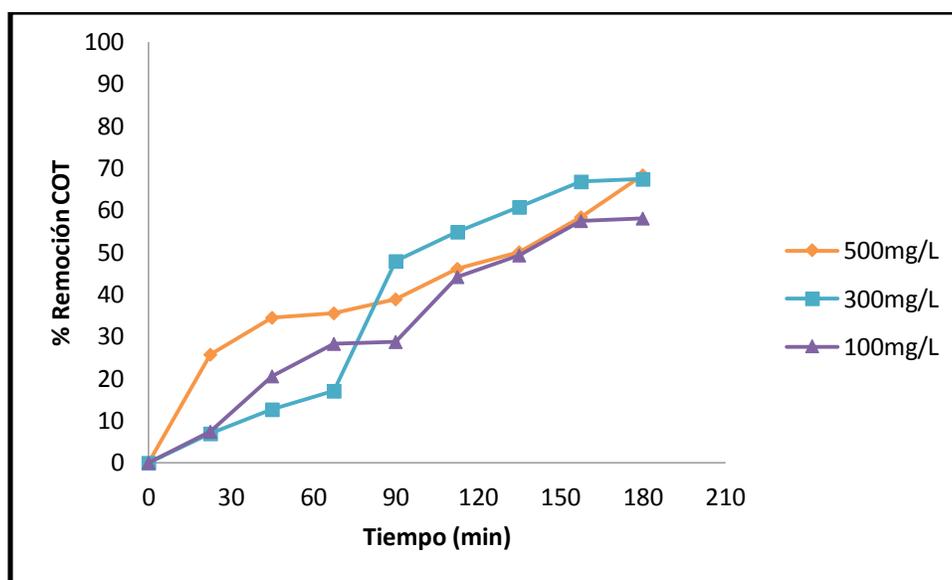


Figura.25 Disminución de la concentración del Carbono Orgánico Total expresada en porcentaje a diferentes concentraciones en modo de operación en continuo

3.3.3. Medición de la disminución del Nitrógeno

Para la concentración de 100mg/L en términos de carbono (Figura 26), el primer reactor es el encargado de transformar el grupo nitro en nitrógeno gas, ya que como se puede ver del minuto 0 al minuto 90 el nitrógeno ha desaparecido. Existe una mayor facilidad en este modo de operación para transformar el nitrógeno que en el modo de operación por lotes, tal vez debido a la formación de más productos derivados del cloro y al haber mayor concentración de éstos, es mayor la probabilidad de separación del grupo nitro de la molécula del 4-nitrofenol, prosiguiendo a la formación de nitritos, nitratos y por último a nitrógeno gas.

Tiene una tendencia lineal hasta el minuto 45, después de esto al haber menos nitrógeno la tendencia pasa a ser exponencial, debido a que la concentración de nitrógeno presente va disminuyendo conforme transcurre el tiempo de operación.

Para la concentración de 300 mg/L en términos de carbono muestra como el electrodo separa rápidamente el grupo nitro de la molécula del 4-nitrofenol demostrando que al estar más concentrado el contaminante, el electrodo es capaz de desprender al grupo nitro y proseguir a su reducción en el cátodo paulatinamente a medida que el tiempo transcurre, debido al encuentro del contaminante con el electrodo, este aumenta su probabilidad tanto por el modo de operación y por la concentración que ha aumentado.

Comparado con la misma concentración pero en el modo de operación por lotes disminuye a la mitad el tiempo en el cual el nitrógeno es transformado a nitrógeno gas, sigue una tendencia lineal durante los primeros 75 minutos, con lo cual se puede decir que lo primero que entra en reacción es el grupo nitro.

La pérdida de nitrógeno mostrada en la concentración de **500 mg/L** en términos de carbono explica la tendencia de las Figuras 24 y 25, en las cuales tiene una mayor resistencia a ser reducido por el cátodo, ya que ahora el nitrógeno tarda más tiempo en salir del proceso, acaba de transformarse hasta el segundo reactor, es de esperarse debido a la concentración empleada.

En comparación con la Figura 19 en la cual se emplea el modo de operación por lotes demuestra que este método es más rápido para erradicar el nitrógeno presente, pero no por esto es más eficaz ya que ambos logran llevar a los productos nitrogenados a nitrógeno gas, el cual sale después del proceso.

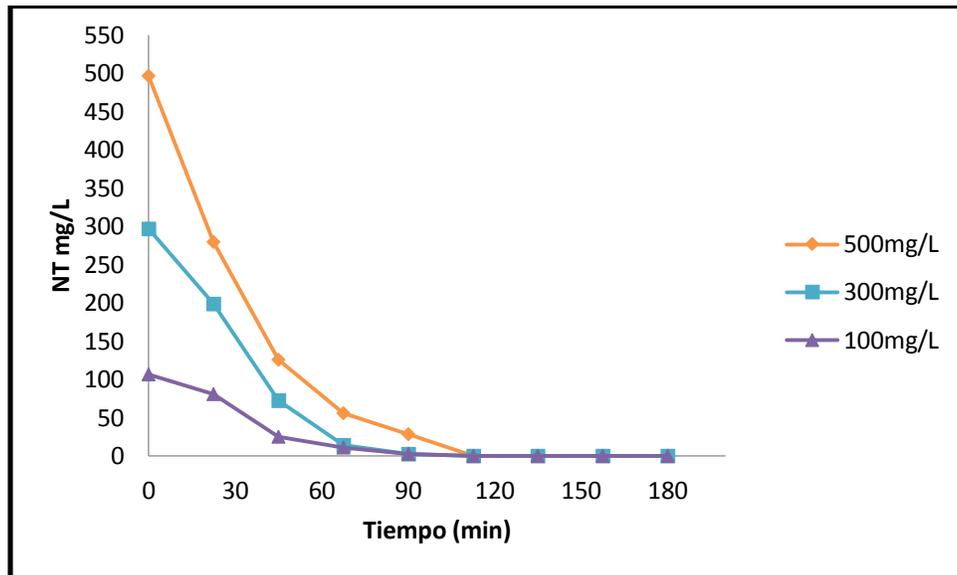
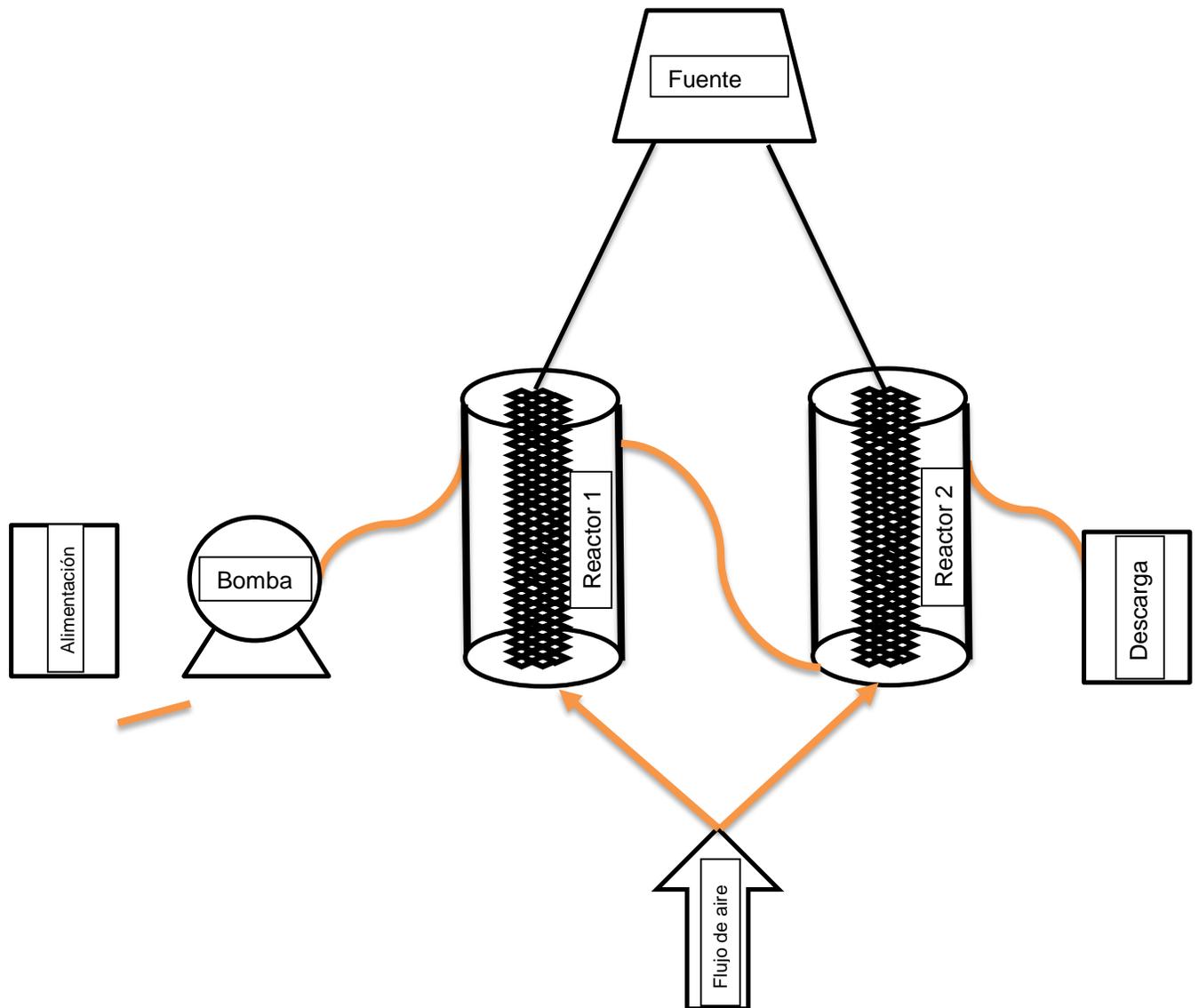


Figura.26 Disminución del Nitrógeno Total a diferentes concentraciones en modo de operación en continuo

➤ Diagrama del sistema electroquímico empleado en la experimentación



En las tablas 9 y 10 se resumen los resultados obtenidos en ambos modos de operación.

Tabla. 9. Porcentajes de remoción para las distintas pruebas utilizadas en los contaminantes modelo en el reactor operando por lotes utilizando un área de malla de 0.164m².

Concentración Inicial (mg/L)	Contaminante					
	Fenol			4-nitrofenol		
	Fenol	DQO	COT	DQO	COT	NT
100	100%	67.6%	61.2%	75.8%	78.3%	100
300	100%	83.0%	61.7%	87.7%	73.4%	100
500	100%	80.2%	65.0%	90.0%	73.5%	100

Tabla. 10. Porcentajes de remoción para las distintas pruebas utilizadas en los contaminantes modelo en el reactor operando en modo continuo.

Concentración Inicial (mg/L)	Contaminante					
	Fenol			4-nitrofenol		
	Fenol	DQO	COT	DQO	COT	NT
100	100%	83.3%	59.8%	80.9%	58.0%	100
300	100%	81.4%	60.4%	82.9%	67.4%	100
500	100%	75.8%	62.1%	82.8%	68.3%	100

La Figura 27 muestra fotografías del equipo empleado para el modo de operación en continuo y la Figura 28 el cambio de color presente entre el primer y el segundo reactor.



Figura.27 Imagen de los reactores que se ocuparon en modo de operación en continuo

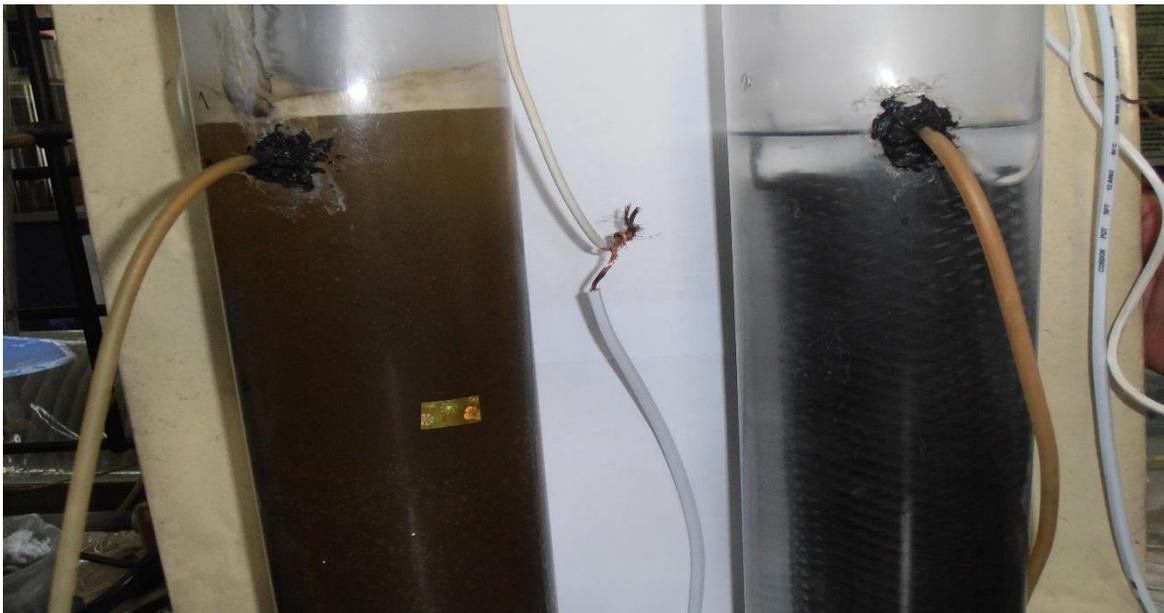


Figura.28 Imagen del cambio de color del agua con el contaminante entre el primer reactor y el segundo reactor

3.4. Caracterización del soporte (malla de titanio)

3.4.1. Microscopía Electrónica de Barrido

La figura 29 muestra la fotografía del soporte del electrodo realizadas por microscopía electrónica de barrido a la resolución de 20 μm . Este soporte de malla de titanio fue empleado como electrodo el cual se recubrió posteriormente con las capas precursoras de los óxidos metálicos. Se observa tras el lavado con la solución de ácidos, que se tiene una superficie rugosa lo cual ayudaría posteriormente a la adherencia de las capas de los siguientes recubrimientos. La finalidad de ocupar una malla de este material se debe a su conductividad y a su relativo bajo costo.

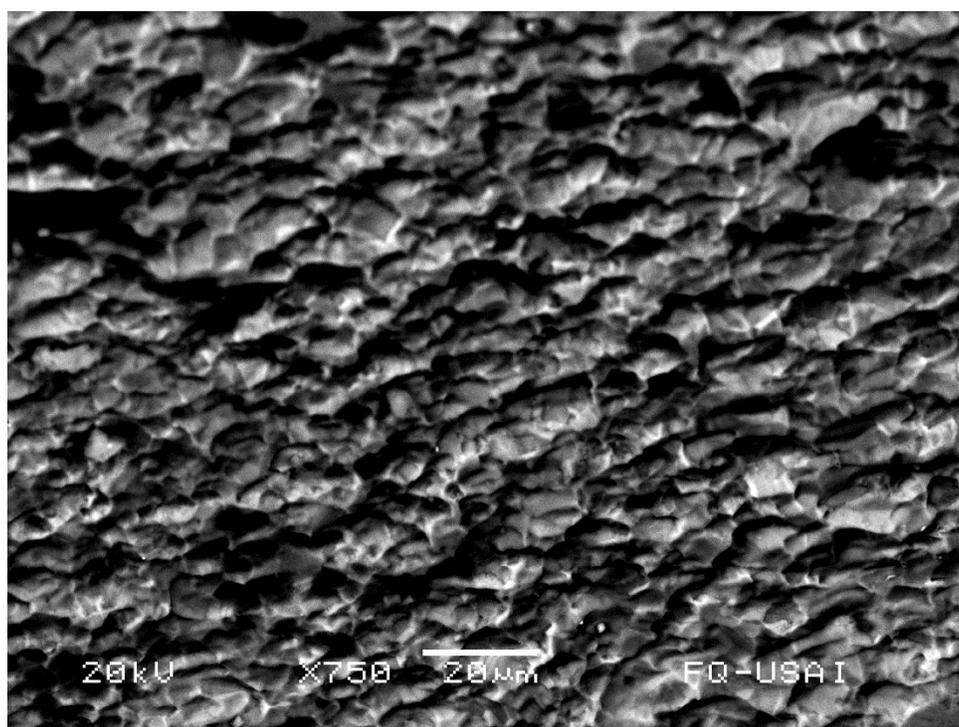


Figura.29 Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del electrodo de $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$. Soporte del electrodo, malla de titanio

- Con recubrimiento TiO_2

En la Figura 30 se muestra la superficie de la malla tras aplicar las capas de óxido de titanio. Se observa como el óxido de titanio se adhirió a la malla de titanio, formando gránulos de distintos tamaños los cuales se distribuyeron en toda la superficie. La finalidad de esta capa fue mejorar la estabilidad de las siguientes capas de óxidos de metales RuO_2 y $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ mas no participa en las reacciones electroquímicas de oxidación.

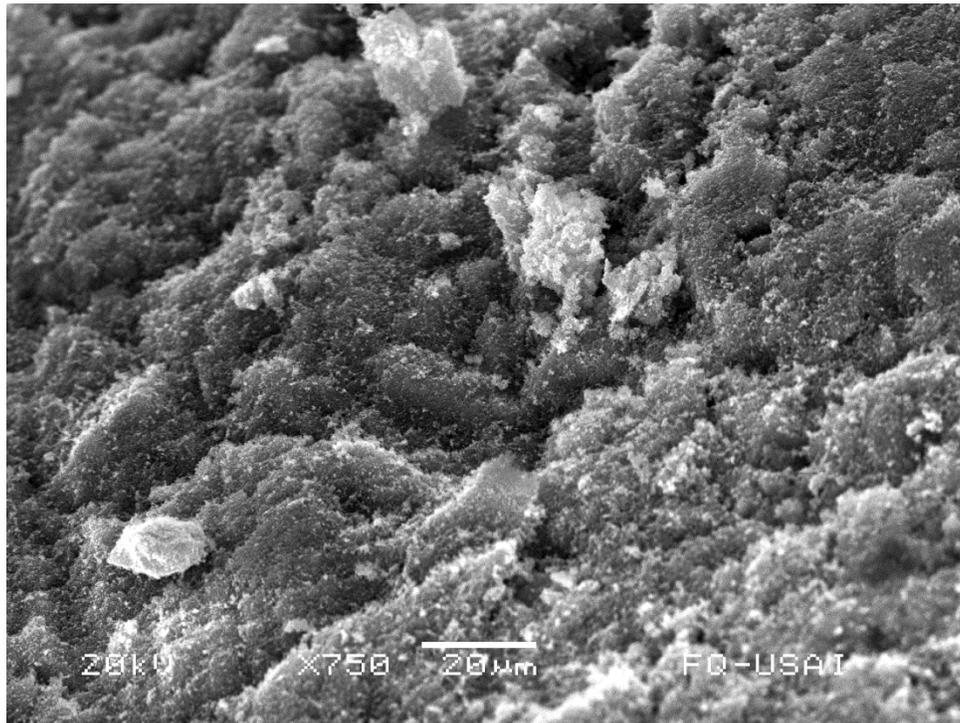


Figura.30 Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del electrodo de $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$. Recubrimiento de TiO_2

- Con recubrimiento de RuO_2

En la Figura 31 se muestra como el óxido de rutenio formó gránulos más grandes, aumentando con ello la porosidad y el área superficial efectiva. Esta capa sirve a su vez para evitar que el óxido de titanio pueda llegar a la superficie más expuesta del electrodo en el caso de darse procesos de corrosión electroquímica durante las pruebas de oxidación.

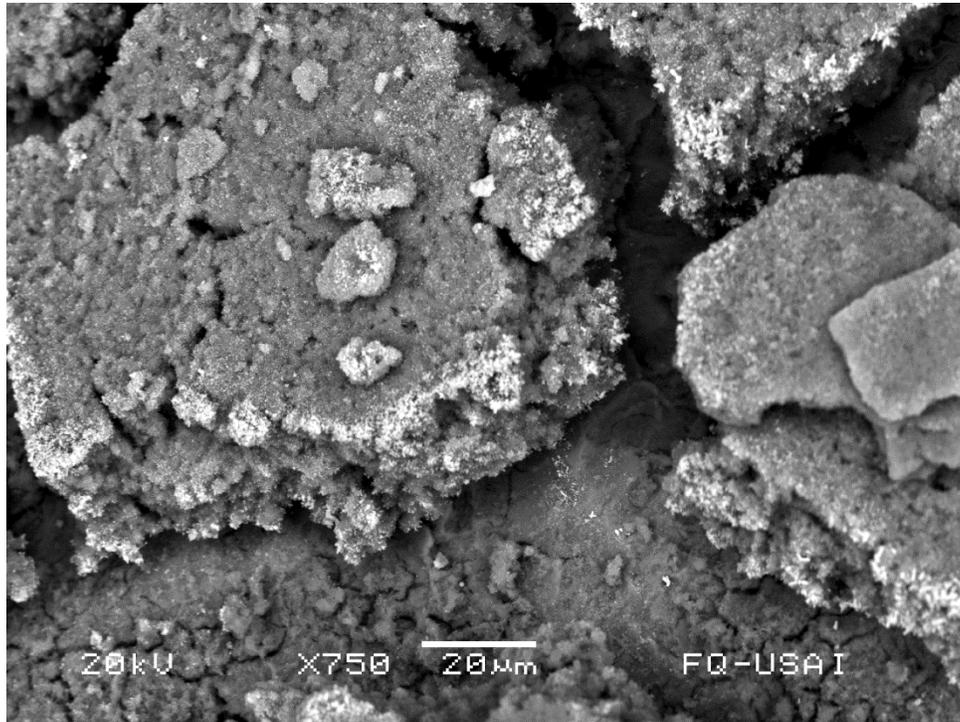


Figura.31 Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del electrodo de $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$. Recubrimiento de RuO_2

- Con recubrimiento de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$

En la Figura 32 se muestra el electrodo con la capa final de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$. Aunque el tamaño de los gránulos disminuyó, se sigue observando una gran porosidad. Esta capa de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ es la que se usó dada su capacidad electrocatalítica de generar especies oxidantes (como los radicales hidroxilo), útil en los experimento de degradación de los compuestos contaminantes modelo.

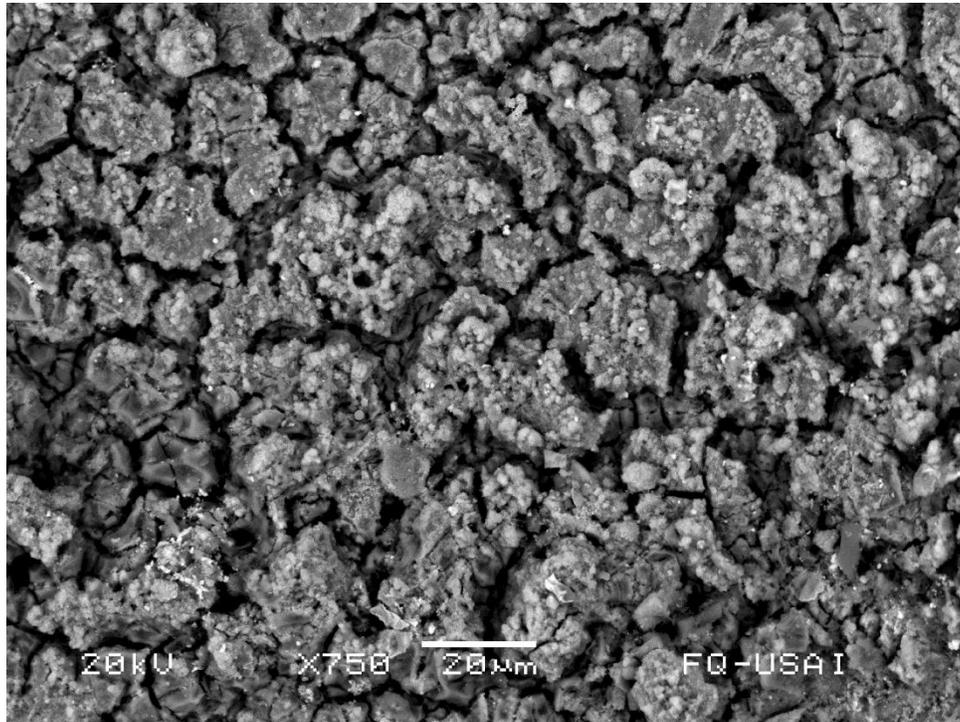


Figura.32 Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del electrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{/RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$

3.4.2. Evolución de Cloro

Se llevó a cabo el desprendimiento de cloro para determinar qué cantidad de cloro es transformado en subproductos que pueden interactuar con el contaminante presente. Esta prueba se realizó por duplicado para ver la reproducibilidad en la experimentación.

Se puede observar en las Figura 33 que la concentración de cloro disminuye conforme va transcurriendo el tiempo, llegando a un límite iniciando en 3.5g y estabilizándose a los 2.9g. Esto nos muestra que la capacidad para generar ácido hipocloroso e hipoclorito no es muy alto, ya sea por los radicales hidroxilo generados por el electrodo o por la capa de rutenio que es selectiva con el cloro.

Esto es favorable en la experimentación ya que el electrodo puede oxidar la materia orgánica tanto por el radical hidroxilo que forma y al mismo tiempo por los subproductos formados por el cloro, lo que aumenta la velocidad de oxidación.

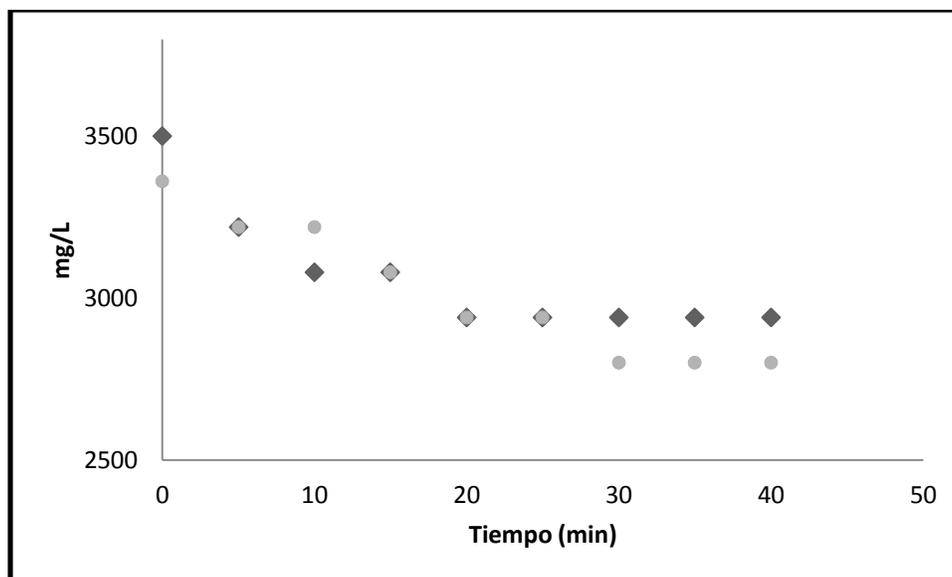


Figura.33 Disminución de Cl-. Condiciones: Volumen 2L. NaCl 0.1 M, pH: 2, ΔV : 8 V

3.4.3. Voltamperometría Cíclica

A continuación se muestran voltamperogramas de dos electrodos el primero de Ti/TiO₂/RuO₂-SnO₂-Sb₂O₅ y el segundo de Ti/TiO₂/RuO₂, en presencia del electrolito utilizado NaCl para ver su comportamiento.

Se puede observar en las Figuras 35 y 36 la diferencia que existe entre estos en la presencia de NaCl, se le otorga a la selectividad del electrodo de rutenio por el cloro, generando así subproductos que se pueden observar en el cambio de tendencia dentro del voltamperograma, pudiendo con esto determinar que el electrodo de Ti/TiO₂/RuO₂-SnO₂-Sb₂O₅ no genera por actividad del electrodo los subproductos, sino que por medio de los radicales hidroxilo es que se generan en el medio.

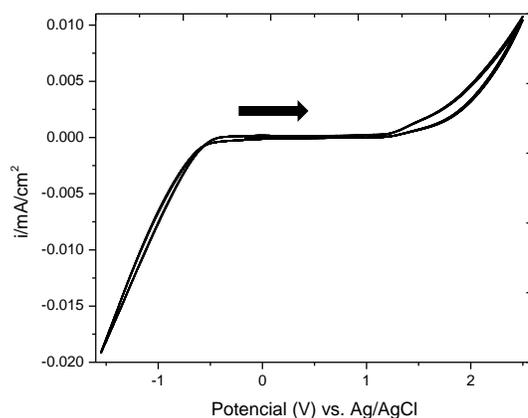


Figura.34 Voltamperometría cíclica del electrodo de Ti/TiO₂/RuO₂-SnO₂-Sb₂O₅ en presencia únicamente de NaCl 0.1 M

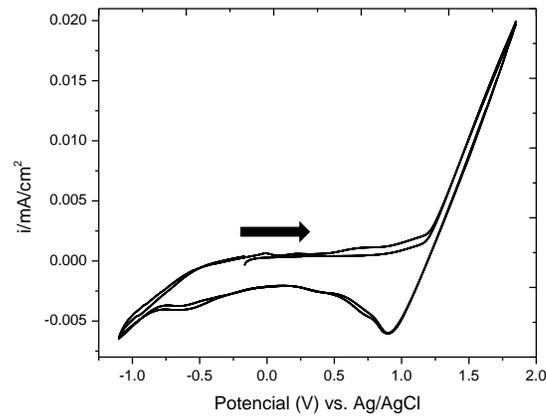


Figura.35 Voltamperometría cíclica del electrodo de Ti/TiO₂/RuO₂, en presencia únicamente de NaCl 0.1 M

Se puede observar la actividad similar entre las Figuras 36 y 37 donde se encuentra fenol y 4-nitrofenol, lo que indica que se lleva a cabo la misma actividad dentro del reactor, desplegando antes al grupo nitro, por lo que se determina que no es un problema para el electrodo oxidar al contaminante, siendo así una opción viable para la industria con este tipo de residuos.

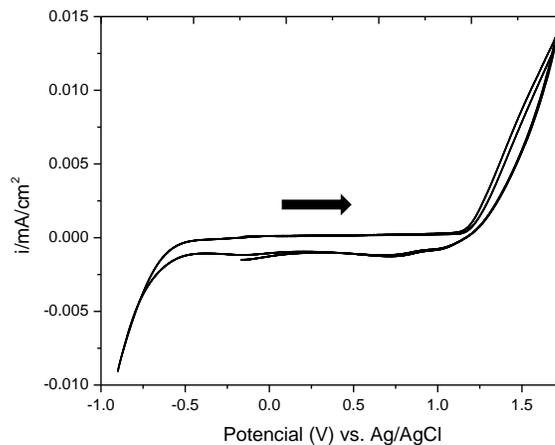


Figura.36 Voltamperometría cíclica del electrodo de Ti/TiO₂/RuO₂-SnO₂-Sb₂O₅ en presencia de NaCl 0.1 M y Fenol

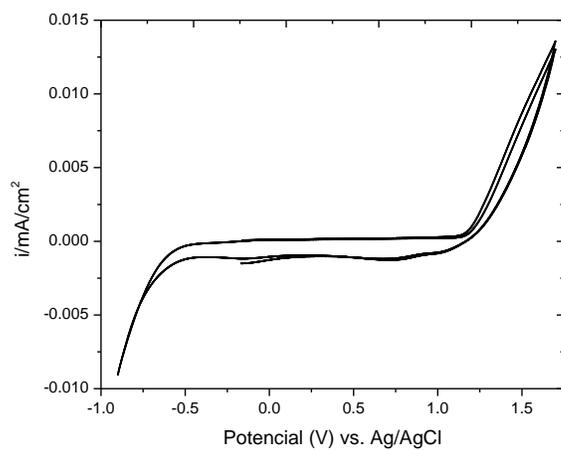


Figura.37 Voltamperometría cíclica del electrodo de $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ en presencia únicamente de NaCl 0.1 M y 4-Nitrofenol

4. CONCLUSIONES

- La mezcla de óxidos empleados en el electrodo fueron capaces de oxidar a los contaminantes fenol y 4-nitrofenol de manera eficiente, la única diferencia encontrada fue en el tiempo de operación entre el electrodo inicial de un área menor empleado en la primera etapa y el empleado para la segunda y tercera etapa de experimentación ya con la modificación de área.
- El electrolito empleado funcionó de acuerdo a las funciones requeridas para este tratamiento, ya que es económico, no interfiere en las técnicas empleadas para la caracterización y permite un buen flujo de corriente.
- El diseño funcionó de acuerdo a lo esperado y no presento problemas a las diversas concentraciones empleadas en el tratamiento, la aireación es fundamental ya que permite el choque del contaminante contra el electrodo promoviendo una oxidación mayor al poder poner en contacto la mayor cantidad de contaminante presente, aumentando con esto tanto la velocidad como el porcentaje de remoción.
- Se demostró que los grupos nitrogenados pueden ser removidos eficientemente en ambos modos de operación aunque presenta una disminución más rápida en el modo de operación en continuo liberando el nitrógeno presente en los primeros 90 minutos de operación, pudiendo ser este un buen método de tratamiento para procesos industriales en los cuales se genera una mayor cantidad de residuos nitrogenados.
- En el modo de operación por lotes el 4-nitrofenol logra un porcentaje del 8% mayor en remoción de COT en comparación con el modo de operación en continuo, lo que ayudaría a aumentar la remoción en el modo de operación en continuo modificando el tiempo de residencia hidráulico.

- En los resultados obtenidos tanto en la segunda etapa como en la tercera muestran una mejora notable logrando remociones superiores al 80% para ambos contaminantes, demostrando con esto que el diseño cumple satisfactoriamente con lo establecido.
- En ambos contaminantes se observa que a medida que aumenta la concentración logran tanto el modo de operación por lotes como el modo de operación en continuo mejores resultados de remoción, pero fue con el 4-nitrofenol donde se observó un porcentaje más elevado de mineralización llegando a remociones de COT de cercanas al 80%.
- El tiempo de vida del electrodo aumenta debido al óxido de rutenio empleado en la mezcla de óxidos en la elaboración del electrodo además que favorece a la formación de subproductos clorados que permiten la separación del grupo nitro en el 4-nitrofenol ayudando con esto a tener mayor velocidad de reducción y una mejor remoción de materia orgánica.
- Los resultados obtenidos en ambos métodos de operación demuestran una remoción de los contaminantes esperada para el diseño empleado, ya que en cuestión de la DQO se logran remociones superiores al 75% llegando en ocasiones hasta un 90%, y en el caso del COT del 60% de remoción hasta un 78% por lo cual para el caso del 4-nitrofenol en modo de operación por lotes podría ser empleado como único método de tratamiento debido al alto porcentaje de remoción, y el modo de operación en continuo para el mismo contaminante ayuda a transformar más rápidamente a nitrógeno gas a los compuestos nitrogenados pudiendo ser una opción viable para industrias en donde se genera mayor volumen de contaminante, pudiendo pasar por otro tratamiento para una mejor efectividad, en términos de COT.

Referencias

Agency for Toxic Substances and Disease Registry U.S. Public Health Service (July 1992). Toxicological Profile for nitrophenols: 2-nitrophenol 4-nitrophenol.

Agrios Alexander G., Pichat Pierre (2005). State of the art and perspectivas on materials and applications of photocatalysis over TiO₂. Journal of Applied Electrochemistry 35, pp. 655-663.

Análisis de agua- Determinación de Nitrógeno de Nitritos en aguas naturales y residuales- Métodos de prueba (cancela a la NMX-AA-099-1997).

Análisis de agua-Determinación de Nitrógeno Total Kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas- Método de prueba (cancela a la NMX-AA-026-1980)

Cabala, P. (2005). Estudio de la utilización de la reacción de Fenton para la detoxificación de efluentes de blanqueo de celulosa. Informe de Habilitación Profesional, Facultad de Ingeniería. Universidad de Concepción, Colombia.

Chuanping Feng, Norio Sugiura, Satoru Shimada, Takaaki Maekawa (2003) Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system. Journal of Hazardous Materials B103; pp. 65-78.

Comninellis Ch., Nerini A. (1995) Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. Journal of Applied Electrochemistry 25, pp. 23-28.

Comninellis Ch., Vercesi G. P. (1990) Characterization of DSA type oxygen evolving electrodes: choice of a coating. *Journal of Applied Electrochemistry* 21, pp. 335-345.

D. Nematollahi, H. Shayani-Jam. (2006). Electrochemical oxidation of 3,5-di-tert-butylcatechol: Synthesis and characterization of the formed ortho-benzoquinhydrone derivative. *Electrochimica Acta*, V. 51, pp. 6384-6388.

Dreisbach, R. (1980), *Handbook of poisoning: prevention, diagnosis, and treatment*, Lange Medical Publications, EEUU.

D.S. Lu, W.S. Li, C.L. Tan, Q.M. Huang (2011). In situ electrochemical oxidation of ethylenediamine on Co–B alloy electrode during cycling for improving its electrochemical properties at elevated temperature *Electrochimica Acta*, V. 56, pp. 4540-4543.

F. Koderá, M. Umeda y A. Yamada (2008). Kinetic parameters for anodic oxidation of hypochlorite ion on Pt and Pt oxide electrodes in alkaline solution. *Electrochimica Acta* V. 53, pag.7961.

Fares Al-Momani (2003). Combination of photo-oxidation processes with biological treatment. Tesis doctoral, Universitat de Barcelona, Facultat de química, Department d'Enginyeria Química I Metal·lúrgica.

La Grega M.D., Buckingham P.L., Evans J.C. (2004). *Hazardous Waste Management*, McGraw-Hill, New York, NY.

Hansen G., Morck R., Kamounah F., Lund T., Hammerich O (2005). Oxidative coupling and polymerization of pyrroles: Part I. The electrochemical oxidation of 2,4-dimethyl-3-ethylpyrrole in acetonitrile *Electrochimica Acta*, V 50, pp. 4936-4955.

Jutter K., Schmieder Galla (2000). Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta* 45, pp.2575-2594.

Kapałka, S. Fierro, Z. Frontistis, A. Katsaounis, S. Neodo, O. Frey, N. Rooij, K. M. Udert, C. Comninellis, F.A. Chudnovskii, V.P. Malinenko, A.L. Pergament, G.B. Stefanovich (2011). Electrochemical oxidation of ammonia ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) on thermally and electrochemically prepared IrO_2 electrodes *Electrochimica Acta*, V. 56, pp. 1361-1365.

K. Rajeshwar, J. G. Ibanez (1997). *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Sensors and Abatement*. Elsevier Science & Technology Books.

L. Rockombeny, J. Féraud, B. Queffelec, D. Ode, T. Tzedakis, N. Goyal, V. Gupta, S. Chatterjee (2012). Electrochemical oxidation of oxalic acid and hydrazinium nitrate on platinum in nitric acid media. *Electrochimica Acta*, V. 66, pp. 230-238.

Legrini, E., A. M. Braun, (1992). *Photochemical Processes for Water Treatment*. Universiflit Karlsruhe, D-7500 Kadsruhe, Germany.

Legrini, O. Oliveros, E., Braun, A.M. (1993). Photochemical processes for water treatment. Vol. 93, pp. 671-698.

M. Hamza, S. Ammar, R. Abdelhédi (2011). Electrochemical oxidation of 1,3,5-trimethoxybenzene in aqueous solutions at gold oxide and lead dioxide electrodes *Electrochimica Acta*, V. 56, pp. 3785-3789.

M. Kádár, Z. Nagy, T. Karancsi, G. Farsang (2001). The electrochemical oxidation of 4-chloroaniline, 2,4-dichloroaniline and 2,4,6-trichloroaniline in acetonitrile solution *Electrochimica Acta*, V. 46, PP. 1297-1306.

M. Li, Q. Xué, Z. Zhang, C. Feng, N. Chen, X. Lei, Z. Shen y N. Sugiura, (2010). *Electrochimica Acta* V. 55, pag. 6979.

M. Rajendra (2008). Electrochemical oxidation of 2',3'-dideoxyadenosine at pyrolytic graphite electrode. *Electrochimica Acta*, V. 53, pp. 5354-5360.

Morrison R.T. y Boyd, R. N. (1990). *Química Orgánica*. Fondo Educativo Interamericano, Addison-Wesley Iberoamericana.

Nesheiwat Fares K., Swanson Andy G. (2000) Clean contaminated sites using Fenton's reagent. *Chemical Engineering Process*, pp. 61-66.

Neudörffer, M.Fleury, J. Desvergne, M. Largeron (2006). Effects of lithium ion-pairing on the electrochemical oxidation of 4-hydroxycinnamate derivatives. *Electrochimica Acta*, V. 52, pp. 715-722.

Occupational Safety & Health Administration (OSHA), United States Department of Labor. Chemical Sampling Information p-Nitrophenol. 7 de Enero de 2012, (consultado 23/09/2012), (en línea). Disponible en: https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_257770.html.

O. Scialdone, S. Randazzo, A. Galia y G. Silvestri Wat (2009). *Electrochimica Acta* V.43, pag. 2260.

O. Scialdone, S. Randazzo, A. Galia, G. Filardo (2009). Electrochemical oxidation of organics at metal oxide electrodes: The incineration of oxalic acid at IrO₂-Ta₂O₅ (DSA-O₂) anode. *Electrochimica Acta*, V. 54, pp. 1210-1217.

Q. Do, D. Elthmani, J. Simonet, G. Le Guillanton (2005). The electrochemical oxidation of dimethyl disulfide—Anodic methylsulfanylation of phenols and aromatic ethers *Electrochimica Acta*, V. 50, pp. 4792-4799.

Qu X., Tian M., Liao B., Chen A. (2010). Enhanced electrochemical treatment of phenolic pollutants by an effective adsorption and release process. *Electrochimica Acta* V. 55. pp. 5367-5374.

R. S. Ramahlo., (1993). Tratamiento de aguas residuales. Faculty of Science and Engineering, Laval University. Quebec, Canada. Editorial Reverte.

R. Miah, T. Ohsaka (2009). Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at a bromine adatom-modified gold electrode in alkaline media. *Electrochimica Acta*, V. 54, pp. 1570-1577.

S.Hall, E. Khudaish, Alan L Hart (2000). Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part V: inhibition by chloride *Electrochimica Acta*, V. 45, pp. 3573-3579.

Shenyang Chen, Yinghan Zheng, Siwen Wang, Xueming Chen (2011). Ti/RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂ electrodes for chlorine evolution from seawater, *Chemical Engineering Journal* Vol. 172 pp. 47-51.

T. Lomocso, E.. Baranova (2011). Electrochemical oxidation of ammonia on carbon-supported bi-metallic PtM (M = Ir, Pd, SnO_x) nanoparticles *Electrochimica Acta*, V. 56, pp. 8551-8558.

Tian M., Bankovic L., Chen A. (2007). Kinetics of the electrochemical oxidation of 2-nitrophenol and 4-nitrophenol studied by in situ UV spectroscopy and chemometrics. *Electrochimica Acta* V.52. pp. 6517-6524.

Trinidad Pedro, Walsh Frank (1998). Conversion Expressions for Electrochemical Reactors which Operate under Mass Transport Controlled Reaction Conditions, Part I: Batch Reactor, PFR and CSTR. *Applied Electrochemistry Group, School of Pharmacy and Biomedical Sciences, University of Portsmouth*. Vol. 14, pp. 431-441.

UNESCO. 1^{er} Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo. *Water for People, Water for Life*. (2003), (Consultado 2/05/13), (en línea). Disponible en: <http://www.unesco.org/water>.

UNESCO. 2^o Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo. *Water: A Shared Responsibility* (2006), (Consultado 2/05/13), (en línea). Disponible en: <http://www.unesco.org/water>.

Zhu X., Ni J. (2011). The improvement of boron-doped diamond system in electrochemical degradation of p-nitrophenol by zero-valent iron. *Electrochimica Acta* V. 56. pp. 10371-10377.

ANEXOS

ANEXO A. DISEÑO DEL NUEVO ELECTRODO.

Con el objetivo de predecir el comportamiento de un reactor electroquímico, se puede adoptar un modelo simple de cálculo que pueda estudiar la cinética de reacción en un amplio rango de concentraciones y que se puedan llevar a cabo estudios con el mínimo consumo de reactivo (Walsh F. 1999).

Se puede obtener el coeficiente de transferencia de masa (km) de un electrodo dimensionalmente estable mediante el análisis de su desempeño en el modo de operación por lotes.

En la Figura A.1 se presentan los resultados de los experimentos de oxidación de fenol a la concentración de 500mg/L.

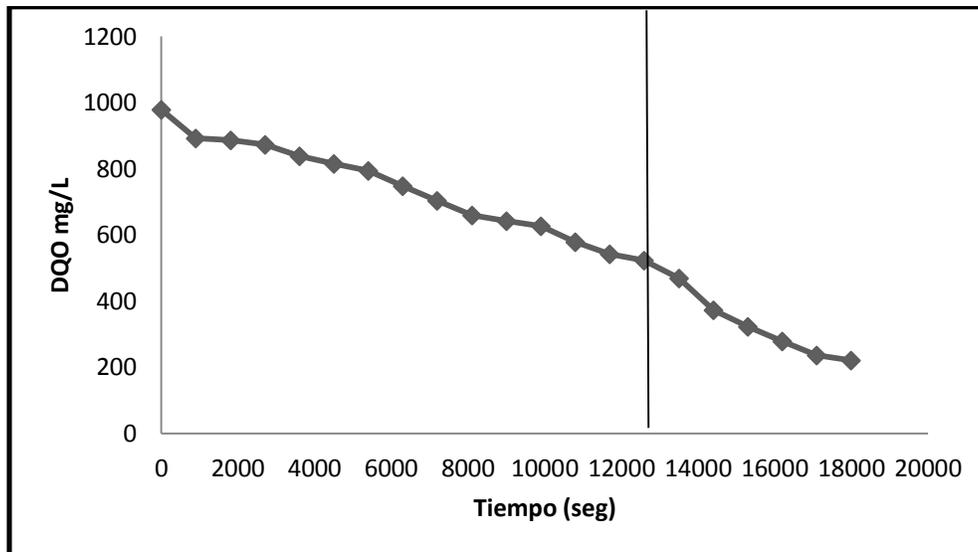


Figura A.1. Disminución de la DQO a las condiciones de: Fenol 500mg/L; pH=2; V=8; A= 3.82.

En la Figura A.1 se muestra un experimento de oxidación de fenol con una concentración inicial de 500mg/L donde se observa un comportamiento lineal hasta alrededor del segundo 13,000 (denotado en la zona delimitada por la línea vertical).

De acuerdo a la literatura, los procesos de electrolisis pueden estar dominados por dos tipos de control principal (Wendt H. et al. 1999). (Figura A.2)

La electrolisis bajo control de corriente: Se forman intermediarios orgánicos durante la oxidación, la corriente efectiva instantánea es al 100%, provocando que la DQO **disminuya linealmente con respecto al tiempo**.

La electrolisis bajo el control de transporte de masa: Donde los compuestos orgánicos se oxidan completamente hasta llegar a formar CO_2 y existen reacciones secundarias como la generación de oxígeno, hidrógeno, etcétera. Como consecuencia se obtiene una disminución de corriente efectiva instantánea. En estas condiciones, el rendimiento de la corriente efectiva instantánea es inferior al 100% de modo que **la disminución de la DQO sigue una tendencia exponencial**.

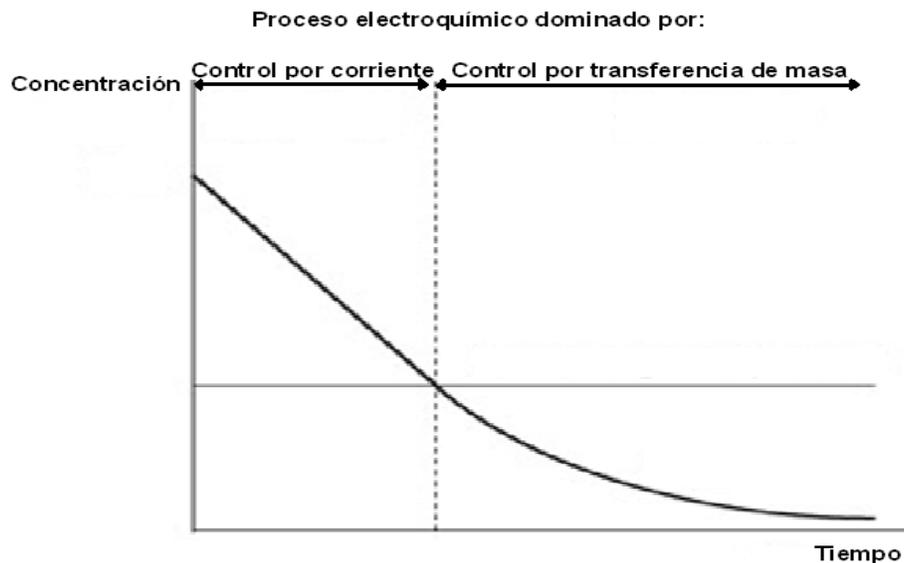


Figura A.2. Curva típica de concentración vs. Tiempo. Cambio en el tipo de control de la reacción electroquímica. (Panizza et al., 2008).

Con estos resultados se puede hacer un cálculo de estimación del valor de transferencia de masa k_m por el método gráfico, con el fin de determinar el área mínima de electrodo requerida.

La relación de la disminución de la concentración en función del tiempo viene dada por la ecuación (Walsh et al., 2005)

$$C_{(t)} = C_{(0)} * e^{\left[\frac{-k_m * A * t}{Vr} \right]}$$

Dónde:

- k_m es el coeficiente de transferencia de masa (m/s)
- A es el área de electrodo (m²)
- t el tiempo (s)
- V es el volumen de electrolito en (m³)

Sustituyendo $C_{(t)}$ y $C_{(0)}$ por la concentración de la DQO se tiene

$$DQO_{(t)} = DQO_{(0)} * e^{\left[\frac{-k_m * A * t}{Vr} \right]}$$

Si se reorganiza esta ecuación de la forma siguiente

$$\ln \frac{DQO_{(t)}}{DQO_{(0)}} = - \frac{k_m * A}{Vr} * t$$

Resulta en la ecuación de una línea recta cuya pendiente es

$$m = - \frac{k_m * A}{V}$$

Re arreglando los resultados anteriores empleando logaritmos y graficando de nuevo se obtiene el gráfico de la Figura A.3:

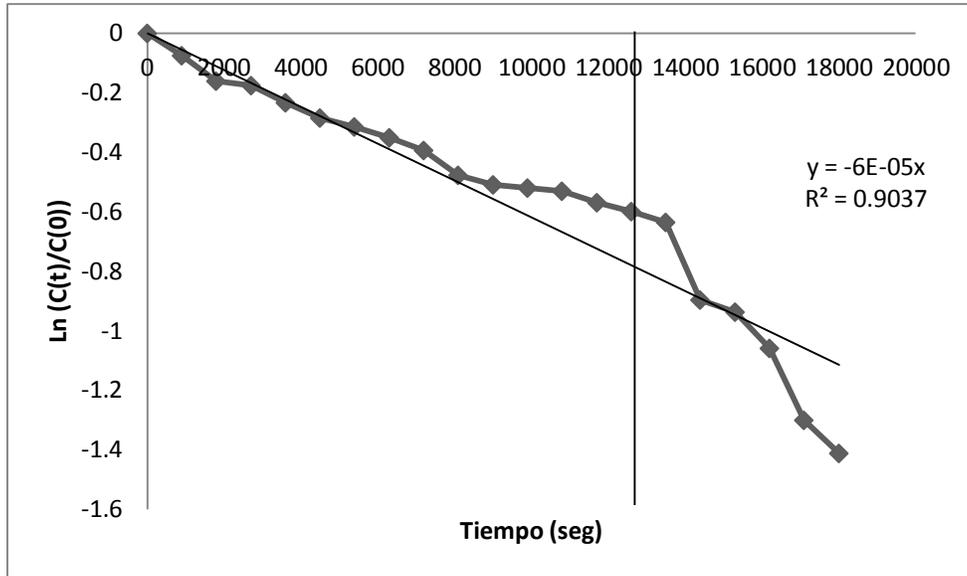


Figura A.3. Grafica de Ln (C (t)/C (0)) vs. Tiempo. Fenol 500mg/L; pH=2; V=8; A= 3.82.

Del punto inicial al segundo 13,000 se observa un mecanismo de control por corriente, después de ese punto domina el control por transferencia de masa, km puede obtenerse del valor de la pendiente:

$$km = -\frac{m * V}{A}$$

Sustituyendo los valores se tiene

$$km = -\left[\frac{-6 * 10^{-5} * 0.02112m^2}{0.02112m^2} \right] = 7.55 * 10^{-6} m/s$$

Después se compara si el valor de km es congruente en términos de si el valor del tiempo real de experimentación es similar al tiempo de degradación de fenol teórico dado por la siguiente ecuación:

$$\tau = -\left[\frac{V}{(km * A)} \right] \ln(1 - X_A^{CSTR})$$

Dónde:

- V: volumen del reactor en (m³).
- Km: la constante de rapidez de degradación del fenol en (m/s) obtenida gráficamente.
- A: área del electrodo que se utilizó en (m²).
- X_A^{CSTR}: Conversión obtenida.

Sustituyendo se tiene la siguiente ecuación:

$$\tau = - \left[\frac{0.002m^3}{(7.55 * 10^{-6} * 0.02112m^2)} \right] \ln(1 - 0.80) = 2390s = 6horas38minutos.$$

Tiempo Experimental: 5 horas

Tiempo Teórico: 6 horas 38 minutos

% Desviación= 21.01%

Esto quiere decir que el electrodo tiene una mejora del 21.01% lo que implica que la reacción resulta mucho más rápida de lo calculado teóricamente (oxida al fenol en menor tiempo).

Al comparar los resultados entre el tiempo de electrolisis teórico y el práctico, se procede a determinar el número de reactores y el área de la malla necesaria para un régimen continuo, basado en la siguiente ecuación: (Walsh F. et al, 2005).

$$X_A^{CSTR} = 1 - \left[\frac{1}{\left(1 + \frac{km * A}{Q}\right)^n} \right]$$

Esta ecuación es la utilizada para calcular el grado de conversión de un sistema de n reactores continuos de mezcla completa (en inglés CSTR).

Dónde:

- km es el valor obtenido gráficamente en (m/s).
- A : área de electrodo necesario en (m^2).
- Q : es el flujo en (m^3/s) (el flujo a manejar con las bombas disponibles es de $2 \cdot 10^{-6} m^3/s$).
- X_A^{CSTR} : es la conversión deseada (en el rango de 0-1). Se define como el valor mínimo de conversión de 0.8.
- N : es el número de reactores (se construirán dos reactores).

En esta ecuación se despeja el valor de A .

$$A = \frac{\left[\left(\frac{1}{1 - X_A^{CSTR}} - 1 \right)^{\frac{1}{n}} * Q \right]}{km}$$

Sustituyendo:

$$A = \frac{\left[\left(\frac{1}{1 - 0.8} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} * 2 \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{s} \right]}{7.55 \cdot 10^{-6} \frac{m}{s}} = 0.33 m^2$$

Ahora se divide entre el número de reactores:

El área necesaria de electrodo para cada reactor es $0.164 m^2$.

Para determinar cómo se puede distribuir el área de los electrodos, se tomó en cuenta las especificaciones de los tubos de acrílico comerciales, puesto que eso define el radio del electrodo al momento de maquinarlo en forma cilíndrica. Primero se define que el área utilizada será de forma rectangular (dado que en las muflas

con las que se prepara el electrodo tienen una profundidad de 28 cm, lo cual nos restringe la altura del electrodo), después se calcula el tamaño de la base con la siguiente ecuación:

$$A = b * h$$

Dónde:

- A es el área del electrodo en (m²).
- b es la base en (m).
- h es la altura en (m).

Despejando b:

$$b = \frac{A}{h}$$

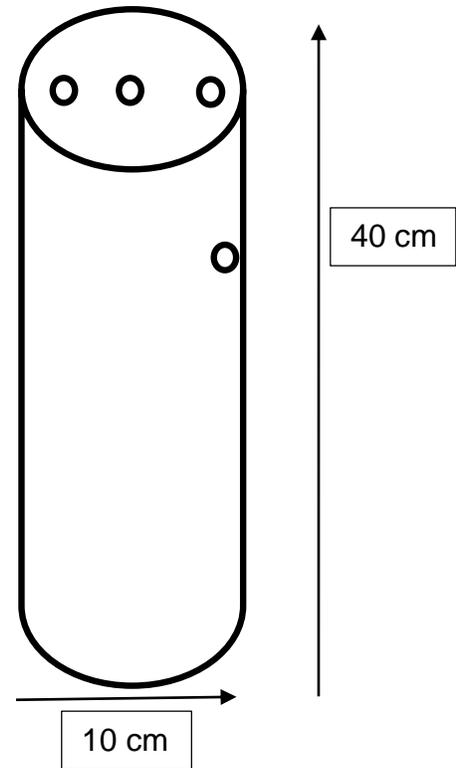
Sustituyendo:

$$b = \frac{0.164m^2}{0.28m} = 0.59m$$

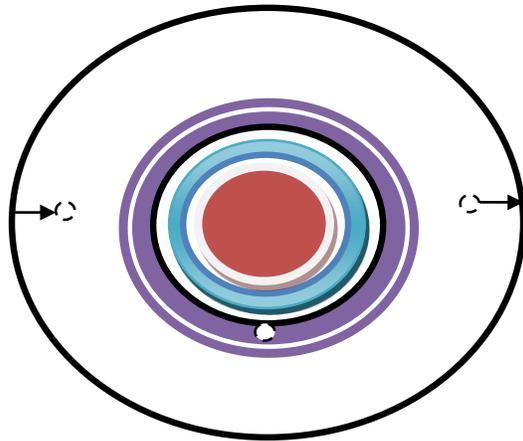
Después de obtener la nueva área de malla, se procedió a armar el electrodo, cortando la malla a la medida que se obtuvo de los cálculos anteriores, después a darle una forma cilíndrica y por último a recubrirla con la mezcla de óxidos metálicos para así poder empezar las siguientes etapas de experimentación que son la operación en modo por lotes y operación en modo continuo conservando el volumen útil del reactor el cual es de 2 litros.

Modelo inicial del reactor de acrílico

Se elige un reactor de forma cilíndrica ya que es una geometría que permite reducir áreas muertas y minimizar la distancia entre los electrodos.



Diseño de la tapa del reactor



	Diámetro 10 cm.
	Diámetro 2.56 cm.
	Diámetro 5.36 cm.
	Diámetro 7.56 cm.
	Diámetro 0.6 cm.
	Distancia 1 cm.

Nota: Los espacios en blanco son separaciones entre las hendiduras, la primera es de 3.4 cm de diámetro y la segunda de 6.36 cm de diámetro y los círculos de colores rojo, azul y morado tienen un grosor de 0.5 cm. El grosor de la tapa de acrílico es de 1 cm.



ANEXO B. Parámetros de cuantificación experimental (Técnicas analíticas).

➤ *Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).*

NMX-AA-030-SCFI-2001

Principio.

La técnica se basa en la capacidad oxidativa de la mezcla ácido crómico y sulfúrico a ebullición, esto debido a que en combinación pueden oxidar tanto a compuestos orgánicos e inorgánicos. La muestra se coloca a reflujo en una disolución de ácido fuerte con un exceso conocido de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$). Después de la digestión, el dicromato no reducido se mide espectrofotométricamente para determinar la cantidad de dicromato consumido y calcular la materia oxidable en términos de oxígeno equivalente.

Reactivos. (El método describe reflujo cerrado)

Agua destilada, que cumpla con las siguientes condiciones: Resistividad de 0.2 min megohm-cm a 25°C; Conductividad de 5.0 μ S/cm máx a 25°C y pH de 5.0 a 8.0.

Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4).

Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$).

Sulfato mercúrico ($HgSO_4$).

Sulfato de plata (Ag_2SO_4).

Hidrogenoftalato de potasio [patrón primario] ($C_8H_5CO_4K$).

Preparación de los reactivos.

Disolución estándar de biftalato (1 mL = 1.176 mg de DQO). Deshacer grumos y secar 1 g de biftalato en una estufa a 120 °C. Pesar aproximadamente y con

precisión 0.851 g de biftalato, disolver en agua y aforar a 1 L. Esta solución es estable por un periodo de 3 meses si se conserva en refrigeración y si no se observa crecimiento biológico.

Disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico. Pesar aproximadamente y con precisión 10.12 g de sulfato de plata y disolver en 1 L de ácido sulfúrico concentrado. El sulfato de plata requiere un tiempo aproximado de dos días para su completa disolución, además, esta solución deberá conservarse en un frasco oscuro para evitar descomposición.

Disolución de digestión A (alta concentración). Pesar aproximadamente y con precisión 10.216 g de dicromato de potasio previamente secado a 103°C por 2 h y añadirlo a 500 mL de agua, adicionar 167 mL de ácido sulfúrico concentrado y aproximadamente 33.3 g de sulfato de mercurio. Disolver y enfriar a temperatura ambiente. Aforar a 1 L con agua.

Disolución de digestión B (baja concentración). Pesar aproximadamente y con precisión 1.021 g de dicromato de potasio previamente secado a 103°C por 2 h y añadirlo a 500 mL de agua, adicionar 167 mL de ácido sulfúrico concentrado y aproximadamente 33.3 g de sulfato de mercurio. Disolver y enfriar a temperatura ambiente. Aforar a 1 L con agua.

Nota: Para aguas que contengan una DQO baja (5 mg/L a 75 mg/L), utilizar la disolución de digestión B, en caso de que las concentraciones esperadas sean mayores a este, utilizar la disolución de digestión A.

Curva de calibración.

Se prepara a partir de la disolución estándar se utilizaron los datos descritos en la Tabla B.1 de biftalato las siguientes disoluciones tomando las alícuotas indicadas y aforando a 50 mL:

Tabla B.1. Concentraciones de disolución estándar para determinar la cantidad de la DQO.

mL de disolución estándar	Concentración de DQO [mg/L]
0	0
5	100
10	200
20	400
30	600
40	800
50	1000

Procedimiento.

Se precalienta el horno a utilizar hasta alcanzar una temperatura de 165°C.

Se coloca en tubos de reacción 2 mL de muestra, esta deberá estar previamente homogeneizada, y en caso de ser filtrada, ésta determinará la DQO soluble.

Añadir 1 mL de solución de digestión A o B, de acuerdo a la concentración esperada de la muestra.

Posteriormente añadir cuidadosamente 3 mL de la disolución de plata y ácido sulfúrico. Al adicionar esta solución, el tubo se calienta, por ello se deberán tomar las precauciones pertinentes.

Homogenizar los tubos perfectamente, para obtener un buen mezclado. En caso de ser necesario emplear un equipo vortex que asegure una mezcla perfecta.

Introducir los tubos de reacción (empleando una gradilla metálica) al horno a una temperatura de 165°C durante un periodo de 2 h.

Retirar los tubos del horno al transcurrir el periodo de tiempo establecido y dejarlos enfriar a temperatura ambiente, esto permitirá que se sedimenten los sólidos que se precipitan.

Medir la absorbancia en un espectrofotómetro previamente calibrado a una longitud de onda de 620 nm. En caso de observar precipitación en el momento de las lecturas, centrifugar las muestras antes de ser leídas en el espectrofotómetro.

Llevar un blanco durante la determinación, siguiendo el mismo procedimiento establecido para la muestra.

Determinar la concentración de la muestra empleando la curva de calibración elaborada con la disolución de biftalato de potasio.

➤ *Determinación de Nitrógeno total Kjeldahl (NTK).*

NMX-AA-026-SCFI-2001

Principio.

En este método, los compuestos nitrogenados de la muestra se descomponen con ácido sulfúrico concentrado en caliente, transformándose el nitrógeno de la mayoría de los grupos funcionales orgánicos en amonio. Cuando la descomposición se ha completado la disolución se enfría, se diluye y alcaliniza con hidróxido de sodio concentrado. El amoniaco liberado se destila y se adsorbe en una disolución de concentración conocida de ácido bórico.

Los grupos amino y amido se convierten cuantitativamente a ión amonio. Sin embargo los grupos nitro, azo o azoxi generan en las mismas condiciones, otros productos nitrogenados (N_2 u óxidos de nitrógeno). Para poder obtener la concentración de nitrógeno en su forma orgánica, se lleva a cabo una determinación conjunta del nitrógeno total y el nitrógeno amoniacal, de tal manera que la diferencia equivaldrá a la cantidad de nitrógeno orgánico presente en la muestra.

Reactivos.

Agua destilada, que cumpla con las siguientes condiciones: Resistividad de 0.2 min megohm-cm a 25°C; Conductividad de 5.0 S/cm máx. a 25°C y pH de 5.0 a 8.0.

Agua desionizada.

Hidróxido de sodio 6N (NaOH).

Ácido Bórico (H_3BO_3).

Ácido Sulfúrico concentrado (H_2SO_4).

Indicador rojo de metilo.

Indicador azul de metileno.

Alcohol etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$).

Sulfato de potasio (K_2SO_4).

Preparación de los reactivos.

Disolución indicadora de ácido bórico. Secar aproximadamente 30 g de ácido bórico en un secador que contenga silica gel como desecante por un periodo de 24 h, pesar 20 g de ácido bórico seco y disolver en 500 mL de agua destilada, diluir y aforar a 1 L. Guardar la disolución en un envase de polietileno libre de boratos.

Disolución de hidróxido de sodio 6N. Pesar 240 g de hidróxido de sodio y llevar a 1 L de agua hasta aforo.

Indicador rojo de metilo. Pesar 200 mg de rojo de metilo y aforar a 100 mL con alcohol etílico.

Indicador azul de metileno. Pesar 100 mg de azul de metileno y aforar a 50 mL con alcohol etílico.

Disolución valoradora de ácido sulfúrico 0.02N. Se prepara a partir de una disolución 0.1N de ácido sulfúrico (diluir 1.5 mL de H_2SO_4 concentrado en 500 mL), tomando 200 mL de esta disolución y diluyendo a 1 L.

Procedimiento.

Si se evalúan las muestras en un periodo de 28 días posteriores a la toma de la muestra, estas deberán preservarse en refrigeración a una temperatura de 4°C y aciduladas a un pH de 1.5 a 2.0 empleando una disolución de ácido sulfúrico 1N. Antes de llevar a cabo las determinaciones tanto para el nitrógeno amoniacal y orgánico, las muestras se deberán neutralizar empleando NaOH ó H_2SO_4 si se obtiene una elevación indeseada en el pH requerido, ambas soluciones deberán estar a una concentración 1N.

Nitrógeno total Kjeldahl.

Se lleva a digestión en el equipo Büchi, 10 mL de muestra colocada en los tubos digestores. Se añaden 10 g de sulfato de potasio mismo que será empleado como catalizador, o en su defecto se puede sustituir este catalizador empleando pastillas catalizadoras mismas que proporciona el fabricante; en caso de emplear las pastillas se recomienda emplear 2 pastillas por cada muestra para poder reducir el tiempo de digestión, mismo que puede ser variable y requiere del constante monitoreo de la digestión.

Se adicionan 20 mL de ácido sulfúrico a cada tubo de digestión que vaya a emplearse, se recomienda llevar un blanco bajo las mismas condiciones como control del método.

Se enciende el lavador de gases del equipo, asegurándose de que el condensador del mismo tenga flujo. Una vez encendido y asegurándose de que no se puedan presentar fugas, se enciende el equipo de digestión para alcanzar una temperatura de 370 °C, el periodo de digestión se delimitará de acuerdo a las observaciones que se tengan durante la digestión, presentando dos etapas indicativas, la primera consistente en la liberación de vapores blancos por parte de las muestras, y la segunda y final, se presenciara una coloración verde clara ó pajiza, con la cual se tomará como una digestión completa. El tiempo aproximado de digestión es de 1 h, sin embargo, si se muestra la presencia de las indicaciones antes mencionadas en cada uno de los tubos de digestión ó si se presentara en el blanco, se tomarán 15 min más de digestión tomando como tubo de control al que contiene el blanco.

El orden de los tubos deberá ser establecido en función de la concentración de nitrógeno esperado de la muestra, yendo de menor a mayor en el orden de colocación dentro del digestor, para asegurar que los vapores sean succionados por el lavador de gases.

Una vez concluida la digestión, se dejan enfriar los tubos a temperatura ambiente, teniendo cuidado de que los tubos no tengan contacto con las paredes del digestor, para evitar posibles fisuraciones de los mismos. Posteriormente los tubos son llevados a la etapa de destilación misma que se describe más adelante.

Nitrógeno amoniacal.

Para la determinación del nitrógeno amoniacal se toman 10 mL de muestra y se vierten en los tubos del digestor sin adicionar reactivos. La muestra deberá estar a un pH = 7, enseguida es llevada directamente al destilador.

Destilación.

La disolución de ácido bórico indicadora, se prepara en matraces de 250 mL, para ello en cada matraz se colocan 60 mL de ácido bórico y se adicionan 400 μ L del indicador azul de metileno y 600 μ L de rojo de metilo, se mezclan perfectamente obteniéndose un color morado en la disolución.

A continuación se enciende el equipo de destilación y se deja en funcionamiento durante unos minutos para permitir que se caliente el agua desionizada que emplea el equipo para inyectar vapor de calentamiento.

Una vez concluido su periodo de estabilización en el encendido, se corre un blanco con pura agua destilada, para ello se coloca un tubo del digestor con agua suficiente y se recibe el destilado en un matraz para el mismo fin (limpieza del equipo).

Terminada la corrida de limpieza, se introduce un tubo con la muestra problema, y se ajusta el pH de la misma hasta que éste sea mayor a 9.5; para fines prácticos se adicionan 90 mL de la solución de NaOH 6N, para ello se emplea el botón reagent del equipo y se fija un tiempo de inyección de la solución de 7 segundos.

Se coloca en el tubo receptor del equipo la solución indicadora de ácido bórico y se inicia la destilación. El tiempo de destilación fijado es de 4 min, en donde se podrá observar un vire de color de la solución indicadora pasando de un color morado a un verde esmeralda, mismo que indica la presencia de nitrógeno.

Concluida la destilación, se retira el tubo que contiene la muestra, y se introduce el tubo de lavado del equipo (efectuar este procedimiento entre cada una de las muestras a analizar para reducir posibles interferencias).

Finalmente se valora la disolución indicadora empleando la disolución de H_2SO_4 0.02N, donde se observará el vire de la solución indicadora pasando de un color verde esmeralda a morado.

Para determinar la concentración de nitrógeno presente, así como el nitrógeno total, se emplean las siguientes ecuaciones:

$$N_{NTK/NH_3} = \frac{(A - B) * N * 14 * 1000}{V}$$

N_{NTK/NH_3} = Concentración de nitrógeno total Kjeldahl u amoniacal, según el procedimiento $\left[\frac{mg}{L} \right]$

A = Volumen de ácido sulfúrico gastado en la titulación de la muestra [mL]

B = Volumen de ácido sulfúrico gastado en la titulación del blanco [mL]

N = Normalidad del ácido sulfúrico empleado en la titulación

V = Volumen de la muestra [mL]

14 = Peso equivalente del nitrógeno

$$N_{ORG} = N_{NTK} + N_{NH_3}$$

N_{NTK} = Concentración del nitrógeno total Kjeldahl $\left[\frac{mg}{L} \right]$

N_{ORG} = Concentración de nitrógeno orgánico $\left[\frac{mg}{L} \right]$

N_{NH_3} = Concentración de nitrógeno amoniacal $\left[\frac{mg}{L} \right]$