



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Estudio de degradación de fenol a distintos valores de pH en un electrodo dimensionalmente estable de estaño-antimonio-rutenio”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

P R E S E N T A

ROCÍO GONZÁLEZ RAMÍREZ



CIUDAD DE MÉXICO, AÑO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: M en C. José Manuel Méndez Stivalet
VOCAL: Dra. Irma Gavilán García
SECRETARIO: Dr. Alfonso Durán Moreno
1°. SUPLENTE: Dra. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía
2° SUPLENTE: Dr. José Agustín García Reynoso

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIDAD DE PROYECTOS Y DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL,
LABORATORIO 301-303, CONJUNTO E DE LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UNAM

ASESOR DEL TEMA

Dr. Alfonso Durán Moreno

SUPERVISOR TÉCNICO:

M en I. Cuauhtémoc Gonzalo López Ojeda

SUSTENTANTE:

Rocío González Ramírez

ÍNDICE GENERAL

1	RESUMEN	10
2	INTRODUCCIÓN.....	12
3	OBJETIVO.....	13
4	METAS.....	13
5	FUNDAMENTOS.....	14
5.1	Contaminación del agua	14
5.2	Fenol.....	15
5.3	Electroquímica	18
5.4	Reacciones óxido-reducción	18
5.5	Electroquímica en los procesos de tratamiento de aguas residuales ...	19
5.6	Procesos de oxidación avanzada.....	20
5.7	Oxidación anódica	22
5.8	Electrodos dimensionalmente estables	24
5.9	Mecanismo de oxidación de fenol por medio de electrodos DSA	26
5.10	Mecanismo de oxidación por cloro activo generado por vía electroquímica	28



5.11	Reacciones de oxidación fenol por sustitución electrofílica aromática .	30
5.12	Efecto del pH en oxidación anódica	32
6	PARTE EXPERIMENTAL	33
6.1	Dispositivo experimental (electrodo)	33
6.2	Variables de operación	34
6.3	Muestreo.....	35
6.4	Caracterización	35
7	RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS	38
7.1	Caracterización de la muestra	38
7.2	Disminución de concentración de fenol.....	38
7.3	Disminución del carbono orgánico total.....	39
7.4	Disminución de la demanda química de oxígeno	40
7.5	Potencial de hidrógeno	41
7.6	Cinética básica	43
7.7	Cinética neutra.....	45
7.8	Cinética ácida	47
7.9	Mecanismos de reacción de fenol propuestos	49



7.10	Cinética neutra y básica.....	49
7.11	Cinética ácida	51
8	CONCLUSIONES.....	53
9	RECOMENDACIONES.....	54
10	BIBLIOGRAFÍA	55
11	ANEXO	59
11.1	Cromatografía de líquidos de alta eficiencia	59
11.2	Demanda química de oxígeno	68
11.3	Carbono orgánico total.....	70
11.4	Determinación de fenoles	70



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Estructura química del fenol	15
Figura 2.	Celda electroquímica	19
Figura 3.	Mecanismo directo e indirecto para oxidación avanzada (López Ojeda 2010)	22
Figura 4.	Electrodo dimensionalmente estable adaptado de (López Ojeda, 2010)	24
Figura 5.	Mecanismo general de oxidación de compuestos aromáticos.	26
Figura 6.	Mecanismo de reacción vía oxidación anódica de fenol pH=7 adaptado de Zapico et al. (2015).	27
Figura 7.	Mecanismo de oxidación de fenol por radicales adaptado de Zapico et al. (2015). 31	
Figura 8.	Sistema electroquímico empleado con agitación constante y aplicación de diferencia de potencial de 8V.	33
Figura 9.	Etapas experimentales	37
Figura 10.	Oxidación de 100mg/L de fenol a pH 2, 7 y 12 a través del tiempo... 38	
Figura 11.	Remoción de carbono orgánico total a través del tiempo a distintos valores de pH	39
Figura 12.	Remoción de DQO a través del tiempo a distintos valores de pH.....	40



Figura 13. Monitoreo de pH en la cinética de reacción a los tres pHs iniciales dados.	41
Figura 14. Concentraciones de fenol, benzoquinona, catecol e hidroquinona en los experimentos a pH=12	43
Figura 15. Cromatograma de la cinética básica al minuto 0.....	44
Figura 16. Cromatograma de la cinética básica al minuto 50.....	44
Figura 17. Concentraciones de fenol, benzoquinona catecol e hidroquinona en la cinética a pH=7.	45
Figura 18. Cromatograma de la cinética neutra al minuto 4.....	46
Figura 19. Cromatograma cinética neutra al minuto 50	46
Figura 20. Concentraciones de fenol, benzoquinona, catecol e hidroquinona en la cinética a pH=2.	47
Figura 21. Cromatograma muestra ácida inicial Tiempo= 0 min, señal de fenol.	48
Figura 22. Cromatograma muestra ácida Tiempo= 50 min	48
Figura 23. Mecanismo de degradación de fenol modificado de Xio-Yan, et al (2005)	50
Figura 24. Mecanismo ácido propuesto para fenol en el electrodo modificado de Xio-Yan, et al (2005).	51
Figura 25. Representación para un equipo HPLC	60
Figura 26. Filtración al vacío.....	61



Figura 27.	Cromatograma de la separación de los estándares	64
Figura 28.	Curva de calibración para estándar de fenol a pH ácido	65
Figura 29.	Cromatograma a 50 min de la cinética de reacción a pH ácido.	67
Figura 30.	Concentraciones de fenol, benzoquinona, catecol e hidroquinona en la cinética ácida.	67
Figura 31.	Curva de calibración para DQO	69



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Propiedades físicas y químicas del fenol (Guido et al, 2008)	16
Tabla 2.	Potenciales redox de algunos agentes oxidantes. Harris (2007).	21
Tabla 3.	Marco teórico de degradación de compuestos orgánicos vía oxidación anódica	29
Tabla 4.	Tiempo en el que se tomaron las muestras	35
Tabla 5.	Parámetros utilizados para la caracterización de la muestra.....	36
Tabla 6.	Resumen de los resultados experimentales.....	42
Tabla 7.	Tiempos de retención de cada estándar	65
Tabla 8.	Tiempo en el que se tomaron las muestras	66



1 RESUMEN

Los compuestos orgánicos aromáticos son contaminantes comunes en el efluente acuoso de muchos sectores industriales, tales como las refinerías de petróleo, plantas químicas de plásticos, papel, textiles, detergentes e industrias farmacéuticas (*Xiao-yan, et al, 2005*).

Los procesos de oxidación avanzada (POA, por sus siglas en inglés) se pueden utilizar para la eliminación de estos compuestos orgánicos en el agua. Los POA's producen radicales hidroxilo a temperatura y presión ambientales. Los radicales hidroxilo reaccionan con los compuestos orgánicos, degradándolos u oxidándolos hasta llegar a compuestos más simples. Como resultado, se producen diversos subproductos (por ejemplo, derivados fenólicos y ácidos carboxílicos) que pueden ser dañinos para la salud y el ambiente (*Xin Guo, et al, 2014*). El radical hidroxilo (HO^\bullet) puede ser generado por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable (*Forero et al, 2005*).

En este trabajo de tesis se planteó estudiar la degradación de soluciones sintéticas de fenol en un ánodo dimensionalmente estable recubierto con una capa compuesta por una mezcla de óxidos de estaño-antimonio-rutenio a distintos valores de pH para evaluar la capacidad de oxidación del electrodo, en función de la disminución de la demanda en la concentración tanto de la demanda química de oxígeno, como de la concentración de fenol a través del tiempo, así como el análisis de la generación de subproductos de reacción por medio de cromatografía de líquidos de alta eficiencia. Se compararon las diferencias en los subproductos encontrados de



las soluciones sintéticas debido a las reacciones electroquímicas de oxidación a los valores de pH de 2, 7 y 12.

Se demostró que el proceso de oxidación anódica, utilizando electrodos dimensionalmente estables compuestos de diferentes capas de óxidos de estaño, antimonio y rutenio, es capaz de disminuir a cero la concentración de fenol desde 100 mg/L (0.094 M), en un tiempo de reacción de 2 min. Se lograron identificar como subproductos de la degradación del fenol, benzoquinona, hidroquinona y catecol, estos compuestos ya no se detectan después de 20 min en todas las condiciones experimentales probadas.



2 INTRODUCCIÓN

En la actualidad, uno de los problemas más importantes a nivel mundial es la eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas residuales industriales entre los compuestos con más alta toxicidad en las corrientes de agua se encuentra el fenol y sus derivados. Estos compuestos provienen de distintas industrias tales como, refinerías de petróleo, farmacéuticas y plaguicidas entre otros.

Las aguas residuales que contienen productos químicos aromáticos a menudo son muy tóxicas para los microorganismos de los procesos de tratamiento biológico. Ante esta situación se han hecho intentos para degradar y destruir compuestos orgánicos aromáticos usando distintos procesos de oxidación avanzada, así como reacciones fotoquímicas, oxidación con el reactivo de Fenton, ozonación, entre otros (*Brillas et al, 2010*).

La electroquímica es una alternativa que ha atraído considerable atención en la investigación aplicada (*Brillas et al, 2010, Xin Guo et al, 2014*). Los compuestos orgánicos se pueden oxidar eficazmente por medio de un proceso electroquímico que emplee ánodos fuertemente oxidantes ya que en el medio de reacción se generan radicales hidroxilo, los cuales favorecen la degradación de moléculas orgánicas. Estos procesos tienen el potencial para ser desarrollados como una tecnología rentable para el tratamiento de aguas, en particular para aplicaciones de bajo volumen (*Rabaaoui et al, 2013*).



3 OBJETIVO

Realizar la identificación de los subproductos de degradación en soluciones sintéticas de fenol, formados a diferentes valores iniciales de pH, empleando una celda electroquímica con un ánodo dimensionalmente estable de estaño, antimonio y rutenio con el fin de demostrar que con la oxidación anódica se puede alcanzar la mineralización completa de compuestos orgánicos.

4 METAS

- Evaluar la eficiencia del sistema para oxidar disoluciones sintéticas de fenol a través del tiempo medido en términos de la disminución de concentración de fenol, demanda química de oxígeno (DQO), variación en el pH inicial y carbono orgánico total (COT).
- Caracterizar los subproductos de oxidación posibles en disoluciones sintéticas de fenol por medio de cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC) a un pH inicial de 2, 7 y 12.



5 FUNDAMENTOS

5.1 Contaminación del agua

México no cuenta con suficiente abasto de agua para satisfacer las demandas de diferentes sectores, pero el creciente deterioro en la calidad del recurso hidráulico debido a la contaminación por descargas de aguas residuales sin tratar, limita sus posibilidades de uso e incrementa sustancialmente el riesgo de afectar la salud de la población y el ambiente.

La contaminación del agua producida por la actividad humana tiene su origen principalmente por las descargas de diferentes procesos industriales de transformación química y actividades agrícolas, disponiendo de sus efluentes a sistemas acuáticos como lagos, ríos, océanos, y en otros casos, a suelos.

Existen diversos tipos de contaminantes, los cuales se clasifican de acuerdo a su nivel de toxicidad. En algunas industrias los trabajadores están expuestos a estos contaminantes, causando daños severos a su salud, tales como deterioros al sistema respiratorio, irritaciones a la piel, quemaduras, entre otros. Los compuestos orgánicos aromáticos, como el benceno, tolueno, cresoles, aminas, fenoles, así como sus derivados, tienen una elevada estabilidad y toxicidad, por lo cual su tratamiento es factible mediante procesos de oxidación avanzados (*Zapico et al, 2015*).

5.2 Fenol

Los fenoles se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza, y también sirven como intermediarios en la síntesis industrial de productos tan diversos como adhesivos y antisépticos. El fenol es un alcohol aromático más simple, el cual se caracteriza por un grupo hidroxilo unido al anillo bencénico que a temperatura y presión ambiente es un sólido cristalino higroscópico. Cuando el fenol se encuentra puro es de color blanco, es muy soluble en solventes polares, y en hidrocarburos como el benceno. En agua tiene un comportamiento ligeramente ácido (*McMurry, 2008*).

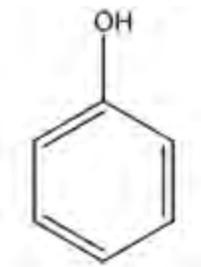


Figura 1. Estructura química del fenol

Actualmente el fenol es producido a una escala de 6 millones de toneladas por año. En industrias petroquímicas las concentraciones a la descarga de 2.8-1220 mg/L, en procesamiento de carbón 9-6800 mg/L. Estos residuos deben de ser tratados antes de ser expuestos al ambiente debido a que son muy dañinos a organismos vivos, incluso en concentraciones muy bajas. La directiva de la comunidad europea 80/778/EEC establece un máximo de concentración de compuestos fenólicos a 0.5µ/L (*Zapico et al, 2015*).



La norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994, modificada en 2000, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano -límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización" marca que el límite permisible de fenoles es de 0.001mg/L.

El fenol es ampliamente utilizado en la producción de bisfenol-A, que es un intermediario en la producción de resinas epóxicas y fenólicas. Otros usos son la síntesis de caprolactamas, anilina, alquilfenoles y xilenoles. Alrededor del 1% de la producción se destina a otros usos, tales como agentes desinfectantes y la preparación de medicinas (ASTDR, 2008).

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del fenol (Guido et al, 2008)

Nombre químico	Ácido carbónico, fenol
Sinónimos	Monohidroxibenceno, Oxibenceno, hidrato fenólico, ácido fénico
Masa molecular	94.11 g/mol
Fórmula molecular	C ₆ H ₅ OH
Aspecto	Sólido cristalino
Punto de fusión	40.9°C
Punto de ebullición	181.75°C
Punto de inflamación	79°C



Solubilidad en agua	9.3 g _{fenol} /100mL _{H₂O}
pKa	9.89

En lo que se refiere a su toxicidad, 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 debido a su solubilidad. Además, algunos compuestos fenólicos interfieren con el sistema endocrino y minimizan el funcionamiento de las hormonas (*Fares et al, 2003*).



5.3 Electroquímica

La electroquímica puede ser definida como el estudio de los procesos que se llevan a cabo por el paso de corriente eléctrica entre la interfase de un conductor eléctrico (por ejemplo, un metal conductor) y una disolución. Estos procesos se pueden llevar a cabo de manera espontánea o por medio de una perturbación externa, estableciendo una relación entre la acción química y eléctrica.

Dentro de un proceso electroquímico se pueden presentar efectos que ocurren antes, durante y después de su aplicación, tales como fenómenos de adsorción, cinéticos, catalíticos, o de pasivación, por mencionar los principales. El factor más importante para este proceso es la transferencia de electrones, cuya magnitud de respuesta está condicionada a los demás procesos (*López Ojeda, 2010*).

5.4 Reacciones óxido-reducción

En estas reacciones las especies químicas son capaces de intercambiar electrones entre sí. Las celdas electroquímicas constan de dos electrodos, un ánodo o electrodo positivo, en el cual se generan las reacciones de oxidación y un cátodo o electrodo negativo donde se llevan a cabo las reacciones de reducción. En la figura 2, se muestra el esquema de una celda electroquímica típica.

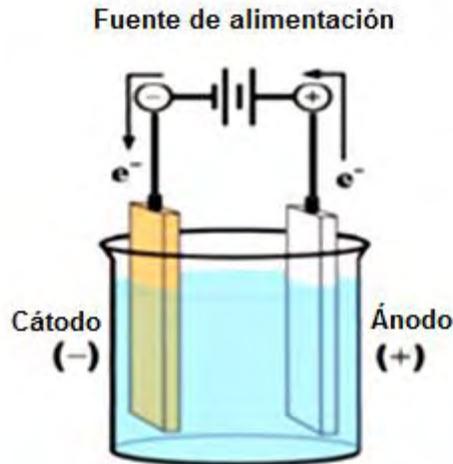


Figura 2. Celda electroquímica

En cuanto al tratamiento de aguas residuales, los contaminantes pueden ser tratados, ya sea por vía oxidación o reducción, involucrando el intercambio de electrones en el sistema, y se puede lograr la degradación parcial (reducción de la toxicidad) o la descomposición completa de los contaminantes (*López Ojeda, 2010*).

5.5 Electroquímica en los procesos de tratamiento de aguas residuales

La electroquímica ha ganado importancia en las últimas décadas y está presente en procesos para la recuperación de metales, tratamientos de agua potable o aguas de proceso, hasta la remoción de contaminantes provenientes de las industrias de curtiduría, lavandería, textil, procesos, combustibles, emulsiones, entre otros. Dichas técnicas han alcanzado un grado de madurez que les permite ser



competitivas no sólo a nivel de costos, sino también de eficiencia y tamaño de equipos.

El principal reto de este tipo de tratamiento es su aplicación real en forma de patentes comerciales a la aplicación a nivel industrial, aunque actualmente existen pocas aplicaciones en el mercado, se prevé un avance tecnológico mayor para su posteridad.

Existen dos tipos de oxidación por vía electroquímica, uno por vía directa, donde los contaminantes actúan directamente sobre la superficie del electrodo, ya sea oxidándolos o reduciéndolos y si se clasifica como indirecta si las reacciones de oxidación son mediadas por especies oxidantes secundarios generadas por el propio electrodo (*López Ojeda, 2010*).

5.6 Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POA, por sus siglas en inglés) se pueden utilizar para la eliminación de compuestos orgánicos en agua. Los POA's producen radicales hidroxilo a temperatura ambiente y presión, los cuales poseen un alto potencial redox (2.9V) (*Mousset et al, 2015*).

Cuando los radicales hidroxilo reaccionan con compuestos orgánicos pueden degradarlos hasta llegar a compuestos más simples. Como resultado, se producen diversos intermediarios. El radical hidroxilo (HO^{\bullet}) puede ser generado por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable, debido a su alto potencial redox (*Forero et al., 2005*).



Tabla 2. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes. Harris (2007).

Especie	E_0 (V, 25°C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidróxilo	1.7
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36

De acuerdo a la tabla 2, se observa que radical hidroxilo es uno de los oxidantes más enérgicos. Entre las ventajas de la oxidación avanzada se encuentra el potencial para eliminar altas concentraciones de una gran variedad de compuestos diferentes debido al carácter no selectivo de los radicales hidroxilo.

Algunos de los productos de degradación del fenol son ácidos carboxílicos, tales como ácido acético o ácido fórmico, los cuales presentan constantes de velocidad de reacción de segundo orden o más pequeñas con radicales hidroxilo que los compuestos originales. Por consecuencia, estos compuestos requieren un tratamiento adicional para ser eliminados. Además, se considera que sus intermediarios pueden ser dañinos para la salud humana. En consecuencia, existe una necesidad de la comprensión de los subproductos de degradación, así como de intermediarios de reacción producidos durante los POAs (Xin Guo, et al, 2014).

5.7 Oxidación anódica

Los procesos de oxidación anódica son eficaces para la degradación de compuestos orgánicos en aguas residuales debido a que los compuestos orgánicos en las disoluciones disminuyen en concentración durante la electrólisis.

La electrólisis directa de compuestos orgánicos comienza con el intercambio directo de electrones entre el compuesto y la superficie del electrodo (*Figura 3*) ya sea en disoluciones ácidas, neutras o básicas (*Rabaaou et al, 2013*).

También existe la reacción indirecta con el electrodo, donde es necesaria la generación de un intermediario para obtener los radicales necesarios para llevar a cabo la degradación de los compuestos en el medio.

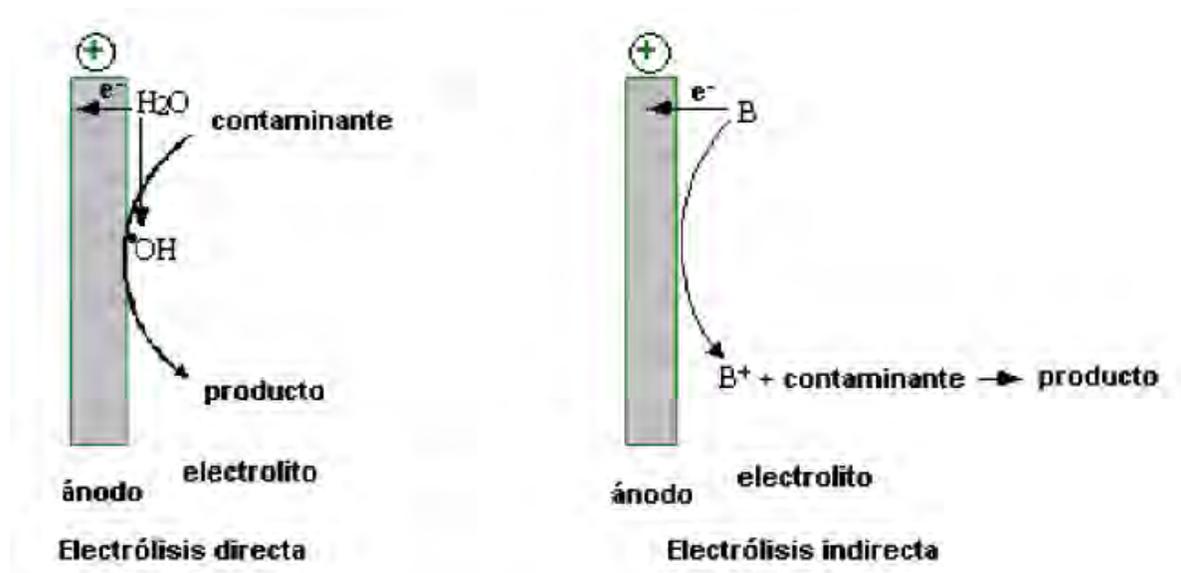
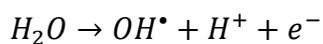


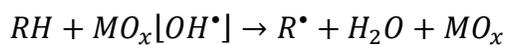
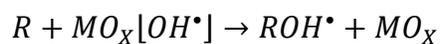
Figura 3. Mecanismo directo e indirecto para oxidación avanzada (López Ojeda, 2010)



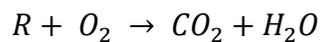
Las reacciones involucradas en el sistema comenzando por la hidrólisis de agua son las siguientes:



Donde los radicales se absorben en la superficie del electrodo denotado como MO_x reaccionando con compuestos orgánicos presentes.



Siendo el último paso de reacción la generación de CO_2 y agua.



5.8 Electrodo dimensionalmente estable

Los electrodos dimensionalmente estables, DSA (por sus siglas en inglés), consisten en un soporte metálico (comúnmente titanio) recubierto de una mezcla de óxidos, esto asegura que la superficie sea mucho más grande que el área geométrica del electrodo y así se mejore la actividad del mismo.

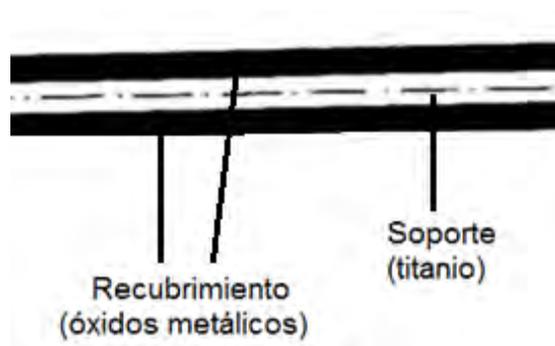


Figura 4. Electrodo dimensionalmente estable adaptado de (López Ojeda, 2010)

Los electrodos DSA manufacturados de mezclas de óxidos de metal nobles muestran un mejor desempeño que los que sólo consisten en metal puro.

Las principales características de un electrodo dimensionalmente estable son:

- Conductividad alta
- Larga vida útil
- Alta resistencia a la pasivación
- Preferencia a los mecanismos de oxidación a compuestos orgánicos

Diferentes combinaciones de óxidos pueden proporcionar un mejor desempeño en el electrodo, como el TiO_2 que presenta propiedades estabilizadoras (Kötz et al,



1991). Mezclas con IrO_2 y RuO_2 presentan excelentes propiedades conductoras, lo que mejora el desempeño de óxidos no conductores como el SnO_2 .

Las propiedades de los electrodos fabricados con base en óxido de titanio dependen de las soluciones precursoras para fabricarlos, las cuales determinan porosidad, área superficial y espesor de la película final (*Fares et al, 2003*).

El óxido de rutenio es uno de los compuestos más utilizados en aplicaciones electroquímicas debido a que posee cualidades electro-catalíticas que le permiten sobrepasar el potencial necesario para los procesos de evolución de oxígeno y también brinda una alta estabilidad mecánica.

El óxido de estaño puro es un semiconductor, por lo que brinda una alta resistividad a temperatura ambiente, pero al mezclarlo con sales de antimonio (Sb), se aumenta su conductividad eléctrica (*Fares et al, 2003*).

Los electrodos de óxido de estaño y antimonio ($\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$) poseen un alto valor de sobre potencial de evolución de oxígeno, lo que los hace aptos para el tratamiento electroquímico en aguas residuales debido a la generación de radicales hidroxilo dado a que gran parte de la energía aplicada se emplea en las reacciones de generación de radicales y en la oxidación de los contaminantes, superando a las reacciones secundarias de generación de oxígeno (*Comninellis et al, 1996*).

El electrodo utilizado para realizar esta investigación fue un soporte de malla de titanio recubierta con óxidos de estaño, antimonio y rutenio, siendo la combinación de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ el elemento catalítico principal favoreciendo mecanismos de oxidación completa hasta CO_2 (*López Ojeda, 2010*).

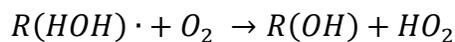
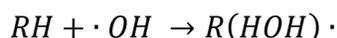
5.9 Mecanismo de oxidación de fenol por medio de electrodos DSA

En la actualidad se han propuesto diferentes mecanismos de reacción para la oxidación del fenol, ya que se generan distintos subproductos hasta su degradación total. En la figura 5 se esquematiza el mecanismo de reacción involucrado.

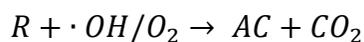


Figura 5. Mecanismo general de oxidación de compuestos aromáticos.

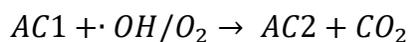
El mecanismo de reacción indica que los radicales hidroxilo formados en el medio interactúan directamente con los contaminantes orgánicos aromáticos (RH) como se muestra en las siguientes reacciones (Mousset *et al*, 2015):



El fenol puede ser oxidado hasta ácidos carboxílicos (AC):



Estos pueden ser oxidadas en moléculas más pequeñas en peso molecular hasta llegar a la mineralización completa:



La mayoría de los mecanismos de oxidación de fenol propuestos en la literatura para electrodos dimensionalmente estables siguen el comportamiento de la figura 6.

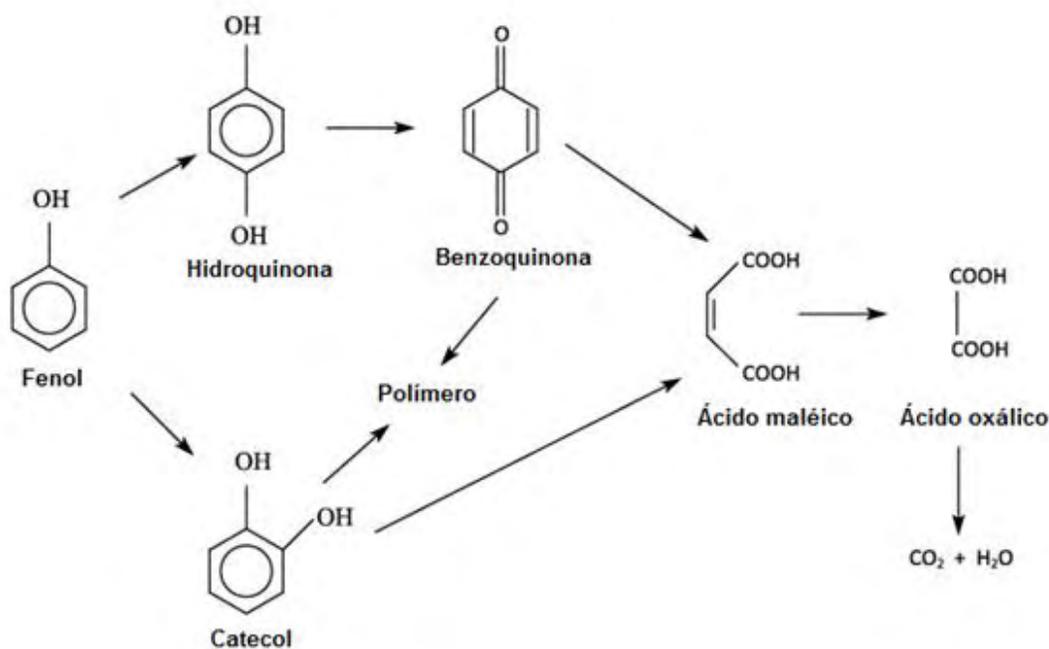


Figura 6. Mecanismo de reacción vía oxidación anódica de fenol pH=7 adaptado de Zapico et al. (2015).



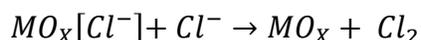
5.10 Mecanismo de oxidación por cloro activo generado por vía electroquímica

Otro agente oxidante en el medio propuesto que se puede generar debido al electrolito añadido al medio es el hipoclorito, obtenido como resultado de la generación de Cl_2 a partir de Cl^- y sus derivados clorados (*Miao Li et al., 2009*).

Iniciando con la formación del intermediario Cl^\cdot se tiene:



El cual se adsorbe sobre la superficie del electrodo y se transforma en cloro molecular.



Finalmente ocurre la hidrólisis del Cl_2 y Cl^- formando la especie hipoclorito.



Existen diversos mecanismos de degradación de fenol reportados en la bibliografía, en los cuales la principal vía de degradación propuesta es mediante radicales hidroxilo debido a su alto potencial de oxidación. Los principales productos de degradación son: Hidroquinona, benzoquinona, catecol y resorcinol, los cuales son compuestos aromáticos de toxicidad alta. Conforme la degradación ocurre estos se convierten en moléculas de cadena corta como: Ácido maléico, ácido fumárico, ácido succínico, y ácido oxálico los cuales tienen una toxicidad menor reportada (*Xiao-Yan et al, 2005, Marappan et al, 2005, Mousset et al., 2015, Zapico et al,*



2015). En la tabla 3 se resumen varios estudios donde se reportan los compuestos de degradación de diferentes contaminantes fenólicos.

Tabla 3. Marco teórico de degradación de compuestos orgánicos vía oxidación anódica

Referencia	Cátodo	Ánodo	Contaminante	Eficiencia de remoción COT	Subproductos identificados de degradación de fenol
Marappan et al. 2005 India	Platino	Pt/grafito	Fenol p-clorofenol 200mg/mL	>97%	Catecol Hidroquinona Benzoquinona
Xiao-Yan et al. 2005 China	Platino	Ti/SnO ₂ -Sb	Fenol 200mg/mL	99%	Catecol Hidroquinona Benzoquinona Ácido maléico Ácido succínico Ácido malónico Ácido oxálico
Minhua Zhou et al. 2005 China	Malla de Ni-Cr-Ti	β -PbO ₂	Fenol Anilina Clorobenceno p-clorofenol p-nitrofenol	96%	Hidroquinona Benzoquinona Ácido oxálico Ácido fumárico
Guohua Zhao et al. 2008 China	Titanio	Pt/BDD	Fenol	88%	Hidroquinona Benzoquinona Ácido oxálico Ácido fumárico Resorcinol
Carrillo 2014 México	Grafito	Ti/TiO ₂ /SnO ₂ - Sb ₂ O ₅ -RuO ₂	Fenol y 4-nitrofenol	78%	Ninguno



5.11 Reacciones de oxidación fenol por sustitución electrofílica aromática

El grupo hidroxilo es un activador fuerte, un sustituyente *orto* y *para* en las reacciones de sustitución electrofílica aromática, por lo que los fenoles son susceptibles a reacciones de este tipo.

Los fenoles no experimentan oxidación de la misma forma que los alcoholes debido a que no tienen un átomo de hidrógeno en el carbono que comparte el hidroxilo; y la reacción mediante un agente oxidante poderoso produce *p*-benzoquinona a través de mecanismos por radicales (*McMurry, 2008*).

Las quinonas son una clase interesante y valiosa de compuestos debido a sus propiedades de óxido-reducción, estas pueden reducirse y reoxidarse fácilmente a hidroquinonas.

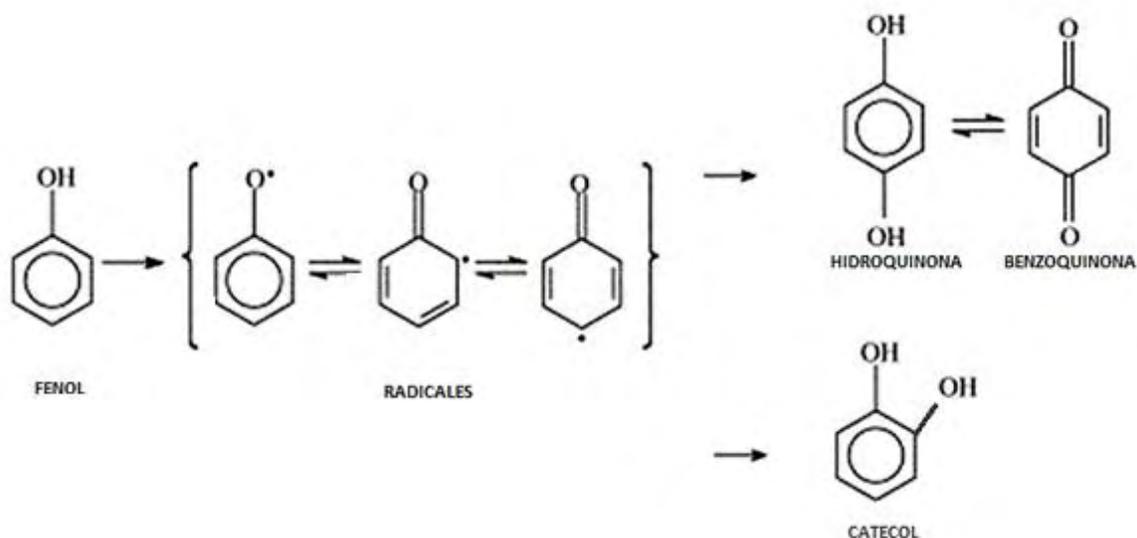


Figura 7. Mecanismo de oxidación de fenol por radicales adaptado de Zapico et al. (2015).

El mecanismo de fenol comienza con la transferencia de un electrón dando lugar a una reacción de radical fenoxi, donde algunas veces ocurren los acoplamiento radical-radical, desprotonación del radical, eliminación del radical o la oxidación de este para la formación de benzoquinona e hidroquinona que son absorbidos en la superficie del electrodo para ceder un electrón así hasta romper las cadenas de carbono (McMurry, 2008).



5.12 Efecto del pH en oxidación anódica

Los procesos de oxidación anódica pueden llevarse a cabo a distintos valores de pH, aunque se ha observado que el proceso es aún más eficiente en determinados valores debido a la naturaleza del electrodo o al compuesto a degradar.

En algunas investigaciones los electrodos recubiertos con RuO_2 , como elemento electrocatalítico, las reacciones se ven favorecidas en medio ácido. Esto es a causa de los procesos de evolución de oxígeno ya que tienen una mayor predominancia y son cinéticamente superiores que en medio alcalino. A valores de pH bajos ocurre la preferencia a favor de las reacciones de oxidación orgánica (López-Ojeda et al, 2011).

6 PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se hace una breve descripción de las técnicas analíticas empleadas, así como el orden de la experimentación.

6.1 Dispositivo experimental (electrodo)

El sistema electroquímico está conformado por un ánodo fabricado en el laboratorio, el cual consta de una malla de titanio recubierta con óxidos de estaño antimonio y rutenio.

El sistema es operado por lotes a un pH inicial de: 2, 7 y 12, con una alimentación compuesta de una disolución de fenol 100mg/L y NaCl 0.1M como electrolito.

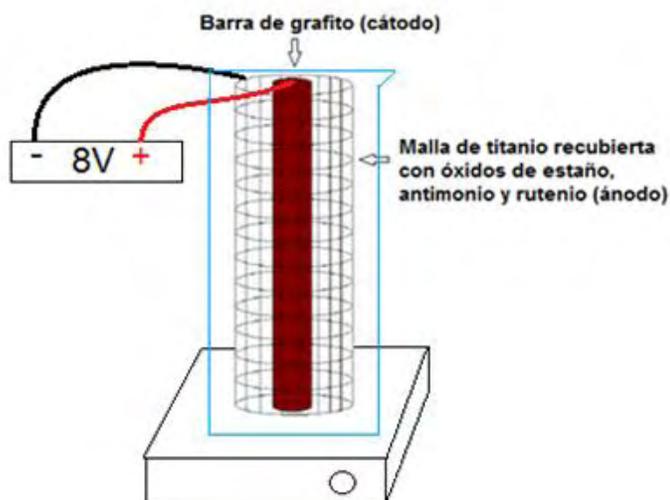


Figura 8. Sistema electroquímico empleado con agitación constante y aplicación de diferencia de potencial de 8V.



El cátodo de grafito se colocó en la parte central y la malla de titanio recubierta con los óxidos en la parte externa, envolviendo al cátodo en un arreglo similar a tubos concéntricos (*Figura 8*). La diferencia de potencial requerida para llevar a cabo las reacciones fue proporcionada por una fuente de poder marca *EXTECH INSTRUMENTS® modelo 382275 Switching Mode Power Supply 1-30VDC 20A adjustable*. La agitación se mantuvo constante por medio de una parrilla de agitación. El electrolito soporte para las soluciones sintéticas fue preparado con NaCl 0.1 M (J. T. Baker) ajustando el valor de pH a 2, con buffer de fosfatos en los experimentos correspondientes por la adición de H₂SO₄ concentrado (> 98% J.T. Baker), y a 12 por NaOH 6M (J. T. Baker) según el caso. La disolución sintética inicial fue preparada con fenol (> 99% J.T. Baker) a la concentración de 100mg/L.

6.2 Variables de operación

Las variables de operación se establecieron con base a una investigación previa con el electrodo estaño antimonio rutenio (*Carillo, 2014*).

- Diferencia de potencial 8V
- Volumen de reacción 1L
- Concentración inicial de fenol 100mg/L, ajustado a pH ácido (2), básico (12) y neutro (7).
- Temperatura ambiente
- Área de cátodo: 166 cm²
- Área de ánodo 66.4 cm²
- Concentración del electrolito soporte NaCl 0.1M



6.3 Muestreo

Las muestras fueron tomadas durante el transcurso de la cinética (Tabla 4), los tiempos se ajustaron debido a que la reacción llega a una concentración mínima de fenoles totales en el minuto 20, es por eso que la toma de muestra en los primeros minutos es más corto.

Tabla 4. Tiempo en el que se tomaron las muestras

Muestra	Tiempo [min]
Inicial	0
1	2
2	4
3	6
4	8
5	10
6	15
7	20
8	25
9	30
10	40
11	50

6.4 Caracterización

Se realizó la caracterización de las once muestras mediante las siguientes técnicas analíticas (ver anexo), para proponer una ruta de degradación del fenol y de los



posibles subproductos presentes, destacando como parte de la investigación el desarrollo del método cromatográfico de líquidos (HPLC).

Tabla 5. Parámetros utilizados para la caracterización de la muestra

Parámetro	Método/Principio	Equipo	Referencia
Potencial de hidrógeno	Ion electrodo	Potenciómetro Thermo scientific	NMX-AA-008-SCFI-2011
Demanda química de oxígeno	Espectrofotométrico colorimétrico	Espectrofotómetro ThermoSpectronic Geneys 20	NMX-AA-030-SCFI-2001
Carbono orgánico total	Oxidación térmica	Shimadzu TOC-VSCN Total Organic Carbon Analyser	Curva de calibración
Concentración de fenol totales	Espectrofotométrico colorimétrico	Espectrofotómetro Agilent Varian CARY 50 scan UV-Visible	NOM-AA-050-SCFI-2001
Concentración de subproductos (Fenol, hidroquinona, benzoquinona, catecol)	Cromatografía de líquidos de alta eficiencia por el método de estándar externo	Equipo HPLC Waters e2695, Detector de arreglo de diodos 2996.	Cromatografía de líquidos de alta eficiencia método de estándar externo.



A continuación, se muestra un diagrama experimental, el cual se siguió para la investigación.

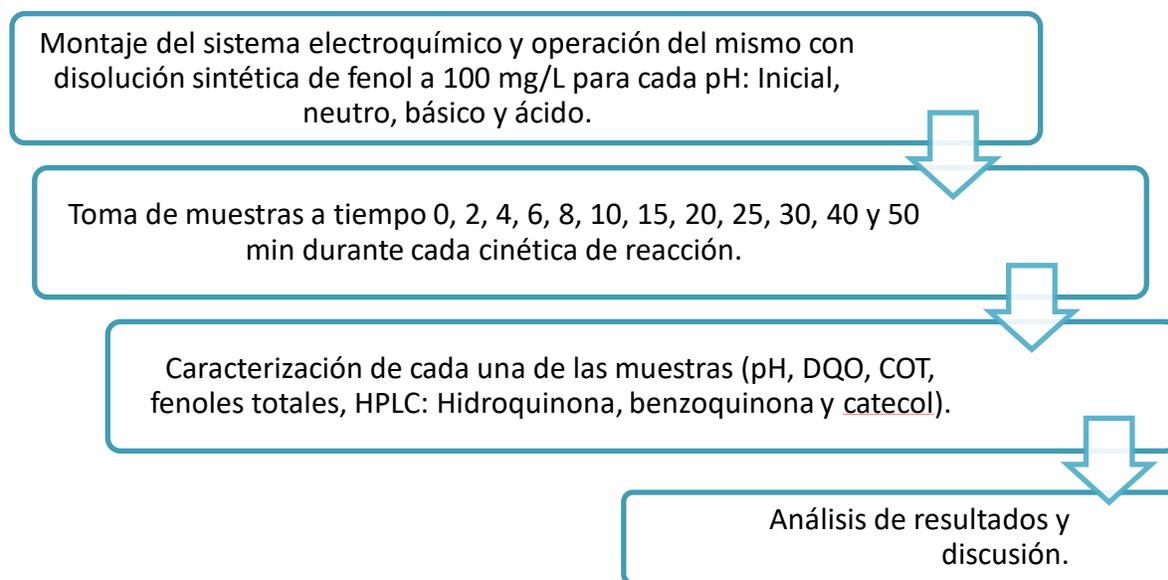


Figura 9. Etapas experimentales

7 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

En este capítulo se especifican los resultados obtenidos a partir de la experimentación llevada a cabo.

7.1 Caracterización de la muestra

7.2 Disminución de concentración de fenol

La concentración inicial de fenol fue de 100mg/L, la cual se preparó por triplicado a pH 2, 7 y 12. Una vez iniciada la cinética se observa una disminución de concentración significativa en fenoles totales.

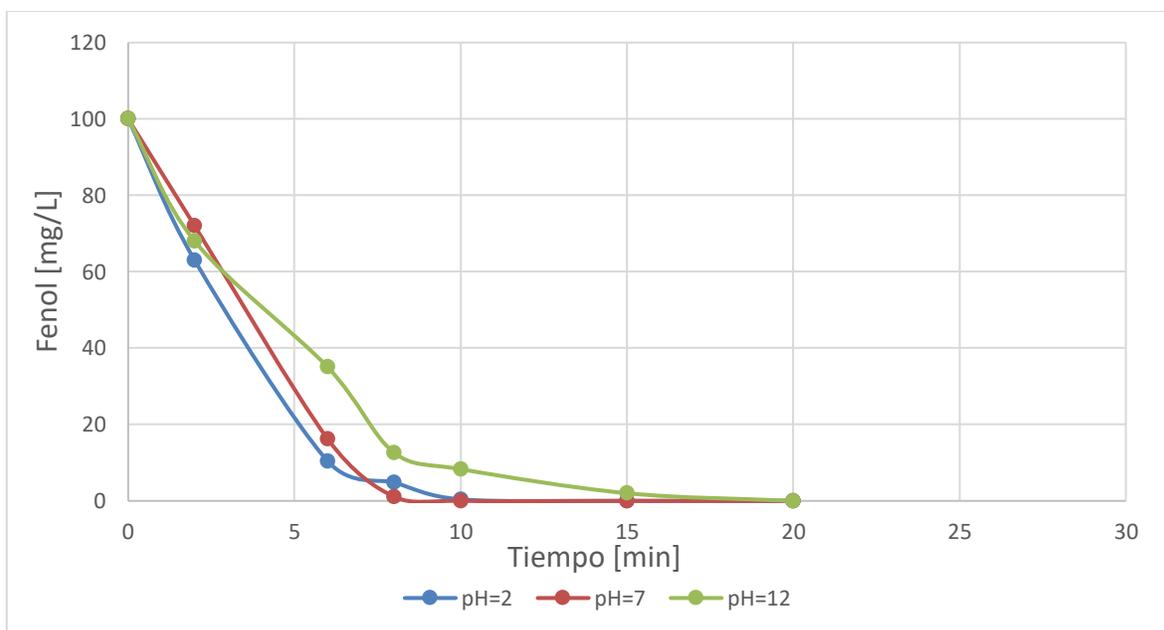


Figura 10. Oxidación de 100mg/L de fenol a pH 2, 7 y 12 a través del tiempo.

Como se muestra en la figura 10, las condiciones en el que los fenoles totales llegan a concentración mínima son a pH neutro con 10min, seguido del pH ácido con 15min y de pH básico con 20 min. Se logra una completa degradación de fenol. Cabe destacar que en esta prueba no se detecta otro tipo de subproductos o compuesto.

7.3 Disminución del carbono orgánico total

En pruebas preliminares se encontró que la remoción total de fenol llega a un nivel constante pasando los 50 min comenzada la cinética de reacción; es por eso que en la caracterización se toma como valor máximo 50 min. La determinación de la disminución de concentración de COT nos muestra la persistencia de subproductos orgánicos ya que en esta sólo se llega a una remoción cercana al 60%.

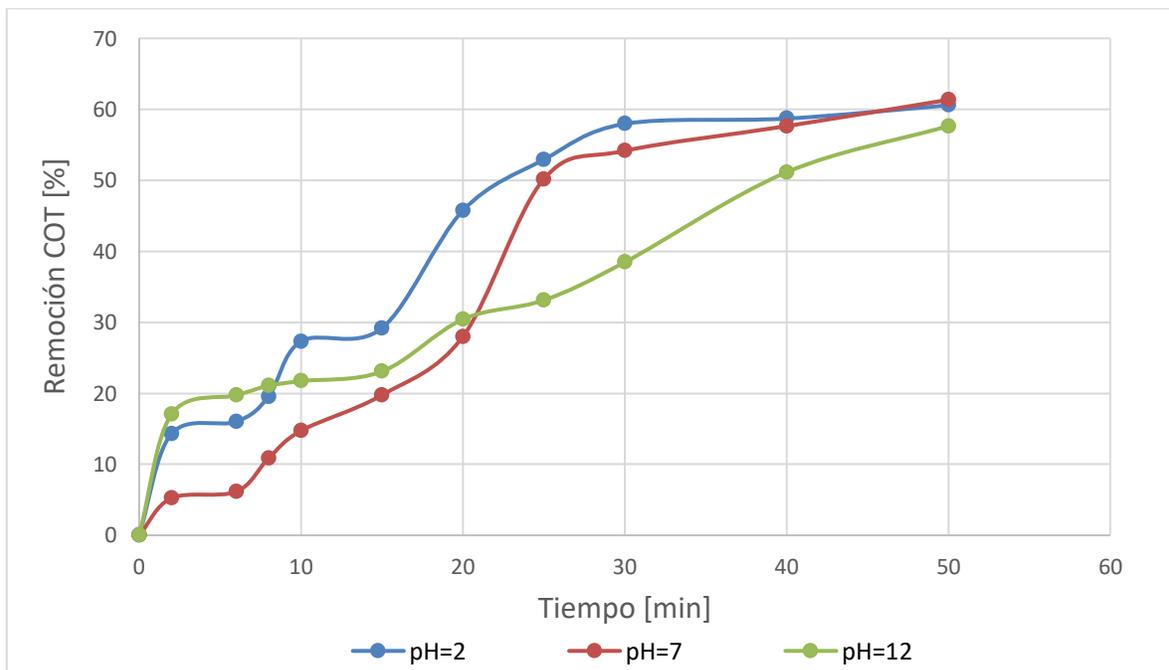


Figura 11. Remoción de carbono orgánico total a través del tiempo a distintos valores de pH

Como se observa en la figura 11 el porcentaje de remoción de carbón orgánico total en la muestra se mantiene en 61.4% en pH neutro, 60.6% para pH ácido y el 57.7%, para pH básico a partir del minuto 50, por lo que se asume que se generan subproductos resistentes a la oxidación.

7.4 Disminución de la demanda química de oxígeno

En los experimentos siguientes se determinó el porcentaje de remoción de DQO en la disolución de fenol a concentración inicial de 100 mg/L. En los resultados se observa una mayor remoción en pH básico con un 95.4 %, seguido de 79.7 % a pH neutro y 73.3 % para pH ácido. Esto es debido al posible efecto sinérgico del mecanismo de oxidación del cloro aportado por el electrolito NaCl, propicia la generación de cloro activo (Cl_2 , hipoclorito y ácido hipocloroso) los cuales ayudan a que los radicales hidroxilo oxiden la materia orgánica.

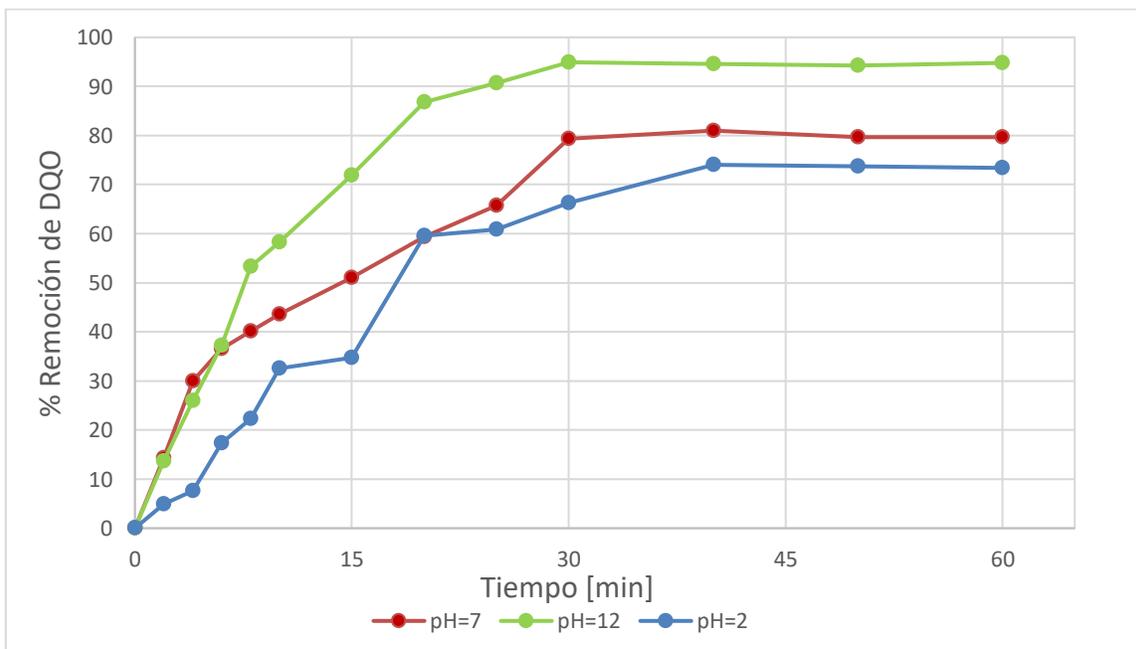


Figura 12. Remoción de DQO a través del tiempo a distintos valores de pH

7.5 Potencial de hidrógeno

Se mantuvo un control de pH durante la cinética de reacción en el cual se observa que el pH se torna neutro en el minuto 40 para pH ácido y en minuto 50 para pH 12. En el caso de pH inicial neutro, se observa un ligero incremento de pH debido a las propiedades fisicoquímicas del analito y a la aparición de radicales hidroxilo en el medio, llegando nuevamente a pH neutro en el minuto 20.

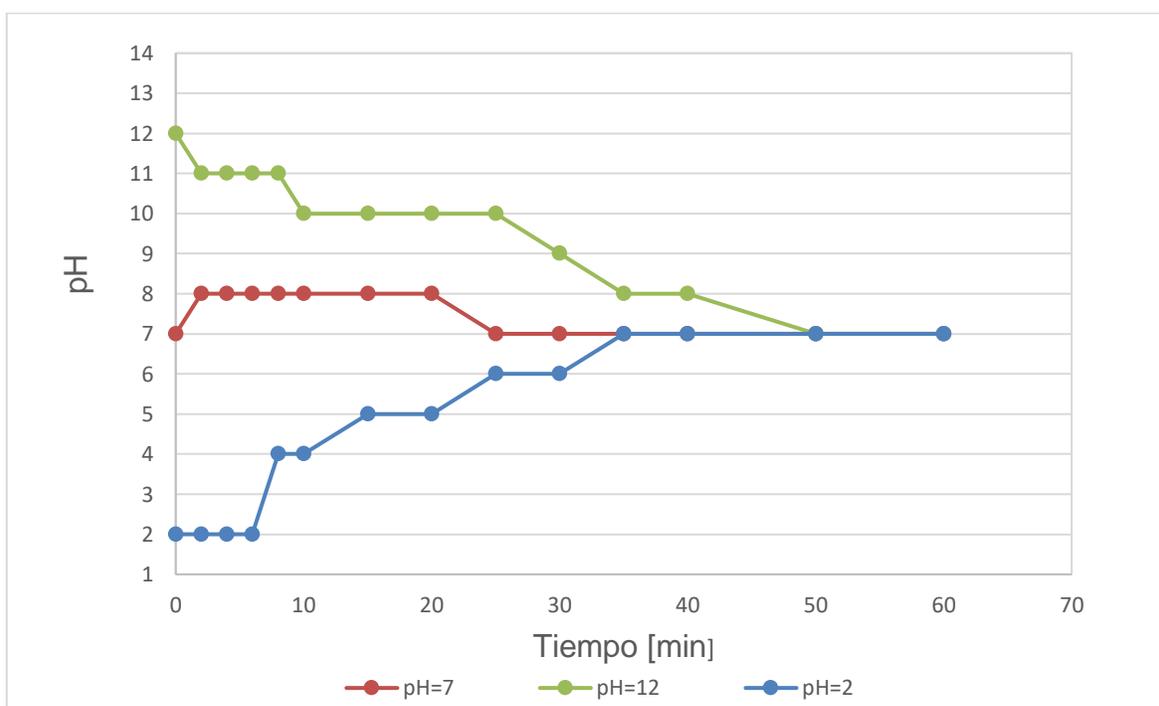


Figura 13. Monitoreo de pH en la cinética de reacción a los tres pHs iniciales dados.

El electrodo tiene la capacidad de modificar el pH de las disoluciones hasta un pH neutro debido a que los subproductos generados en la reacción se degradan durante la cinética de tal modo que se propicia la electrolisis del agua donde se generan aún más radicales hidroxilo e iones hidronio en el medio.



Tabla 6. Resumen de los resultados experimentales

pH	Tiempo de degradación total de fenoles (min)	Remoción de COT (%)	Remoción de DQO (%)	Tiempo en el que llega pH neutro (min)
2	15	60.6	73.3	40
7	10	61.4	79.7	25
12	20	57.7	95.4	50

La tabla 6 indica que el porcentaje de remoción de carbono orgánico total es de aproximadamente del 60%, por lo que se infiere que el remanente son ácidos carboxílicos. El tiempo de degradación a cada valor de pH cambia debido a que en el medio se generan radicales hidroxilo, gracias a la naturaleza del electrodo.

Concentración de hidroquinona, benzoquinona y catecol

Para estos experimentos se utilizó una caracterización mediante cromatografía de líquidos de alta eficiencia (Anexos). Con esta técnica experimental, se establecieron las concentraciones de los principales subproductos de degradación como la benzoquinona, catecol, hidroquinona, y fenol a través de la cinética de reacción.

7.6 Cinética básica

En la prueba cinética se puede observar la presencia de los cuatro subproductos de degradación. El fenol desaparece en su totalidad a los 10 min, mientras que la benzoquinona permanece en el medio hasta el minuto 15, seguido de una aparición única cerca del minuto 20 con concentración de 20 mg/L de hidroquinona. Se observa la aparición de catecol, también a partir del min 25, con concentraciones cercanas a 2.8 mg/L hasta finalizar la reacción.

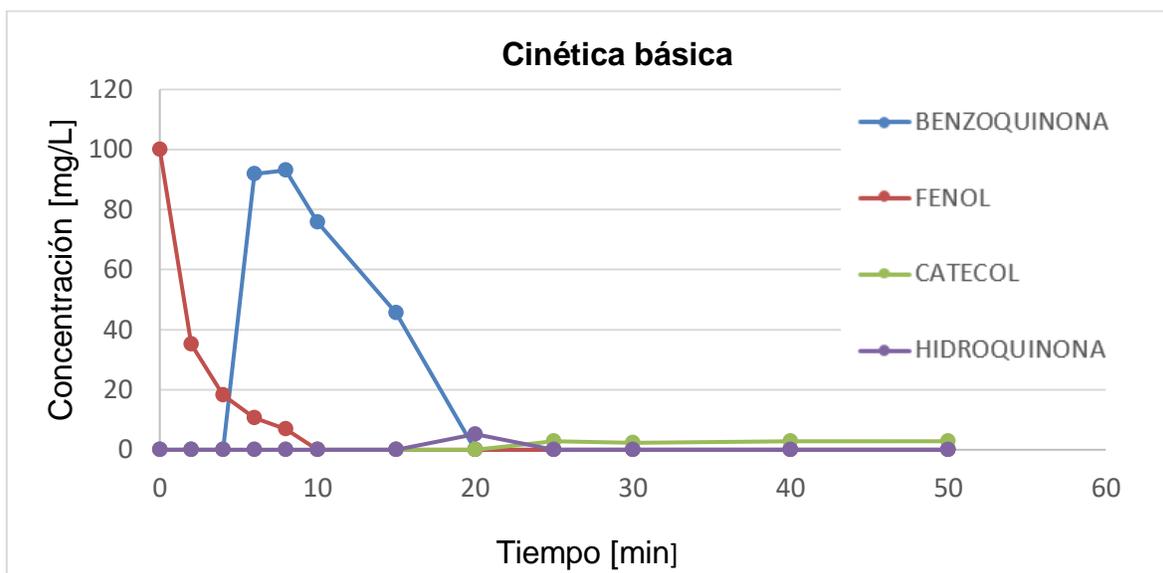


Figura 14. Concentraciones de fenol, benzoquinona, catecol e hidroquinona en los experimentos a pH=12

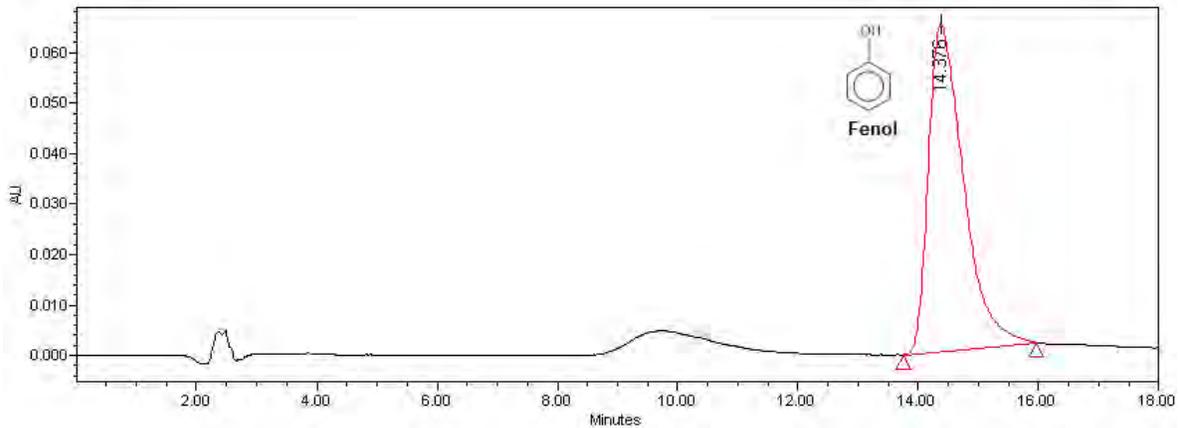


Figura 15. Cromatograma de la cinética **básica** al minuto 0.

En la figura 14 se observa la muestra de fenol a 100mg/L antes de aplicar diferencia de potencial al sistema.

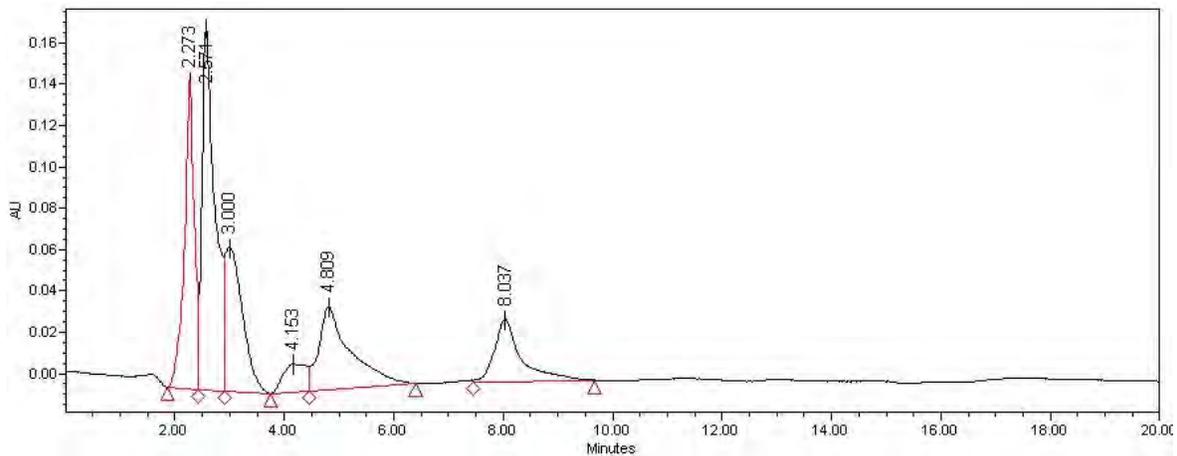


Figura 16. Cromatograma de la cinética **básica** al minuto 50

En la figura 15, no se detecta ninguno de los subproductos identificados con los estándares. Por lo que se infiere que los productos son detectados son ácidos carboxílicos ya que su tiempo de retención es menor.

7.7 Cinética neutra

Las concentraciones de los subproductos en estas pruebas muestran una disminución de concentración de fenol a los 2 min de reacción, mientras que la concentración de benzoquinona aumentó progresivamente hasta su desaparición total a los 10 min comenzado el proceso de oxidación; la hidroquinona muestra su completa degradación a los 4 min, minuto en el cual aparece el catecol con una concentración de 12.8 mg/L y luego desaparece, como se muestra en la figura 17.

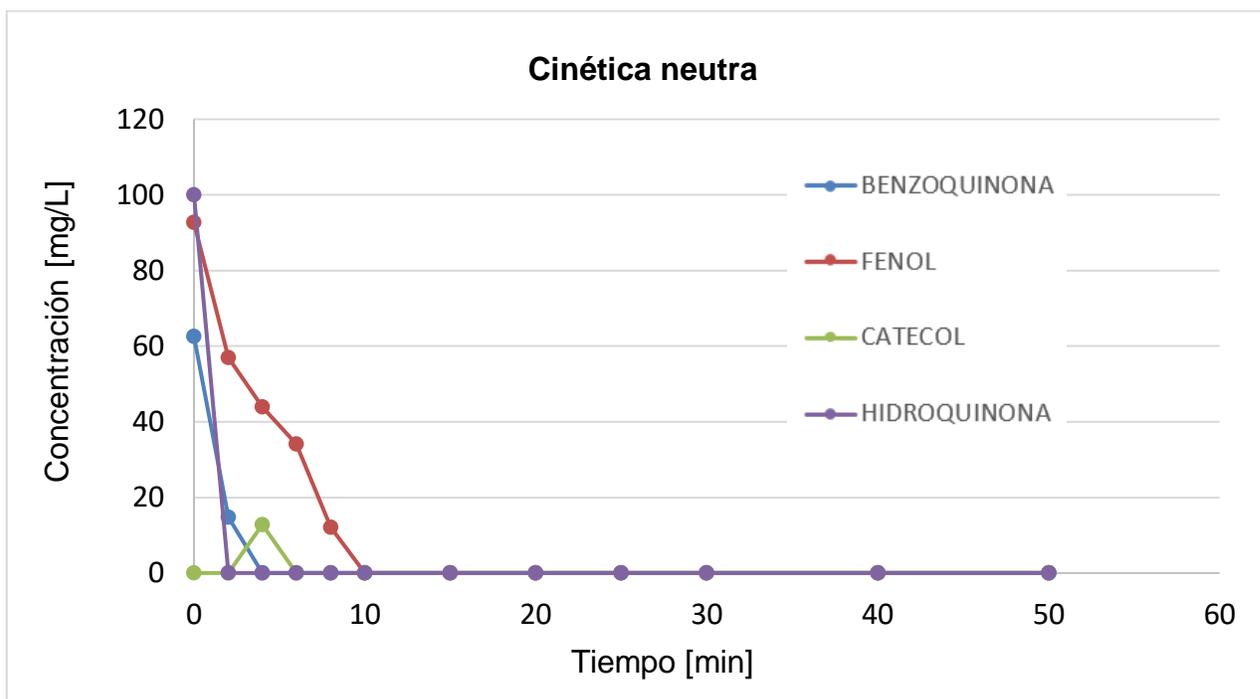


Figura 17. Concentraciones de fenol, benzoquinona catecol e hidroquinona en la cinética a pH=7.

En esta cinética, el tiempo total de degradación, fue de 10min. Se observa que las reacciones entre los radicales hidroxilo y los productos de reacción son más rápidas en comparación con las cinéticas ácidas y neutra.

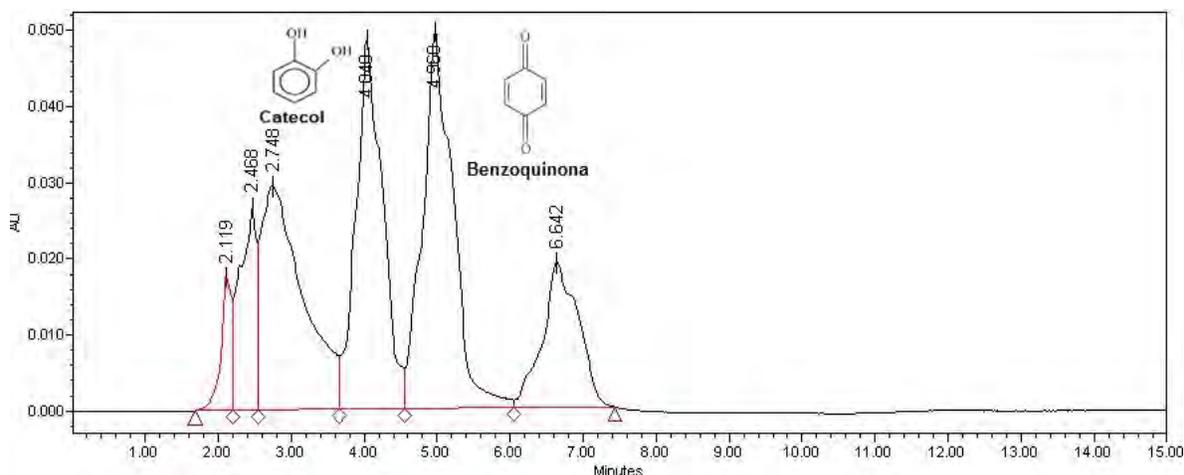


Figura 18. Cromatograma de la cinética **neutra** al minuto 4

En el cromatograma (figura 18) se observa la aparición de catecol al tiempo de retención de 4.040 min así como la aparición de benzoquinona al minuto 4.9, tal como corresponden a la corrida de los estándares en pH neutro.

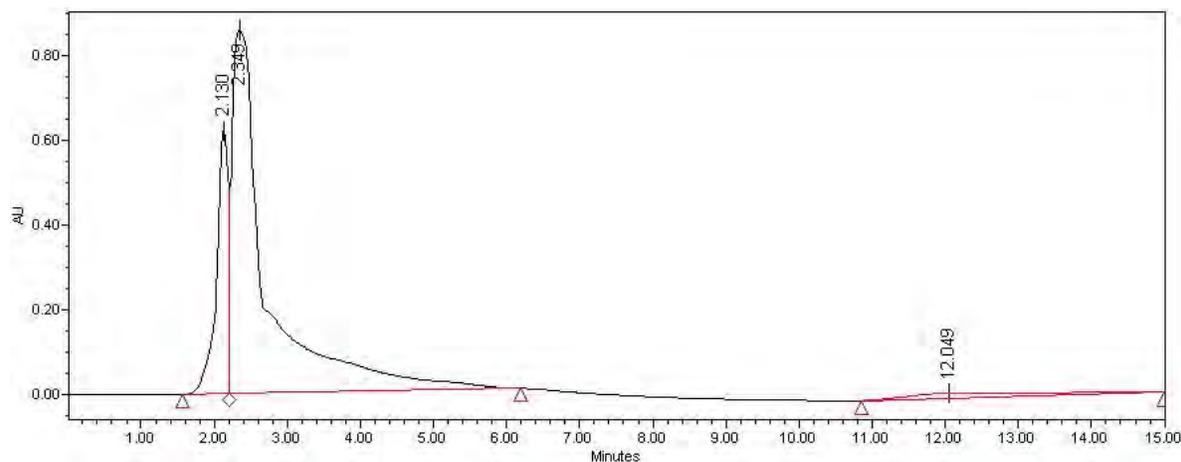


Figura 19. Cromatograma cinética **neutra** al minuto 50

Al finalizar la cinética al minuto 50, como se observa en la figura 19, no se observan subproductos fenólicos identificados, lo que indica una completa degradación de

fenol en el sistema electroquímico. Las señales menores de 2, se adjudican a la presencia de ácidos carboxílicos debido a que su peso molecular es menor por lo tanto aparecen en tiempos menores de retención.

7.8 Cinética ácida

En esta cinética se logró la degradación completa desde los 2 min comenzada la reacción, sin embargo, se puede notar la presencia de benzoquinona con una concentración de 6.7 mg/L al minuto 2 y de 4 mg/L al minuto 4, no se muestra la presencia de hidroquinona ni de catecol ya que estos subproductos predominan en medios básicos.

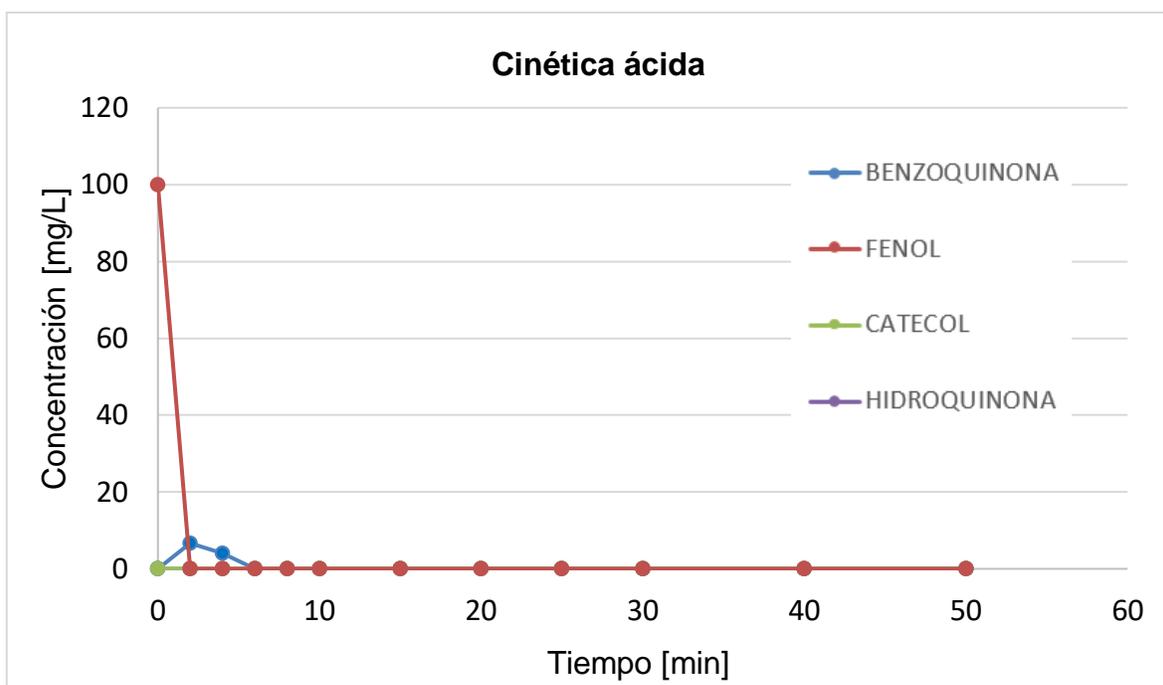
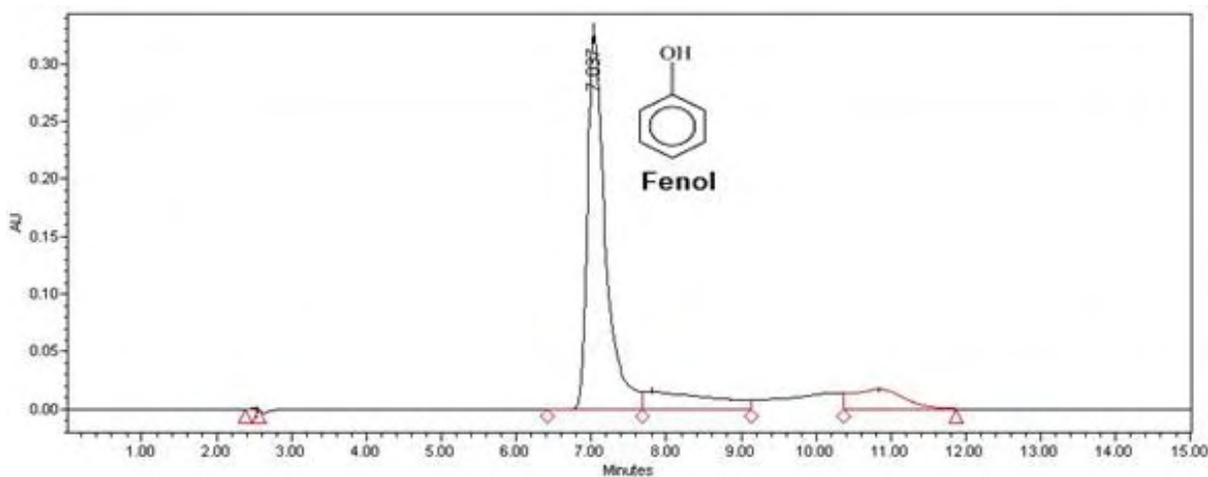


Figura 20. Concentraciones de fenol, benzoquinona, catecol e hidroquinona en la cinética a pH=2.

A continuación, se muestran los cromatogramas más significativos de la corrida donde se muestra en la figura 21, la presencia de fenol al comienzo de la reacción.



Cromatograma muestra **ácida** inicial Tiempo= 0 min, señal de fenol.

En la figura 21, se aprecia la desaparición completa de los compuestos identificados, los cuales su tiempo de retención son mayores a los 5 min. (*ver anexo*)

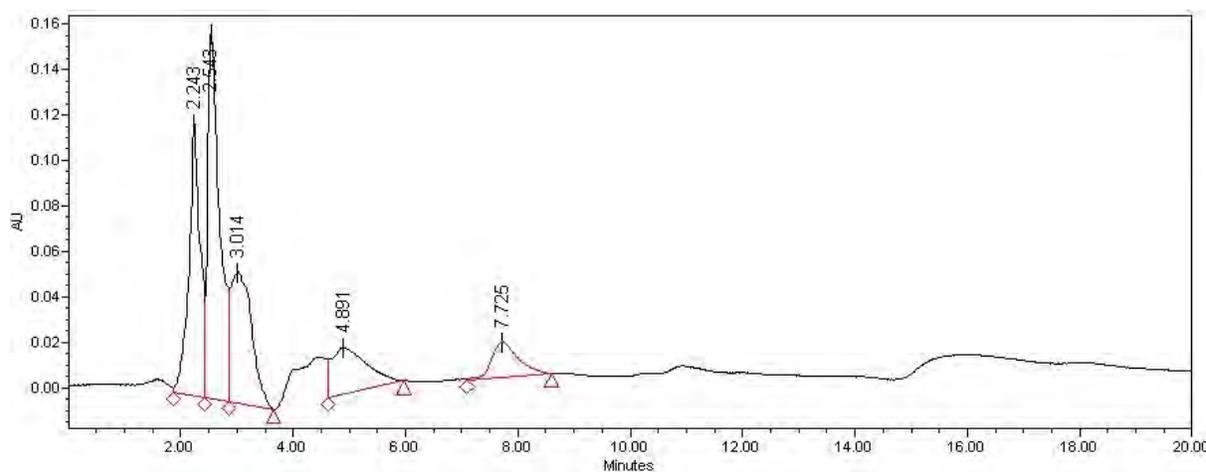


Figura 21. Cromatograma muestra **ácida** Tiempo= 50 min



7.9 Mecanismos de reacción de fenol propuestos

7.10 Cinética neutra y básica

La rápida degradación de estos compuestos se atribuye a los materiales electrocatalíticos del electrodo, donde se ha visto que el tipo de recubrimiento interactúa de una manera más rápida en pH ácido generando reacciones alternas como la evolución de cloro e hidrólisis del agua (López Ojeda, 2010).

Las cinéticas neutras y básicas muestran la aparición de hidroquinona, benzoquinona y catecol, en el análisis por cromatografía de líquidos hasta su degradación total, mientras que en las pruebas de carbono orgánico total se tiene una remoción de 60.6% para la cinética ácida, 61.4% para la cinética neutra, y 57.7% para la cinética básica; lo que indica la presencia de subproductos tales como ácidos carboxílicos, los cuales se encuentran reportados en la bibliografía (Xio-Yan, et al 2005, Gouhua et al, 2008, Mousset et al,2015). Por lo que se propone el siguiente mecanismo de reacción (figura 23).

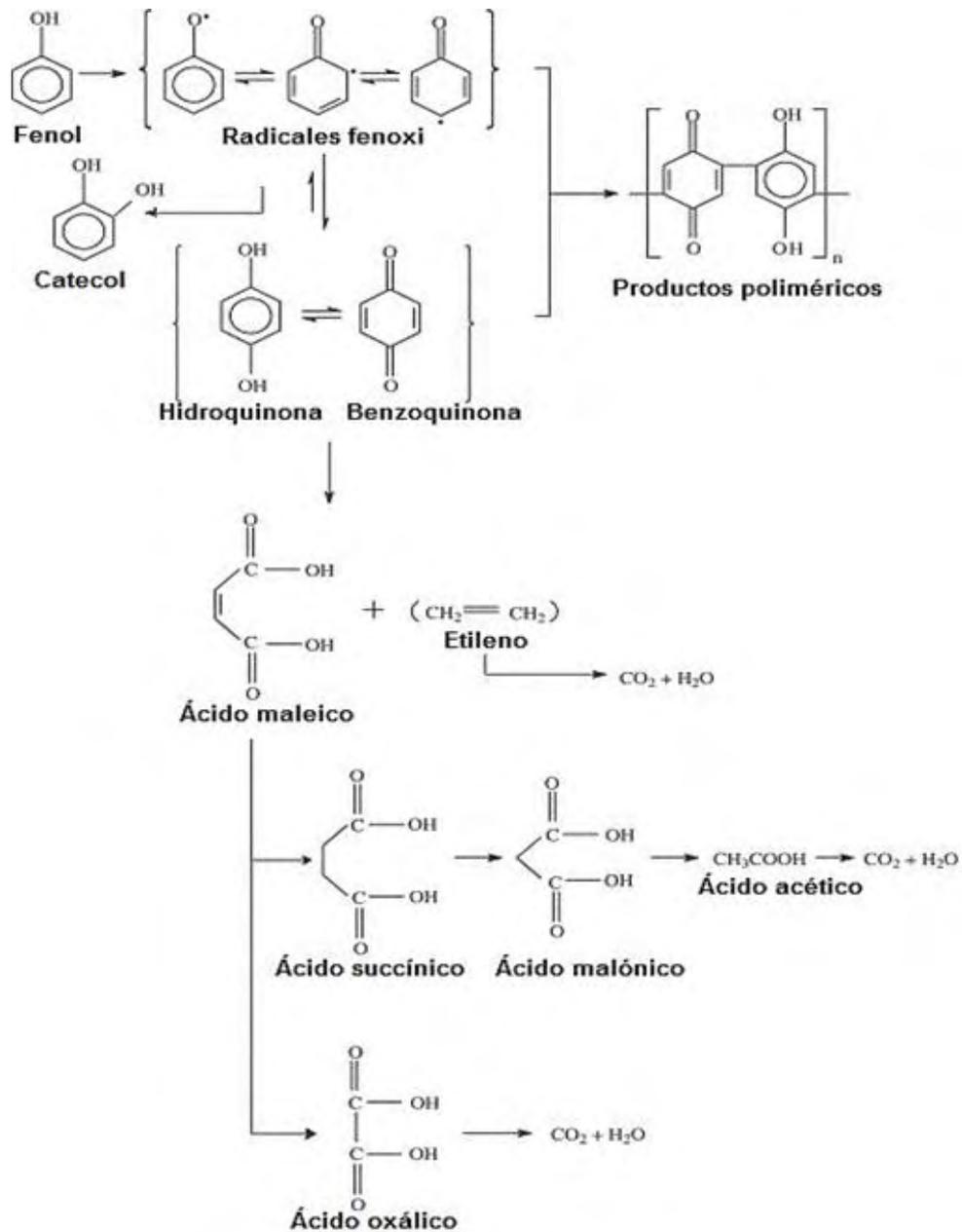


Figura 22. Mecanismo de degradación de fenol modificado de Xio-Yan, et al (2005)

7.11 Cinética ácida

En esta cinética se aprecia la inexistencia de catecol e hidroquinona lo que indica que su degradación total se llevó a cabo en el intervalo de tiempo de 0 a 2 min, en cambio de minuto 2 al 4, se tiene una presencia de benzoquinona, pasado el min 4, se observan los subproductos degradados en su totalidad.

Se propone el mecanismo en la figura 24, donde los ácidos carboxílicos tienen presencia casi inmediata pero no en su totalidad debido a que el porcentaje de carbono orgánico total en esta cinética es del 60.3%.

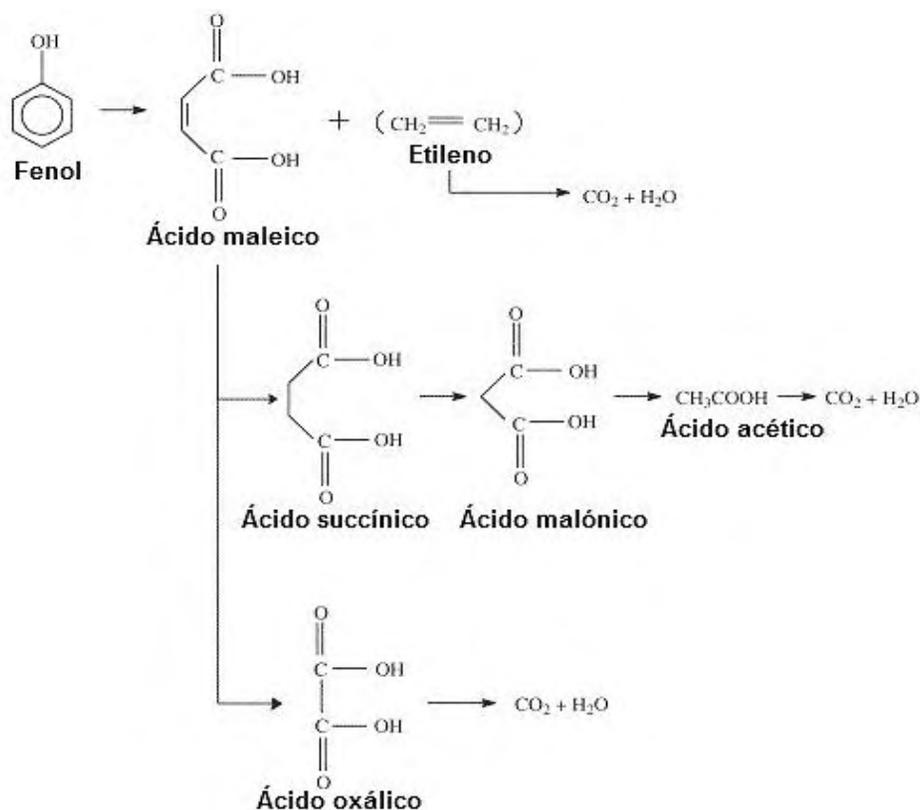
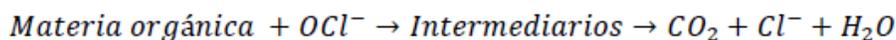
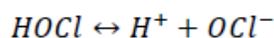
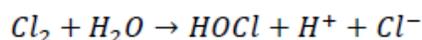
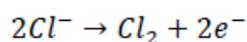


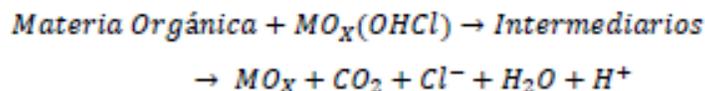
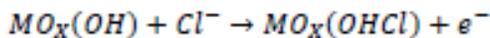
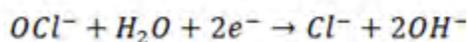
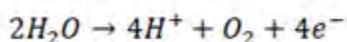
Figura 23. Mecanismo ácido propuesto para fenol en el electrodo modificado de Xio-Yan, et al (2005).



La adición de iones cloruro causa un aumento en la eficiencia de degradación debido a la participación de cloro activo en el proceso de oxidación predominante en pH ácido. Se ha señalado que el cloruro conduce a la formación de hipoclorito y ácido hipocloroso los cuales también pueden oxidar compuestos orgánicos en el electrodo.



Estas reacciones pueden estar en competencia con la evolución de oxígeno, y la formación de OH en el medio.





8 CONCLUSIONES

- El sistema electroquímico tiene la capacidad de degradar el fenol en su totalidad en los tres valores iniciales de pH (ácido, neutro y básico).
- Se detectó cuantitativamente la aparición de los principales subproductos de degradación de fenol: **Catecol, benzoquinona, e hidroquinona** vía cromatografía de líquidos de alta eficiencia durante la reacción electroquímica.
- Al finalizar la degradación de fenol, el pH de la reacción regresa a pH neutro, debido a la degradación total de los compuestos orgánicos, dando lugar a los mecanismos de electrólisis de agua.
- Al finalizar la cinética se obtiene una remoción de carbono orgánico total aproximado de 60%, y una completa remoción de concentración de fenol en los tres valores de pH. Por lo que se infiere que los productos remanentes son ácidos carboxílicos de cadena corta, los cuales se aprecian en los cromatogramas, con tiempo de retención menores de 3min.
- Se demostró que 2 es el valor inicial de pH en el que mejor funciona el sistema electroquímico, debido a que su tiempo total de remoción total de catecol, benzoquinona e hidroquinona es de 2 min comenzada la reacción. Debido a que la composición del electrodo favorece degradación en pH=2.
- Se concluye que la oxidación anódica con electrodos dimensionalmente estables es capaz de mineralizar completamente el fenol y sus subproductos de degradación, en un tiempo de reacción inferior a 20 min, lo cual indica que este proceso es muy efectivo para el tratamiento de soluciones acuosas conteniendo este tipo de compuestos.



9 RECOMENDACIONES

De esta tesis existen varias observaciones que deben ser investigadas:

Se recomienda realizar la caracterización de ácidos carboxílicos mediante técnicas analíticas cuantitativas al comienzo de reacción, para establecer el mecanismo de oxidación de fenol con precisión.

Se recomienda realizar un diseño a escala piloto del electrodo para su posible aplicación a nivel industrial. Así como realizar una evaluación costo – beneficio.

Se propone probar la aplicación del electrodo en la industria farmacéutica para una disposición de aguas residuales tratadas, responsable y amigable con el ambiente.



10 BIBLIOGRAFÍA

ASTDR (2008) *Toxicological profile for phenol*. Agency for toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, pp. 127-133.

Brillas, Sergi Garcia-Segura, Marcel Skoumal, Conchita Arias. (2010). *Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes*. Chemosphere 79, pp. 605–612.

Carrillo Zavala E.A. 2014. *Degradación de fenol y 4-nitrofenol en un reactor electroquímico funcionando en un modo de operación intermitente y continuo*. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM.

Comninellis Ch, Schaller V., Simond O. (1996). *Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes*. Electrochimica Acta 42 No. 13 pp. 2009-2012.

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

Forero J.E., Ortiz O.P. y Ríos F. (2005). *Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería*. CT&F. 3, 97-109.

Guohua Zhao, Shihao Shen, Mingfang Li, Meifen Wu, Tongcheng Cao, Dongming Li. (2008). *The mechanism and kinetics of ultrasound-enhanced*



electrochemical oxidation of phenol on boron-doped diamond and Pt electrodes Chemosphere 73 1407–1413.

Harris Daniel C. *Análisis químico cuantitativo*. Sexta ed. Original. Barcelona España. Reverté. 2007.

Johnson S. K., Houk L. L., Feng J., Houk R. S. and Johnson D. C. (1999). *Electrochemical of 4-chlorophenol and the identification of products and intermediates by mass spectrometry*. Environ. Sci. Technol., 33, 2638-2644.

Kötz, S. Stucki, B. Carcer. (1991). *Electrochemical waste-water treatment using high overvoltage anodes I: physical and electrochemical properties of SnO₂* J. Appl. Electrochem., 21, pp. 14–20.

López-Galán Jorge. (2006). *Separación de plata, mercurio y cromo de residuos provenientes de los análisis de demanda química de oxígeno (DQO)*. Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Cali, Colombia.

López-Ojeda G.C., Vargas-Zavala A.V. (2011) *Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO₂*. Rev. Int. Contam. Ambie. 27 (1) 75-84

López Ojeda. (2010) *Tratamiento de fenol utilizando celdas electroquímicas funcionando con los principios de oxidación anódica, electrogeneración del reactivo de Fenton y fotocatalisis*. Tesis de maestría en Ingeniería ambiental-agua. Facultad de Química. UNAM.

Marappan Sathish, Ram Prasad Viswanath. (2005). *Electrochemical degradation of aqueous phenols using graphite electrode in a divided electrolytic cell*. Korean Journal of Chemical Engineering 22, pp. 358-363.



McMurry John. (2008). *Química orgánica*. Séptima edición. Ed. Cengage Learning.

Mousset Emmanuel, Frunzob Luigi, Espositoc Giovanni, D. van Hullebuscha Eric, Oturana Nihal, Oturana Mehmet A. (2015). *A complete phenol oxidation pathway obtained during electro-Fenton treatment and validated by a kinetic model study*. Applied Catalysis B: Environmental 180 189–198.

Miao Li, Chuanping Feng^b, Weiwu Hu, Zhenya Zhang, Norio Sugiur.(2009). *Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt*. Journal of Hazardous Materials 162 455–462.

Diario Oficial de la Federación (DOF) (2001), Norma Mexicana NMX-050-SCFI-2001. Análisis de agua determinación de fenoles totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas- método de prueba. México.

Diario Oficial de la Federación (DOF) (2011), Norma Mexicana NMX-AA-030-SCFI-2011. Análisis de agua – determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. México.

Diario Oficial de la Federación (DOF) (2011) Norma Mexicana NMX-AA-008-SCFI-2011. Análisis de agua - determinación del pH método de prueba. México.

Diario Oficial de la Federación (DOF) (1994). Norma Oficial Mexicana. NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización". México.



Polcado A. M., S. Palmas, F. Renoldi, M. Mascia. (1999). *On the performance of Ti/SnO₂ an Ti/PbO₂ anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for waste water treatment. Journal of Applied Electrochemical* 29, pp. 147-151

Rabaaoui N., Moussaoui Y., Allagui M.S., Ahmed B., Elaloui E. (2013). *Anodic oxidation of nitrobenzod on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation. Sep purif technol* 107 318–323.

Skoog A. Douglas. *Principios de análisis instrumental*, 5ª ed., Saunders Collage Publishing, España, 2001, págs.: 785- 791 y 831- 836.X. Guo, D. Minakata, J.

Xin Guo, Daisuke Minakata, Junfeng Niu, and John Crittenden. (2014) *Computer-based first-principles kinetic modeling of degradation pathways and byproduct fates in aqueous-phase advanced oxidation processes Environ. Sci. Technol* 48, 5718–5725.

Xiao-yan Lia, Yu-hong Cuib, Yu-jie Fengb. (2005). *Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. WATER RES* 39 1972–1981.

Zapico Rita R., Marín Pablo, V. Díez Fernando, Ordóñez Salvador. (2015) *Influence of operation on the copper-catalysed homogeneous wet oxidation of phenol: Development of a kinetic model. CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL* 270 122-132.



11 ANEXO

TÉCNICAS ANALÍTICAS

En este capítulo se describen las técnicas empleadas durante el desarrollo de la experimentación para la cuantificación de parámetros durante la cinética de reacción.

11.1 Cromatografía de líquidos de alta eficiencia

La cromatografía de líquidos de alta eficacia HPLC (por sus siglas en inglés) es la técnica analítica de separación ampliamente utilizada. Las razones de su empleo son la sensibilidad, su fácil adaptación a las determinaciones cuantitativas exactas, es ideal para la separación de especies no volátiles o termolábiles y por su gran aplicabilidad a sustancias que son de interés en la industria. Algunos ejemplos son: aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos, hidrocarburos, carbohidratos, fármacos, plaguicidas, antibióticos, esteroides, especies organometálicas y gran variedad de sustancias inorgánicas.

La cromatografía es un método físico de separación basado en la distribución de los componentes de una mezcla entre dos fases inmiscibles, una estacionaria y otra móvil. En cromatografía líquida, la fase móvil es un líquido que fluye a través de una columna que contiene a la fase estacionaria. Después se coloca la muestra por la parte superior y se hace fluir la fase móvil a través de la columna por efecto de la gravedad. Para aumentar la eficiencia en las separaciones, en la cromatografía de alta resolución; el tamaño de las partículas de fase fija se disminuye hasta los micrones, usando altas presiones para lograr que la fase móvil pueda fluir.



Figura 24. Representación para un equipo HPLC

La fase móvil puede ser un disolvente puro o una mezcla de disolventes; algo importante es que deben ser grado ultrapuro o como se les conoce, grado HPLC. Esto implica un alto nivel de pureza para evitar contaminantes que puedan interferir en la elución de la muestra o bien que contengan algunas pequeñas partículas que puedan tapar la columna; por lo que es necesario filtrarlos antes de emplearlos. Dependiendo del equipo, cuando se trata de una mezcla de disolventes; se puede o no programar la bomba para que tome las cantidades adecuadas de cada disolvente o bien, algunas otras bombas (las más antiguas) no tienen la capacidad de realizar esta mezcla y por lo tanto esta la tiene que hacer el usuario.

La bomba envía el disolvente hacia la válvula inyectora que es una válvula de seis vías que permite introducir al disolvente, la muestra contenida en el loop de volumen calibrado.

Después de que se produzca la separación en la columna, los componentes de la mezcla pasan al detector. Este da una señal eléctrica proporcional a la cantidad de materia; esta señal es enviada al registrador que a su vez da un cromatograma de intensidad en función del tiempo en el cual, lo ideal es obtener picos gaussianos los cuales corresponden cada uno a un componente diferente de la muestra. El integrador calcula el área de cada pico, la cual se puede relacionar con la concentración del componente si se tiene una curva patrón (Skoog, 2001).

En la bibliografía la cuantificación de los subproductos de degradación de fenol más comunes son catecol, benzoquinona e hidroquinona. Es por eso que se decide montar el método en el laboratorio; con un equipo HPLC Waters e2695, Detector de arreglo de diodos 2996.

Metodología experimental

1. Filtración de disolventes

Lavar el material de vidrio con jabón neutro, hacer un enjuague con agua destilada, y después con una mezcla de metanol/agua 70:30; posteriormente secar el material en la estufa a 100°C.

Se necesitan tener todos los disolventes filtrados al vacío, ya que la columna se puede tapan.

Conectar al vacío el material de filtración como se indica en la figura 15. Los filtros deben ser de membrana marca PALL CORPORATION, sus características son: hydrophilic polypropylene Ø= 47mm, 0.2µm 100/PK. Con la parte rugosa hacia arriba.



Figura 25. Filtración al vacío



Hacer de 3 a 5 filtraciones hasta que el disolvente quede libre de impurezas.

2. Purga

La purga del sistema es necesaria para limpiar la columna de separación. Cada vez que se analiza una muestra, se separan los componentes por su tiempo retención, pero puede quedar algún resto de los analitos o del disolvente, por lo que antes de hacer un nuevo análisis se tiene que limpiar el sistema.

Se deben de distinguir dos tipos de purga de disolvente: Purga seca (Dry Prime) y purga húmeda (Wet prime). La primera se hace diariamente después de encender el equipo, esta tiene el objetivo de limpiar las líneas flujo de cualquier remanente de muestra o solvente que hubiera quedado rezagado ya sea en las líneas o en la columna. La purga seca se realiza únicamente cuando se cambia alguno de los solventes de trabajo.

Purga seca (Dry Prime)

Esta purga se debe realizar de manera manual en cada línea de solvente utilizando la jeringa designada para ello.

Se abre la tapa inferior del equipo, se ubica el tubo de salida de solventes, la cual tiene una perilla de cerrado. Se abre girándola a la dirección apropiada y se coloca la jeringa en el tubo de salida.

En el equipo, en la pantalla del mismo elegir Direct Function, con las flechas elegir Dry Prime y presionar Enter.

Se deberá de seleccionar la primer línea (A) y en cuanto el equipo comience a funcionar, en ese momento jalar el embolo de la jeringa para hacer presión y el líquido salga. Es muy importante no dejar que el embolo de la jeringa regrese puesto



que se crearían burbujas en la línea. En cuanto termine el equipo de hacer la purga, disponer del líquido colectado en la jeringa en un recipiente adecuado para ello.

Se vuelve a colocar la jeringa en el tubo de salida de solventes y se repite el proceso de selección anterior eligiendo ahora la segunda línea (B) y realizando las mismas acciones anteriores. Las líneas restantes se purgan de la misma forma.

Purga húmeda (wet)

La purga húmeda (Wet Prime) se debe realizar cada vez que se cambian solventes en cualquiera de las líneas. Esta la realiza automáticamente el equipo usando la opción indicada.

Ir al Menú, oprimir Direct Function y con las flechas elegir Wet Prime, presionar Enter. No cambiar los parámetros que aparecen por default, el equipo hará la purga de todas las líneas.

Cuando se hace cambio de alguno de los solvente es necesario dejar lavando la columna un mínimo de 4 horas previas al primer experimento o hasta que la línea base se mantenga constante.

3. Preparación de muestra

Las muestras deben estar lo más puras y limpias posibles; también es necesario que no sean aceitosos, que la muestra tenga sólidos suspendidos, puesto que la columna se puede tapar. Se debe realizar la filtración con filtros para jeringa millipore 0.2 μm . La muestra se guarda en viales especiales para HPLC.

En la experimentación se determinaron los mejores parámetros para realizar la separación de los compuestos.

4. Condiciones experimentales

La columna es una C18 5 μ m, 4.6x150mm marca Waters, con una fase móvil de Acetonitrilo/Agua/H₃PO₄ 70/28/2. Inyección de 20 μ L y un flujo de 0.5mL/min. Se realiza la inyección de cada estándar con una concentración de 100mg/L para comprobar la separación de estándares en la columna.

5. Medición de estándares

Una vez establecidas las condiciones del equipo, se realiza un barrido de estándares (fenol, benzoquinona, hidroquinona y catecol) a 100 mg/L a pH 2,7 y 12

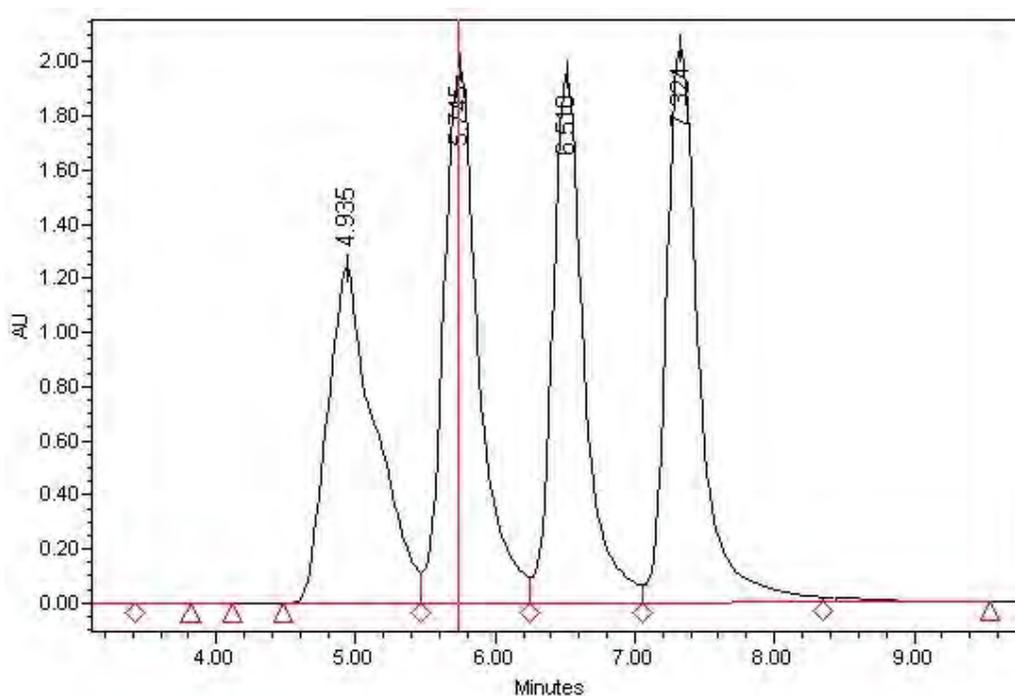


Figura 26. Cromatograma de la separación de los estándares

En la figura 27 se muestra únicamente el barrido de los estándares a pH neutro.



Tabla 7. Tiempos de retención de cada estándar

Tiempo de retención [min]	Compuesto
4.935	Hidroquinona
5.745	Catecol
6.510	Benzoquinona
7.324	Fenol

Se realiza una curva de calibración para cada estándar a pH ácido, básico y neutro a concentraciones de 10, 25, 50 y 100mg/L.

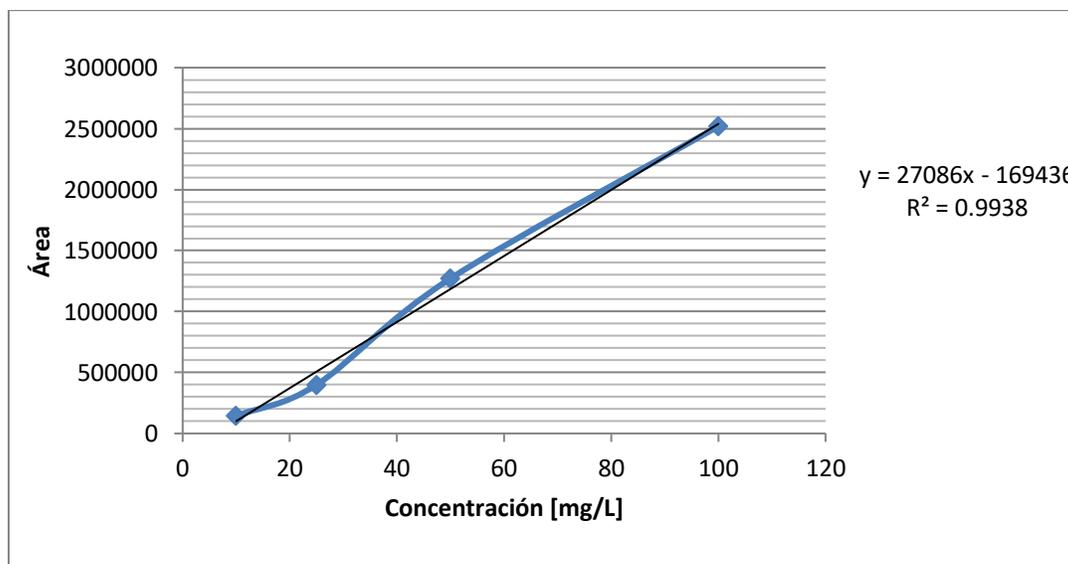


Figura 27. Curva de calibración para estándar de **fenol a pH ácido**

La ecuación de corrección resultante es $y = 27086x - 169436$ con una R^2 de 0.9938 en la cual se resuelve para cada una de las concentraciones de los estándares.



Muestra experimental

Se toman muestras de las cinéticas de degradación de fenol acorde a los siguientes intervalos de tiempo.

Tabla 8. Tiempo en el que se tomaron las muestras

Muestra	t [min]
inicial	0
1	2
2	4
3	6
4	8
5	10
6	15
7	20
8	25
9	30
10	40
11	50

Se resuelve para cada pico en el cromatograma de cada muestra, acorde al tiempo de retención del estándar.

Para la cinética experimental en la muestra número 11 (50min), no se observan tiempos de retención de fenol, hidroquinona, hidroquinona ni catecol, lo que indica su completa degradación. Pero se observan picos menores de 2.4 min, los mismos

que se atribuyen a ácidos carboxílicos de cadena corta conforme a la literatura (Mousset et al,2015).

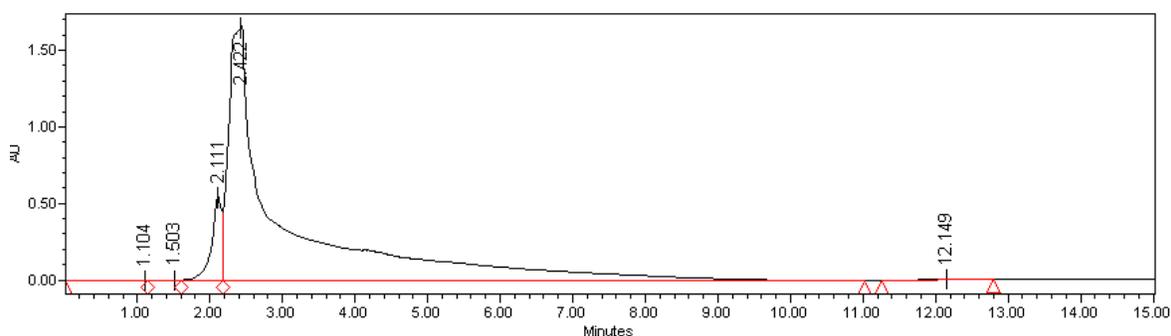


Figura 28. Cromatograma a 50 min de la cinética de reacción a pH ácido.

Se realiza la lectura en todas las muestras, calculando para todas las áreas, todas las concentraciones en cada cinética.

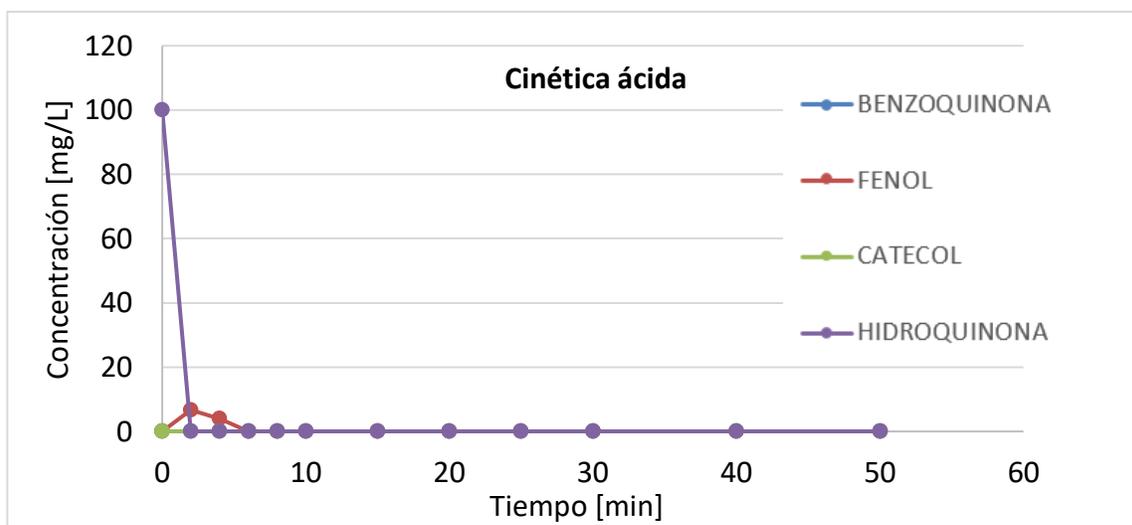


Figura 29. Concentraciones de fenol, benzoquinona, catecol e hidroquinona en la cinética ácida.



11.2 Demanda química de oxígeno

La determinación de DQO proporciona la cantidad de oxígeno requerida para oxidar bajo condiciones específicas, la materia orgánica susceptible de oxidarse contenida en una muestra de agua. Se expresa en mg/L de oxígeno y proporciona una medida de la cantidad de sustancias, bajo las condiciones en las que se efectúa esta prueba. La prueba se basa en la oxidación química de la materia orgánica e inorgánica, presente en las muestras de agua, con dicromato de potasio y ácido sulfúrico a ebullición. La cantidad de materia oxidable se mide como oxígeno equivalente y es proporcional al oxígeno consumido.

El método para determinar DQO se realizó con base en la NMX-AA-030-SCFI-2001, en el cual se lleva a cabo una oxidación enérgica de la materia orgánica e inorgánica en un medio fuertemente ácido (H_2SO_4) con una solución valorada de dicromato de potasio a 140°C .

Se cuantifica el dicromato remanente espectrofotométricamente mediante una curva de calibración hecha con diferentes soluciones de KI a diferentes concentraciones conocidas, estas se leían en un espectrofotómetro a 600 nm y se leían sus respectivas absorbancias.

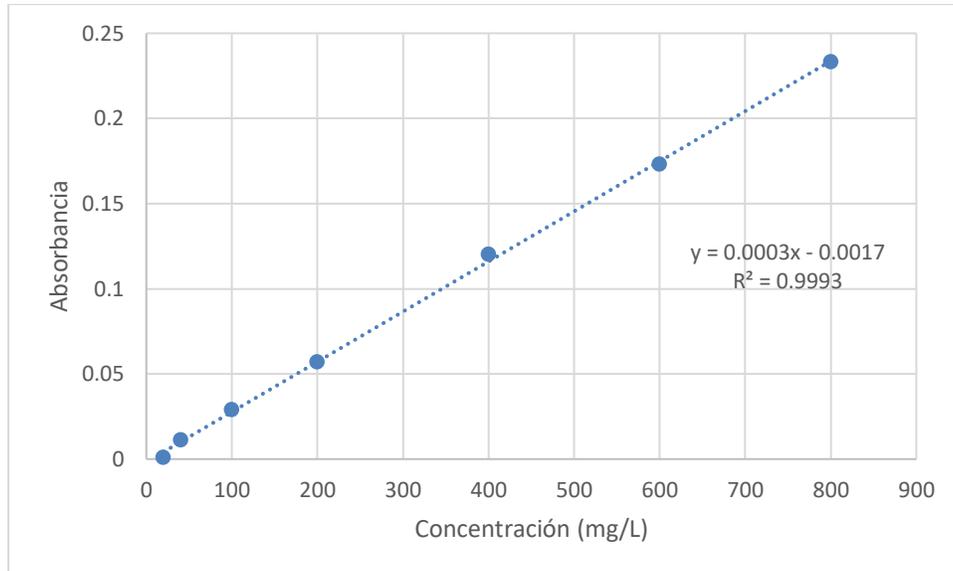


Figura 30. Curva de calibración para DQO

La ecuación de corrección resultante es $y=0.0003x-0.0017$ con una R^2 de 0.9993.



11.3 Carbono orgánico total

El Carbono Orgánico Total (COT) se determinó con un equipo Shimadzu TOC V-SCN con una curva de calibración de 0 a 100 mg/L. El principio de operación del analizador de COT es la combustión de la materia orgánica para finalmente obtener dióxido de carbono y agua, los gases de combustión se hacen pasar a través de un analizador de infrarrojo sensibilizado para dióxido de carbono y la respuesta se recoge en un registrador.

11.4 Determinación de fenoles

Esta determinación se basa en norma (NOM-AA-050-SCFI-2001), por el método de la 4-aminoantipirina.

Esta norma está basada en la reacción de compuestos fenólicos en presencia de ferrocianuro de potasio $[K_3Fe(CN)_6]$, el cual forma compuestos de color amarillo intenso a rojo, los cuales pueden ser cuantificados de manera espectroscópica midiendo absorbancia a una longitud de onda 510nm.

Con este método se pueden detectar compuestos de fenol orto, y meta sustituidos. Este método no detecta compuestos para sustituidos donde la sustitución es por un grupo alquilo, arilo, nitro, benzoilo ni aldehído. Un ejemplo de esto es el *para-cresol*, el cual puede estar presente en la degradación de fenol.