



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

Degradación de hidroquinona mediante la formación de cloro activo
generado por electrólisis en un reactor tipo filtro prensa

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

CHRISTIAN ANGEL MEZA ESPÍRITU

ASESORA: DRA. FRANCISCA ALICIA RODRÍGUEZ PÉREZ

COASESORA: DRA. MARÍA GABRIELA VARGAS MARTÍNEZ

CUAUTILÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2019.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A mis padres

Por su aliento, por el apoyo incondicional que siempre me han brindado, y por ser mi ejemplo que seguir.

A la Dra. Alicia Rodríguez

*Por su tiempo, comprensión y disposición para siempre ayudarme
y guiarme al realizar este proyecto.*

A la Dra. Gabriela Vargas

*Por su apoyo en la identificación mediante electroforesis capilar,
correcciones, consejos y sugerencias personales y profesionales.*

"Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IA103719. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida"

ÍNDICE

ABREVIATURAS DE TÉRMINOS	1
SIMBOLOGÍA	1
1. OBJETIVOS	2
1.1 OBJETIVO GENERAL:	2
1.2 OBJETIVOS PARTICULARES:.....	2
2. INTRODUCCIÓN	2
3. ANTECEDENTES	4
3.1 CALIDAD DEL AGUA EN MÉXICO	4
3.2 CONTAMINANTES DE PREOCUPACIÓN EMERGENTE.....	6
3.3 HIDROQUINONA	7
3.3.1 Usos y aplicaciones.....	8
3.4 ANÁLISIS DE CONTAMINANTES DE PREOCUPACIÓN EMERGENTE EN AGUA RESIDUAL ...	10
3.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS ADECUADAS PARA MUESTRAS CON CPE	11
3.5.1 Electroforesis capilar.....	11
3.6 TRATAMIENTOS DE ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES.....	12
3.7 PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	16
3.7.1 Electrólisis directa.	16
3.7.2 Electrólisis indirecta.	16
3.7.3 Tipos de electrodos.....	17
3.8 GENERACIÓN DE CLORO ACTIVO	20
3.9 REACTORES.....	22
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
4.1 REACTOR ELECTROQUÍMICO	25
4.2 ELECTROFORESIS CAPILAR.....	27
5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	29
5.1 ESTUDIO POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS	29
5.2 INFLUENCIA DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE ELÉCTRICA.....	30

5.3 INFLUENCIA DEL FLUJO VOLUMÉTRICO	33
5.4 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	35
5.5 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL	38
5.6 PRESENCIA DE INTERMEDIARIOS DE REACCIÓN	40
5.7 CONSUMO ENERGÉTICO.....	42
5.8 EFICIENCIA DE CORRIENTE ELÉCTRICA.....	44
6. CONCLUSIONES	47
7. REFERENCIAS	49
8. ANEXOS	52
8.1 METODOLOGÍA POR ANÁLISIS POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS	52
8.2 IDENTIFICACIÓN DE INTERMEDIARIOS	52
8.3 CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA CUANTIFICACIÓN DE INTERMEDIARIOS DE REACCIÓN.....	55

Abreviaturas de términos

BDD Diamante dopado con boro

BQ Benzoquinona

DBO Demanda bioquímica de oxígeno

DL₅₀ Dosis Letal 50 %

DQO Demanda química de oxígeno

DSA Ánodo dimensionalmente estable

E Campo eléctrico

E_c Energía consumida

E_{cell} Potencial de celda

EC Electroforesis capilar

HQ Hidroquinona

PAO Proceso de oxidación avanzada

SST Sólidos suspendidos totales

uv-vis Ultravioleta-visible

Simbología

F Constante de Faraday

I Intensidad de corriente

j Densidad de corriente

L_t Longitud total del capilar

Q Flujo volumétrico

λ Longitud de onda

Φ Eficiencia de corriente

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo general:

Estudiar la degradación del contaminante de preocupación emergente “hidroquinona (HQ)” mediante cloro activo generado por electrólisis en un reactor tipo filtro prensa con un ánodo dimensionalmente estable, con la finalidad de contar con un método cuya realización sea viable para el tratamiento de aguas residuales.

1.2 Objetivos particulares:

- Analizar el efecto de las diferentes condiciones experimentales (densidad de corriente, flujo volumétrico, concentración de HQ y temperatura) durante la degradación del contaminante en un reactor tipo filtro prensa.
- Identificar y cuantificar tanto la HQ, como a los intermediarios de reacción obtenidos mediante la técnica analítica de electroforesis capilar.
- Estudiar la eficiencia y costo de la degradación a las diferentes condiciones experimentales en el reactor tipo filtro prensa.

2. INTRODUCCIÓN

México posee una red de mantos acuíferos inmensa y por esa misma razón durante las últimas décadas tanto la industria, como la población en general han contaminado los cuerpos de agua con los residuos diarios generados, a pesar de existir normas para su manejo [1-3]. Esto ha afectado enormemente nuestro ecosistema, mermando la salud de la población. México es uno de los principales países (después de China) donde el riego con aguas negras es más utilizado, como consecuencia cerca de 1.25 millones de ha, muestran algún grado de salinización [4], disminución del rendimiento de los cultivos e incluso inhabilitando el suelo para fines productivos [5]. Las aguas y sus lodos de ríos y lagos contienen además compuestos químicos utilizados en los desechos industriales y municipales y ahora nos preocupamos por cómo solucionar este problema que llevamos mucho tiempo generando. La hidroquinona (HQ) es catalogada como un contaminante emergente para el medio ambiente ya que en los últimos años su uso ha incrementado en las industrias. Los primeros usos de la HQ fueron para el revelado fotográfico, aunque ya se empleaba en adhesivos de llantas y como inhibidor de polimerizaciones, pero no fue sino hasta las últimas décadas cuando se descubrió y desarrolló su aplicación en la industria cosmética y como aclarante de la piel y principal tratamiento contra melasma en las mujeres de edad mayor o madres. Actualmente los efluentes tanto de la fabricación de HQ, así como la HQ presente en productos de uso doméstico para la piel es desechado en mantos

acuíferos en donde se ha descubierto que afectan la vida acuática de ciertas especies y es altamente cancerígeno para el ser humano.

Algunos tratamientos físicos como adsorción, ultrafiltración, coagulación y floculación no resuelven el problema ya que únicamente separan el contaminante, generando lodos, los cuales se tienen que confinar o dar un tratamiento posterior. El tratamiento biológico presenta ineficiencias, ya que la mayoría de los compuestos emergentes son tóxicos para los microorganismos. El proceso de oxidación avanzada (tratamiento electroquímico) ha presentado buenos resultados para compuestos de tamaño pequeño que no logran ser degradados con los métodos clásicos de tratamiento. Aun así, este método no sólo puede ser utilizado para la HQ, sino para moléculas de mayor tamaño como lo son paracetamol, diclofenaco y moléculas orgánicas que en su degradación tienen como intermediario la HQ, así también para compuestos de la familia de los dihidroxibencenos como el catecol y el resorcinol, ya que cuentan con una estructura molecular similar. El tratamiento electroquímico mediante la generación de cloro activo ha mostrado buenos resultados para el tratamiento de diferentes compuestos contaminantes. Este tratamiento consiste en eletrogenar oxidantes (por ejemplo, cloro activo), los cuales son los responsables de degradar la materia orgánica a compuestos más amigables con el medio ambiente, sin generar compuestos peligrosos, como organoclorados.

La mayoría de los estudios sobre degradación electroquímica de colorantes, y otros compuestos emergentes encontrados en aguas, se han llevado a cabo en celdas de laboratorio en las cuales, las condiciones de trabajo no pueden escalarse a prototipos o reactores industriales. Los reactores de flujo continuo, como los del tipo filtro prensa, son una clase de reactores que permiten mantener un control de la hidrodinámica del electrolito y el transporte de especies electroactivas desde o hacia los electrodos, haciéndolos muy convenientes en diferentes aplicaciones, debido a que pueden ser escalados a diferentes tamaños. Con el objetivo de poder escalar los experimentos de electrooxidación de la hidroquinona, utilizando el electrodo $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$ dopado con Sb_2O_5 , se llevaron a cabo experimentos de degradación en un reactor electroquímico de flujo continuo, en el cual se puede estudiar el efecto de la velocidad de flujo en una geometría bien definida. Por otra parte, para corroborar la ausencia de compuestos organoclorados durante la degradación, se identificará y cuantificará algunos intermediarios de degradación mediante electroforesis capilar (EC), técnica analítica versátil y confiable.

3. ANTECEDENTES

3.1 Calidad del agua en México

En 2017 se contaba con 5028 sitios de monitoreo de la calidad del agua operados por la CONAGUA en todo el país [6].

El análisis de la calidad del agua superficial 2017 consideró 8 indicadores: Demanda Bioquímica de Oxígeno a cinco días (DBO), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Sólidos Suspendedos Totales (SST), coliformes fecales (CF), *Escherichia coli*, (E COLI), enterococos (ENTEROC), Porcentaje de Saturación de Oxígeno (OD%) y Toxicidad (TOX) [6].

Los resultados del análisis del 2017 de DQO, DBO y SST se muestran en los siguientes mapas geográficos de México identificando la calidad del agua mediante los colores indicados.



Figura 1 Mapa de la república mexicana de indicadores de DBO₅

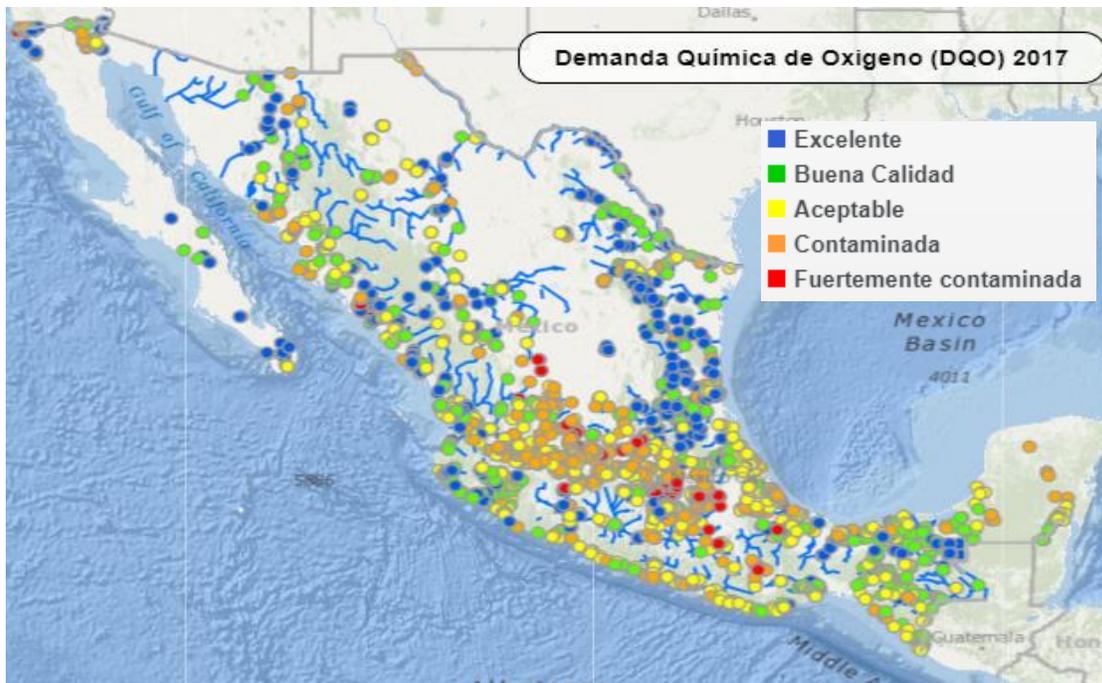


Figura 2 Mapa de la república mexicana de indicadores de DQO



Figura 3 Mapa de la república mexicana de indicadores de SST

Como se puede apreciar en las figuras 1 a 3 la mayor DQO, DBO y SST se presentan en la zona centro de la república mexicana, que corresponde a una alta tasa de contaminación producida por la

concentración de la población en esa región, así como la presencia de industrias de diversos giros que desechan sus efluentes sin un previo tratamiento para los contaminantes.

3.2 Contaminantes de preocupación emergente

Según Becerril J. E. [7] en su artículo publicado en la revista digital universitaria los “contaminantes emergentes” son definidos como contaminantes no regulados, que pueden ser candidatos a regulación futura dependiendo de investigaciones sobre sus efectos potenciales en la salud y los datos de monitoreo con respecto a su incidencia. La característica de estos grupos de contaminantes es que no necesitan persistir en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación/remoción se pueden compensar por su introducción continua en el ambiente.

Para la mayoría de estos contaminantes emergentes, la incidencia, la contribución de riesgo y los datos ecotoxicológicos no están disponibles, así que es difícil predecir qué efectos de salud pueden tener en seres humanos y organismos acuáticos [8].

La tabla 1 muestra las distintas categorías de los contaminantes emergentes, ejemplos y algunas fuentes en donde se han encontrado con mayor facilidad.

Tabla 1 Tipos de contaminantes de preocupación emergente en el agua

Categoría	Ejemplos
Pesticidas o plaguicidas	Paratión, dieldrín, eldrín, diclorvos, DDT, clordano, malatión.
Analgésicos	Diclofenaco, ASA (aguas residuales) naproxeno, ibuprofeno y acetaminofén (aguas residuales hospitalarias).
Antihipertensivos	β -bloqueadores como atenolol, metoprolol y propranolol (aguas municipales).
Antibióticos	Tetraciclinas, aminoglicósidos, macrólidos, betalactámicos y vancomicina
Drogas ilícitas	anfetamina, la cocaína y sus metabolitos benzoilecgonina, norcocaína; metanfetamina, heroína, (3,4-metilendioximetanfetamina) MDMA, además de la morfina
Hormonas esteroides	Estrógenos naturales: estrone, 17- β -estradiol y estriol. Estrógenos sintéticos: 17- α -etinilestradiol. Andrógenos naturales: testosterona y androstenoide. Andrógenos sintéticos: oxandrolona y nandrolona. (aguas superficiales y subterráneas)

Compuestos. “Estilo de vida”	Cafeína, Nicotina, y el metabolito de la nicotina (agua subterránea). Edulcorantes artificiales de acesulfame, sacarina, ciclamato y sucralosa (aguas subterráneas).
Cuidado personal	Perfumes, fragancias, policíclicos y macrocíclicos; agentes de protección solar, Benzofenona, metilbenzilidenecambor; repelentes de insectos: N, N-dietiltoluidina.
Surfactantes	Tensoactivos aromáticos: tensoactivos aniónicos del tipo sulfonato alquilbenceno lineal (LAS), No aniónicos del tipo alquilfenolpolietoxilado (APEO)
Aditivos industriales y subproductos	Disolventes clorados, hidrocarburos de petróleo, incluidos los hidrocarburos poliaromáticos y el combustible oxigenado de éter de metilo butilo terciario, plastificantes / bisfenoles resinas, adipatos y ftalatos.
Retardantes de llama/fuego	Tris (cloro isopropil) fosfato (TCPP) y tris (2-cloro etil) fosfato (TCEP), usados en productos industriales y de consumo. Compuestos bromados: polibromodifenil éter (PBDEs), hexabromociclododecano (HBCD) y decabromodifeniletano (DBDFE).
Los aditivos alimentarios	Citrato de trietilo (estabilizar espumas, recubrimientos farmacéuticos y plastificante). Hidroxianisobutilado (BHA) e hidroxitoluenobutilado (BHT) (prevenir el deterioro de la grasa). Alcanfor, 1,8-cineol (eucaliptol), citral, citronelal, cis3-hexenol, heliotropina, ácido hexanoico, mentol, alcohol fenilético, triacetina, y terpineol.

3.3 Hidroquinona

La hidroquinona, también conocida como 1,4 - Dihidroxi-benceno, p-dioxobenceno, 1,4 - p-bencenodiol, hidroquinol o quinol, es un compuesto cíclico duradero que se encuentra en las aguas residuales generadas en procesos industriales, por ejemplo, la industria textil, farmacéutica, de resinas, pesticidas, carbón, madera, papel y petróleo. La hidroquinona y sus derivados son tóxicos y carcinógenos para los seres humanos y los organismos acuáticos [9]. Por lo tanto, el tratamiento de estos compuestos es necesario antes de que se descarguen en el agua superficial. La descarga de aguas residuales que contienen hidroquinona causa graves problemas ambientales y de salud. Se utilizan varios métodos para tratar la hidroquinona, incluidos los procesos biológicos, físicos y químicos. [10]

3.3.1 Usos y aplicaciones

Dentro de las principales aplicaciones que tiene la hidroquinona se encuentran; reveladores fotográficos, adhesivos de llantas y maderas, antioxidantes y anti ionizantes de hules, inhibidores de polimerizaciones, absorbentes de la región ultravioleta, abrillantadores ópticos, materiales colorantes y derivados, antioxidante para productos alimenticios como en la estabilización y protección de vitaminas en la leche, aceites vegetales y aceite de pescado. Agente antiespumante en las impresiones con tintas, estabilizador en la decoración de losas cerámicas y vidrios, estabilización de pinturas y barnices, prevenir y remover posibles decoloraciones en combustibles de motor así como en los aceites. [11]

Propiedades de la hidroquinona

Tabla 2 Datos químicos y físicos

Temperatura de ignición	515 °C
Solubilidad en agua	70 g/L (25°C)
Punto de fusión	172 °C
Masa molar	110.11 g/mol
Densidad	1.358 g/cm ³ (20°C)
Densidad aparente	600 kg/m ³
Punto de ebullición	287 °C (1013 hPa)
Presión de vapor	0.00015 hPa (20 °C)
Temperatura de inflamabilidad	165°C

Información toxicológica

Toxicidad aguda:

DL₅₀ (oral, rata): 320 mg/kg

DL₅₀ (oral, hombre): 29 mg/kg

En toxicología, se denomina DL₅₀ (Dosis letal para el 50 % de la población) a la dosis de una sustancia o radiación que resulta mortal para la mitad de un conjunto de animales de prueba.

Efectos directos a la salud

Tras inhalación: fuertemente irritante. Tos, dificultades respiratorias. Consecuencias posibles: edema pulmonar (efecto latente)

Tras contacto con la piel: fuerte irritación

Tras contacto con los ojos: Fuerte irritación. Riesgo de turbidez de la córnea

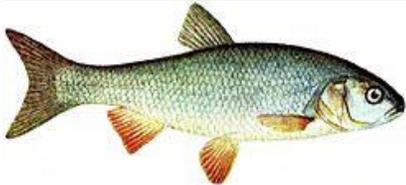
Tras ingestión: Náuseas, vómito, descomposición, dificultades respiratorias, cianosis, colapso.

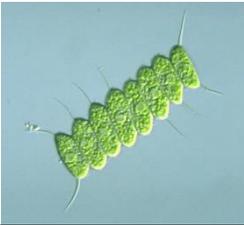
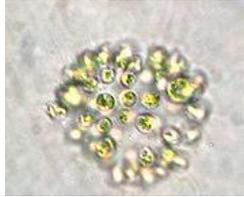
Efectos biológicos: Muy tóxico para organismos acuáticos. Posible formación de mezclas nocivas con el agua. Peligroso para el agua potable.

Especies acuáticas afectadas

La tabla 3 expone algunas de las especies acuáticas mayormente afectadas por la toxicidad de la HQ

Tabla 3 Especies acuáticas afectadas por contaminación de HQ

Especie		D.L. 50
<i>Leuciscus idus</i> (cacho o cachuelo)		0.15 mg/L
<i>Branchidanio rerio</i> (pez cebra)		0.17 mg/L
<i>Daphnia magna</i> (pulgas de agua)		0.1 mg/L

<i>Scenedesmus quadricauda</i> (alga)		0.93 mg/L
<i>Microcystis aeruginosa</i> (bacteria)		1.1 mg/L
<i>Pseudomonas putida</i>		58 mg/L
<i>Selenastrum capricornutum</i>		0.335 mg/L
<i>Pimephales promelas</i>		0.044 mg/L

3.4 Análisis de contaminantes de preocupación emergente en agua residual

Una de las mayores limitaciones en el análisis de contaminantes emergentes sigue siendo la falta de métodos para la cuantificación de bajas concentraciones.

El prerrequisito para una evaluación adecuada de los riesgos y el monitoreo de calidad de los residuos, aguas superficiales y de agua potable es la disponibilidad de métodos multi residuales que permiten las mediciones de bajos niveles de concentración. Sin embargo, estos compuestos han recibido poca atención debido a que no están en las listas reglamentarias como contaminantes ambientales.

En la actualidad se desarrolla una metodología analítica para diferentes grupos de contaminantes emergentes y se informa un número creciente de métodos en la literatura. Aun así, el análisis de este grupo de contaminantes requiere una mejora adicional en términos de sensibilidad y selectividad, especialmente para matrices muy complejas, como las aguas residuales [8].

3.5 Técnicas analíticas adecuadas para muestras con CPE

El método de cromatografía de gases no es adecuado para estudios que incluyen un gran número de muestras, ya que es muy tedioso por la necesaria derivatización de las muestras para hacer los analitos de interés volátiles, mientras que un método por HPLC que emplea una columna de intercambio iónico y un gradiente de flujo con detección UV es mucho más simple para estudiar compuestos más pequeños, como el caso de los ácidos orgánicos presuntamente presentes en la degradación de HQ, solo que en nuestro laboratorio no tenemos disponible este cromatógrafo de iones, por lo que se recurrió al uso de la electroforesis capilar [12] que es una técnica rápida, barata y adecuada para la identificación y cuantificación de éstas sustancias iónicas pequeñas.

3.5.1 Electroforesis capilar

La Electroforesis Capilar (EC) ha demostrado ser una buena opción para la investigación de ácidos orgánicos de bajo peso molecular en muestras acuosas complejas con alta eficiencia, cortos tiempos de análisis, viabilidad en la manipulación de selectividad, menor costo, un tratamiento previo mínimo de las muestras y facilidad para eliminar los contaminantes en la columna, en comparación con otras técnicas cromatográficas.

Constituye una técnica de separación efectiva para un amplio espectro de analitos, desde pequeños iones inorgánicos hasta macromoléculas, permitiendo la separación tanto de moléculas cargadas como no cargadas [13].

Principios básicos y fundamentos de la EC

La EC utiliza un campo eléctrico para separar los componentes de una mezcla por sus diferencias de movilidad. Este campo eléctrico se genera en un electrolito (buffer) al aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos de platino. Se diferencia de otras formas de electroforesis en que la misma es llevada a cabo dentro de un capilar de sílice de diámetro estrecho (de entre 25 a 100 μm) relleno con buffer y con un largo de entre 30 a 50 cm.

Cuando un campo eléctrico es aplicado, las especies cargadas inician su movimiento y el mismo da como resultado una distribución de las partículas cargadas, los cationes se mueven hacia el cátodo y los aniones se mueven hacia el ánodo.

La electroforesis en solución se basa en la relación (carga / masa). En la Figura 4, podemos observar especies cargadas y neutras: cationes con una carga, cationes con 2 cargas, aniones con una carga y aniones con 2 cargas, además de 2 tipos de neutros. La migración de estas partículas se llevará a cabo por sus diferencias de movilidad (μ_i) dadas por la ecuación 1. Donde Q es la carga del ión, r_i es el

radio del ión solvatado y η es la viscosidad del electrolito. Como se asume que las partículas son esféricas se utiliza el factor 6π y así esta ecuación resulta ser un cociente de la relación cargas/masa.

$$\mu_i = \frac{Q}{6\pi r_i \eta} = \frac{\text{carga}}{\text{masa}} \dots \dots \dots (1)$$

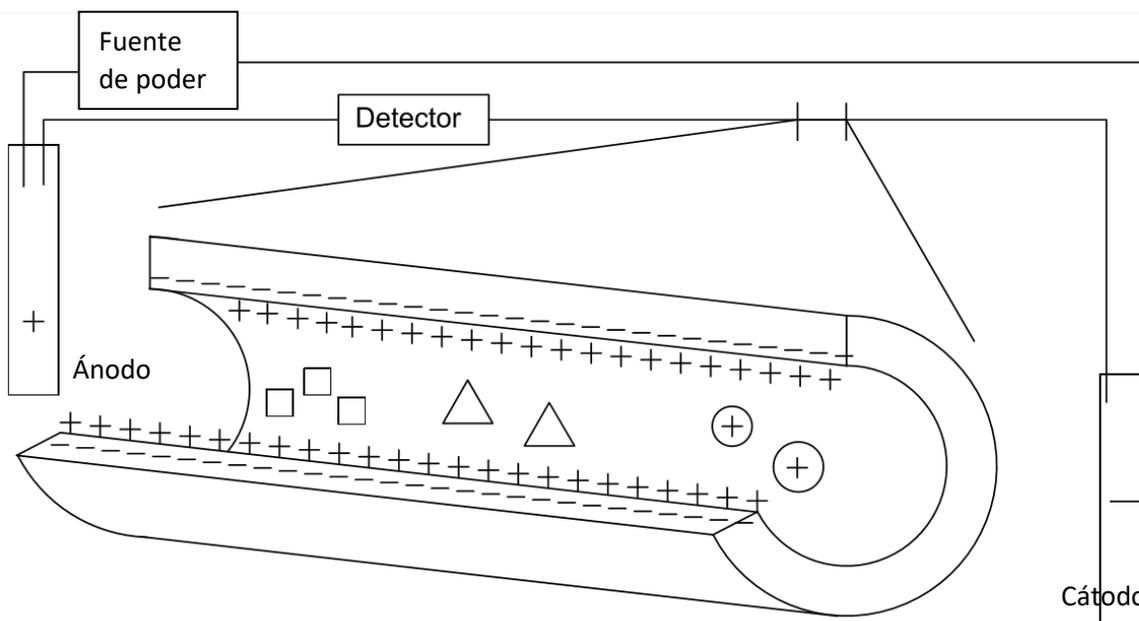


Figura 4 Fundamento de electroforesis capilar

El principio básico de la EC se basa en la migración diferencial de iones bajo la influencia de un campo eléctrico. El fenómeno de electroforesis es llevado a cabo dentro de un capilar de diámetro estrecho, relleno con electrolitos. Una de las ventajas de que la electroforesis se realice en capilares de diámetro estrecho (20 μm a 100 μm) es que los mismos evitan la generación de gradientes de temperatura, los cuales generan ensanchamiento de los picos y pérdida de resolución. La movilidad de los analitos depende de su tamaño, carga, el grado de ionización, la viscosidad del medio, temperatura, voltaje y constante dieléctrica del electrolito soporte [14].

3.6 Tratamientos de eliminación de contaminantes emergentes

Los tratamientos de aguas residuales empleando métodos convencionales han sido diseñados para la eliminación de materia orgánica y ciertos tipos de contaminantes, especialmente los que se especifican en las normas oficiales, pero no son del todo satisfactorios, al punto que se ha detectado que muchos compuestos persisten sin alteración aún después de aplicar tratamientos terciarios. Por lo que es importante identificar y evaluar la eficiencia de otras tecnologías para el tratamiento de aguas, con el fin de proponer alternativas que permitan minimizar la presencia de contaminantes

emergentes a un bajo costo económico, energético y ambiental, esto significa que se requieren tratamientos avanzados para una segura incorporación de las aguas residuales al medio ambiente [15].

Tratamientos fisicoquímicos

Existen diversos tratamientos fisicoquímicos para remover contaminantes emergentes, donde se utilizan procesos tradicionales de tratamientos de aguas tales como coagulación, flotación, suavización con cal, ozonación, cloración y adsorción con carbón activado granular. Sin embargo, estos tienen complicaciones para remover productos farmacéuticos y productos de cuidado personal. Aunque se han realizado investigaciones para degradar distintos compuestos farmacéuticos en las que se comparan estos tipos de tratamiento teniendo como resultado que coagulación, flotación y suavización con cal sólo logran una remoción menor al 20%, mientras que ozonación, cloración y el uso de carbón activado alcanzan un resultado mayor al 90% [16].

Otro estudio comparó coagulación y adsorción por carbón activado para eliminar estrógenos donde se afirma que este último proceso resultó el más eficiente logrando una remoción mayor al 90%, incluso mejor que un sistema de nanofiltración por membranas [17].

De igual manera en otros estudios, la coagulación resultó ineficiente para la eliminación de diclofenaco, carba, azepina, ibuprofeno y ketoprofeno [18].

Ultrafiltración

En el tratamiento de agua la ultrafiltración (UF) puede definirse como una operación de clarificación y desinfección por membrana. Las cuales son porosas y sólo permiten el rechazo de macromoléculas [19].

Su uso ha ido incrementando en el campo de los tratamientos de aguas residuales que producen agua clara. Sin embargo, la UF individual, es inefectiva para la remoción de la mayoría de los contaminantes emergentes, debido a la capacidad de retención limitada de las membranas.

Por lo tanto, los procesos de filtración con membranas deben combinarse con pretratamientos o postratamientos tales como etapas de coagulación o adsorción, que permitan remociones adicionales de compuestos orgánicos. El carbón activado granular (GAC) en combinación con la UF es una tecnología prometedora para el tratamiento de agua.

Este método de separación tiene varias desventajas, dentro las que las más importantes son el alto costo de las membranas para la filtración, y el hecho de que sólo se separa el contaminante, por lo que sigue persistiendo en el medio en otra fase y no se resuelve por completo el problema de contaminación.

Nanofiltración con membranas

También llamada ósmosis inversa a baja presión o desendurecimiento por membranas, es utilizada para eliminar o separar materia orgánica. En esta técnica los iones monovalentes son rechazados débilmente por la membrana, por lo que permite una contrapresión osmótica mucho menor que la ósmosis inversa.

En comparación, la nanofiltración es menos efectiva que la ósmosis inversa, ya que en esta última se puede tener una remoción casi completa de contaminantes, pero su alto consumo energético la hace desfavorable.

Sin embargo, este tipo de tratamientos no resuelven el problema ya que únicamente separan el contaminante, generando lodos, los cuales se tienen que confinar o dar un tratamiento posterior

Empleo de adsorbentes

Los procesos de adsorción no generan subproductos no deseables en el agua potable; sin embargo, se requieren altas tasas de consumo de absorbente en el caso de usar carbón activado para absorber contaminantes orgánicos polares.

Existe la posibilidad de usar el lodo proveniente de plantas de tratamiento de aguas como materia prima para la fabricación de carbón activado y este utilizarlo a su vez en la remoción de contaminantes.

El proceso de activación de carbón comienza con la carbonización o pirólisis de la materia, entre los 500 y 700°C. El segundo paso, se puede activar el carbón realizando la pirólisis en presencia de agentes químicos, como el cloruro de zinc o el ácido fosfórico [20].

Lu y Lau [21] usando lodo generado en una planta municipal, lograron mayor área superficial y mayor área de microporos utilizando como activador $ZnCl_2$ respecto a H_2SO_4 .

Tratamientos biológicos

El objetivo de los tratamientos biológicos es estabilizar la materia orgánica biodegradable disuelta y coloidal. Se realizan con una población de microorganismos los cuales pueden ser bacterias u hongos, y transforman la materia orgánica del agua.

Se catalogan en tratamientos aerobios (se necesita presencia de oxígeno para la descomposición) y anaerobios (se transforman especies nitrogenadas y se remueve materia orgánica por procesos como desnitrificación)

Johnson y Sumpter mostraron que tratamientos como lodos activados y filtros de goteo biológico pueden convertir rápidamente compuestos orgánicos acuosos en biomasa que luego se puede separar

de la fase acuosa por sedimentación. En general, los tratamientos biológicos solo remueven una parte del amplio rango de contaminantes emergentes, particularmente los polares.

Tratamientos avanzados

Los procesos de oxidación avanzada generan radicales hidroxilo en cantidades suficientemente capaces de oxidar la mayoría de los compuestos químicos complejos o no biodegradables presentes en aguas residuales. Se reportan estudios de oxidación avanzada, que usan una combinación de ozono con otros agentes oxidantes (radiación UV, peróxido de hidrógeno, TiO_2) para mejorar la degradación de productos farmacéuticos polares.

Un tratamiento químico de aguas residuales por oxidación avanzada debe tener una completa mineralización de los contaminantes hasta dióxido de carbono, agua y compuestos inorgánicos.

Cavitación o sonocatálisis

Entre estos procesos se incluyen la cavitación (generada tanto por medios de irradiación ultrasónica como por medio de constricciones del fluido empleando válvulas, orificios o venturitis, entre otros). El uso de los reactores sonoquímicos en la degradación de contaminantes orgánicos no es un tema nuevo para los investigadores y existen numerosas publicaciones donde se reporta el uso del ultrasonido a escala de laboratorio para la degradación de fármacos; pesticidas y herbicidas; colorantes y otros compuestos persistentes como surfactantes, hidrocarburos aromáticos y clorados, entre otros. La mayoría de estos estudios se realizan a escala de laboratorio y utilizan soluciones modelos.

Este tipo de degradación mediante un tratamiento ultrasónico tiene un mejor resultado cuando se combina con otros métodos de oxidación avanzada como ozonación o fenton para mejorar la biodegradabilidad [22,23].

Fotocatálisis heterogénea

El tratamiento por fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es una de las aplicaciones fotoquímicas más estudiadas. Se usa para tratar mezclas complejas de contaminantes y tiene la posibilidad de utilizar radiación solar como fuente de energía. Es uno de los métodos más eficaces, por lo que se han realizado extensas y diversas investigaciones al respecto, no como el caso de la electro generación de cloro activo en un reactor tipo filtro prensa del cual se tienen pocos estudios reportados.

Proceso Fenton

El proceso Fenton tiene varias ventajas competitivas, como su diseño simple, su funcionamiento no promueve la generación de compuestos organoclorados, los reactivos usados son de amplia disposición, de fácil almacenamiento y manejo y sus posibles remanentes son inocuos para el medio ambiente [24].

Su operación consiste en la generación de radicales hidroxilo capaces de oxidar la materia orgánica y destruir muchos de los componentes recalcitrantes o tóxicos en el agua residual a partir de iones ferrosos y peróxido de hidrógeno [25,26].

Sin embargo, el tiempo de vida del agente oxidante (radical OH) es muy corto debido a que se encuentra en solución, por lo tanto, su eficiencia al degradar contaminantes es baja.

3.7 Procesos electroquímicos de oxidación avanzada

Los procesos electroquímicos permiten generar las especies oxidantes “in situ”, evitando así los problemas de transporte de reactivos peligrosos como el H_2O_2 . En estos tratamientos, el reactivo principal es el electrón, que no genera residuos por sí mismo, y, además, las condiciones de operación son moderadas, pudiéndose trabajar a la presión y temperatura ambientales. Los métodos electroquímicos de destrucción de contaminantes orgánicos se pueden clasificar en directos e indirectos:

3.7.1 Electrólisis directa.

Estos procesos pueden transcurrir por una transferencia electrónica directa de reducción o de oxidación del compuesto orgánico, o bien por reacción química del contaminante con especies previamente electro generadas y que permanecen adsorbidas en la superficie electrónica. Incluye proceso de reducción catódica y oxidación anódica.

3.7.2 Electrólisis indirecta.

En estos procesos el contaminante es eliminado en disolución por especies activas producidas de forma reversible o irreversible en el electrodo. A este grupo pertenecen los procesos como electro-Fenton, foto-electro-Fenton y mediante la formación de cloro activo que es con el que se trabajará en esta investigación.

En la electrooxidación indirecta, los contaminantes son oxidados a través de una mediación de algunos reactivos redox generados electroquímicamente, los cuales actúan como intermediarios para transportar carga entre el electrodo y los compuestos orgánicos. Los agentes químicos oxidantes pueden ser electrogenerados ya sea por oxidación anódica (como cloro activo, ozono, o persulfatos), o por reducción catódica (peróxido de hidrógeno). Una de las ventajas que presenta este método es que no se necesita adicionar reactivos químicos peligrosos, únicamente se usa energía eléctrica y una

sal (NaCl), la cual se usa como electrolito soporte. Este tipo de electrólisis es al cual pertenece la degradación estudiada en el presente trabajo.

3.7.3 Tipos de electrodos

Para llevar a cabo una electrodegradación de contaminantes emergentes o de materia orgánica, uno de los principales factores que intervienen es el tipo de electrodo. Los materiales de los electrodos más utilizados para la generación de cloro activo tienen como base el platino o mezclas de óxidos metálicos (RuO_2 , TiO_2 , IrO_2) por sus buenas propiedades electrocatalíticas para el desprendimiento de cloro, así como su buena estabilidad mecánica y química [27].

Platino

Los ánodos de platino se han utilizado durante mucho tiempo como materiales de electrodos, debido a su buena conductividad y estabilidad química incluso a altos potenciales. Ellos también tienen utilidad para la oxidación de diversos contaminantes orgánicos, tales como fenol, cloro fenoles, glucosa, benceno, ácido hidroxibenzoico, metanol y ácido fórmico, colorantes sintéticos, herbicidas, y ácidos naftaleno-sulfónicos. El sobrepotencial para el desprendimiento de oxígeno de los ánodos de Pt no es muy alto, por lo tanto, su comportamiento para la oxidación orgánica es similar al de los ánodos basados en rutenio o iridio. Sólo permite la conversión selectiva de contaminantes con baja eficiencia de corriente para la mineralización.

Por ejemplo, Comninellis y Pulgarin [28], demostraron que el fenol se oxida en los ánodos de Pt en dos pasos: al comienzo de la electrólisis, se forman intermedios aromáticos (**hidroquinona**, catecol, benzoquinona) y en el segundo paso se abre el anillo aromático con formación de ácidos alifáticos (ácido maleico, fumárico y oxálico) que son estables hacia una electrooxidación adicional. Debido a la formación de estos intermedios, no se puede obtener la eliminación completa y la eficiencia actual disminuye durante la electrólisis.

Carbón y grafito

Los electrodos de carbón y grafito se han utilizado ampliamente para la eliminación de compuestos orgánicos en reactores electroquímicos con electrodos tridimensionales (lecho compacto, lecho fluidizado, partículas de carbono, electrodo poroso, etc.) porque son muy baratos, tienen una gran área de superficie. Sin embargo, con estos materiales, la electro-oxidación a altos potenciales generalmente está acompañada por corrosión de la superficie que reduce su vida útil.

Se pueden emplear muchos tipos de electrodos a base de carbono para el tratamiento de compuestos orgánicos, como el fieltro de carbono, gránulos de carbón, lodos de negro de humo, fibras de carbono, carbón vítreo, partículas de grafito, y anillos Rashig de grafito.

Gattrell y Kirk [29] estudiaron la oxidación de fenol utilizando ánodos de carbono vítreos reticulados en una celda de flujo, y observaron que, a bajo potencial, había una rápida disminución de la velocidad de reacción, causada por la superficie del electrodo obstruida con productos poliméricos insolubles que se oxidaban lentamente. A la inversa, la alta temperatura y los altos potenciales aplicados dieron como resultado una oxidación más completa del fenol, pero también disminuyeron la eficiencia de la corriente y aceleraron la corrosión de los electrodos. Esta corrosión provocó la pérdida de material y una mayor resistencia de los electrodos.

Dióxido de estaño

El SnO_2 es un semiconductor tipo n con un intervalo de banda de 3.5 eV y baja conductividad a temperatura ambiente, por lo tanto, no se puede utilizar como material de electrodo. Sin embargo, su conductividad puede mejorarse mediante el dopaje con Ar, B, Bi, F, Cl, P y, en particular, Sb, que se usa comúnmente en aplicaciones electroquímicas.

Algunos autores han demostrado que la adición de platino a los electrodos de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ aumentó su estabilidad, pero la eficiencia de oxidación de los electrodos compuestos de Pt-SnO_2 es incluso menor que la de los electrodos de Pt puro.

Se ha demostrado que la adición de una capa intermedia de IrO_2 entre el sustrato de Ti y el recubrimiento de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ incrementa considerablemente la vida útil del ánodo debido a la estructura isomorfa de IrO_2 con TiO_2 y SnO_2 .

Dióxido de plomo

Los ánodos de dióxido de plomo son baratos y fáciles de preparar, con buena conductividad, estabilidad química y gran área. Por lo tanto, tienen amplias aplicaciones industriales. Además, existe un gran interés en el desarrollo de los ánodos de PbO_2 para la oxidación de sustancias orgánicas, debido a su gran capacidad de potencial para la evolución del oxígeno en medios ácidos, lo que permite la producción de radicales hidroxilo durante la descarga de agua.

Sin embargo, a pesar de su alta capacidad de eliminación de contaminantes orgánicos y bajo precio, el principal inconveniente de los ánodos de PbO_2 es la probable liberación de iones tóxicos, especialmente en soluciones básicas. De hecho, los iones de plomo pueden dañar las conexiones

nerviosas y causar trastornos sanguíneos y cerebrales. Estos efectos limitan la aplicación práctica de los ánodos de PbO_2 en el tratamiento de aguas residuales.

BDD

La película delgada de diamante dopado con boro (BDD) es un material de electrodo que ha recibido una gran atención, gracias al desarrollo de tecnologías para sintetizar películas de diamante conductoras de alta calidad a una tasa de deposición comercialmente factible. Las películas crecen en materiales sin diamante, generalmente silicio, tungsteno, molibdeno, titanio, niobio, tantalito o carbono vítreo, mediante deposición química de vapor asistida por energía. Para hacer que las películas de diamante conduzcan, se dopan con diferentes concentraciones de átomos de boro.

La mejora de la vida útil de los ánodos de Ti / BDD está ahora bajo investigación en muchos laboratorios. Chen y sus colaboradores [30] encontraron que, al aplicar una capa intermedia de silicio entre Ti y diamante, se extendió la vida útil en pruebas de vida útil acelerada de 264 a 320 h. Una mejora adicional en la estabilidad de Ti / BDD abrirá la puerta a posibles aplicaciones industriales de dicho material de electrodo. Ésta no es una buena opción para su aplicación industrial, ya que su precio es elevado.

DSA Ánodos Dimensionalmente Estables (Rutenio e iridio)

Los ánodos están hechos de un metal base de titanio cubierto con capas de óxido de rutenio o de óxido de iridio conductoras, llamados comúnmente como ánodos dimensionalmente estables (DSA) son buenos para generar radicales hidroxilo y oxígeno, respectivamente. Durante varias décadas, han sido utilizados comercialmente por la industria del cloro-álcali y en otros procesos electroquímicos, como la electrólisis del agua y la electrodeposición de metales. Recientemente, se ha estudiado la aplicación de DSA con una composición de recubrimiento diferente para aplicaciones en la oxidación de sustancias orgánicas.

Feng y Li [31] estudiaron la oxidación de fenol en tres ánodos basados en RuO_2 y en todos, el anillo aromático se abre y el fenol se descompone en intermedios aromáticos, como la BQ y la HQ, o varios ácidos carboxílicos, como el ácido maleico, el ácido succínico y el ácido oxálico.

Se han llevado a cabo muchos estudios sobre la oxidación de compuestos orgánicos con electrodos de Ti / IrO_2 . En el ánodo de Ti / IrO_2 , la desintoxicación de una solución de 1,4 benzoquinona produce la ruptura del anillo aromático para después producir intermedios alifáticos. Sin embargo, estos compuestos están poco degradados.

Varios autores han informado que los DSA, recubiertos con una capa de RuO₂ o IrO₂, pueden ser utilizados efectivamente para la eliminación orgánica mediante electrólisis indirecta, generando cloro activo in situ.

3.8 Generación de cloro activo

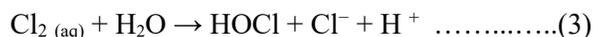
El cloro activo producido electroquímicamente se considera una poderosa mezcla oxidante de tres especies principales: cloro (Cl_{2(aq)}), ácido hipocloroso (HOCl) e ion hipoclorito (OCl⁻). El predominio de estas especies en solución depende del pH: Cl_{2(aq)} es la especie dominante a un pH inferior a 3, HOCl predomina a 3 < pH < 8, mientras que OCl⁻ es la principal especie a pH > 8.

Durante la electrogeneración del cloro activo, se produce la oxidación del ion cloruro en el ánodo para producir cloro, ecuación 2, para posteriormente formar ácido hipocloroso, ecuación 3, este ácido débil se disocia parcialmente en iones de hipoclorito y protones, ecuación 4, y finalmente en el cátodo se reduce el agua, ecuación 5.

Ánodo



En disolución



Cátodo



Vlyssides y colaboradores [32] encontraron que la electrólisis era más eficiente en condiciones alcalinas (pH = 9). Caso contrario, Szpyrkowicz y colaboradores [33] encontraron que los mejores resultados del tratamiento electroquímico se obtuvieron a un pH ácido (pH = 4.5). Por otro lado, algunos investigadores han informado que la generación de cloro activo no depende de las condiciones del pH, como Rajkumar *et al.* [34] Para mantener constante el pH durante la experimentación es necesario agregar soluciones ácidas o alcalinas y eso ya no es ventaja para este tipo de tratamiento, por lo que no se estudió el efecto de pH en el presente estudio.

El siguiente proceso incluye una degradación directa e indirecta, la cual se puede corroborar modificando las condiciones experimentales en el reactor tipo filtro prensa. Esta propuesta de electrooxidación de materia orgánica ha sido propuesto por el grupo de trabajo de Battisti [35], figura 5.

Ellos extienden el diagrama de evolución de oxígeno propuesto por Comninellis, para el caso donde las especies oxiclora son adsorbidas en vez del oxígeno, estas especies son intermediarios de reacción de evolución de cloro en lugar de los radicales hidroxilo. La presencia de iones cloruro parece inhibir la reacción de evolución de oxígeno; provocando un aumento en el potencial del ánodo y, por tanto, una mayor reactividad de los radicales cloruro provenientes del oxiclora adsorbido [36].

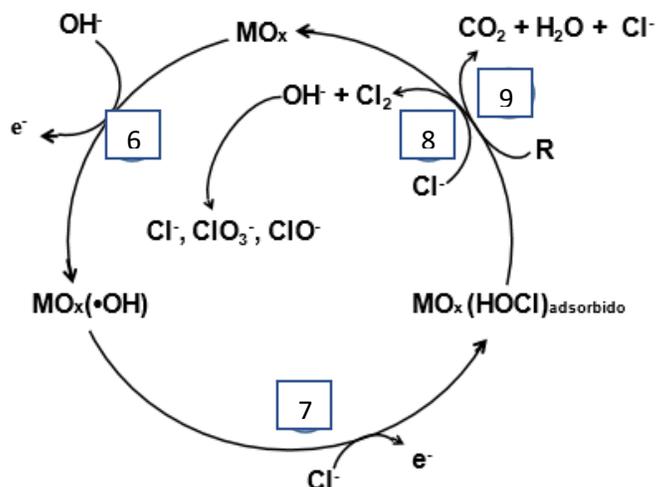


Figura 5 Esquema de la reacción propuesta para la incineración electroquímica de compuestos orgánicos, mediada con “cloro activo”.

La primera reacción que se lleva a cabo es la formación electroquímica del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) en la superficie del electrodo.



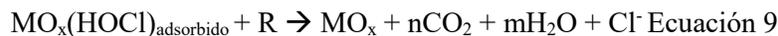
El radical adsorbido en la superficie del electrodo reacciona con los iones cloruro que se encuentran en el medio para formar el oxiclora adsorbido, $\text{MO}_x(\text{HOCl})_{\text{adsorbido}}$.



El oxiclora formado puede seguir dos rutas, la primera es formar iones cloruro e iones hidroxilo, estas especies a su vez pueden formar cloruros (Cl^-), cloratos (ClO_3^-) e hipoclorito (ClO^-).



La segunda ruta es oxidación de la materia orgánica con el oxiclora adsorbido, para dar los productos de degradación u renovar la superficie del electrodo.



También se observa que la oxidación de compuestos orgánicos en presencia de iones cloruro, depende principalmente de la concentración de los iones cloruro, la temperatura de disolución y el pH. En la literatura los materiales de los electrodos más utilizados para la generación in situ de cloro activo se basan en platino o en una mezcla de óxidos metálicos (por ejemplo, RuO₂, IrO₂), que tienen buenas propiedades electrocatalíticas para el desprendimiento de cloro, así como una estabilidad química y mecánica.

3.9 Reactores

Un reactor es un equipo en el que se lleva a cabo una transferencia de materia y energía, durante un tiempo de procesabilidad para la obtención de un producto.

Dentro de los reactores existen dos clasificaciones por sistemas:

Sistema homogéneo

Presenta sólo una fase y su composición es idéntica en cualquier parte del sistema.

Sistema heterogéneo

Los reactores heterogéneos involucran dos o más fases reactivas (gas-sólido, líquido-gas, sólido-líquido o líquido-líquido), de contacto en torres o reactores agitados. Los reactivos o catalizadores sólidos se disponen en forma de lechos: fijos (reposición discontinua), o lechos móviles y fluidizados (con posible transporte neumático y regeneración), a través de los cuales se mueve la fase fluuyente; también se emplean tanques de suspensión de lodos (agitados), emulsiones líquidas y borboteo de gases [38]. En el presente trabajo se utilizó un reactor del tipo heterogéneo, ya que los electrodos son importantes para la generación del agente oxidante (ClO⁻), el cual en la solución acuosa reacciona con la materia orgánica.

Los reactores a su vez se clasifican en 2 tipos de reactores respecto al modo de operación.

Intermitente/por lotes

Son el tipo de reactores más utilizados en la industria y se caracterizan por trabajar como su nombre lo indica “por lotes”, es decir, se añaden los reactivos al inicio para llevarlos a las condiciones de operación y después de un tiempo de residencia se descarga el producto. Son relativamente más sencillos de controlar que los otros tipos [38].

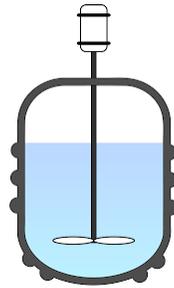


Figura 6 Esquema de reactor intermitente

Continuo

Cuentan con un flujo estable de alimentación de reactivos y un flujo estable de salida de productos, Es muy utilizado para industrias con altos volúmenes de producción y su costo de construcción y de instalación son altos debido a que se requieren más sistemas de control [38].

Dentro los continuos se pueden catalogar dos subclasificaciones.

De mezcla completa

También conocido como reactor de mezcla completa de flujo continuo o por sus siglas en inglés CSTR (Continuos Stirred Tank Reactor)

Se realiza todo lo posible para tener mezclas todas las corrientes dentro del reactor. Ya que se presenta una agitación eficiente y el fluido dentro está uniformemente mezclado, todos los elementos del fluido tienen la misma probabilidad de abandonar el reactor en cualquier tiempo, es decir, la corriente de salida presenta las mismas propiedades que el fluido dentro del recipiente [38].

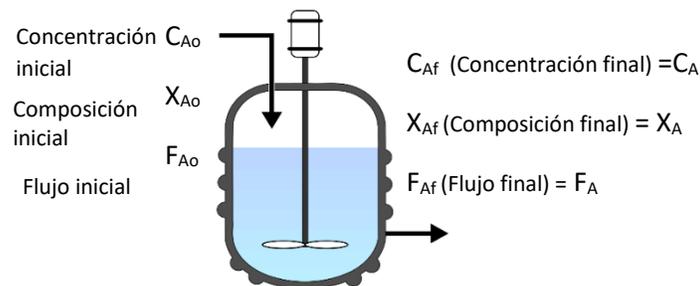


Figura 7 Esquema reactor CSTR

Flujo pistón

También reciben los nombres de Reactor tubular o PFR (Plug Flow Reactor). Las propiedades del fluido, incluyendo la velocidad de flujo, en el plano radial son uniformes teniendo un mezclado completo en esta dirección, ya que no existe un mezclado axial.

En este tipo de reactor no existe dispersión en los tiempos de residencia debido a que todos los elementos en el fluido presentan el mismo tiempo. En la dirección axial cualquier porción de fluido se comporta como un sistema cerrado en movimiento, es decir, no hay intercambio de materia con porciones que circulan antes o después [38].

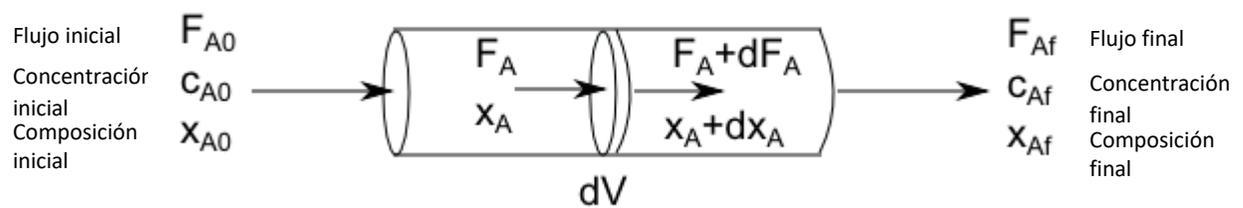


Figura 8 Esquema reactor tipo flujo pistón

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Reactor electroquímico

El sistema utilizado consta de un recipiente para la solución (probeta de 4 L de policarbonato), en la parte inferior una válvula de globo (PVC) de salida para muestreo con tubería de ½ pulgada y una conexión para la bomba centrífuga (Little Giant Pump type U21, 1/16 HP) que hace pasar el fluido por un rotámetro (Blue White F-400) para llegar al reactor tipo filtro-prensa alimentado por una fuente de poder (BK Precision 1672), donde con la ayuda de un distribuidor se aumenta el área de reacción y después regresa al recipiente. Se tiene un serpentín conectado a un baño térmico (Brookfield TC502) que permite establecer un control de la temperatura en el sistema. Una forma de aumentar el coeficiente de transferencia de masa en los reactores electroquímicos es hacer que las superficies sean eficientes, por ejemplo, una matriz de electrodos 3D al acortar la distancia entre el reactivo y el electrodo, aumenta considerablemente.

La configuración del reactor electroquímico filtro prensa se representa en la figura 9 a) y el sistema de recirculación en la figura 9 b).

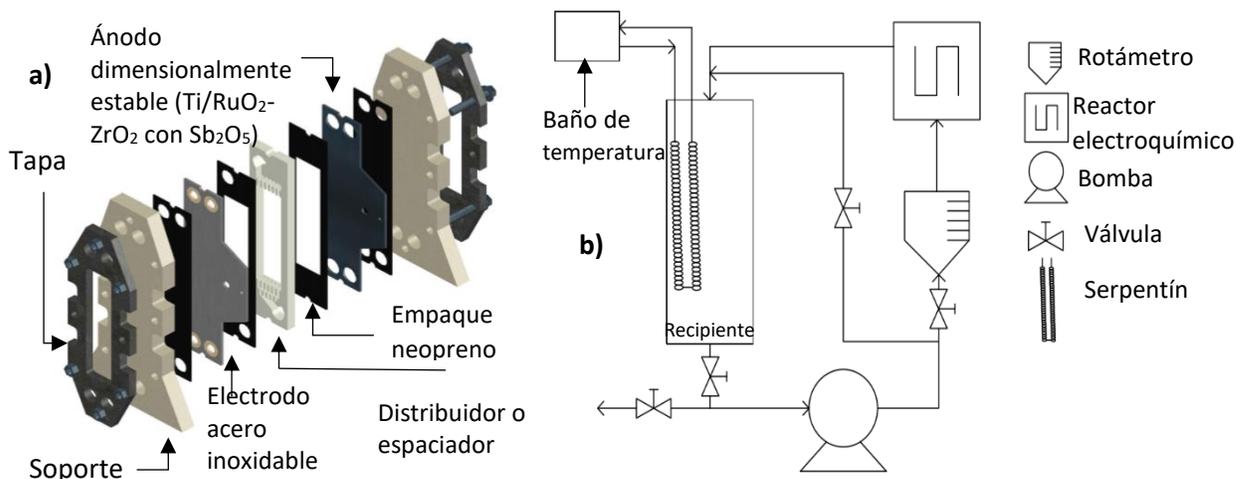


Figura 9 a) Estructura de reactor electroquímico tipo filtro prensa b) Diagrama del sistema de recirculación

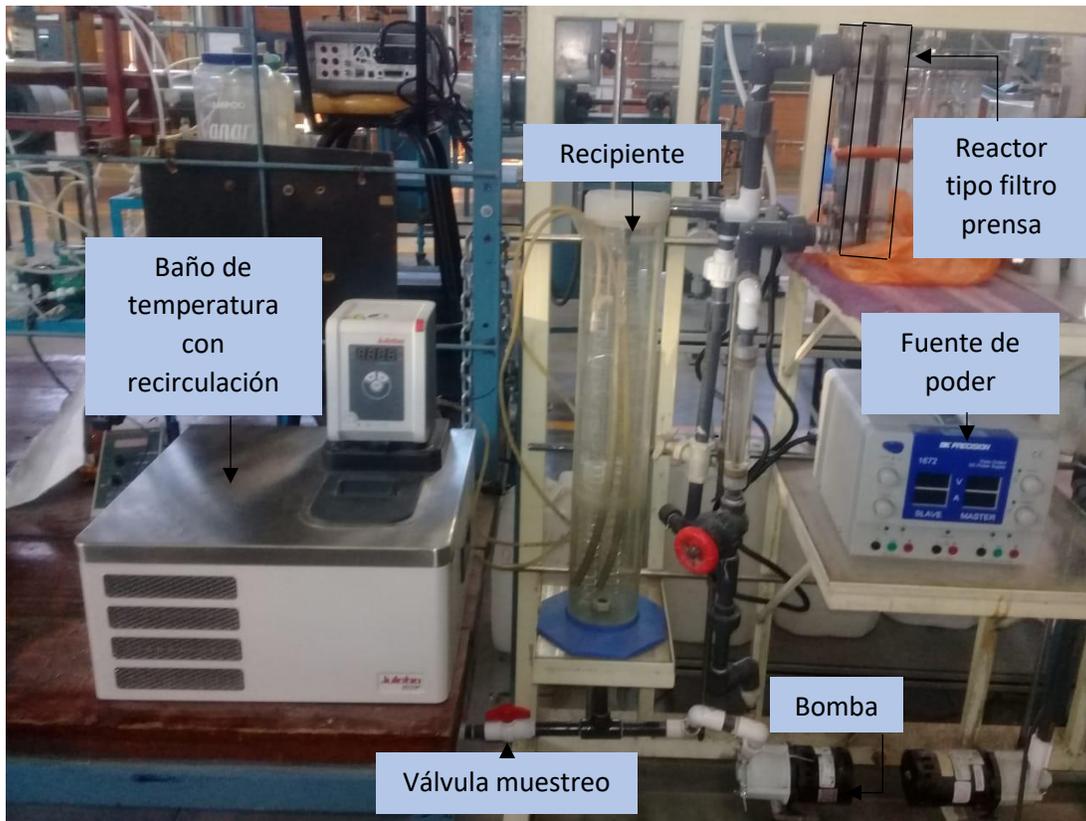


Figura 10 Imagen del sistema de recirculación.

La figura 10 muestra la composición del sistema de recirculación utilizado a escala real.

Se modificaron distintas variables para analizar el proceso de degradación de hidroquinona e identificar los intermediarios, el esquema de las variables se muestra en la tabla 4.

Tabla 4 Variables de control de experimentos de degradación

Experimento	Concentración (ppm)	Flujo volumétrico (LPM)	Temperatura (°C)	Densidad de corriente (mA/cm ²)
1	150	2	20	5
2	150	2	20	10
3	150	2	20	2.5
4	150	0.8	20	10
5	150	3.2	20	10
6	150	2	10	10
7	150	2	30	10
8	100	2	20	10
9	200	2	20	10

Se vertió 2 L de solución inicial en el reactor y se definieron los factores de operación para cada corrida, cuando se mantuvo en un estado estable se encendió la fuente de poder y se comenzó a tomar el tiempo. Desde el tiempo 0 hasta su finalización, cada 20 minutos se tomó una muestra de la solución que se guardó en viales para su posterior estudio en electroforesis capilar, así mismo cada 40 minutos se midió el pH con un potenciómetro, y 1 mL se valoró por medio de un método argentométrico [39] en el que el objetivo es cuantificar la cantidad de cloruros presente en la solución. Utilizando como titulante nitrato de plata (AgNO_3) y como indicador cromato de potasio (K_2CrO_4). Al terminar las 3 horas de reacción se prosiguió a llevar al análisis químico para que con la ayuda del equipo de electroforesis capilar se obtuvieran los electroferogramas correspondientes, posteriormente se integraron los picos apreciados en los diagramas y se procesaron en Excel para comparar los resultados de las 4 variables (Q, j, C y T) que se modificaron con forme se indica en la tabla 4.

4.2 Electroforesis capilar

El análisis por electroforesis capilar se llevó a cabo en un equipo P/ACE MDQ Capillary Electrophoresis System (Fullerton, CA, USA), con detector de arreglo de diodos y software Karat, utilizando un buffer de fosfatos 0.5 M con CTAB (Bromuro de hexadeciltrimetilamonio) 0.5 mM [40], una longitud de onda de 200 nm y una diferencia de potencial de separación de 8.7 kV el cual se obtuvo mediante la ecuación 10.

$$E = V/Lt \dots\dots\dots \text{Ecuación 10}$$

E = campo eléctrico

Lt = longitud total del capilar

V = voltaje aplicado

La literatura indica que para el análisis de muestras como moléculas de ácidos pequeños y similares se usa un potencial de 10 kV en un capilar de 57 cm [41], por lo que resolviendo la ecuación y cambiando variables se pudo encontrar la diferencia de potencial requerida de 8.7 kV para un capilar de 49.7 cm con el que se trabajó. Para iniciar el análisis se acondicionó el capilar al inicio del día con un lavado inicial de agua por 3 minutos, NaOH (aproximadamente 0.1 M) por 15 minutos, agua por 3 minutos y finalmente 15 minutos con el buffer de fosfatos a 25 °C con CTAB 0.5 mM para lograr el equilibrio de la columna con el buffer de separación.

Tabla 5 Reactivos analíticos utilizados en la experimentación

Reactivo	Marca	Pureza (%)
Hidroquinona (C ₆ H ₆ O ₂)	SIGMA	99
Cloruro de sodio (NaCl)	Reactivos y Productos Químicos Finos	99.5
Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)	MERCK	85
CTAB -Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (C ₁₉ H ₄₂ NBr)	SIGMA	99
Benzoquinona	SIGMA-ALDRICH	98
Ácido propiónico (C ₂ H ₅ CO ₂ H)	MERCK	99.5
Ácido Maleico (C ₄ H ₄ O ₄)	FLUKA Analytical	98

La tabla 5 contiene los reactivos analíticos, así como el proveedor y la pureza, requeridos para llevar a cabo la electrólisis estudiada y el análisis por EC.

5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Estudio por espectrofotometría uv-vis

Se realizaron pruebas a nivel microelectrólisis analizadas por espectrofotometría uv-vis en las que se obtuvieron los siguientes espectros de absorción.

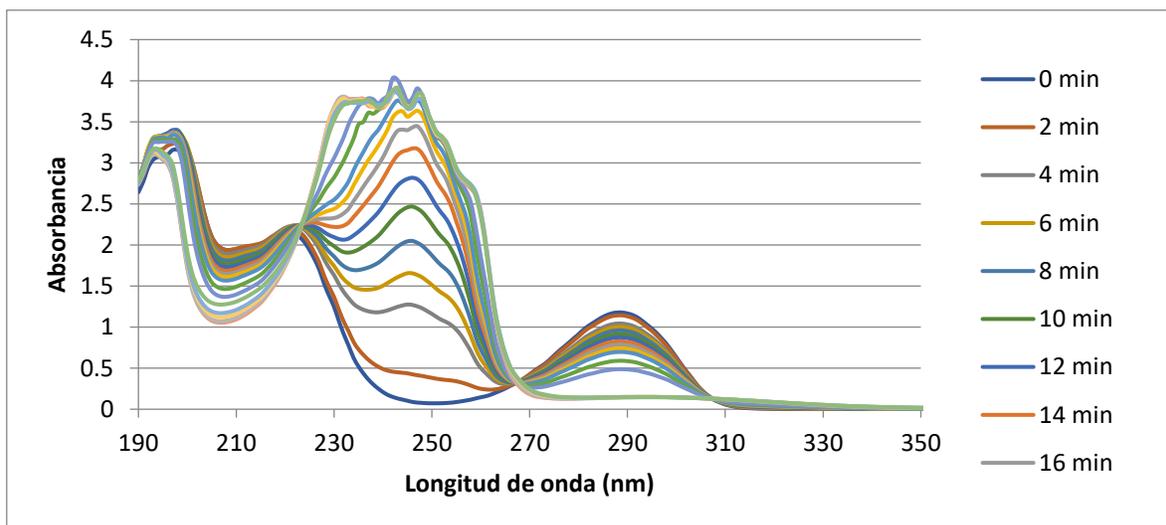


Figura 11 Espectros de absorción durante electrólisis de una solución de 100 mL 50 ppm HQ, 0.05 M NaCl, $j = 5 \text{ mA/cm}^2$, el experimento se llevó a cabo en un vaso de precipitados.

En el experimento se tomaron muestras con intervalos de 2 minutos para observar el comportamiento de la degradación de la HQ. A una longitud de onda de 290 nm absorbe la hidroquinona, en la figura 11 se muestra que conforme pasa el tiempo de electrólisis la banda de absorción disminuye hasta ser eliminada. A una λ aproximadamente de 250 nm se forma un intermediario de reacción que aumenta su absorbancia a medida que avanza la reacción hasta ser degradado en más compuestos. Sin embargo, esta técnica no permite apreciar con claridad la formación de intermediarios y es por lo que se decidió hacer el análisis por EC, que es una técnica que separa los compuestos y de esta manera se pueden identificar y cuantificar de una manera práctica y eficaz. Por lo tanto, también se procedió a realizar el escalamiento en un reactor electroquímico para analizar diferentes variables experimentales.

5.2 Influencia de la densidad de corriente eléctrica

La primera variable que se modificó para apreciar su efecto sobre la degradación del contaminante emergente fue la densidad de corriente eléctrica. Se utilizaron 3 distintos valores donde hubiera un margen significativo para una comparación; 2.5, 5 y 10 mA/cm².

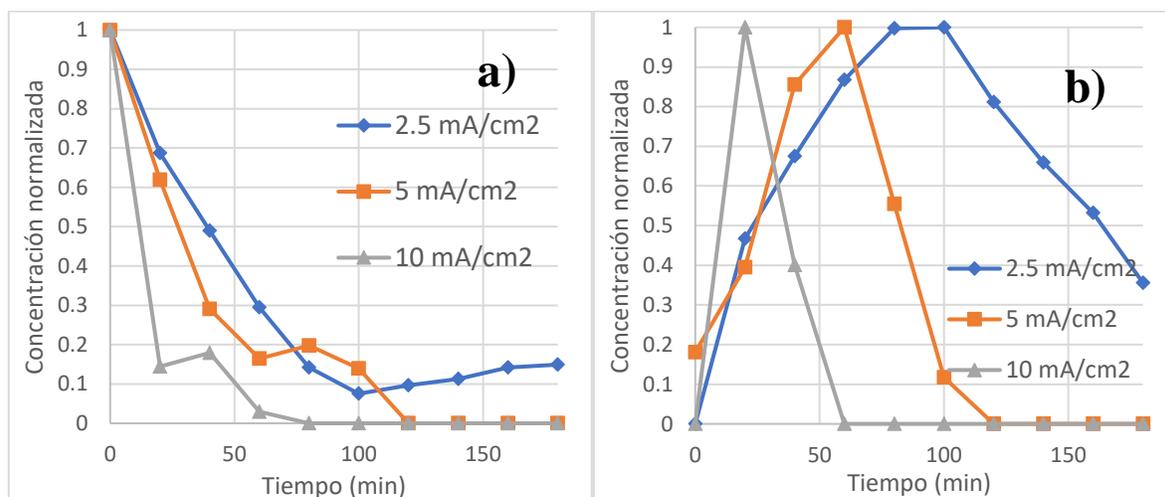


Figura 12 a) Perfil de decaimiento de concentración de HQ b) Perfil de crecimiento y decaimiento de concentración de BQ: durante la electrólisis de solución de 150 ppm HQ y 0.05 M NaCl. T=20°C, Q=2 LPM y j =variable. El experimento se llevó a cabo en un reactor tipo filtro prensa.

Como se aprecia en la figura 12, la degradación de HQ es afectada directamente por el cambio de la densidad de corriente eléctrica. Cuando se incrementa la densidad de corriente, la concentración de la HQ disminuye más rápido. A 10 mA/cm², la concentración de HQ desaparece completamente a 75 min, mientras que a 5 mA/cm², la HQ desaparece a los 120 min y a 2.5 mA/cm², no alcanza a desaparecer a las 3 horas de experimentación. Por lo que a estas condiciones experimentales la degradación se encuentra gobernada por la transferencia de carga. En la figura 12 es posible identificar un fenómeno que se encuentra reportado en la literatura llamado isomerización [20], en el cual la HQ se encuentra en descomposición a BQ, pero en cierto punto, vuelve a formarse HQ representado por el pequeño incremento en la concentración del contaminante y después vuelve a disminuir para su completa degradación.

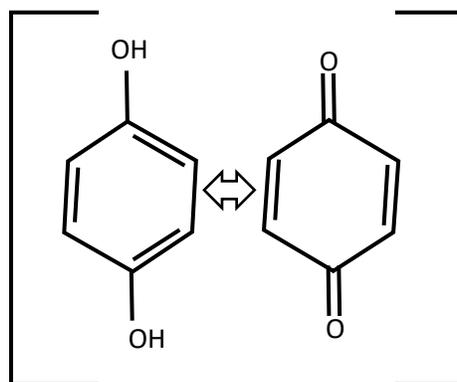


Figura 13, Proceso de isomerización de la hidroquinona (izquierda) y la benzoquinona (derecha).

Como ya se mencionó uno de los subproductos de degradación de la HQ es la BQ, la cual se identificó y cuantificó durante la degradación. En la figura 13 se muestra la formación de la BQ a las tres diferentes densidades de corriente, donde se corrobora lo mencionado anteriormente. A mayor densidad de corriente, mayor es la velocidad de formación de la BQ, alcanzando una concentración máxima, y después disminuyendo hasta desaparecer a los 60 min. A la menor “j” (2.5 mA/cm^2), en la que no se degrada completamente la BQ durante todo el experimento, se tiene una disminución del 62 %.

Con el fin de corroborar que el cloro activo se formó durante la degradación, se cuantificó la concentración de cloruros mediante una titulación por un método argentométrico.

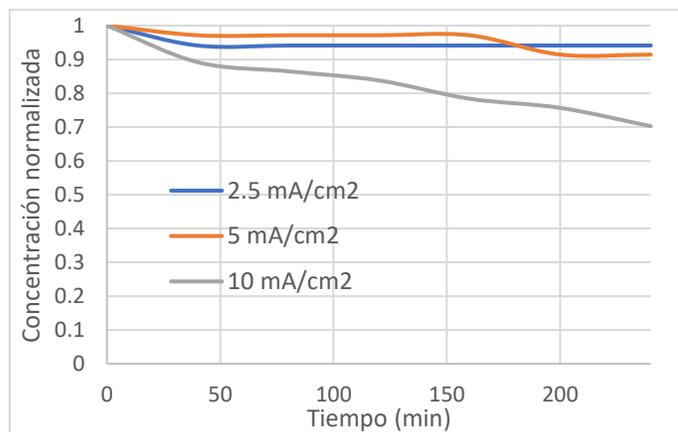


Figura 14 Perfil de decaimiento de concentración de cloruros de electrólisis de solución de 150 ppm HQ y 0.05 M NaCl. T=20°C, Q=2 LPM y j =variable. El experimento se llevó a cabo en un reactor tipo filtro prensa.

En la figura 14, se muestra la disminución de la concentración de cloruros durante la degradación, lo que significa que fueron utilizados en la oxidación de HQ. Y como se encontró en los perfiles de degradación obtenidos por EC, la mayor densidad de corriente eléctrica tiene un mayor consumo de cloruros ya que la reacción se lleva a cabo más rápido, mientras que los otros muestran una disminución entre el 6 y 8%.

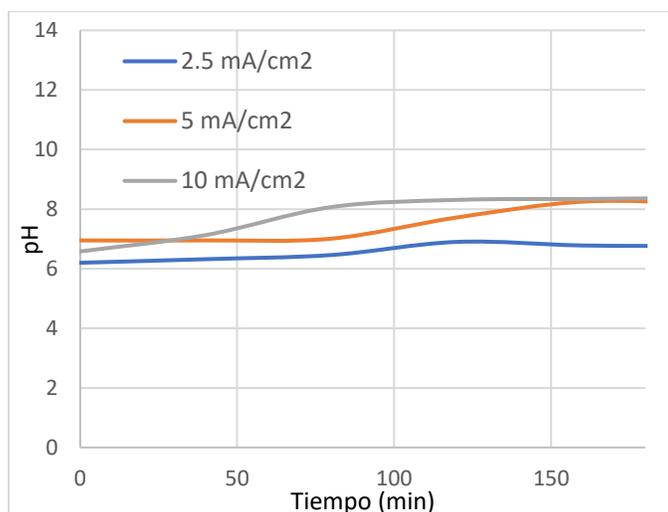


Figura 15 Comportamiento de pH durante la electrólisis de solución 150 ppm HQ y 0.05 M NaCl. T=20°C, Q=2 LPM y j =variable. El experimento se llevó a cabo en un reactor tipo filtro prensa.

En todos los experimentos se registró la variación del pH con respecto al tiempo para estudiar el efecto de cada variable modificada. En el caso de la variación de densidad eléctrica en el sistema (figura 15), la prueba con menor corriente es la que muestra un menor cambio en el pH (inicia en 6.1 y termina en 6.5), lo que

indica que no existe una conversión a especies que afecten la alcalinidad de la solución. Para las densidades de corriente de 5 y 10 mA/cm² muestran un incremento de pH ligeramente mayor, inician en 6.5 y 7 terminan aproximadamente en 8.2 y 8.1, en este caso tampoco existe una alta concentración de especies que aporten a que la solución sea alcalina. Sin embargo, el ligero incremento de pH se atribuye a la formación de hipoclorito, el cual tiene propiedades alcalinas.

5.3 Influencia del flujo volumétrico

Los valores que se modificaron para esta variable fueron 0.8, 2 y 3.2 LPM. Se definieron con respecto a la restricción impuesta por el rotámetro y la bomba utilizados en el sistema, ya que el rotámetro tiene un rango de 0.4 a 4 LPM, pero teniendo la consideración que no se debe trabajar en los extremos o umbrales de un instrumento de medición, se utilizaron las ya mencionadas.

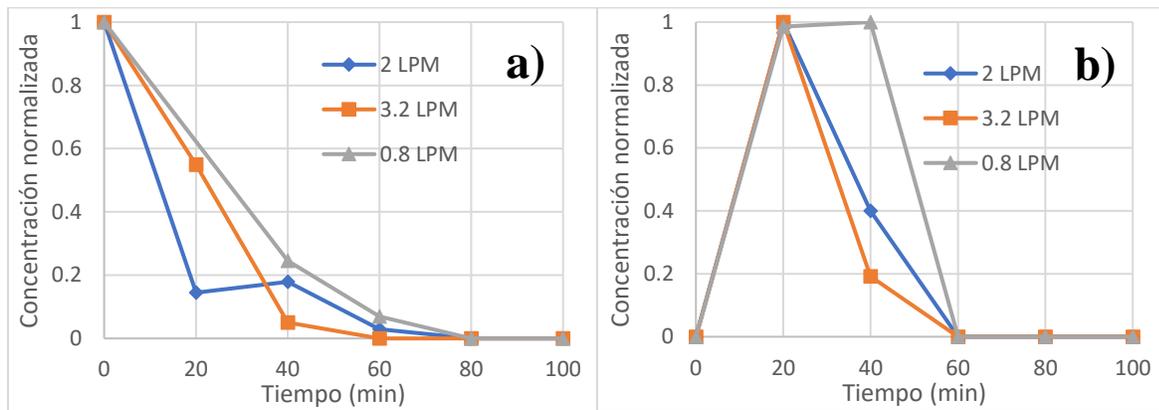


Figura 16 **a)** Perfil de decaimiento de concentración de HQ **b)** Perfil de crecimiento y decaimiento de concentración de BQ: durante la electrólisis de solución de 150 ppm HQ y 0.05 M NaCl. T=20°C, $j=10$ mA/cm² y Q=variable. El experimento se llevó a cabo en un reactor tipo filtro prensa.

En la degradación de HQ se muestra una ligera tendencia con el cambio de flujo. A un flujo de 3.2 LPM, no se alcanza a visualizar el efecto de isomerización, de tal forma que la concentración de la HQ desaparece a los 60 min. Después a un Q de 2.5 LPM durante los primeros 20 min presenta una mayor velocidad de degradación, pero posteriormente con la isomerización de HQ, presenta un incremento en la concentración y después desaparece aproximadamente a los 75 min. Finalmente, a un Q de 0.8 LPM, la velocidad de degradación es lenta comparada con los otros dos flujos, ya que la HQ desaparece a los 80 min de experimentación. Por lo tanto, al final de tres horas de electrólisis, si se presenta un efecto del flujo volumétrico y por lo tanto estas condiciones experimentales se encuentran gobernadas por la transferencia

de masa. Lo anterior mencionado, se corrobora en la figura 16, en la disminución de la BQ (de 20 min en adelante y antes de los 60 min), antes de los 20 min, no se aprecia un efecto de la velocidad de formación de la BQ.

Cabe destacar que en la figura 16 no se puede identificar el efecto de la isomerización en todos los experimentos, posiblemente debido a la misma situación expuesta previamente, que los intervalos de muestreo no fueron lo suficientemente cortos para poder apreciar ciertos comportamientos. Como lo es también la formación de BQ donde sólo se alcanza a observar el punto máximo al mismo tiempo, pero no una tendencia de formación. Dicho comportamiento se presenta en varios de los experimentos realizados.

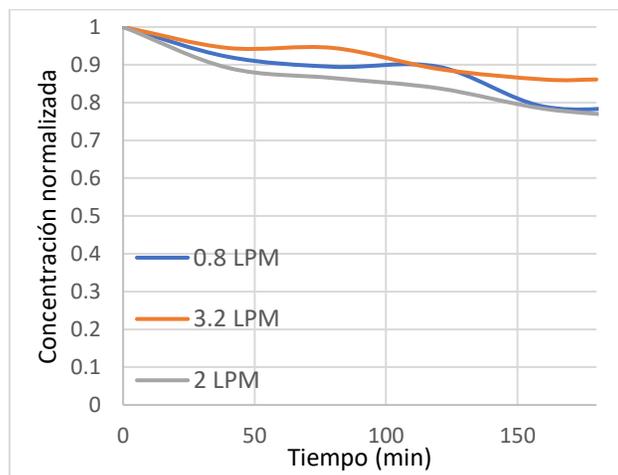


Figura 17 Perfil de decaimiento de concentración de cloruros de electrólisis de solución de 150 ppm HQ y 0.05 M NaCl. $T=20^{\circ}\text{C}$, $j=10\text{ mA/cm}^2$ y $Q=\text{variable}$. El experimento se llevó a cabo en un reactor tipo filtro prensa.

En la figura 17, se muestra la disminución de cloruros, la línea de mayor flujo volumétrico (3.2 LPM) debería tener una menor concentración final en lugar de ser la que tiene una menor disminución (14%). Mientras los flujos de 0.8 y 2 LPM presentan una disminución aproximada del 20% sin seguir ninguna tendencia.

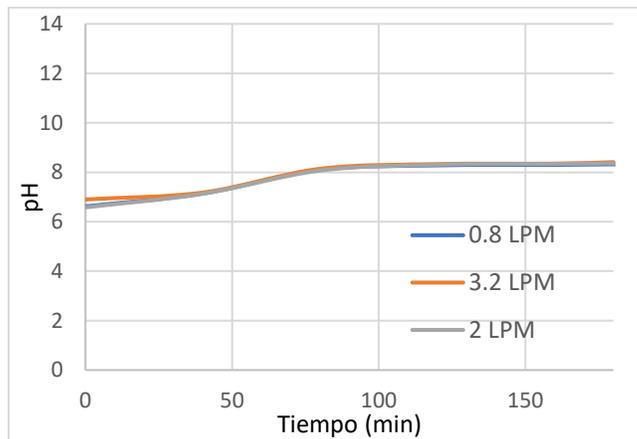


Figura 18 Comportamiento de pH durante la electrólisis de solución de 150 ppm HQ y 0.05 M NaCl. $T=20^{\circ}\text{C}$, $j=10\text{ mA/cm}^2$ y $Q=\text{variable}$. El experimento se llevó a cabo en un reactor tipo filtro prensa.

El comportamiento del pH al modificar el flujo volumétrico es prácticamente igual en los tres casos, por lo que no hay una afectación considerable. Inicia aproximadamente en 7 y terminan en 8.2, el pequeño incremento, se puede atribuir a la formación de hipoclorito.

5.4 Influencia de la temperatura

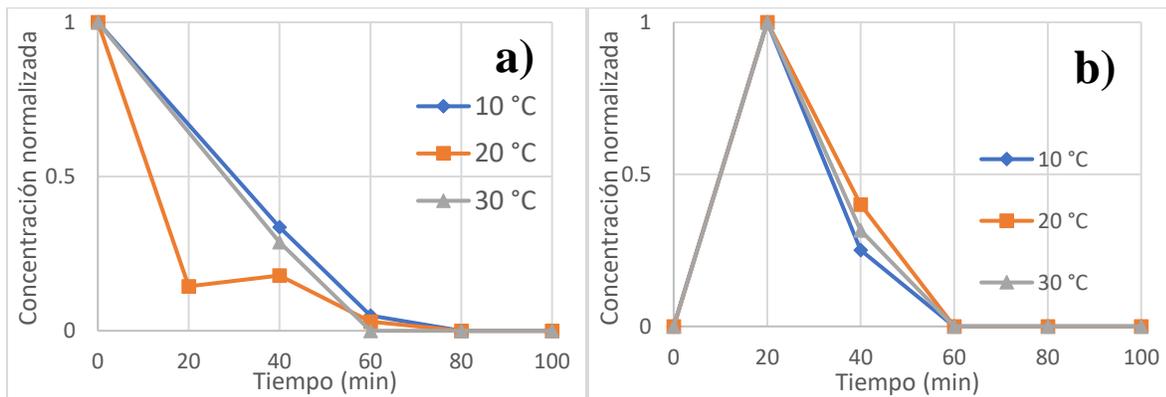


Figura 19 **a)** Perfil de decaimiento de concentración de HQ **b)** Perfil de crecimiento y decaimiento de concentración de BQ: durante la electrólisis de solución de 150 ppm HQ y 0.05 M NaCl. $Q=2\text{ LPM}$, $j=10\text{ mA/cm}^2$ y $T=\text{variable}$. El experimento se llevó a cabo en un reactor tipo filtro prensa.

Se tenía la hipótesis de que la velocidad de reacción se veía favorecida al disminuir la temperatura, pero en la figura 19, se muestra que, a las temperaturas de trabajo, no se tiene un efecto, ya que a 10, 20 y 30°C la degradación completa de la HQ se presenta entre 60 y 70 min, sin tener una secuencia. Resultados similares se obtienen en la formación y degradación de la BQ, figura 19.

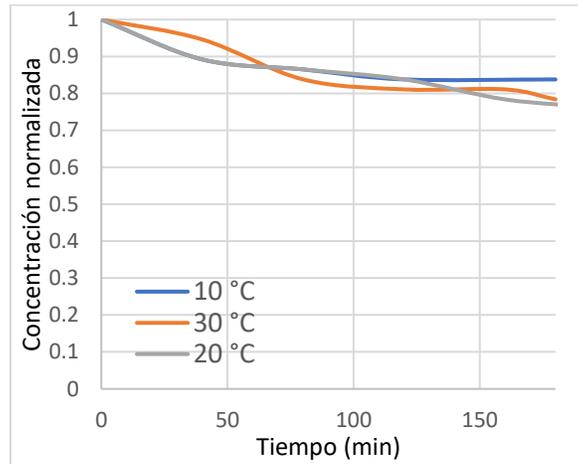


Figura 20 Perfil de decaimiento de concentración de cloruros de electrólisis de solución de 150 ppm HQ y 0.05 M NaCl. Q=2 LPM, $j=10 \text{ mA/cm}^2$ y T=variable. El experimento se llevó a cabo en un reactor tipo filtro prensa.

En el caso del análisis mediante la concentración de cloruros, figura 20, antes de los 140 min, no se presenta ninguna tendencia con respecto a las temperaturas, sin embargo al final de las tres horas de experimentación, se muestra que de mayor a menor a: 20, 30 y 10°C presentan una disminución de 23, 22 y 16 % respectivamente.

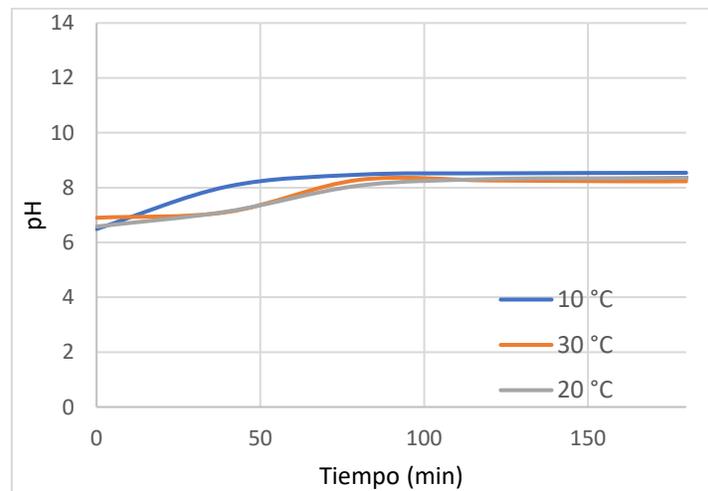


Figura 21 Comportamiento de pH durante la electrólisis de solución de 150 ppm HQ y 0.05 M NaCl. Q=2 LPM, $j=10 \text{ mA/cm}^2$ y T=variable. El experimento se llevó a cabo en un reactor tipo filtro prensa.

Se puede apreciar en la figura 21, que, a la menor temperatura, el pH tiene un incremento más acelerado en comparación a las otras temperaturas, pero todas llegan al mismo punto máximo volviéndose estables (pH=8.2). Este resultado es interpretable como que a 10°C la descomposición de HQ se realiza más rápido debido a que existe más cantidad de hipoclorito.

Debido a que en todos los análisis se obtuvieron resultados distintos, la tabla 6 muestra una comparación de las tres variaciones de temperatura con las interpretaciones presentadas previamente, para una mejor apreciación y comprensión.

Tabla 6 Comparación de análisis

Velocidad de degradación	Análisis por composición de HQ	Análisis por composición de BQ	Análisis por composición de cloruros	Análisis por cambio de pH
Menor	10°C	20°C	10°C	30°C
Intermedia	20°C	30°C	30°C	20°C
Mayor	30°C	10°C	20°C	10°C

Observando la tabla 6 y comparando los resultados no se tiene una tendencia, por lo tanto, el proceso de degradación de la BQ mediante cloro activo no es afectado en el intervalo de temperatura entre 10 y 30 °C.

5.5 Influencia de la concentración inicial

La concentración de HQ con la que se trabajó en la mayoría de los experimentos fue de 150 ppm, la cual se estableció con respecto a los análisis por EC, que a menores concentraciones de 100 ppm no se lograba apreciar completamente la presencia de los intermediarios de reacción. Y, teniendo en cuenta que se requerían 3 distintas concentraciones para estudiar su comportamiento, se decidió que la menor fuera de 100 ppm.

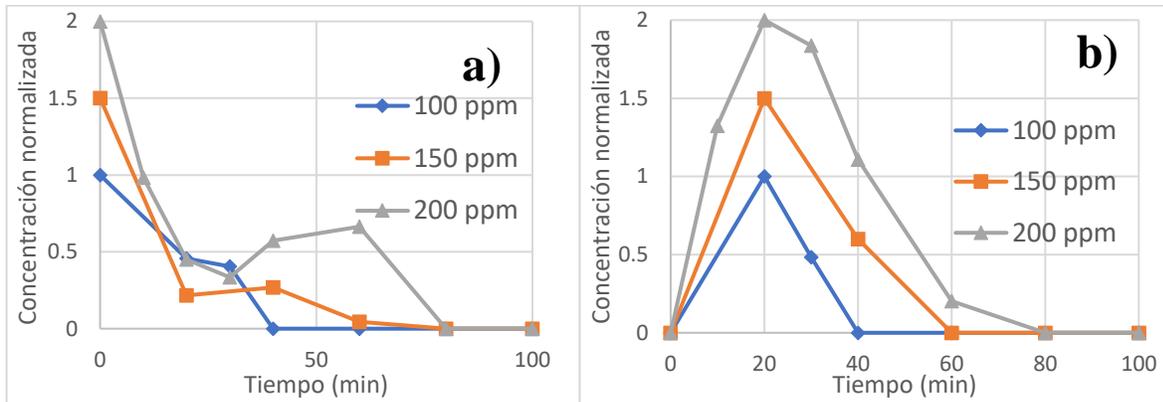


Figura 22 **a)** Perfil de decaimiento de concentración de HQ **b)** Perfil de crecimiento y decaimiento de concentración de BQ: durante la electrólisis de solución de [HQ] variable y 0.05M NaCl. $T=20^{\circ}\text{C}$ $j= 10 \text{ mA/cm}^2$ $Q=2 \text{ LPM}$. El experimento se llevó a cabo en un reactor tipo filtro prensa.

La influencia de la concentración en la degradación del contaminante emergente estudiado se presenta de la forma que se esperaba ya que como la misma lógica nos podría indicar, a menor concentración, más facilidad existe que se pueda descomponer la molécula. En este análisis se observa, figura 22, el fenómeno de isomerización como en el caso del estudio del efecto de la densidad de corriente eléctrica. De igual forma en los tres casos, se presenta un decrecimiento de la concentración de HQ, hasta el punto en el que se forma nuevamente HQ y vuelve a decaer su concentración.

La formación de BQ y su desaparición en la solución es proporcional a la concentración, en la figura 22, se nota claramente el desfase que existe entre los tiempos de completa descomposición del intermediario.

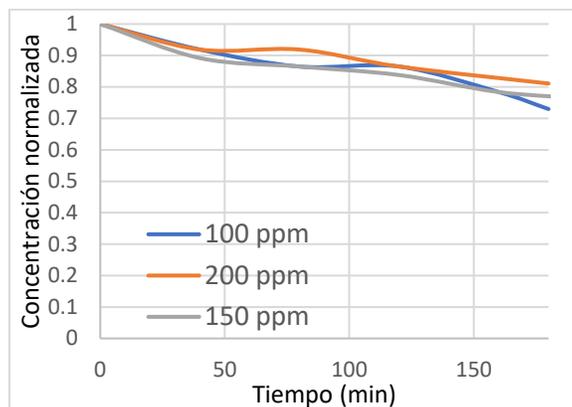


Figura 23 Perfil de decaimiento de concentración de cloruros de electrólisis de solución de [HQ] variable y 0.05 M NaCl. T=20°C $j=10 \text{ mA/cm}^2$ Q=2 LPM. El experimento se llevó a cabo en un reactor tipo filtro prensa.

Al comparar la disminución de cloruros, figura 23, en los tres experimentos variando la concentración inicial, se obtiene que la concentración de cloruros disminuye más rápido es a 100 ppm, seguido el de 150 ppm y el más lento es el de 200 ppm.

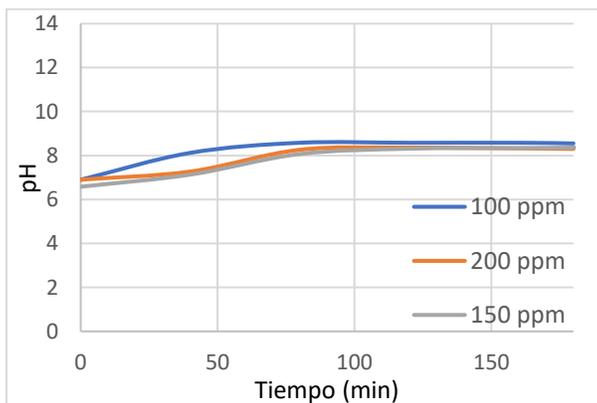


Figura 24 Comportamiento de pH durante la electrólisis de solución de [HQ] variable y 0.05 M NaCl. T=20°C $j=10 \text{ mA/cm}^2$ Q=2 LPM. El experimento se llevó a cabo en un reactor tipo filtro prensa.

Al variar la concentración inicial de HQ en la solución, el cambio de pH no es significativo, y las ligeras variaciones de pH tampoco presentan una tendencia preferente con respecto a las concentraciones iniciales de HQ.

5.6 Presencia de intermediarios de reacción

Después de que las muestras extraídas del sistema de degradación fueran llevadas al equipo de electroforesis capilar, se obtuvieron resultados similares al siguiente.

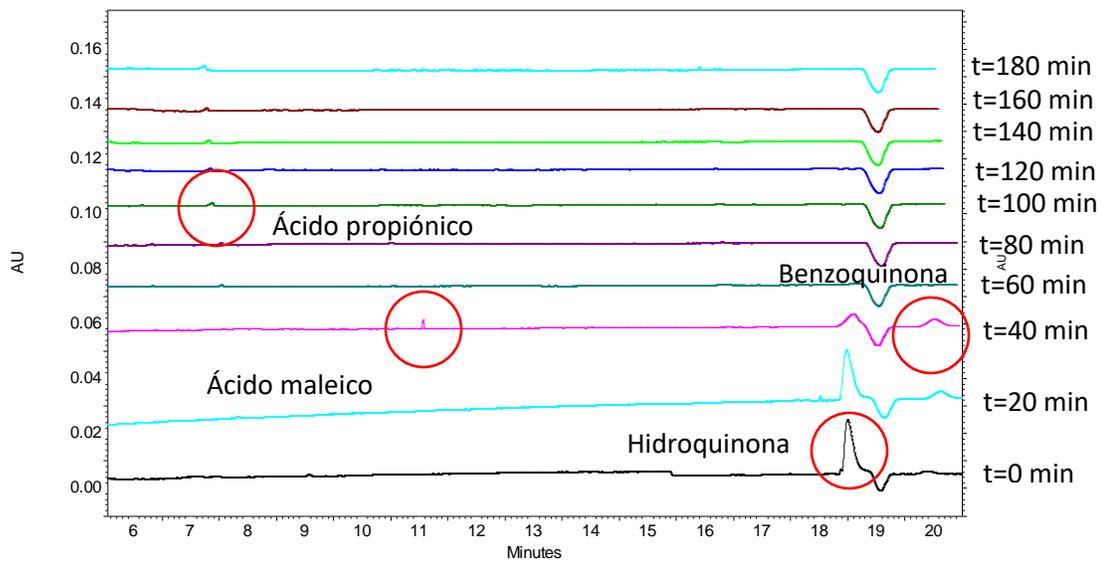


Figura 25 Perfil de electroferogramas a través del tiempo de electrólisis de una solución 2 L de [HQ]= 150 ppm y 0.05 M NaCl. T=20°C $j=10 \text{ mA/cm}^2$ Q=3.2 LPM a diferentes tiempos de reacción.

Cada altura integrada de los picos reconocidos como intermediarios se almacenó en una base de datos para después ser procesada en diagramas de presencia de compuestos similares al que se muestra en la figura 26.

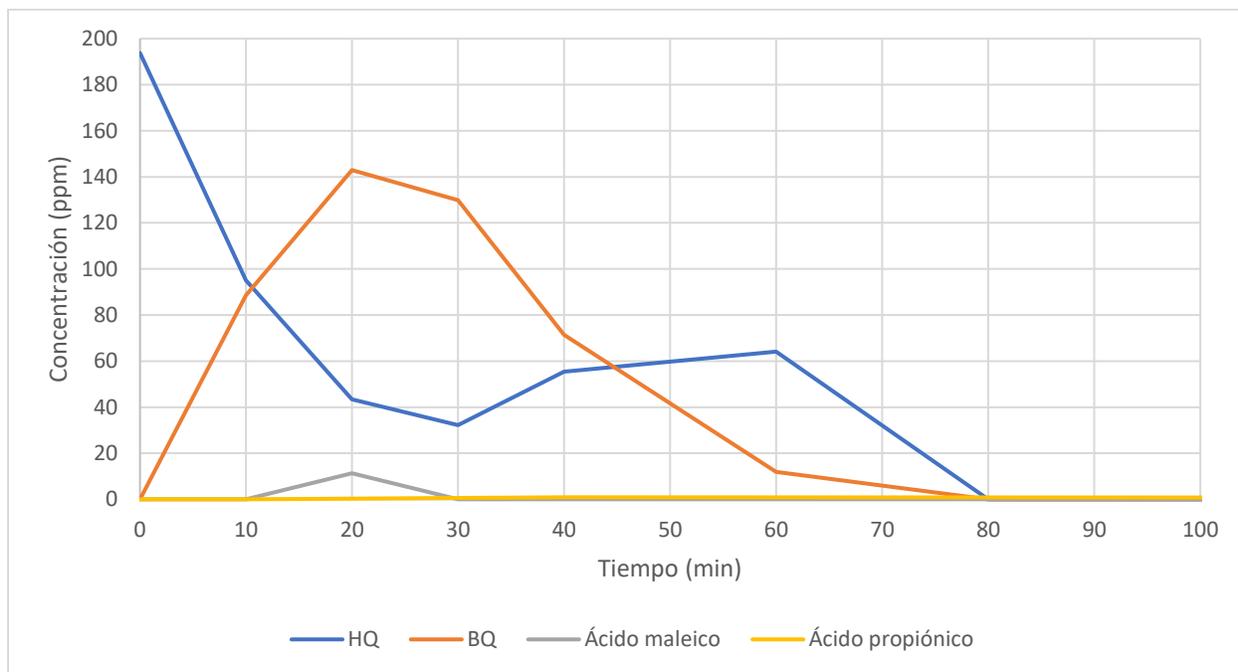


Figura 26 Diagrama de predominio de intermediarios de reacción de degradación por electrólisis en una solución inicial de 200 ppm HQ y 0.05 M NaCl. T= 20°C, Q=2 LPM y $j=10$ mA/cm². El experimento se llevó a cabo en un reactor tipo filtro prensa.

En la figura 26 se presentan las 4 especies que se pudieron identificar dentro del proceso de degradación de HQ, teniendo como intermediarios de reacción a la benzoquinona, ácido maleico y ácido propiónico [42].

El decaimiento de la concentración de hidroquinona corresponde a que al transcurrir el tiempo de electrólisis la HQ se transforma a BQ. En la figura 26 se muestra que conforme pasa el tiempo de electrólisis, la concentración de HQ disminuye y después incrementa (debido a la isomerización). La concentración de BQ incrementa conforme pasa el tiempo de electrólisis, alcanzando un máximo de 142.94 ppm, que después disminuye hasta desaparecer a los 80 min de electrólisis. Otros intermediarios fueron identificados y cuantificados, en este caso fueron el ácido maleico y el ácido propiónico durante la degradación de HQ. El ácido maleico apareció a los 10 min alcanzando un máximo de concentración de 11.3 ppm y desapareciendo a los 30 min, mientras que el ácido propiónico apareció a los 10 min, alcanzó un máximo de 0.88 ppm que se mantiene casi constante hasta que también desaparece a los 100 min (1 h 40 min) de experimentación.

Con base a lo anterior, se propone el siguiente mecanismo de reacción para la degradación de hidroquinona mediante cloro activo generado por electrólisis.

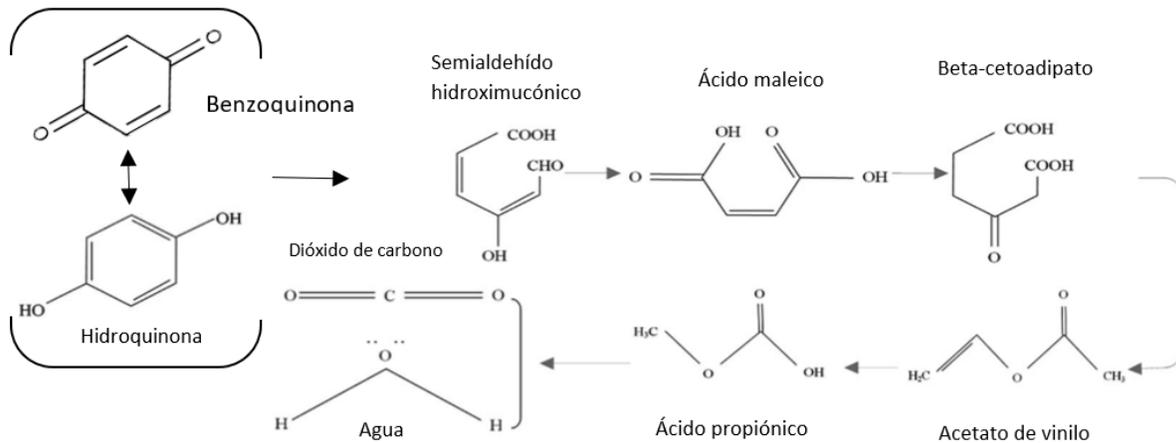


Figura 27 Mecanismo de reacción propuesto para degradación de HQ mediante cloro activo generado por electrólisis.

De los compuestos mostrados en la figura 27, cuatro de ellos son los identificados dentro del sistema con el que se trabajó; Hidroquinona que es la molécula inicial de la cual se forman las otras, Benzoquinona que presenta isomerización con la HQ, ácido maleico y ácido propiónico, siendo estos últimos dos los productos de la apertura del anillo aromático inicial que después pasan a ser agua y dióxido de carbono.

5.7 Consumo energético

En el transcurso de todos los experimentos se registró el potencial eléctrico necesario para realizar la electrólisis y mediante la ecuación 11 se puede calcular la energía consumida y tener una referencia al costo del proceso de degradación.

$$EC = \frac{I E_{cell} t}{3600 V} \quad \text{Ecuación 11}$$

E_c = Energía consumida (kW h m⁻³)

E_{cell} = Potencial de celda (volts)

t = tiempo (s)

I = corriente eléctrica aplicada (A)

V = volumen de solución (L)

3600 = factor de conversión de $J L^{-1}$ a $kW h m^{-3}$

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7 en orden referenciado a la tabla 4.

Tabla 7 cálculo de consumo energético de la desaparición de la molécula de HQ

Experimento	t (min)	t (s)	V (L)	E cell (v)	I (A)	Ec ($kW h m^{-3}$)
1	120	7200	2	6.6	0.32	2.112
2	80	4800	2	9.6	0.64	4.096
3	240	14400	2	4.9	0.16	1.568
4	80	4800	2	9.9	0.64	4.224
5	60	3600	2	10.15	0.64	3.248
6	80	4800	2	10.96	0.64	4.676
7	60	3600	2	9.6	0.64	3.072
8	40	2400	2	10.38	0.64	2.214
9	80	4800	2	10.38	0.64	4.429

En la tabla 7 se aprecia que a excepción de los experimentos donde se usa menos densidad de corriente eléctrica y en el que se inicia con la menor concentración de HQ, el consumo energético se encuentra oscilando entre 3 y 4.7 $kW h m^{-3}$.

Como se pudo ver en la figura 12, la menor densidad de corriente eléctrica de 2.5 mA/cm² no logra degradar por completo el contaminante por lo que sería la menos apta. Con ayuda de los resultados de costo energético podemos corroborar que utilizar la mayor densidad de corriente eléctrica permite un buen tiempo de degradación de alrededor de 80 minutos.

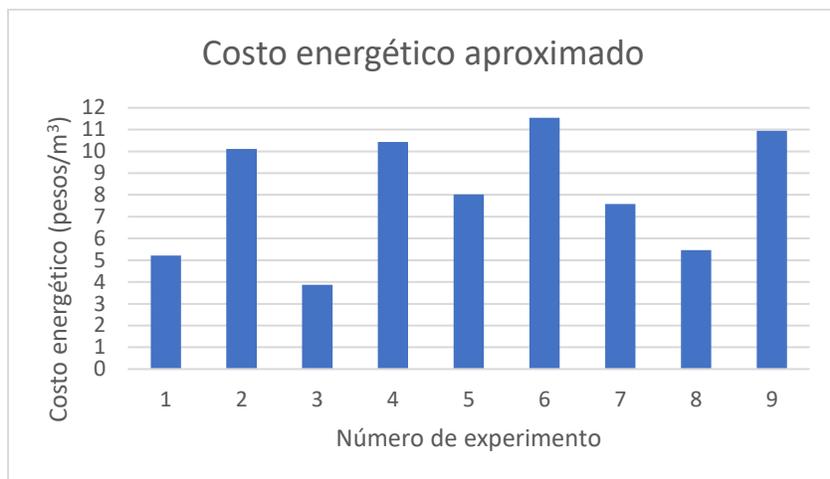


Figura 28 Comparación de costo energético aproximado (pesos/m³)

Para una mejor interpretación se considera un promedio de 2.47 pesos/kWh de consumo energético industrial en México, lo que permite hacer una conversión aproximada al costo energético que tiene el reactor utilizado en la degradación. En la figura 28 se presentan los costos aproximados por metro cúbico de solución a degradar considerando el promedio de pesos/kWh de todos los experimentos. Donde se aprecia que el valor máximo de costo por metro cúbico es cercano a los 12 pesos. De los cuales se buscaría el menor costo posible que permita la completa degradación de la HQ, que es el experimento con la densidad de corriente intermedia correspondiente a 5 mA/cm², con un costo de 5.21 pesos por metro cúbico.

5.8 Eficiencia de corriente eléctrica

Así mismo se determinó la eficiencia de corriente eléctrica mediante la ecuación 12.

$$\Phi = \frac{4 F V (C_{t=0} - C_t)}{I t} \quad 12$$

Donde

Φ = eficiencia de corriente

F = constante de Faraday (96 485 C/mol)

V = volumen de disolución (L)

$C_{t=0}$ = Concentración inicial (mol/L)

C_t = concentración a un tiempo de electrólisis (mol/L)

I = intensidad de corriente aplicada (A)

t = tiempo de electrólisis (s)

Las concentraciones de cada prueba se convirtieron de partes por millón a molar para fines prácticos y convención de unidades.

Para su interpretación se muestran la gráfica comparativa de la eficiencia de corriente eléctrica de todas las pruebas. Tomando en cuenta la referencia a la tabla 4.

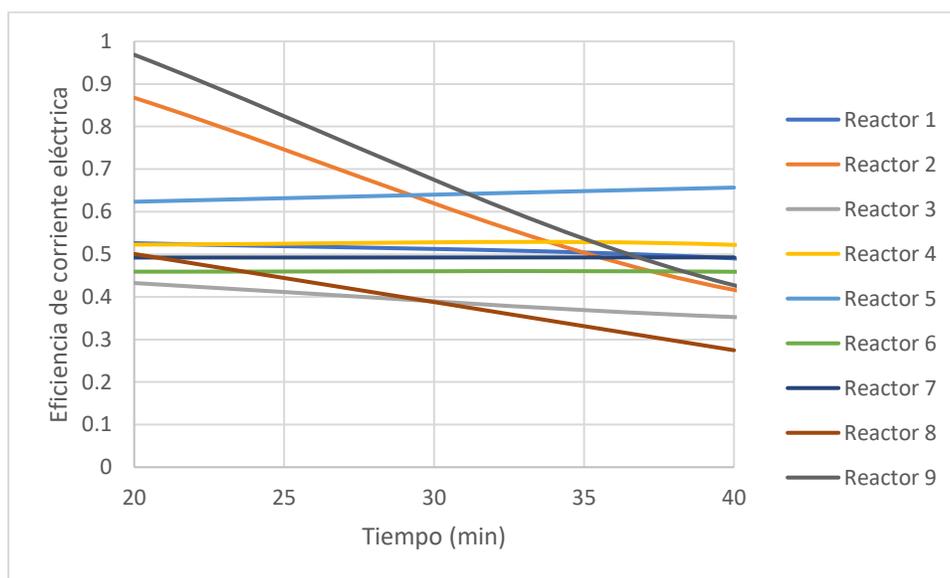


Figura 29 Perfil comparativo general de eficiencia de corriente eléctrica a 40 min de electrólisis

Se han reportado en la literatura experimentos de oxidación de HQ con electrodos de diamante en los que se obtiene una eficiencia de corriente entre el 70 – 90%, donde se utilizó una densidad de corriente de 30 mA/cm² que es 3 veces mayor a la estudiada en este trabajo y la adición inicial de una concentración de HClO. En otro experimento en el que se utiliza un ánodo de óxido de plomo con una concentración inicial similar y una densidad igual a la usada, se tiene una eficiencia de entre el 7.4 – 23.5% [27].

Analizando los resultados obtenidos se observa que la densidad de corriente tiene una influencia directa en la eficiencia, siendo los de menor densidad los que presentan la menor eficiencia. Así también los reportados en experimentos similares demuestran que al incrementar la densidad a 30 mA/cm² la eficiencia aumenta.

Dos de las pruebas con mayor eficiencia de corriente inicial son en las que se mantienen las mismas condiciones de operación a diferencia de la concentración de HQ inicial, por lo que al ser casi repetibles se podría decir que éstas son las que cuentan con mejor eficiencia, pero al transcurrir el tiempo ésta decrece en un 50%. Buscando una eficiencia más constante pero alta, al aumentar el flujo volumétrico la eficiencia se mantiene entre el 60 – 70 % durante la degradación.

6. CONCLUSIONES

- Los contaminantes de preocupación emergente han tenido un auge en el área de investigación durante los últimos años, ya que se ha descubierto que no son degradables con métodos tradicionales de tratamiento de aguas, y se ha demandado nuevas tecnologías para degradar la materia orgánica a compuestos más amigables con el medio ambiente, por lo que se estudió un método de electro-oxidación avanzada. La HQ es un compuesto contaminante que es difícil de remover que es desechado a cuerpos de agua provocando el deterioro del medio ambiente, pero se demostró que mediante la formación de cloro activo generado por electrólisis es posible su degradación.
- Durante este proceso se lograron identificar los intermediarios de reacción que se forman en el transcurso de su oxidación, los cuales son: benzoquinona, ácido maleico y ácido propiónico. El análisis químico se llevó a cabo mediante EC ya que se demostró que es una técnica rápida, barata y selectiva para identificar ácidos orgánicos pequeños en comparación de una espectrofotometría uv-vis o un análisis por HPLC.
- El reactor tipo filtro prensa tiene una estructura basada en un intercambiador de calor de placas, lo que favorece la transferencia de masa al tener una menor distancia entre el electrodo y la solución. Así beneficiando que el cloro generado en las paredes del electrodo pueda llegar a la solución y degradar el contaminante. El DSA utilizado, como su nombre lo indica permite una estabilización en sus dimensiones, lo que asegura que éste no se desgasta conforme transcurre la degradación y su vida útil incrementa considerablemente en comparación con otros tipos de electrodos. Además, el estudio de la eficiencia de corriente eléctrica indica que a las condiciones de trabajo estudiadas se obtienen eficiencias mayores que con otros electrodos.
- De las cuatro variables que se modificaron durante la experimentación, el único análisis que no expuso resultados repetibles o confiables fue el estudio de la influencia de la temperatura, en el que no existe un efecto significativo de la temperatura en la velocidad de reacción. Se comprobó que la rapidez de degradación de un contaminante tiene una dependencia directamente proporcional con el flujo volumétrico, siendo el caso con mayor flujo el que presentó un menor tiempo de oxidación, así como la eficiencia de corriente más estable y constante. Por otro lado, modificar la concentración inicial de HQ permitió observar claramente el fenómeno de la isomerización con la molécula de BQ.
- El modificar la densidad de corriente reveló resultados contundentes, donde se demostró que, como era de esperarse, al aumentar la densidad de corriente, la degradación se llevaría a cabo más rápido, por el contrario, al disminuir la densidad hasta 2.5 mA/cm^2 la HQ no puede ser degradada completamente manteniéndose presente a una concentración constante durante 4 horas de experimentación.

- Es por todo lo presentado que, si se busca escalar el reactor estudiado se puede utilizar la relación de flujo volumétrico máxima ya que con este se obtienen mejores resultados. Se utiliza una bomba de 1/16 HP la cual al restringir con una válvula no se disminuye el consumo eléctrico, pues éste siempre trabaja a su máxima potencia a menos que se controlara el potencial aplicado a la bomba. En el caso de la temperatura se podría utilizar una temperatura ambiente sin ningún problema. La concentración de contaminante que se encuentre en el efluente es proporcional al tiempo de electrólisis, por lo que si se requiere una disminución en el tiempo de degradación puede incrementarse la densidad de corriente aplicada, sin embargo, lo que se recomendaría sería que se usara la densidad de corriente intermedia con la que se alcanza a degradar el compuesto obteniendo el menor costo. Si se buscara reducir aún más el consumo energético, las condiciones ideales de operación serían $j = 5 \text{ mA/cm}^2$, $Q = 3.2 \text{ LPM}$ y temperatura ambiente, en el cual la concentración encontrada en la solución a tratar y el volumen, dictarían el tiempo de electrólisis considerando que los estudios fueron realizados a 150 ppm y 2 L.
- En general la técnica de electro-oxidación utilizada es económica, eficiente, versátil y beneficiosa al medio ambiente teniendo como resultado final una solución de pH cercano al neutro, con una degradación (no comprobada en este estudio) hasta CO_2 y H_2O .
- Si bien la HQ es principalmente utilizada como ingrediente activo en productos dermatológicos, también es intermediario de degradación de compuestos de mayor peso molecular como el caso de los fármacos diclofenaco o paracetamol, que son extensamente usados día a día en el mundo. Por lo que esta investigación es considerablemente importante para apoyar a la degradación de otro tipo de contaminantes de preocupación emergente.

7. REFERENCIAS

- [1] Diario oficial de la federación, NOM-001-SEMARNAT-1996, límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- [2] Diario oficial de la federación, NOM-002-SEMARNAT-1996, límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.
- [3] Diario oficial de la federación, NOM-003-SEMARNAT-1997, límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público.
- [4] L.E Veliz, J.G.O Llanes, F.L. Asela, V.M. Bataller, “Reúso de aguas domésticas para riego agrícola”, *CENIC Ciencias Biológicas*, 40, (2009), 35-44.
- [5] E. Ajhuacho, S. Tanaka. “Recuperación y disminución de la salinidad del suelo”, *Artículos de investigación: Centro Tecnológico Agropecuario en Bolivia*, 2, (2003), 31-36.
- [6] Comisión Nacional del Agua, 03 de diciembre de 2018
- [7] J.E. Becerril, "Contaminantes emergentes en el agua". *Revista Digital Universitaria*, 10, (2009), 1-2
- [8] D. Barceló, “Emerging pollutants in water analysis” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22, (2003), 686-687.
- [9] Environmental Protection Agency, “Hydroquinone Testing Requirements”, *Rules and regulations*, 50, (1985), 53145.
- [10] S. Rahimi, B. Ayati, A. Rezaee, “Optimizaion of reaction parameters for the sonophotocatalytic degradation of Hydroquinone”, *Res Chem Intermed*, 43, (2017), 1935-1936.
- [11] A. Santana, A. Rendón, “Estudio Preliminar para la fabricación de Hidroquinona a partir de Anilina”, Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de química, (1986), 21-27.
- [12] V. Galli, C. Barbas, “Capillary electrophoresis for the analysis of short-chain organic acids in coffee”, *J Chromatogr A*, 1032, (2004), 299–304.
- [13] T. Xie, Q. Liu, Y. Shi, Q. Liu, “Simultaneous determination of positional isomers of benzenediols by capillary zone electrophoresis with square wave amperometric detection”, *J Chromatogr A*, 1109, (2006), 317-321.
- [14] M. G. Volonté, P. Quiroga, Análisis farmacéutico, Capítulo 5 electroforesis capilar, 1a ed., Universidad Nacional de la Plata, (2013), 121-125.
- [15] M. J. Gil, A. M. Soto, J. I. Usma, O. D. Gutiérrez, “Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos”, *Producción + Limpia*, Vol. 7:2, (2012), 54-73.
- [16] P. Westerhoff, Y. Yoon, S. Snyder, E. Wert, “Fate of endocrine-disruptor, pharmaceuticals and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment process”, *Env. Sci. Technol.*, 39, (2005) 6649-6663.

- [17] M. Bodzek, M. Dudziak, “Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes”, *Desalination*, 198, (2006), 24-32.
- [18] M. Petrovic, S. Gonzalez, D. Barceló, “Analysis and Removal of Emerging Contaminants in Wastewater and Drinking Water”, *TrAc Trends in Analytical Chemistry*, 22:10, (2003), 685-696.
- [19] A. S. Bartolo, “Investigación sobre el empleo de membranas en tratamientos terciarios de desinfección”, Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, (2001), 2-3.
- [20] H. A. Moreno, C. V. Droppelmann, M. E. Verdejo, “Production and Evaluation of Activated Carbon from Sludge Generated in a Sewage Treatment Plant”, *Información Tecnológica*, 17:3, (2006), 9-14.
- [21] G. Q. Lu, D. D. Lau, “Characterization of sewage sludge-derived adsorbents for H₂S removal. Part 2: Surface and pore structural evolution in chemical activation”, *Gas. Sep. Purif.*, 10:2, (1996), 103-111.
- [22] L. González, P. Quesada, C. Julcour, H. Delmas, G. Cruz, U. J. Jáuregui, “El empleo del ultrasonido en el tratamiento de aguas residuales”, *CENIC. Ciencias Químicas*, 41, (2010), 1-11.
- [23] T. A. Ternes, et al. “Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater”, *Water Research*, 37:8, (2003), 1976-198.
- [24] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, “A Review on Fenton and Improvements to the Fenton Process for Wastewater Treatment”, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2, (2014), 557–572.
- [25] M. V. Bagal, P. R. Gogate, “Wastewater Treatment using Hybrid Treatment Schemes based on Cavitation and Fenton Chemistry”, *Ultrason. Sonochem.*, 21, (2014), 1–14.
- [26] H. N. Ibarra, I. Dobrosz, M. A. Gómez “Optimización Multiobjetivo del Proceso Fenton en el Tratamiento de Aguas Residuales provenientes de la Producción de Café Soluble”, *Información Tecnológica*, 29:5, (2018), 111-122.
- [27] M. Panizza, G. Cerisola, “Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants”, *Chem. Rev.*, 109, (2009), 6545-6556.
- [28] C. Comninellis, C. J. Pulgarin, “Anodic oxidation of phenol for waste water treatment”, *Appl. Electrochem.*, 21, (1991), 703.
- [29] M. Gattrell, D. J. Kirk, “Study of the Oxidation of Phenol at Platinum and Preoxidized Platinum Surfaces”, *J Electrochem. Soc.*, 140, (1993), 1534-1540.
- [30] Y. Tian, X. Chen, C. Shang, G. J. Chen, “Active and Stable Ti/Si/BDD Anodes for Electro-oxidation”, *J Electrochem. Soc.*, J80, (2006), 153.
- [31] Y. J. Feng, X. Y. Li, “Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution”, *Water Res.*, 37, (2003), 2399.
- [32] A.G. Vlyssides, P.K. Karlis, N. Rori, A.A. Zorpas, “Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode”, *Hazard Mater*, B95, (2002), 215-226.

- [33] L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S.N. Kaul, S. Daniele, M. D. De Faveri, “Electrochemical Oxidation of Dyeing Baths Bearing Disperse Dyes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, (2000), 3241-3248.
- [34] D. Rajkumar, J.G. Kim, “Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment”, *Hazard Mater*, B136, (2006), 203-212.
- [35] F. Bonfatti, S. Ferro, F. Lavezzo, M. Malacarne, G. Lodi, A. De Battisti, “Electrochemical Incineration of Glucose as a Model Organic Substrate. I. Role of the Electrode Material”, *J Electrochem Soc*, 146, (1999), 2175-2179.
- [36] F. A. Rodríguez, M. R. Cruz, S. Gómez, J. A. Calderón, A. Ortega, E. P. Rivero, “Generation of Active Chlorine in Acid and Alkaline Medium Using a 3D Anode in an Electrochemical Reactor for Reactive Black 5 Degradation”, *J Adv. Oxid. Technol.*, 21:1, (2018), 2-3.
- [37] V. Campos, L. B. Amaral, A. M. Sales, D. Medeiros, C. A. Martínez, D. R. da Silva, “Electrochemical treatment of Produced Water using Ti/Pt and BDD anode”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018), 7894–7906.
- [38] R. Cuevas, “Introducción a los reactores químicos”, *Departamento de Fisicoquímica*, (2009), 2-38.
- [39] American Public Health Association, “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” 14 th Ed., (1976) 302-304.
- [40] S. Dong, L. Chi, S. Zhang, P. He, Q. Wang, Y. Fang, “Simultaneous determination of phenylenedimine isomers and dihydroxybenzene isomers in hair dyes by capillary zone electrophoresis coupled with amperometric detection”, *J. Sep. Sci.*, 32, (2009), 3232–3238.
- [41] I. K. Sakodinskaya, C. Desiderio, A. Nardi, S. Fanali, “Micellar electrokinetic chromatographic study of hydroquinone and some of its ethers”, *J Chromatogr.*, 596, (1992), 95-100.
- [42] S. Rahimi, B. Ayati, A. Rezaee, “Optimization of reaction parameters for the sonophotocatalytic degradation of Hydroquinone”, *Res Chem Intermed*, 43, (2017), 1935–1956.

8. ANEXOS

8.1 Metodología por análisis por Espectrofotometría uv-vis

Para realizar un análisis cualitativo inicial del proceso de degradación de Hidroquinona, se hicieron experimentos con dos diferentes electrolitos; NaCl y Na₂SO₄. Teniendo dos densidades de corriente distintas para cada electrolito, así obteniendo datos suficientes para una comparación representativa.

Las soluciones para cada experimento de degradación por electrólisis fueron preparadas justo antes de las pruebas para contar con soluciones frescas. Se utilizaron 100 mL de soluciones de 50 ppm de Hidroquinona y 0.05 M de electrolito (NaCl o Na₂SO₄) dependiendo del caso.

Cada solución se vertió en un vaso de precipitado de 150 mL al cual se le colocó un soporte para los electrodos de trabajo, así como para el de referencia. Los electrodos se conectaron a un potenciostato mediante caimanes conductores de electricidad para alimentar energía eléctrica al sistema y observar el comportamiento de esta. El potenciostato se conectó a una computadora en la cual mediante un software especializado se controlaron las variables deseadas como densidad de corriente y tiempo de trabajo. Una vez iniciada la degradación, cada intervalo de tiempo definido por el analista, se tomaron muestras con ayuda de una micropipeta para colocarlas en la celda del espectrofotómetro y correr un análisis, después de ser analizada se regresó al reactor para no tener un factor de dilución en el sistema y se trató de hacer lo más rápido posible para disminuir el tiempo que ésta permanecía fuera. Se realizaron dos pruebas experimentales con cada electrolito, utilizando 5 mA/cm² y 10 mA/cm². Considerando que el electrodo de trabajo tiene un área de 1 cm², la intensidad de corriente era igual a la densidad de corriente.

8.2 Identificación de intermediarios

Durante las pruebas a microescala dentro de un vaso de precipitado de 150 mL se hicieron diversos análisis en el equipo de electroforesis para identificar las sustancias presentes a cada tiempo y se encontraron 3 picos los suficientemente altos como para distinguirlos del ruido, por lo que se realizó una adición de estándar concentrado de los intermediarios posibles reportados en la literatura, aumentando el pico encontrado, por lo que de esta forma se logra su identificación. La identidad de esas señales se dio como: benzoquinona, ácido maleico y ácido propiónico.

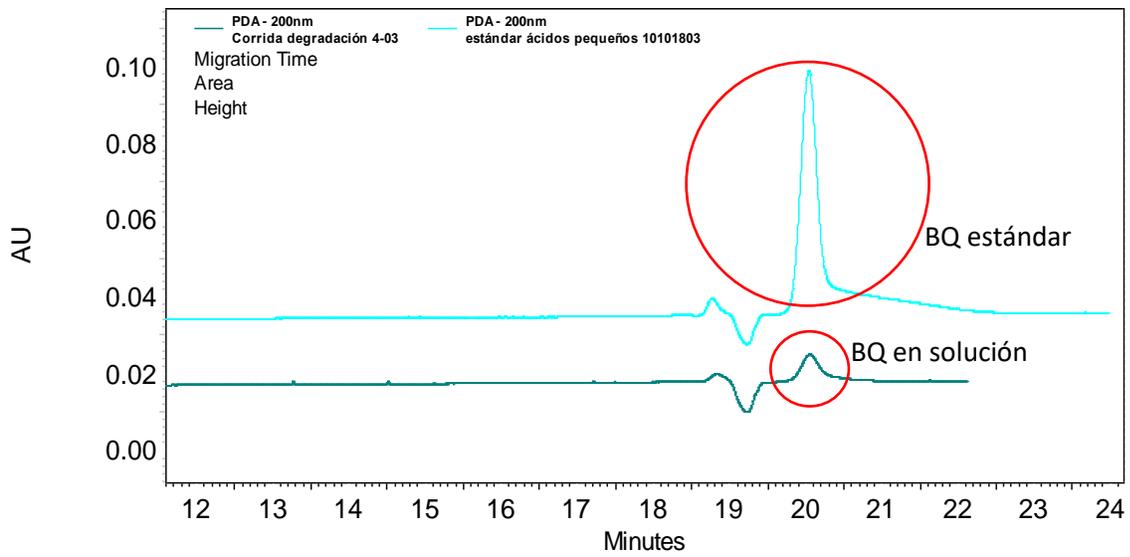


Figura A.1 Electroferograma comparativo de Benzoquinona en solución con estándar de Benzoquinona.

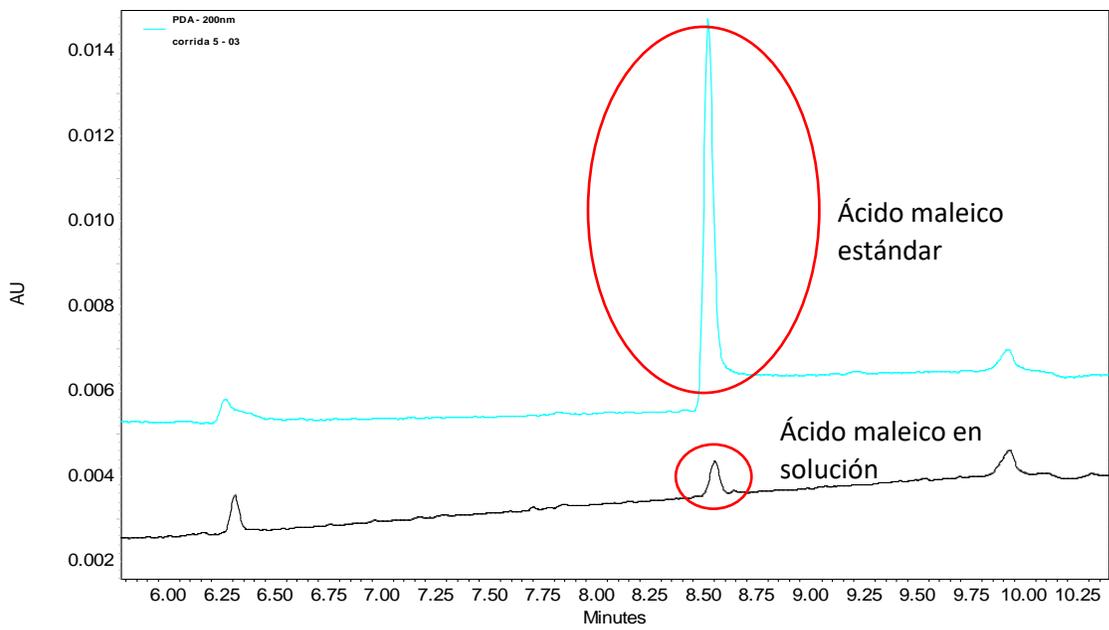


Figura A.2 Electroferograma comparativo de Ácido maleico en solución con estándar de Ácido maleico

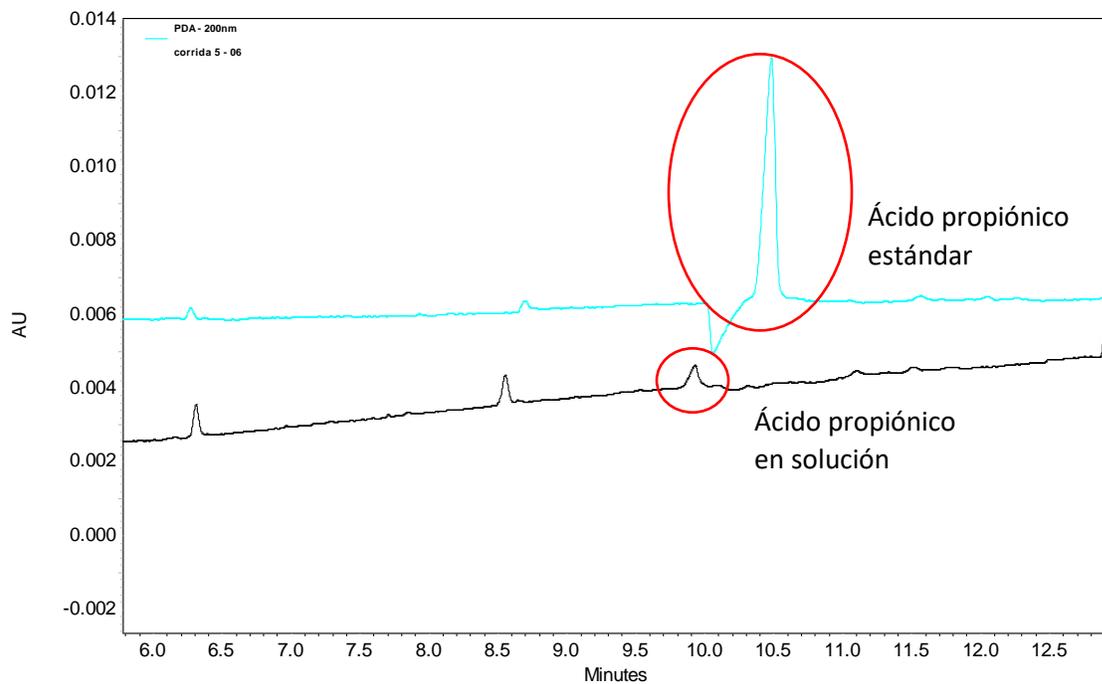


Figura A.3 Electroferograma comparativo de Ácido propiónico en solución con estándar de Ácido propiónico

Estos electroferogramas demuestran que los picos encontrados durante la electrólisis son en efecto los comparados con los estándares.

8.3 Curvas de calibración para cuantificación de intermediarios de reacción.

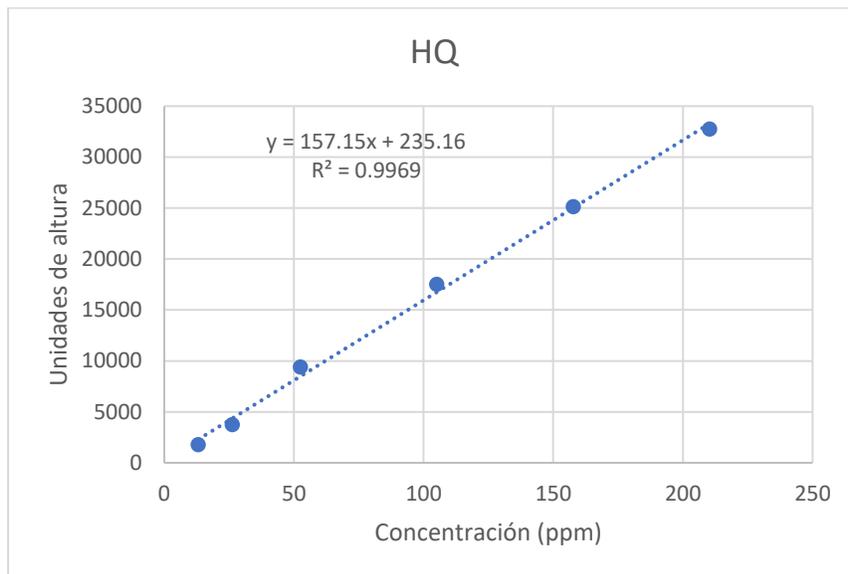


Figura A.4 Curva de calibración para Hidroquinona

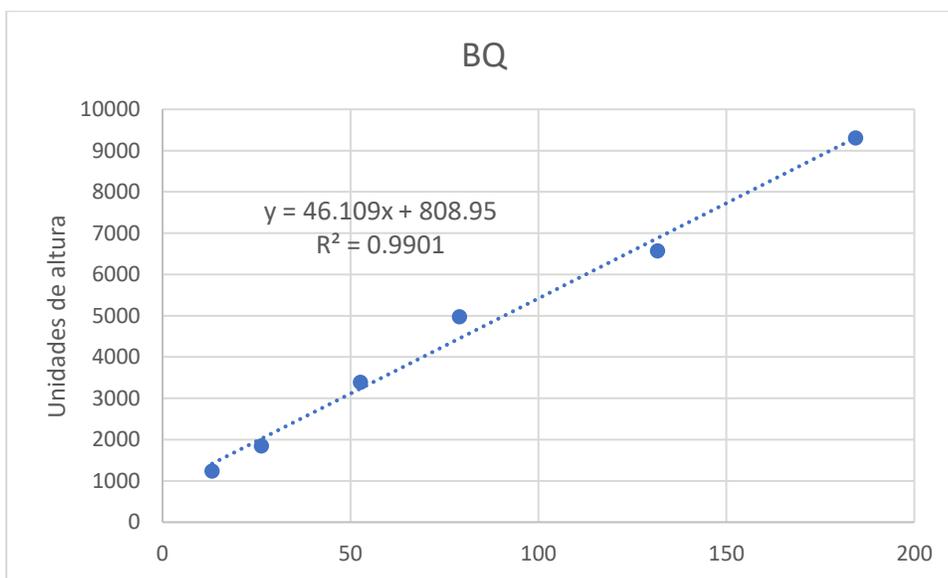


Figura A.5 Curva de calibración para Benzoquinona

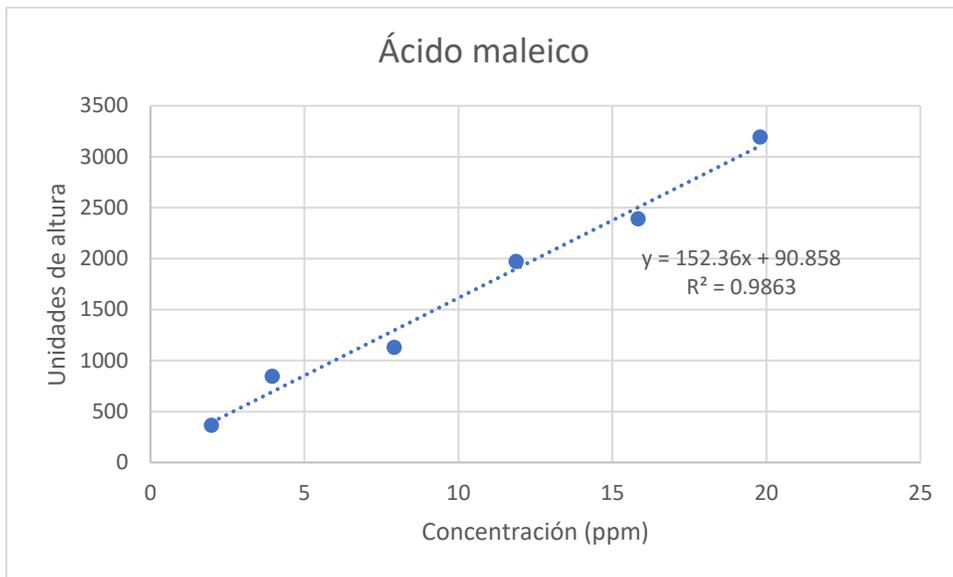


Figura A.6 Curva de calibración para Ácido maleico

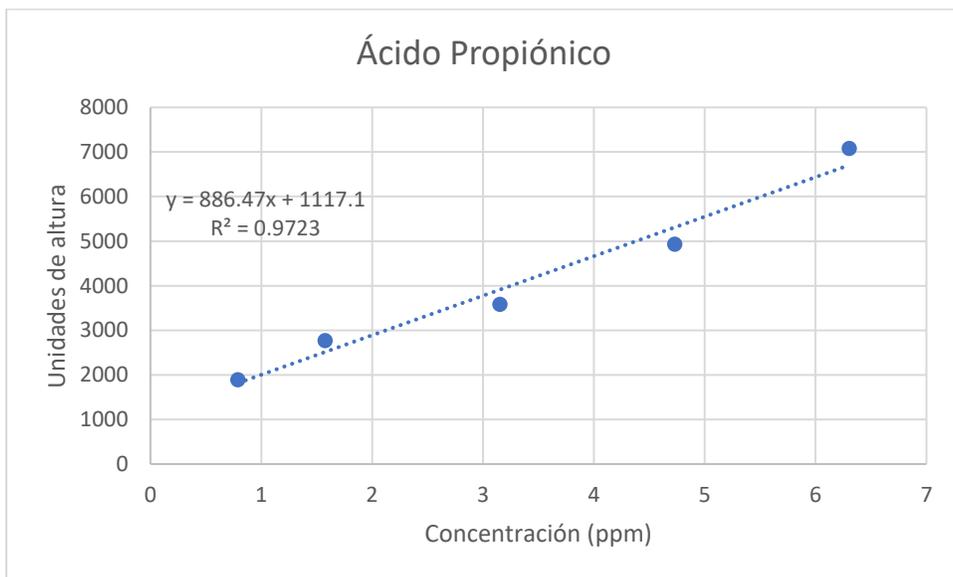


Figura A.7 Curva de calibración para Ácido propiónico