



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

FACULTAD DE QUIMICA

**TRATAMIENTO DE FENOL UTILIZANDO CELDAS ELECTROQUÍMICAS
FUNCIONANDO CON LOS PRINCIPIOS DE OXIDACIÓN ANÓDICA,
ELECTROGENERACIÓN DEL REACTIVO DE FENTON Y FOTOCATÁLISIS**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

INGENIERÍA AMBIENTAL-AGUA

P R E S E N T A :

I.Q. GONZALO CUAUHTÉMOC LÓPEZ OJEDA

TUTOR: DR. ALFONSO DURÁN MORENO



-
2010

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dra. Orta Ledesma María Teresa
Secretario: Dr. Roquero Tejeda Pedro
Vocal: Dr. Durán Moreno Alfonso
1er. Suplente: Dr. Monje Ramírez Ignacio
2do. Suplente: Dr. Frontana Uribe Bernardo Antonio

Lugar donde se realizó la tesis

Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental (*PIQA y QA*),
Laboratorio 301, Conjunto E, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, UNAM,
México D. F.

TUTOR DE TESIS
Dr. ALFONSO DURÁN MORENO

DEDICATORIA

A mis padres. No hay nada igual a cuando sientes la mirada de tu padre y escuchas el *jum* de orgullo por lo que haces. Cuando un padre te mira así, sientes que puedes hacerlo todo.

Para quienes he conocido. Algunas personas conviven contigo alguna vez en tu vida pero su estancia es corta y no vuelves a pensar en ellas; de algunas te acuerdas y quisieras saber que les ocurrió. También están aquellas a los que quisieras nunca recordar pero lo haces...y hay algunas con las que quisieras saber si alguna vez se preguntaran por ti.

Todos en alguna ocasión vagamos solos, perdidos y confundidos, hasta que encontramos a un amigo. Cuando lo encuentras, se convierte en alguien que poco a poco nos hace ser mejores. Es a quien perdonas por sus errores y de igual manera perdona los tuyos. En muchas formas te conoce mejor de lo que tú te conoces y no duda en recordártelo si se te olvida.

Aunque solo seguimos los caminos que nos fueron asignados, los papeles dados por el destino, siempre hay esperanza...

— ¿Crear lazos?

— Seguro —dijo el zorro—. Tú no eres para mí más que un chiquillo parecido a cien mil chiquillos y no te necesito. Y tú tampoco me necesitas. Yo no soy para ti más que uno más entre cien mil zorros. Ahora bien, *si tú me domesticaras, nos necesitaríamos el uno al otro. Tú serías para mí el único en el mundo, como yo lo sería para ti...*

(...)

— Nada es perfecto —suspiró el zorro—. Mi vida es monótona: cazo gallinas y los hombres me cazan a mí. Todas las gallinas se parecen y todos los hombres se parecen entre sí. Por lo tanto, me aburro un poco. *Pero si tú me domesticaras, mi vida sería radiante y cálida.* Conocería un ruido de pasos diferente al que me obliga a refugiarme en mi cubil. Los tuyos, en cambio, me harían salir de mi madriguera; serían cómo una música. Y, además, ¿ves esos campos de trigo? Yo no como pan y el trigo es inútil para mí, los campos de trigo no me dicen nada. ¡Es bien triste! Pero tú tienes cabellos de color de oro. *Y si me domesticaras, ¡sería maravilloso!, pues los campos de trigo me recordarían tus cabellos de oro y amaría el rumor del viento entre las espigas...*

(...)

— Sólo se conocen bien aquellas cosas que se domestican —dijo el zorro—. *Los hombres ya no tienen tiempo para conocer nada; compran las cosas ya hechas a los comerciantes; pero como no existe ningún comerciante de amigos, los hombres ya no tienen amigos.*

(...)

— Los hombres han olvidado esta verdad —dijo el zorro—. *Pero tú no debes olvidarla. Eres ahora responsable de cuanto has domesticado...*

EL PRINCIPITO. ANTOINE DE SAINT-EXUPÉRY

Un saludo, **GZS**, que me enseñaste el significado de estas palabras...hasta que nos volvamos a ver.

“Confieso que siempre me ha sido difícil saber cómo se pretende y más aún, conquista el corazón de una mujer. Estos temas siempre han sido motivos de admiración y de eterna investigación.

Algunos parecieran tener sólo un punto vulnerable o puerta de acceso; mientras que otros tienen un sinfín de avenidas, pudiendo ser capturados de otras tantas maneras diferentes. Es un gran triunfo de pericia ganarse a los primeros que a los segundos, porque con estos últimos siempre hay que batallar en contra de mil barreras por todos los medios posibles.

De ahí que, aquel que gana mil corazones corrientes tiene derecho a un cierto reconocimiento, pero el que conserva un dominio indiscutible sobre el corazón de una coqueta es un auténtico héroe.”

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por volverme a dar la oportunidad de toda una vida.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por el apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo.

Al Dr. Alfonso Durán Moreno por abrir las puertas del conocimiento y del saber.

Al Dr. Bernardo Frontana Uribe por los extensos y bien acertados comentarios realizados al trabajo de tesis.

Al Dr. Pedro Roquero Tejeda por la ayuda en la parte de caracterización electroquímica y por habernos permitido utilizar parte de su laboratorio.

A la banda, tanto de Ambiental como a la de siempre, ya que si solos no podemos...*en bola menos*.

Y al gato...por ser gato.

"-¿Quiénes son?- preguntó.

-Exploradores de las regiones de la experiencia más alejadas. Demonios para algunos...ángeles para otros.

-Creía que había llegado al límite. Me equivoqué. Ellos me dieron experiencias más allá de los límites, dolor y placer...indivisibles".

EL CORAZÓN CONDENADO. CLIVE BAKER

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
ÍNDICE DE TABLAS.....	X
RESUMEN	XI
INTRODUCCIÓN.....	1
JUSTIFICACIÓN.....	1
HIPÓTESIS	2
OBJETIVO GENERAL	3
OBJETIVOS PARTICULARES	3
METAS	3
CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS.....	5
1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	5
1.1.1 LUZ O RADIACIÓN ULTRAVIOLETA (UV)	6
1.1.2 OZONO (O ₃).....	6
1.1.3 OZONO EN COMBINACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (O ₃ /H ₂ O ₂).....	6
1.1.4 OZONO EN COMBINACIÓN CON RADIACIÓN UV (O ₃ /UV).....	6
1.1.5 PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y LUZ ULTRAVIOLETA (UV/H ₂ O ₂)	6
1.1.6 OZONO EN COMBINACIÓN CON LUZ ULTRAVIOLETA Y PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV).....	6
1.1.7 OXIDACIÓN SUPERCRÍTICA DEL AGUA	7
1.1.8 REACTIVO DE FENTON.....	7
1.1.9 FOTOCATÁLISIS	8
1.1.10 ELECTROQUÍMICA.....	8
1.2 ELECTROQUÍMICA EN LOS PROCESOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	9
1.2.1 USOS DE LA ELECTROQUÍMICA EN TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	10
1.2.1.1 ELECTRO-COAGULACIÓN.....	10
1.2.1.2 ELECTRO-FLOTACIÓN.....	12
1.2.1.3 ELECTRO-FENTON.....	12
1.2.1.3.1 VARIABLES DE INTERÉS EN LA REACCIÓN DE FENTON.....	13
1.2.1.4 OXIDACIÓN ANÓDICA.....	15
1.2.2 ELECTRODOS BIDIMENSIONALES	19
1.2.3 ELECTRODOS POROSOS A BASE DE MEZCLAS DE ÓXIDOS DE METALES NOBLES ..	19
1.2.3.1 ELECTRODOS DSA (DIMENSIONAL STABLE ANODES)	21
1.2.4 TEORÍAS DE LA OXIDACIÓN ANÓDICA POR MEDIO DE ELECTRODOS DSA	25
1.2.4.1 EFECTO DEL pH EN REACCIONES DE OXIDACIÓN ANÓDICA.....	27
1.2.4.2 CLASIFICACIÓN DE LOS ELECTRODOS DSA DE ACUERDO A LAS MODELOS DE REACCIÓN	27
1.2.5 MATERIALES DE RECUBRIMIENTO DE ELECTRODOS CATALÍTICOS.....	29
1.2.5.1 ÓXIDO DE RUTENIO (RuO ₂).....	29
1.2.5.2 ÓXIDO DE TITANIO (TiO ₂)	30
1.2.5.2.1 CASO PARTICULAR: ELECTRODOS DE TiO ₂ DOPADOS CON RuO ₂	31
1.2.5.3 METODOLOGÍAS DE PREPARACIÓN DE ELECTRODOS DSA	31
1.2.5.4 ENVENENAMIENTO DE ELECTRODOS	32
1.3 PROCESOS DE OXIDACIÓN DE CONTAMINANTES EN FASE ACUOSA MEDIANTE REACCIONES FOTOCATALÍTICAS	33
1.3.1 FOTOLISIS	33
1.3.2 FOTOCATÁLISIS	33
1.3.3 FOTOELECTROCATÁLISIS	35

1.3.3.1	EFEECTO DEL AIRE EN LA OXIDACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS POR EL MECANISMO DE FOTOCATÁLISIS CON TiO ₂	36
1.3.3.2	EFEECTO DEL pH EN REACCIONES DE FOTOCATÁLISIS.....	37
1.4	FENOL	39
1.4.1	PROPIEDADES QUÍMICAS DEL FENOL.....	40
1.4.2	TOXICOLOGÍA DEL FENOL	41
1.4.3	MECANISMOS DE OXIDACIÓN ELECTRO Y FOTO QUÍMICA DE FENOL	42
1.4.3.1	OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FENOL.....	43
1.4.3.1.1	CINÉTICA DE LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN.....	46
1.4.3.1.2	EFEECTO DE LA CONCENTRACIÓN EN LA OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FENOL	46
1.4.3.1.3	PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DEL FENOL POR VÍA ELECTROQUÍMICA EN PRECIPITADOS INSOLUBLES	47
1.4.3.2	OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL FENOL	49
1.4.3.2.1	PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DEL FENOL POR VÍA FOTOCATALÍTICA EN PRECIPITADOS INSOLUBLES	49
1.5	REACTORES ELECTROQUÍMICOS	51
1.5.1	ETAPAS DE REACCIÓN ELECTROQUÍMICA	51
1.5.2	DISEÑO DE REACTORES ELECTROQUÍMICOS	53
1.5.3	TIPOS DE FLUJO DE ELECTROLITOS	54
1.5.3.1	EFEECTO DE LA SELECCIÓN DEL ELECTROLITO	54
1.5.4	EFEECTO DE LA RECIRCULACIÓN EN LOS REACTORES ELECTROQUÍMICOS.....	55
1.5.5	DISTRIBUCIÓN DEL TIEMPO DE RESIDENCIA HIDRÁULICO: REACTORES REALES..	56
1.5.6	COMPARACIÓN DE FUNCIONAMIENTO: REACTORES DE MEZCLA COMPLETA Y FLUJO PISTÓN	56
1.5.7	EFICIENCIA DE CORRIENTE, CONSUMO DE ENERGÍA Y COSTO ENERGÉTICO	57
1.6	REACTORES PARA PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS	59
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		60
2.1	TECNICA EXPERIMENTAL Y DE OPERACIÓN PARA LOS REACTORES ELECTROQUÍMICOS.....	64
2.1.1	MECANISMO DE OXIDACIÓN ANÓDICA.....	64
2.1.1.1	PREPARACIÓN DEL ELECTRODO DE Ti/TiO ₂ /RuO ₂ Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	64
2.1.1.2	TÉCNICA DE OPERACIÓN Y EXPERIMENTACIÓN.....	67
2.1.2	EQUIPO PARA LA REACCIÓN DE ELECTRO-FENTON	69
2.1.2.1	TÉCNICA DE OPERACIÓN Y EXPERIMENTACIÓN.....	70
2.1.3	METODOLOGÍA Y OPERACIÓN DE LOS REACTORES FOTOELECTROQUÍMICOS	73
CAPÍTULO 3 RESULTADOS EXPERIMENTALES, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN		80
3.1	CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LOS ELECTRODOS DSA	80
3.1.1	ELECTRODO DE Ti/TiO ₂ /RuO ₂	80
3.1.2	FOTO-ÁNODO DE Ti/TiO ₂	81
3.2	CURVAS DE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA DEL ELECTRODO DE Ti/TiO ₂ /RuO ₂ PARA OXIDACIÓN ANÓDICA.....	83
3.2.1	POTENCIAL DE OXIDACIÓN DEL ELECTRODO DE Ti/TiO ₂ /RuO ₂	83
3.2.2	POTENCIAL DE OXIDACIÓN DE FENOL EN EL ELECTRODO DE Ti/TiO ₂ /RuO ₂	84
3.3	REACTOR FUNCIONANDO BAJO EL MECANISMO DE ELECTRO-FENTON	85
3.3.1	GENERACIÓN DE Fe (II).....	85
3.3.1.1	EFICIENCIA DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN A Fe(II) DEPENDIENDO DE LA DIFERENCIA DE POTENCIAL APLICADA.....	85
3.3.1.2	GENERACIÓN DE Fe (II) EN RELACIÓN A LA CONCENTRACIÓN DE ELECTROLITO DE Na ₂ SO ₄ EMPLEADO	86
3.3.1.3	DESEMPEÑO EN LA GENERACIÓN DE Fe(II) CON EL CAMBIO DE ELECTRODOS, EMPLEANDO GRAFITO Y Ti	87

3.3.1.4	EFICIENCIA DE GENERACIÓN DE Fe (II) DEPENDIENDO DEL FLUJO DE RECIRCULACIÓN	88
3.3.1.5	CONCENTRACIÓN DE LA ESPECIE Fe ³⁺ EN EL REACTOR	89
3.3.2	GENERACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO H ₂ O ₂	90
3.3.2.1	GENERACIÓN DE H ₂ O ₂ EN EL REACTOR OPERANDO BAJO LA REACCIÓN ELECTROQUÍMICA	91
3.3.2.1.1	EFFECTO EN LA CONCENTRACIÓN DE ELECTROLITO SOPORTE Na ₂ SO ₄ EN EL H ₂ O ₂ ELECTRO-GENERADO	92
3.3.2.1.2	COMPORTAMIENTO DE LA CONCENTRACIÓN DEBIDO AL EFFECTO EN LA RECIRCULACIÓN DE ELECTROLITO	92
3.3.2.2	GENERACIÓN DE H ₂ O ₂ POR VÍA FOTOQUÍMICA.....	93
3.3.2.2.1	EFFECTO DE COMBINAR UN CIRCUITO ELECTROQUÍMICO AUXILIAR A LA REACCIÓN FOTOQUÍMICA.....	94
3.3.2.3	DESEMPEÑO GLOBAL DEL REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO.....	95
3.3.2.4	USO DE REACTOR ELECTRO-FENTON PARA LA DEGRADACIÓN DEL COMPUESTO ORGÁNICO FENOL.....	96
3.3.2.4.1	OXIDACIÓN DE 10 mg/L DE FENOL POR ELECTRO-FENTON.....	96
3.3.2.4.2	OXIDACIÓN DE 50 mg/L DE FENOL POR ELECTRO-FENTON.....	97
3.4	REACTOR FUNCIONANDO BAJO EL MECANISMO DE OXIDACIÓN ANÓDICA ..	98
3.4.1	EFFECTO DE LA INYECCIÓN DE AIRE EN LA CONCENTRACIÓN DE FENOL	98
3.4.2	OXIDACIÓN Y DISMINUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE FENOL MEDIANTE OXIDACIÓN ANÓDICA	99
3.4.2.1	EFFECTO DE CAMBIO EN LA CONCENTRACIÓN DE ELECTROLITO EN EL MECANISMO DE OXIDACIÓN ANÓDICA	100
3.4.2.2	CONSTANTES CINÉTICAS PARA LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN Y DISMINUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE FENOL	100
3.4.3	DISMINUCIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO POR MEDIO DE LA OXIDACIÓN ANÓDICA	102
3.4.3.1	CONSTANTES CINÉTICAS PARA LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN Y DISMINUCIÓN DE LA DQO MEDIANTE OXIDACIÓN ANÓDICA	104
3.4.4	DISMINUCIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO TOTAL POR MEDIO DE LA OXIDACIÓN ANÓDICA.....	106
3.4.4.1	CONSTANTES CINÉTICAS PARA LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN Y DISMINUCIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO TOTAL MEDIANTE OXIDACIÓN ANÓDICA ...	107
3.4.5	EFICIENCIA DE CORRIENTE DEL REACTOR DE OXIDACIÓN ANÓDICA	109
3.4.6	GENERACIÓN DE SUBPRODUCTOS: MECANISMO DE REACCIÓN PROMOVIDO POR EL ELECTRODO DSA DE Ti/TiO ₂ /RuO ₂	112
3.5	REACTOR FUNCIONANDO BAJO LOS MECANISMOS DE FOTÓLISIS DIRECTA, FOTOCATÁLISIS Y FOTOELECTROCATÁLISIS	119
3.5.1	FOTÓLISIS DIRECTA	119
3.5.2	FOTOCATÁLISIS	120
3.5.3	FOTOELECTROCATÁLISIS	121
3.5.3.1	CONSTANTES CINÉTICAS PARA LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN Y DISMINUCIÓN DE FENOL POR FOTOCATÁLISIS Y FOTOELECTROCATÁLISIS	123
3.5.3.2	DISMINUCIÓN DE DQO EN SOLUCIONES CON FENOL POR MEDIO DE ELECTROFOTOCATÁLISIS	123
3.5.3.2.1	CONSTANTES CINÉTICAS PARA LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN Y DISMINUCIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO POR FOTOELECTROCATÁLISIS	124
3.5.3.3	DISMINUCIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO TOTAL POR MEDIO DE FOTOELECTROCATÁLISIS	125
3.5.3.3.1	CONSTANTES CINÉTICAS PARA LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN Y DISMINUCIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO TOTAL POR FOTOELECTROCATÁLISIS.....	127
3.5.3.4	GENERACIÓN DE SUBPRODUCTOS POR EL MECANISMO DE FOTOCATÁLISIS UTILIZANDO LA MALLA DE Ti/TiO ₂	127
3.5.3.5	COSTO DEL TRATAMIENTO POR MEDIO DE LAS TÉCNICAS DE FOTOCATÁLISIS	129
CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES		130

4.1	COMPARACIÓN DE EFICIENCIAS ENTRE MECANISMOS DE OXIDACIÓN	130
4.2	RECOMENDACIONES.....	132
BIBLIOGRAFÍA		134
ANEXOS		143
	TÉCNICAS ANALÍTICAS	143
	REACTORES FOTOELECTROQUÍMICOS CONSTRUIDOS	150
	ELECTRODOS BIDIMENSIONALES DE ACERO AL CARBÓN (ÁNODOS DE SACRIFICIO)	152
	ELECTRODOS DE GRAFITO.....	152
	OPERACIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS REACTORES FOTOELECTROQUÍMICOS.....	153

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.1.</i>	<i>Diagrama de investigaciones electroquímicas (métodos de oxidación) aplicadas a ingeniería ambiental.....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 1.2.</i>	<i>Tipo de mecanismos de oxidación anódica: Directa e indirecta.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 1.3.</i>	<i>Electrodo poroso de tipo DSA.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 1.4.</i>	<i>Morfología de las capas de recubrimiento en electrodos DSA (Da Silva et al, 2004)</i>	<i>23</i>
<i>Figura 1.5.</i>	<i>Representación de la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos en ánodos de óxidos metálicos (Comnimellis et al, 1996).</i>	<i>26</i>
<i>Figura 1.6.</i>	<i>Estructura de las formas de TiO₂ (Fares, 2003)</i>	<i>30</i>
<i>Figura 1.7.</i>	<i>El fenol y sus derivados más comunes (Morrison et al., 1990).....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 1.8.</i>	<i>Conversión de fenol por vía catalítica.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 1.9.</i>	<i>Ruta de oxidación electroquímica de fenol.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 1.10.</i>	<i>Oxidación fotocatalítica: Ataque del radical OH• fotogenerado a la molécula de fenol</i>	<i>49</i>
<i>Figura 1.11.</i>	<i>Acoplamiento de radicales fenoxi en la oxidación fotocatalítica de fenol</i>	<i>50</i>
<i>Figura 1.12.</i>	<i>Etapas de reacción electroquímica en la superficie de electrodos.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 1.13.</i>	<i>Desempeño de reactores de mezcla completa y flujo pistón.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 2.1.</i>	<i>Diagrama de flujo de la metodología experimental</i>	<i>61</i>
<i>Figura 2.2.</i>	<i>Linearización de datos experimentales para determinación de constantes cinéticas</i>	<i>64</i>
<i>Figura 2.3.</i>	<i>Reactor electroquímico funcionando bajo el mecanismo de la oxidación anódica</i>	<i>65</i>
<i>Figura 2.4.</i>	<i>Ánodo de Ti/ TiO₂/RuO₂.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 2.5.</i>	<i>Vista transversal del reactor sin elementos internos.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 2.6.</i>	<i>Sistema electroquímico para oxidación anódica</i>	<i>67</i>
<i>Figura 2.7.</i>	<i>Reactor electroquímico de electro-generación de Fe²⁺</i>	<i>69</i>
<i>Figura 2.8.</i>	<i>Malla de titanio usada como ánodo (Ti/TiO₂)</i>	<i>70</i>
<i>Figura 2.9.</i>	<i>Reactores de generación de componentes para el reactivo de Fenton</i>	<i>72</i>
<i>Figura 2.10.</i>	<i>Sistema fotocatalítico para generar H₂O₂.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 2.11.</i>	<i>Sistema fotocatalítico para la oxidación del contaminante orgánico modelo fenol</i>	<i>76</i>
<i>Figura 3.1.</i>	<i>Recubrimiento de TiO₂ sobre una malla de titanio por medio de electroforesis</i>	<i>80</i>
<i>Figura 3.2.</i>	<i>Recubrimiento de RuO₂ sobre electrodo de Ti/TiO₂ por medio de electroforesis</i>	<i>81</i>

<i>Figura 3.3.</i>	<i>Morfología de la superficie de la malla de titanio recubierta con TiO₂.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 3.4.</i>	<i>Gránulos de TiO₂ sobre la malla de titanio.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 3.5.</i>	<i>Voltamperograma del electrodo recién preparado. Condiciones: Solución 1M de Na₂SO₄, pH de 3.2, electrodo de trabajo Ti/TiO₂/RuO₂, electrodo soporte de grafito, electrodo de referencia ECS, 2 ciclos, barrido de 50 mV/s.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 3.6.</i>	<i>Voltamperograma. Prueba de oxidación de solución de fenol de 100 mg/L. Condiciones: Solución 1M de Na₂SO₄, pH de 3.2, electrodo de trabajo Ti/TiO₂/RuO₂, electrodo soporte de grafito, electrodo de referencia ECS, 2 ciclos, barrido de 50 mV/s.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 3.7.</i>	<i>Diagrama de Pourbaix para hierro (Barnum, 1982).....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 3.8.</i>	<i>Efecto de la diferencia de potencial aplicada para la generación de Fe²⁺.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 3.9.</i>	<i>Efecto de la concentración de electrolito de Na₂SO₄ empleado para la generación de Fe²⁺.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 3.10.</i>	<i>Efecto del cambio de cátodos para la generación de Fe²⁺.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 3.11.</i>	<i>Efecto de la recirculación en la generación de Fe²⁺.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 3.12.</i>	<i>Efecto de la tasa de conversión debido a una relación de recirculación (Couret, 1992).....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 3.13.</i>	<i>Concentración máxima de especie Fe²⁺ electrogenerada.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 3.14.</i>	<i>Generación de H₂O₂ en el reactor bajo el mecanismo electroquímico.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 3.15.</i>	<i>Efecto de la concentración de electrolito en la electro-generación de H₂O₂.....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 3.16.</i>	<i>Efecto de la recirculación en la electro-generación de H₂O₂.....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 3.17.</i>	<i>Foto-generación de H₂O₂ utilizando luz UV sobre malla de Ti/TiO₂.....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 3.18.</i>	<i>Foto-generación de H₂O₂ utilizando luz UV sobre malla de Ti/TiO₂ utilizando electrolito soporte.....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 3.19.</i>	<i>Cantidad de H₂O₂ generado en un circuito fotoelectroquímico.....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 3.20.</i>	<i>Comparación de la producción de H₂O₂ por medio de las reacciones fotoquímica y electro química.....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 3.21.</i>	<i>Desempeño global del reactor de generación de H₂O₂: (▲) fotocátalisis sin electrolito soporte, (●) fotocátalisis con electrolito soporte, (▼) reacción fotoelectroquímica, (■) reacción electroquímica.....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 3.22.</i>	<i>Oxidación de 10 mg/L de fenol por la reacción de Fenton fotoelectrogenerado.....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 3.23.</i>	<i>Oxidación de 50 mg/L de Fenol por la reacción de Fenton fotoelectrogenerado.....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 3.24.</i>	<i>Variación en la concentración de fenol por el burbujeo de aire en el interior de los reactores.....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 3.25.</i>	<i>Oxidación de 50 mg/L de fenol por oxidación anódica a 5 V y 8 V.....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 3.26.</i>	<i>Oxidación de 100 mg/L de fenol por oxidación anódica a 8 V.....</i>	<i>99</i>

<i>Figura 3.27.</i>	<i>Oxidación de 100 mg/L de fenol por oxidación anódica con Na₂SO₄ 1 M.....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 3.28.</i>	<i>Cinética. Gráfica de ln C vs. tiempo de soluciones de fenol de 50 mg/L a potenciales de 5 y 8 V.....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 3.29.</i>	<i>Cinética. Gráfica de ln C vs. tiempo de soluciones de fenol de 50 mg/L a potenciales de 5 y 8 V.....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 3.30.</i>	<i>Remoción de DQO por oxidación anódica en soluciones de fenol.....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 3.31.</i>	<i>Remoción de DQO por oxidación anódica en solución de fenol de 500 mg/L..</i>	<i>103</i>
<i>Figura 3.32.</i>	<i>Remoción de DQO por oxidación anódica en solución de fenol de 1000 mg/L</i>	<i>103</i>
<i>Figura 3.33.</i>	<i>Cinética. Gráfica de ln C vs. tiempo de soluciones de fenol de 50 y 100 mg/L en experimentos de disminución de DQO.....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 3.34.</i>	<i>Cinética. Gráfica de ln C vs. tiempo en solución de fenol de 500 mg/L en experimentos de disminución de DQO</i>	<i>105</i>
<i>Figura 3.35.</i>	<i>Cinética. Gráfica de ln C vs. tiempo en solución de fenol de 1000 mg/L en experimentos de disminución de DQO</i>	<i>105</i>
<i>Figura 3.36.</i>	<i>Remoción de COT en soluciones de fenol de 50, 100 y 500 mg/L mediante oxidación anódica</i>	<i>106</i>
<i>Figura 3.37.</i>	<i>Remoción de COT en solución de 1000 mg/L de fenol mediante oxidación anódica</i>	<i>107</i>
<i>Figura 3.38.</i>	<i>Cinética. Gráfica de ln C vs. tiempo en soluciones de fenol de 50, 100 y 500 mg/L en los experimentos de disminución de COT.....</i>	<i>108</i>
<i>Figura 3.39.</i>	<i>Cinética. Gráfica de ln C vs. tiempo en solución de fenol de 1000 mg/L en el experimento de disminución de COT.....</i>	<i>108</i>
<i>Figura 3.40.</i>	<i>Corriente efectiva instantánea en los experimentos con soluciones de 50 y 100 mg/L de fenol</i>	<i>110</i>
<i>Figura 3.41.</i>	<i>Corriente efectiva instantánea en los experimentos con soluciones de 500 y 1000 mg/L de fenol</i>	<i>111</i>
<i>Figura 3.42.</i>	<i>Voltamperograma. Cambio de propiedades del electrodo de oxidación anódica, efecto de pasivación. Condiciones: Solución 1M de Na₂SO₄, pH de 3.2, electrodo de trabajo Ti/TiO₂/RuO₂, electrodo soporte de grafito, electrodo de referencia ECS, 2 ciclos, 50 mV/s</i>	<i>112</i>
<i>Figura 3.43.</i>	<i>Voltamperograma. Experimento de oxidación de fenol de concentración de 100 mg/L durante el cambio de propiedades del electrodo de oxidación anódica. Condiciones: Solución 1M de Na₂SO₄, pH de 3.2, electrodo de trabajo Ti/TiO₂/RuO₂, electrodo soporte de grafito, electrodo de referencia ECS, 2 ciclos, 50 mV/s</i>	<i>113</i>
<i>Figura 3.44.</i>	<i>Voltamperograma. Comparación de características del electrodo de oxidación anódica antes (A) y después de emplearlo (B) en la oxidación de fenol. Condiciones: Solución 1M de Na₂SO₄, pH de 3.2, electrodo de trabajo Ti/TiO₂/RuO₂, electrodo soporte de grafito, electrodo de referencia ECS, 2 ciclos, 50 mV/s.....</i>	<i>114</i>

<i>Figura 3.45.</i>	<i>Comparación global del desempeño del electrodo de Ti/TiO₂/RuO₂ para oxidación anódica. (I) curva de oxidación de fenol, (II) electrodo fresco, (III) electrodo envenenado</i>	114
<i>Figura 3.46.</i>	<i>Cambio de coloración en solución de fenol de 50 mg/L a las 7 horas de experimentación</i>	116
<i>Figura 3.47.</i>	<i>Cambio de coloración y formación de precipitados en solución de fenol de 1000 mg/L</i>	117
<i>Figura 3.48.</i>	<i>Precipitados en solución de fenol de 1000 mg/L</i>	118
<i>Figura 3.49.</i>	<i>Degradación de fenol por el mecanismo de fotólisis directa</i>	119
<i>Figura 3.50.</i>	<i>Degradación de 50 mg/L de fenol por el mecanismo de fotocátalisis</i>	120
<i>Figura 3.51.</i>	<i>Degradación de 100 mg/L de fenol por el mecanismo de fotocátalisis</i>	120
<i>Figura 3.52.</i>	<i>Degradación de 50 mg/L de fenol por el mecanismo de fotoelectrocátalisis</i>	121
<i>Figura 3.53.</i>	<i>Degradación de 100 mg/L de fenol por el mecanismo de fotoelectrocátalisis</i>	122
<i>Figura 3.54.</i>	<i>Comparación de eficiencias entre mecanismos: (▲) 50 mg/L fotocátalisis, (■) 50 mg/L fotoelectrocátalisis, (▼) 100 mg/L fotocátalisis, (●) 100 mg/L fotoelectrocátalisis</i>	122
<i>Figura 3.55.</i>	<i>Cinética. Gráfica de ln C vs. tiempo en soluciones de fenol (■) 50 mg/L de fenol -Fotocátalisis-, (●) 100 mg/L de fenol- Fotocátalisis-, (▲) 50 mg/L de fenol- Fotoelectrocátalisis-, (▼) 100 mg/L de fenol -Fotoelectrocátalisis-</i>	123
<i>Figura 3.56.</i>	<i>Disminución del valor de DQO en soluciones de fenol por el mecanismo de fotoelectrocátalisis</i>	124
<i>Figura 3.57.</i>	<i>Cinética. Gráfica de ln C vs. tiempo en soluciones de fenol en los experimentos de disminución de DQO por fotoelectrocátalisis</i>	125
<i>Figura 3.58.</i>	<i>Remoción de COT en soluciones de fenol mediante fotoelectrocátalisis</i>	126
<i>Figura 3.59.</i>	<i>Cinética. Gráfica de ln C vs. tiempo en soluciones de fenol en los experimentos de disminución de DQO por fotoelectrocátalisis</i>	127
<i>Figura 3.60.</i>	<i>Formación de precipitados en soluciones concentradas de fenol tratadas mediante fotocátalisis</i>	128
<i>Figura 3.61.</i>	<i>Formación de espuma en soluciones concentradas de fenol con el reactor de fotocátalisis</i>	128
<i>Figura A. 1.</i>	<i>Curva de calibración para DQO</i>	147
<i>Figura A.2.</i>	<i>Diseño de las tapas de los reactores fotoelectroquímicos</i>	151
<i>Figura A.3.</i>	<i>Diseño del cuerpo de los reactores, vista lateral</i>	151
<i>Figura A.4.</i>	<i>Ánodo de Fe, vista lateral</i>	152
<i>Figura A.5.</i>	<i>Dirección del flujo y líquidos dentro de los reactores</i>	153
<i>Figura A.6.</i>	<i>Colocación de electrodos dentro del sistema de oxidación anódica</i>	154
<i>Figura A.7.</i>	<i>Arreglo de electrodos No. 1 para el reactor de electrogeneración de Fe²⁺</i>	154
<i>Figura A.8.</i>	<i>Arreglo de electrodos No. 2 para el reactor de electrogeneración de Fe²⁺</i>	155

Figura A.9. Arreglo interno para el mecanismo de fotocatalisis..... 155

Figura A.10. Arreglo interior del reactor de fotoelectrocatalisis..... 156

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla No. 1</i>	<i>Potenciales de formación de reactivos de uso en tratamiento de aguas residuales (Nesheiwat et al., 2000).....</i>	<i>5</i>
<i>Tabla No. 2</i>	<i>Investigaciones en tratamiento de aguas residuales por medio del método de Electro-Fenton</i>	<i>15</i>
<i>Tabla No. 3</i>	<i>Investigaciones electroquímicas empleando electrodos DSA</i>	<i>17</i>
<i>Tabla No. 4</i>	<i>Investigaciones en el empleo de electrodos DSA. Tratamiento de contaminantes por el mecanismo de oxidación anódica</i>	<i>29</i>
<i>Tabla No. 5</i>	<i>Investigaciones con el uso de la Fotocatálisis para el tratamiento de compuestos orgánicos</i>	<i>38</i>
<i>Tabla No. 6</i>	<i>Generación de químicos y compuestos orgánicos en la industria (Hernández et al, 1998).....</i>	<i>40</i>
<i>Tabla No. 7</i>	<i>Subproductos más comunes de la oxidación de fenol</i>	<i>43</i>
<i>Tabla No. 8</i>	<i>Constantes cinéticas de oxidación en soluciones de fenol de 50 mg/L y 100 mg/L mediante oxidación anódica</i>	<i>101</i>
<i>Tabla No. 9</i>	<i>Contantes cinéticas de los experimentos de disminución de DQO por oxidación anódica</i>	<i>104</i>
<i>Tabla No. 10</i>	<i>Contantes cinéticas de los experimentos de disminución de COT por oxidación anódica</i>	<i>107</i>
<i>Tabla No. 11</i>	<i>Datos de DQO en soluciones de fenol de concentración de 50 y 100 mg/L</i>	<i>110</i>
<i>Tabla No. 12</i>	<i>Datos de DQO en soluciones de fenol de concentración de 500 y 1000 mg/L</i>	<i>111</i>
<i>Tabla No. 13</i>	<i>Contantes cinéticas de los experimentos de oxidación de fenol por fotocatalisis y fotoelectrocatalisis.....</i>	<i>123</i>
<i>Tabla No. 14</i>	<i>Contantes cinéticas de los experimentos de disminución de la DQO por fotoelectrocatalisis</i>	<i>125</i>
<i>Tabla No. 15</i>	<i>Contantes cinéticas de los experimentos de disminución de COT por fotoelectrocatalisis</i>	<i>127</i>
<i>Tabla No. 16</i>	<i>Consumo energético de la lámpara de luz UV</i>	<i>129</i>
<i>Tabla No. 17</i>	<i>Costo de la energía por experimento en fotocatalisis.....</i>	<i>129</i>
<i>Tabla No. 18</i>	<i>Datos para curva de calibración de DQO</i>	<i>147</i>

RESUMEN

El presente trabajo surge por la problemática actual que existe debido a los efectos adversos que la contaminación provoca en el medio ambiente, de manera más específica, la descarga de residuos de origen industrial a cuerpos receptores de agua.

Si bien existen métodos de tratamiento que pueden ser empleados para estos fines, los cuales son catalogados como tratamientos convencionales y que en su mayoría son de tipo biológico, estos tienen limitaciones. Dichas limitaciones son el motor principal que impulsa la búsqueda de nuevas tecnologías que puedan ser usadas para el tratamiento y remoción de contaminantes que no puedan ser degradados por los métodos convencionales.

Para este fin, se seleccionaron dos tecnologías de carácter innovador en esta área: La electroquímica y la fotocátalisis, construyendo de esta manera reactores que funcionaran bajo los principios que gobiernan a estas tecnologías. En la parte de electroquímica se probaron los métodos de *Electro-Fenton* y la *oxidación anódica*, mientras que con la fotocátalisis se experimentó con la *fotólisis directa*, la *fotocátalisis* propiamente dicha y una variante nueva, que combina estas dos tecnologías en la variante denominada *fotoelectrocátalisis*.

Los equipos construidos se emplearon para la oxidación de soluciones sintéticas de laboratorio conteniendo el fenol como compuesto orgánico modelo, midiendo la eficiencia de los equipos construidos por medio de la disminución en la concentración de fenol, la demanda química de oxígeno (*DQO*) y el carbono orgánico total (*COT*).

Se propuso también el tipo de mecanismo de reacción que se estaba llevando a cabo en el electrodo de oxidación anódica y la clasificación de los subproductos de oxidación obtenidos en todo los procesos comparando con lo reportado en la bibliografía.

INTRODUCCIÓN

Un efluente es llamado recalcitrante si es resistente al tratamiento biológico debido a si los compuestos y demás sustancias presentes en él son química y metabólicamente no reactivos o presentan propiedades tóxicas a los microorganismos.

Las sustancias que son no reactivas biológicamente también pueden ser no reactivas químicamente. Esto es común en sustancias con anillos aromáticos, cuya estructura disminuye su reactividad, incrementando el carácter refractario de la molécula. Los fenoles son compuestos derivados del benceno, los cuales contienen un grupo hidroxilo como grupo funcional unido al anillo principal. Los derivados de más importancia desde el punto de vista de uso industrial son: fenol, 2-monoclorofenol, 4-monoclorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,6-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, tetraclorofenol, pentaclorofenol, cresol y los naftoles (*Morrison et al., 1990*). Se utilizan como reactivos intermedios en diversos procesos de producción, siendo consumido por las industrias farmacéuticas, producción de resinas fenólicas, resinas epoxi y en la petroquímica.

Estas sustancias pueden estar presentes mezcladas en las aguas residuales domésticas e industriales en forma de desinfectantes, fungicidas, germicidas y conservadores en las aguas naturales y en los suministros de agua potable. Son sumamente tóxicas y con propiedades carcinógenas, las cuales hacen deseable su remoción o tratamiento para su eventual descarga a los cuerpos receptores de agua.

La baja reactividad causa su persistencia en el ambiente, siendo posible encontrar dichos contaminantes en diversos lugares y no sólo donde fueron producidos, usados o guardados. Este aspecto en particular es el que más preocupa a los operadores de las plantas de tratamiento de tipo biológico, puesto que es la causa de que las instalaciones completas puedan dejar de funcionar.

JUSTIFICACIÓN

Actualmente se ha propuesto como nueva variante en el tratamiento de estos compuestos a los Procesos de Oxidación Avanzada (AOP), en los cuales el mecanismo de oxidación involucrado depende de la generación de especies denominadas radicales libres los cuales son muy reactivos. Tal es el caso del llamado radical hidroxilo (OH^{\bullet}). El objetivo de tales procesos es la degradación completa de los contaminantes de tipo orgánico para producir CO_2 y H_2O en condiciones de temperatura y presión estándar. Así, partiendo de sustancias que no son biodegradables, éstas pueden ser oxidadas total o parcialmente a intermediarios que si son susceptibles de degradar por métodos más convencionales como los tratamientos biológicos.

Los procesos de oxidación avanzada son apropiados para el tratamiento de aguas residuales que contienen sustancias recalcitrantes, tóxicas o no-biodegradables. Sin embargo, muchos de estos procesos de oxidación avanzada tienen una inversión de capital y unos costos de operación altos comparados con los tratamiento biológicos, lo cual hace

necesario continuar las investigaciones para minimizar tales inconvenientes, además de seguir encontrando nuevas aplicaciones en vías de obtener tecnologías más accesibles y completas.

De las técnicas más estudiadas para solventar tales dificultades es el empleo conjunto de peróxido de hidrógeno y sales o compuestos que generen iones Fe^{2+} , lo que se conoce como reactivo de Fenton. En este caso, debido a los elevados costos del H_2O_2 , se han propuesto y desarrollado técnicas de generación de estos reactivos utilizando métodos electroquímicos, los cuales involucran el diseño y construcción de reactores electroquímicos (Vargas Zavala, 2007; Chávez Guerrero, 2006; López Ojeda, 2004; Hernández Parra, Roth Carranza 2004) probando distintas modalidades de uso.

Otra modalidad de tratamiento electroquímico emplea lo que se conoce como oxidación anódica, la cual usa electrodos especiales llamados DSA (*Dimensional Stable Electrodes* por sus siglas en inglés). Estos dispositivos aprovechan las cualidades especiales de ciertos materiales, los cuales son fijados sobre la superficie de los electrodos promoviendo con ello reacciones de oxidación en los compuestos orgánicos contaminantes en medio acuoso, ya sea por reacción directa con la superficie del electrodo recubierto o por medio de la generación de otros intermediarios oxidantes aplicando un valor determinado de diferencia de potencial o voltaje (Chávez Guerrero, 2006).

También existen técnicas no electroquímicas que utilizan la propiedad inherente en materiales de recubrimiento, las cuales involucran el empleo de radiación UV en conjunción con lo que se denomina foto-catalizadores, siendo denominadas por esto técnicas de fotocatalisis. Estos materiales, cuando están inmersos en un medio acuoso, bajo la acción de la luz UV, promueven reacciones de formación de especies oxidantes los cuales logran la oxidación de compuestos orgánicos.

HIPÓTESIS

Hipótesis de trabajo

- Si en reactores se emplean dispositivos recubiertos con óxidos metálicos con propiedades catalíticas específicas, al aplicar energía en forma de radiación UV o corriente eléctrica, dependiendo del óxido metálico, entonces se efectuarán reacciones que permitirán la remoción de contaminantes en solución acuosa

Hipótesis particulares

- "Si en una celda electroquímica se emplea un ánodo de hierro y un cátodo de grafito o titanio, con las condiciones adecuadas de pH y concentración de electrolito, al aplicar una diferencia de potencial deberá llevarse a cabo la oxidación del Fe de ánodo a Fe (II) en medio acuoso."
- "Si en una celda electroquímica se emplea un ánodo recubierto con TiO_2 y un cátodo de grafito, empleando valores adecuado de concentración de oxígeno

disuelto a partir de aire, pH y concentración de electrolito soporte, por medio de una diferencia de potencial o radiación UV como fuentes de energía, deberá llevarse a cabo la reducción del oxígeno disuelto y generar peróxido de hidrógeno.”

- “Al emplear la mezcla de las especies de Fe (II) y H₂O₂ generados de manera electroquímica en soluciones conteniendo contaminantes de tipo orgánico, deberá de llevarse a cabo la reacción de Fenton con las especies electro-generadas y provocarán la oxidación de los contaminantes en medio acuoso.”
- “Si en un reactor electroquímico se emplea una combinación de óxidos metálicos de TiO₂ y RuO₂ como capas de recubrimiento en un ánodo, utilizando un cátodo de grafito y condiciones específicas de pH y concentración de electrolito soporte, a través de la aplicación de una diferencia de potencial deberá de llevarse a cabo la oxidación de compuestos orgánicos en medio acuoso.”
- “Si en una celda se emplea un soporte recubierto con TiO₂ y se le usa bajo condiciones específicas de operación, utilizando como fuente de energía radiación UV con o sin la ayuda de un circuito electroquímico auxiliar, deberá de realizarse la oxidación de compuestos orgánicos en solución acuosa.”

OBJETIVO GENERAL

Diseñar y evaluar reactores para la depuración de aguas residuales sintéticas utilizando el fenol como molécula modelo y comparar la eficiencia de eliminación de este compuesto por medio de los mecanismos de oxidación anódica, Electro-Fenton y fotocatalisis.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Diseñar y fabricar electrodos DSA que permitan la utilización de óxidos metálicos como elemento foto y electro-catalítico para los mecanismos de oxidación propuestos.
- Construir electrodos DSA a partir de mezclas de RuO₂ y TiO₂, con el fin de mejorar su actividad química y eficiencia real para su empleo en los mecanismos propuestos.
- Diseñar reactores o celdas que empleen electrodos bidimensionales y del tipo DSA, para que funcionen en el tratamiento de compuestos orgánicos en solución acuosa por medio de la oxidación anódica directa, electro-generación del reactivo de Fenton y fotocatalisis.
- Caracterizar los sistemas fabricados probando su correcto funcionamiento con variables seleccionadas previamente con base en la bibliografía.

- Realizar las pruebas de tratabilidad adecuadas para verificar y cuantificar la eficiencia de los reactores construidos en la remoción de la sustancia modelo fenol en vías de un escalamiento futuro.
- Con los datos recopilados, probar los sistemas con concentraciones de contaminantes cada vez mayores, tratando de verificar las posibles limitantes de operación bajo los parámetros de diseño originales.
- Con los resultados experimentales obtenidos, proponer que tipo de mecanismo de reacción se está llevando a cabo comparando los resultados con reportes de la bibliografía.

METAS

Actualizar el estado actual de los conocimientos sobre los procesos de electro-generación del reactivo de Fenton, de oxidación anódica y fotocátalisis en el tratamiento de efluentes contaminados, utilizando reactores que empleen electrodos bidimensionales (para la electro-generación de Fe^{2+}) como de electrodos DSA de TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ para el mecanismo de fotocátalisis y de oxidación anódica respectivamente.

Evaluar las variables de operación involucradas en la operación y caracterización de los reactores construidos y utilizar el equipo construido para realizar estudios básicos de degradación de fenoles en solución acuosa utilizando los métodos propuestos.

CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS

1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

El objetivo primordial de los procesos de oxidación avanzada es la degradación completa de contaminantes de tipo orgánico hasta generar CO_2 , H_2O y una pequeña cantidad de ácidos en condiciones de temperatura y presión cercanas a las ambientales. Se les denomina procesos de oxidación avanzada ya que por medio de generar radicales libres, en especial los llamados radicales hidroxilo (OH^\bullet), los cuales promueven reacciones de oxidación las cuales pueden usarse para degradar los compuestos contaminantes de tipo orgánico por rompimiento de los enlaces carbono-hidrógeno o por adición de centros no saturados o aromáticos.

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

Tabla No. 1 Potenciales de formación de reactivos de uso en tratamiento de aguas residuales (Nesheiwat et al., 2000)

Oxidante	Potencial de formación (V)
$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet$ (radicales hidroxilo)	2.80
O_2/O_3 (ozono)	2.07
$\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (peroxodisulfato)	2.01
$\text{MnO}_2/\text{MnO}_4^{2-}$ (ión permanganato)	1.77
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (peróxido de hidrogeno)	1.77
Cl^-/ClO_2 (dióxido de cloro)	1.57
$\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$ (ión plata II)	1.5
Cl^-/Cl_2 (cloruro)	1.36
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dicromato)	1.23
$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ (oxígeno)	1.23

En la actualidad hay muchas variantes para tales procesos, diferenciándose en el empleo de reactivos específicos, equipos y cómo se generan los radicales.

Los procesos de oxidación avanzada más conocidos y utilizados involucran el empleo de ozono, ozono más peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), luz o radiación ultravioleta (UV), ozono en combinación con radiación UV (O_3/UV), peróxido de hidrógeno y luz ultravioleta ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), ozono en combinación con luz ultravioleta y peróxido de

hidrógeno ($O_3/H_2O_2/UV$), el reactivo de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2), fotocatalisis y oxidación super-crítica del agua.

Dichos procesos se describirán a continuación (*Andreozzi et al, 1999*).

1.1.1 LUZ O RADIACIÓN ULTRAVIOLETA (UV)

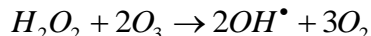
Este método se basa en suministrar energía a los compuestos como radiación UV, la cual es absorbida por las moléculas de éste, que pasan a un estado excitado, promoviendo las reacciones de oxidación por ruptura de enlaces. En si éste no es un proceso de oxidación avanzada por si mismo.

1.1.2 OZONO (O_3)

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

1.1.3 OZONO EN COMBINACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (O_3/H_2O_2)

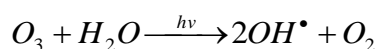
En este sistema los radicales son generados por mecanismos de reacción en cadena entre la interacción del ozono con el peróxido de hidrógeno. La reacción global es la siguiente:



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

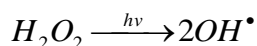
1.1.4 OZONO EN COMBINACIÓN CON RADIACIÓN UV (O_3/UV)

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



1.1.5 PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y LUZ ULTRAVIOLETA (UV/H_2O_2)

Este método se basa en el hecho de que la radiación con una longitud de onda menor a 400 nm es capaz de "romper" la molécula de H_2O_2 , generando radicales hidroxilo. El mecanismo aceptado para este proceso es



1.1.6 OZONO EN COMBINACIÓN CON LUZ ULTRAVIOLETA Y PERÓXIDO DE HIDRÓGENO ($O_3/H_2O_2/UV$)

Una combinación de los métodos anteriores, involucra el mecanismo de reacciones en cadena entre el ozono y el peróxido de hidrógeno, así como la acción fotoquímica que cataliza el aumento en la producción de radicales hidroxilo debido a la radiación UV.

1.1.7 OXIDACIÓN SUPERCRÍTICA DEL AGUA

El agua se convierte en un fluido supercrítico a temperaturas mayores de 374 °C y 22 MPa de presión. Bajos estas condiciones, la estructura de los enlaces de hidrógeno se rompen, se vuelve menos polar y puede disolver una cierta cantidad de compuestos no polares, lo que los hace susceptibles de reacciones químicas posteriores en fase acuosa. La pérdida de estructura significa también que el medio se convierte es una fase de moléculas móviles ligeras, incrementándose las velocidades de difusión y con ello el de las reacciones mismas.

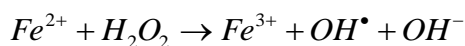
Por lo anterior, el agua en estado super-crítico puede ser un medio para llevar a cabo reacciones de oxidación de compuestos orgánicos. Dichos compuestos pueden reaccionar rápidamente y ser transformadas por el oxígeno molecular a CO₂, H₂O, N₂, Cl⁻, SO₄²⁻, etcétera. La conversión de los contaminantes en otras especies menos dañinas también puede efectuarse por la hidrólisis en agua super-crítica sin la presencia de oxígeno.

El esquema de reacción de tratamiento de efluentes con este método sigue un proceso que se lleva a cabo de dos maneras: Una ruta homolítica donde se forman radicales y una ruta heterolítica donde las especies iónicas se forman en el paso inicial. La oxidación de los compuestos orgánicos sigue esta misma secuencia. La adición de un catalizador heterogéneo incrementa la capacidad del sistema de poder oxidar completamente a los compuestos. El paso crucial radica en encontrar el catalizador apropiado el cual debe ser activo y estable en agua super-crítica. Los catalizadores más empleados para este fin son el TiO₂, V₂O₅/Al₂O₃, MnO₂/CeO₂, y el CuO/ZnO.

Sin embargo, estos métodos presentan inconvenientes como el que los tanques de reacción deben ser capaces de soportar las condiciones extremas de corrosión debido a la oxidación super-crítica, además de tener que trabajar a temperaturas y presiones elevadas (*Kulkarni et al, 2000*).

1.1.8 REACTIVO DE FENTON

El reactivo de Fenton es una combinación de peróxido de hidrógeno y de hierro (II), la cual genera radicales hidroxilo.



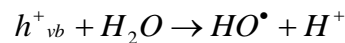
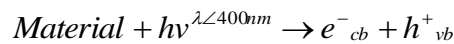
La reacción puede llevarse a cabo en diferentes intervalos de pH, sin necesidad de recurrir a altas presiones o temperaturas. El peróxido de hidrógeno es un oxidante fuerte por si mismo, pero puede actuar como agente reductor frente a sustancias más oxidantes que él. Si se utiliza en medio ácido, con una temperatura de trabajo adecuada, se puede lograr la oxidación (degradación) significativa de los contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales por medio de la oxidación parcial o total de los compuestos orgánicos. Debido a la presencia de Fe²⁺ y Fe³⁺, existe la formación de flóculos debido a los hidróxidos de estas especies, que permiten disponer de la materia en suspensión por

medio de un proceso de sedimentación, si el pH se encuentra dentro de los intervalos adecuados.

Este método tiene otras variantes, basadas en la forma de obtención de sus reactivos principales, como es el caso del proceso Electro-Fenton.

1.1.9 FOTOCATÁLISIS

En los métodos con fotocatalisis sólo se emplea una fuente de radiación UV (una lámpara usualmente) y un compuesto que es fotosensible a dicha radiación, el cual promueve reacciones de formación de radicales debido a los procesos en solución acuosa que ocurren sobre la superficie misma del catalizador.



1.1.10 ELECTROQUÍMICA

En los métodos electroquímicos se emplean dos elementos principales: Las reacciones de reducción (la que ocurre en el electrodo negativo o cátodo) y la oxidación (la que ocurre en el electrodo positivo o ánodo). En las reacciones de electrolisis, los contaminantes pueden ser tratados, ya sea vía oxidación o reducción, involucrando solamente el intercambio de electrones entre electrodos, puesto que no hay adición de otros químicos de importancia (salvo que se necesiten condiciones especiales de operación como el pH o electrolito soporte si la conductividad es mínima). Los tratamientos electroquímicos incluyen a su vez métodos directos e indirectos, aplicando pares redox o electrogenerando agentes oxidantes.

1.2 ELECTROQUÍMICA EN LOS PROCESOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Las tecnologías electroquímicas han ganado importancia en las últimas décadas y está presente en procesos para recuperación de metales, tratamiento de agua potable o aguas de proceso, hasta la remoción de contaminantes producto de las industrias del curtido, electro-platinado, lavandería, textil, procesos, combustibles, emulsiones, etcétera. Dichas técnicas han alcanzado un grado de madurez que les permite ser competitivas no solo a nivel de costos, sino también en eficiencia y tamaño de equipos. En algunas situaciones, las tecnologías electroquímicas se han mostrado indispensables para el tratamiento de aguas residuales conteniendo contaminantes refractarios.

En la Figura 2.1 se hace una clasificación de los procesos electroquímicos más comunes usados para el tratamiento de aguas residuales. Notar que, dependiendo del tipo de electrodo y lo que este haga sobre el efluente tratado, es su clasificación en electrolisis directa o indirecta.

Por ejemplo, si el electrodo actúa directamente sobre los contaminantes oxidándolos o reduciéndolos, entonces la reacción se clasifica como directa, pero, si el tratamiento no es realizado por el electrodo mismo sino que es por la generación de reactivos por medio de este (obtención de especies oxidantes, generar agentes coagulantes, etcétera) entonces se clasifica como proceso indirecto.

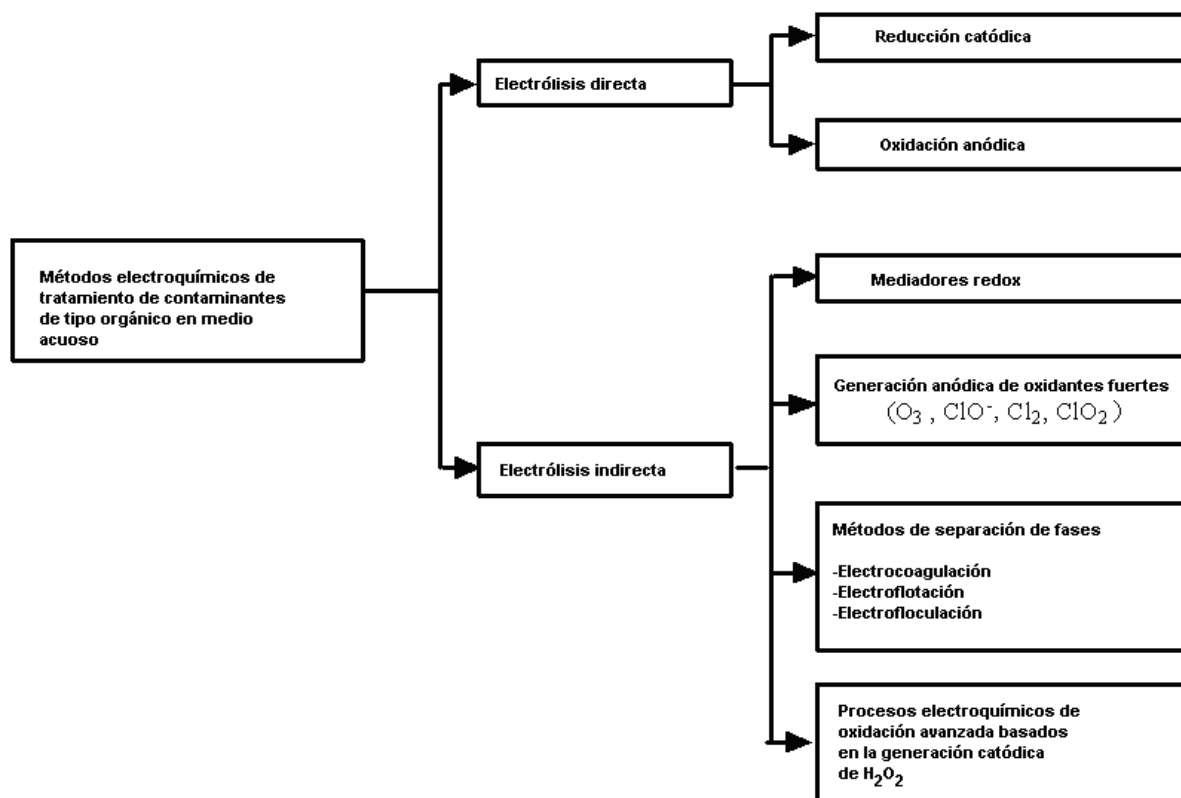


Figura 1.1. Diagrama de investigaciones electroquímicas (métodos de oxidación) aplicadas a ingeniería ambiental

Pese al éxito inicial en las investigaciones electroquímicas, hay cuestiones que requieren seguir siendo investigadas:

- Las reacciones de oxidación de ciertos compuestos pueden provocar disminución en la eficiencia o inutilización de los electrodos. Esto es debido al posible depósito de material en la superficie del electrodo lo que impide la adecuada transferencia de carga entre el contaminante y el dispositivo. Esto conlleva a seguir probando diferentes arreglos y materiales para los electrodos.
- Dependiendo de la sustancia a tratar, puede ser necesario operar los electrodos a altos potenciales lo que implica un fuerte gasto energético.
- La selección de materiales puede no ser la más adecuada en materia económica (Pt, Au) o puede acarrear otros riesgos a la salud (Hg, Pb).
- El paso de corriente a través de la solución implica que ésta sea conductora, pero no todos los compuestos contaminantes tienen dichas propiedades en valores adecuados o incluso es necesario agregar electrolitos de soporte. Esto acarrea caídas de conductividad e incremento de la resistencia. De aquí que es necesario seguir investigando para encontrar parámetros óptimos de operación, los cuales puedan ser generalizados a una mayor cantidad de procesos y tipos de efluentes.
- En la oxidación anódica, es importante que el material empleado en el electrodo tenga un gran valor de diferencia de potencial para el oxígeno, de manera que se pueda minimizar la generación de O₂ por electrolisis en agua, lo que implica a su vez la selección de un tipo específico de electrodo.

También hay que tener en cuenta la formación de otros subproductos, proceso que está influenciado por el tipo de dispositivo usado (electrodo plano o tridimensional) y por la clase, donde entra en juego si es de tipo metálico o poroso. Aquí es donde entra en juego la selección de los electrodos DSA como se verá en las secciones posteriores, puesto que estos equipos presentan ventajas tales como un transporte eficiente de la carga, bajo costo para el tipo de reacciones que son capaces de favorecer y alta estabilidad química a la corrosión por oxidación (Rodgers, 2000).

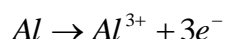
1.2.1 USOS DE LA ELECTROQUÍMICA EN TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

A continuación se mencionaran algunas de las áreas de trabajo relacionadas al tratamiento de contaminantes.

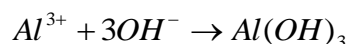
1.2.1.1 ELECTRO-COAGULACIÓN

Este método involucra la generación de coagulantes in-situ por medio de la disolución electroquímica de aluminio o hierro para poder obtener iones usando dichos materiales como electrodos. La generación de los iones metálicos toma lugar en el ánodo, liberándose hidrógeno en forma gaseosa en el cátodo lo que ayuda a la flotación de las partículas floculadas inmersas en el agua, por lo que este proceso recibe también el nombre de electro-floculación.

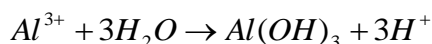
Las reacciones que se llevan a cabo en el ánodo son, para un ánodo de aluminio:



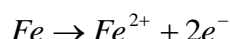
En condiciones alcalinas



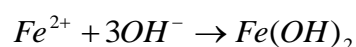
En medio ácido



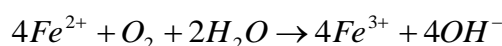
Para un ánodo de hierro



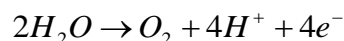
En medio alcalino



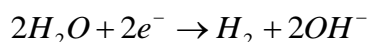
En medio ácido



Además, puede haber reacciones de evolución de oxígeno



La reacción en el cátodo es



Los iones en suspensión de Al^{3+} y Fe^{2+} son coagulantes muy eficientes para el proceso de remoción de partículas. Los iones de aluminio hidrolizados pueden formar grandes redes cuya estructura es Al-O-Al-OH, las cuales pueden adsorber químicamente a los contaminantes tales como el F⁻. Por esto, el aluminio es usado de manera común en el tratamiento de aguas residuales.

Las ventajas de la electrocoagulación incluyen una eficiencia muy alta de remoción de partículas, edificios de tratamiento compactos, costos relativamente bajos y la posibilidad de automatización.

Áreas de aplicación

Los efluentes susceptibles de ser tratados pueden contener partículas suspendidas, aceites y grasas. Puede coagular coloides, reduciendo la turbidez y el color. También es útil en la remoción o destrucción de algas y microorganismos y puede usarse cuando hay disuelto hierro, oxígeno disuelto y otros compuestos en los efluentes. En la industria ha sido empleada para tratar los efluentes de la industria textil, industria de los alimentos, industria del petróleo, aguas con desechos de carpeta asfáltica, aguas municipales, industria de fibras sintéticas, emulsiones de agua y aceite, suspensiones con arcilla, nitritos, colorantes, etcétera.

1.2.1.2 ELECTRO-FLOTACIÓN

La electro-flotación, como su nombre lo dice, es el proceso que hace “flotar” a la superficie a los contaminantes contenidos en un líquido por medio de pequeñas burbujas de hidrógeno y oxígeno generados por medio de la electrólisis del agua. Las reacciones electroquímicas en los electrodos son la evolución de hidrógeno en el cátodo y la evolución de oxígeno en el ánodo.

Los sistemas de electro-flotación consisten de dos electrodos, una fuente de poder y un sistema de manejo de lodos. Los electrodos están colocados de manera usual en el fondo de la celda y pueden ser dispuestos de manera vertical u horizontal.

El desempeño de un sistema de electro-flotación depende de la eficiencia de remoción de los contaminantes y del consumo de los químicos o energía empleados. La remoción de los contaminantes depende del tamaño de las burbujas formadas. El consumo energético depende del diseño de la celda o reactor, de los materiales de los electrodos y de las condiciones de operación tales como la densidad de corriente, conductividad del agua, por mencionar los principales. Si las partículas sólidas a remover presentan carga, se emplea el potencial zeta opuesto para las burbujas.

Este proceso puede así emparejarse o combinarse con otro de electro-coagulación o floculación por vía química. Para que los agentes químicos se mezclen bien con los contaminantes antes de la flotación, puede usarse algún medio fluidizado. Este diseño permite un contacto extenso con la fase sólida en la cámara de mezclado con los coagulantes para formar aglomerados de partículas en suspensión para que al mismo tiempo no se rompan los flóculos formados.

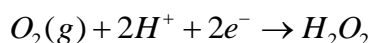
Áreas de aplicación

La electro-flotación se emplea generalmente en la recuperación de minerales. En tratamiento de aguas residuales, se le ha encontrado uso para la separación de emulsiones de aceite y agua, remoción de aceites y grasas además de sólidos suspendidos de baja densidad. También es empleado en desechos de lubricantes de enfriamiento agotados, aguas residuales de la producción de coque, desechos de minería, agua subterránea, aguas residuales de la industria de los alimentos, soluciones con mezclas de grasas, desechos de restaurantes, lavanderías, aguas de drenaje, de pozos, soluciones con partículas coloidales y efluentes con metales pesados, en donde se puede recuperar oro y plata, entre otros.

1.2.1.3 ELECTRO-FENTON

Debido a las limitaciones tanto técnicas como económicas previamente descritas para la obtención del peróxido de hidrógeno, se han propuesto las técnicas electroquímicas como opción en investigaciones relacionadas al tema. Esto consiste en la generación *in-situ* de las soluciones de peróxido de hidrógeno a partir de oxígeno disuelto en medio acuoso. Debido a la solubilidad limitada del oxígeno, es necesario emplear electrodos específicos que tengan alta área superficial, característica que provee de ventajas que serán descritas más adelante.

La reacción de generación del H_2O_2 en medio ácido por medio de la reducción de O_2 gaseoso o en solución, a través de la reacción electroquímica en un cátodo se describe a continuación:



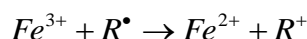
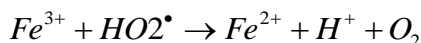
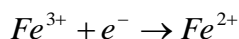
Para el caso del Fe^{2+} se utiliza un ánodo de sacrificio hecho del mismo elemento, en el cual, por medio de la reacción de oxidación, el metal en estado sólido, con estado de oxidación 0, pasa a 2^+ por la pérdida de dos electrones, quedando en solución acuosa.



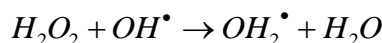
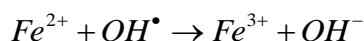
El H_2O_2 se mezcla entonces con el Fe^{2+} produciendo de esta manera los radicales hidroxilo, oxidando aún más al Fe, el cual pasa a Fe^{3+}



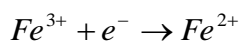
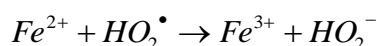
El radical OH^\bullet es el agente oxidante más fuerte después del fluoruro y puede reaccionar rápidamente con los contaminantes de tipo orgánico generando reacciones y productos de des-hidrogenación o hidroxilación, los cuales pueden llegar a generar hasta CO_2 , agua e iones inorgánicos. El sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} es auto-catalítico, debido a que el Fe^{2+} puede ser regenerado por medio de la reducción del Fe^{3+} en el cátodo.



Donde R denota los radicales o especies orgánicos en solución (Sirés *et al* 2007). Sin embargo, parte de los radicales OH^\bullet se pierden por las reacciones directas con Fe^{2+} y H_2O_2 .



La eficiencia de la reacción de Fenton puede decaer de igual manera por la oxidación del Fe^{2+} en el medio por el HO_2^\bullet y por reacciones secundarias en el ánodo cuando se utilizan celdas o reactores no divididos.



1.2.1.3.1 VARIABLES DE INTERÉS EN LA REACCIÓN DE FENTON

Independiente del método de obtención de los reactivos necesarios para llevar a cabo la reacción de Fenton (peróxido de hidrógeno y hierro ferroso Fe^{2+}), la reacción es influenciada por varios factores tales como (Chávez Guerrero, 2006):

Concentración de hierro Fe^{2+} agregado al sistema

Cuando se usa algún mineral como fuente de hierro (como sulfato ferroso $-\text{FeSO}_4-$), existe una relación entre el hierro el peróxido de hidrógeno ($\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$) la cual tiene un valor óptimo de 1:5 y 1:10. A niveles de hierro menores de 50 mg/L, se incrementa el tiempo de reacción (mayor a 10 horas), dado que ocurre un efecto de secuestro a los iones ferrosos que inhiben su participación como catalizador en la reacción. Por el contrario, una concentración alta de hierro no incrementa de forma significativa la rapidez de degradación, además de que crea problemas de control de pH y de generación de lodos fisicoquímicos (hidróxidos).

Estado de oxidación del hierro ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)

Aunque la reacción de Fenton regenera parte de los iones Fe^{2+} , la cantidad de estos iones, en relación a la cantidad de Fe^{3+} en solución, es determinante por que la producción de radicales hidroxilo formados a partir de la descomposición del H_2O_2 aumente si hay mayor cantidad de especie Fe^{2+} .

Concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

Es el reactivo de importancia, ya que a partir de él se generan los radicales hidroxilo que degradarán a la materia orgánica. Por eso, la cantidad necesaria que se debe agregar depende tanto de la cantidad de Fe^{2+} como del tipo de compuesto orgánico a oxidar. Aunque los radicales formados no son selectivos, cada sustancia de tipo orgánico presenta un mecanismo de transformación química diferente y por ende, posee una velocidad de reacción distinta, además de formar subproductos que pueden ser más difíciles de oxidar que los compuestos originales, requiriendo con ello mayor cantidad de peróxido de hidrógeno.

Temperatura de reacción

La rapidez de la reacción de Fenton se ve favorecida por la temperatura, puesto que, aunque el mecanismo puede realizarse en el intervalo de 20°C a 40°C, si se incrementa este factor a valores mayores de 50°C, ocurre la descomposición del peróxido de hidrógeno a agua y oxígeno, sin formar radicales hidroxilo.

pH

El pH es un factor de control, puesto que es causa de precipitación de los iones ferrosos por reacción y transformación a iones férricos, con la formación subsecuente de hidróxidos. También hay la formación de iones ferrosos hidratados, los cuales pasan a especies férricas coloidales, las cuales descomponen de nueva cuenta el peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno.

El siguiente es un resumen de las investigaciones realizadas utilizando el proceso de Electro-Fenton

Tabla No. 2 Investigaciones en tratamiento de aguas residuales por medio del método de Electro-Fenton

Ánodo	Cátodo	Contaminante	Autor
Ti/IrO ₂ /SnC	Difusión de oxígeno	Soluciones sintéticas de 4-clorofenol y anilina	<i>Agladze et al, 200</i>
BDD	Barra de grafito	Herbicidas clorados	<i>Brillas et al, 2004</i>
Hierro	Grafito sólido	Aguas residuales municipales	<i>Durán et al, 2002</i>
Titanio/SnC	Carbón reticular	Soluciones sintéticas de fenol	<i>Fockede, Pierde, 2002</i>
BDD	Carbón vítreo	Colorante índigo carmín	<i>Flox Cristina, et al 2006</i>
Platino	Grafito modificado	Colorantes azos	<i>Guoquan et al, 200</i>
Titanio/TiC	Carbono	Colorante amarillo directo-52	<i>Peralta et al, 2006</i>
Platino	Filtro de carbono	Soluciones sintéticas de bisfenol	<i>Lee et al, 2003</i>
Platino	Barra de grafito	Soluciones sintéticas de fenol	<i>Liu et al, 2007</i>
Hierro	Filtro de carbono	Soluciones sintéticas de dietilenamina	<i>López Ojeda, 2004</i>
Pt, BDD	Carbón, electrodo de difusión de O ₂	Soluciones sintéticas con triclosan, triclocarban	<i>Sirés Ignasi, et al, 2007</i>

Muchas de las investigaciones dan un énfasis primordial a la generación de H₂O₂ sobre la generación de Fe (II). En dichos casos, no utilizan un electrodo de sacrificio para obtenerlo y sólo emplean algún reactivo de laboratorio (como el FeSO₄) como fuente de hierro.

Una de las ventajas principales de los métodos electroquímicos es el de minimizar costos, lo cual sale a relucir cuando se comparan el método de Fenton clásico con el método de Electro-Fenton puesto que en este último los reactivos (en especial el peróxido de hidrógeno el cual es caro) son generados de manera continua.

1.2.1.4 OXIDACIÓN ANÓDICA

Los procesos de oxidación anódica funcionan de manera similar al proceso de Electro-Fenton, sólo que en este caso el único gasto es la energía empleada para generar los productos deseados o el tipo de reacción, sea directa o indirecta, en el ánodo o cátodo. Para el caso de la electro-generación del reactivo de Fenton, se dice que se lleva a cabo por medio de una electrólisis indirecta, puesto que, para llevar a cabo la oxidación de los compuestos orgánicos, es necesario general un intermediario, que en este caso es el peróxido de hidrógeno, para obtener los radicales hidroxilo necesarios para llevar a cabo la transformación química.

La oxidación anódica involucra la reacción electroquímica directa de los compuestos con la superficie de un electrodo, oxidándose a otras sustancias con características diferentes

o llevando (en el caso de su utilización en el tratamiento de contaminantes) a productos con menor toxicidad. En este proceso, el material con que esté fabricado el electrodo es un parámetro muy importante en la oxidación electroquímica puesto que el mecanismo y los productos de alguna de las reacciones involucradas dependen de él.

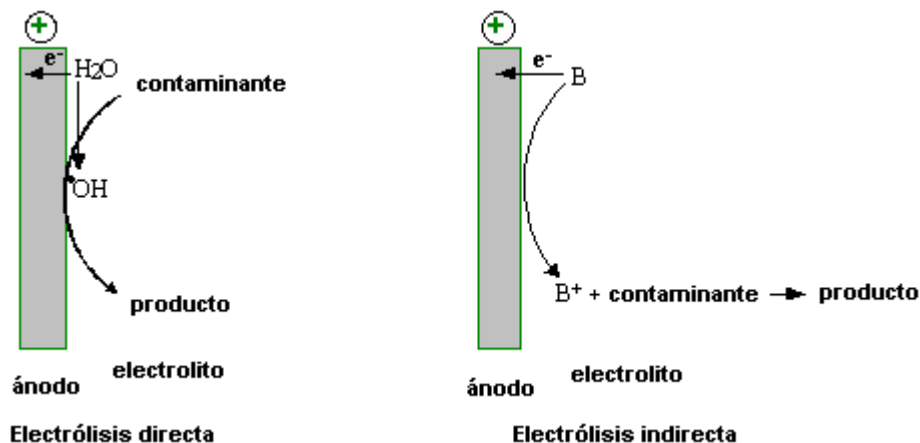
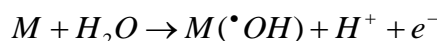


Figura 1.2. Tipo de mecanismos de oxidación anódica: Directa e indirecta

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

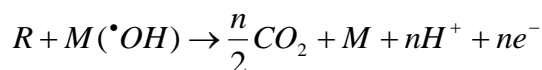
Como se ha mencionado, el proceso que se lleva a cabo es similar para ambos casos:

Formación de radicales hidroxilo fisisorbidos:

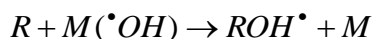


Lo que, en presencia de contaminantes ocurre

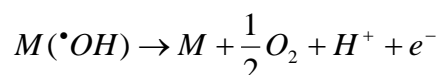
Oxidación total (mineralización):



Oxidación selectiva (conversión):



En ausencia de contaminantes, las reacciones conducen a la formación de O_2



Los productos RO acaban produciendo ácidos carboxílicos que se mineralizan lentamente. En la tabla siguiente se muestra un resumen de las investigaciones empleando electrodos DSA.

Tabla No. 3 Investigaciones electroquímicas empleando electrodos DSA

Cátodo	Ánodo	Contaminante	Densidad de corriente (A/m ²)	Corriente efectiva (%)	Eficiencia de remoción	Comentario	Referencia
Grafito	Grafito plar	Fenol	10-100	24.6-63.5	6-17% COI	Uso de NaOH como electrolito	Kankan et al 1995
Grafito	Pt y Ti/Pt	Fenol	300	N. R.	30% COT	pH= 12, concentración inicial de 1000 mg/ en 0.25 M Na ₂ SO ₄	Kotz et al, 199
N. R.		Amonio	8.5	53	95%	pH= 8.2 usando buff de fosfato, poco desempeño en compuestos orgánicos	Manrincic et al 1978
Placas de zirconio		Glucosa	100-900	15-20	30%	H ₂ SO ₄ 1M	Bonfatti et al 1999
Grafito		15 tipos de compuestos orgánicos	N. R.	5	N. R.	N. R.	Stucki et al, 19
Grafito	PbO ₂	Anilina	I= 2 A	15-40	>90% en 1 h	Concentración inicial 2.7 nM, pH= 2, lecho empacado de PbO ₂	Kira, et al 198
Grafito		Fenol	I= 1, 2, 3 A	N. R.	46-80%	Celda de funcionamiento anódico, concentración inicial 14-56 mM en H ₂ SO ₄ 1 M, lecho empacado de PbO ₂	Sharifian et al 1986
Grafito	Ti/PbO ₂	Fenol	300	N. R.	40% COT	pH= 12, concentración inicial de 1000 mg/ en Na ₂ SO ₄ 0.25 M	Kotz et al, 199
Grafito		Lixiviados	50-150	30% COD	90% COD	N. R.	Cossu et al, 19
Grafito		2-clorofenol	80-160	35-40	80-95% COI	Formación de Pb ²⁺ COD inicial de 1000 mg/L a 25 °C	Polcado et al 1999
Grafito	IrO ₂	Fenol	baja	17	N. R.	N. R.	Comminellis 1992
Alamabre platino		1,4-benzoquinol	N. R.	N. R.	N. R.	Sólo ruptura del anillo aromático	Pulgarin et al 1994
N. R.		Cloro-fenoles	0.6	54	N. R.	Electrolito de Na ₂ SO ₄	Rogers et al, 1999

Tabla No. 3 (continuación)

Acero inoxidable	Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃	2-clorofenol	80-160	35-40	80-95% CO	Se detectó ácido oxálico como intermediario	Polcado et al 1999
Acero inoxidable		Lixiviados	N. R.	N. R.	N. R.	Similar a PbO ₂	Cossu et al, 19
Acero inoxidable	Al/Fe, grafito/malla de acero inoxidable	Aguas residuales de una petroquímica (mezcla de hidrocarburos incluyendo fenol)	5-15 mA/cm ²	N. R.	COD 80% Remoción de hidrocarburos (57-80%)	Mecanismo de electrofloculación y electrocoagulación	Dimoglo et al 2004
Platino	Pt/grafito	Fenol, p-clorofenol	N. R.	N. R.	>97%	Concentración inicial 200 ppm, electrolitos NaOH 0.5 M, NaCl 0.1 M, potencial 5 V	Marappan et al 2005
Difusión gaseosa (PTFE recubierto con carbón)	Ti/IrO ₂ /SnO ₂	Fenol, 4-clorofenol, anilina	0.03-0.07 A/cm ²	100%	100%	Solución electrolito de H ₂ SO ₄ al 10% (pH= 1.5), concentración inicial 250-275 mg/L a pH= 1.5. Soluciones soporte de Na ₂ SO ₄ , NaCl, H ₂ SO ₄ aplicación de O ₂ , concentraciones de anilina (1000 ppm), 4-clorofenol (178 ppm) fenol (282 ppm)	Agladze et al 2007
Grafito	Grafito granular	Fenol	0.03-0.32	70	50-70%	5 meses de operación estable	Award et al 1997
Difusión gaseosa	Pt, Pb/PbO ₂ , RuO ₂ /TiO ₂	Benceno, fenol, N-metil-p-aminofenol	Benceno (20 mA/cm ²) Fenol (500-1000 A/m ²) N-metil-p-aminofenol (300-600 mA)	N. R.	Benceno (94%) Fenol (96-98%) N-metil-p-aminofenol (97-99%)	Electrolito H ₂ SO ₄ 1M Na ₂ SO ₄ 1 M (pH=2-3) concentraciones iniciales: Benceno (0.57mol/l), fenol (100-200-400-800 mg/L), N-metil-p-aminofenol (100-500-1000-2000 mg/L)	Kornienko et al 2007
N. R.	Mezcla de partículas de	Fenol, 2-clorofenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol	N. R.	N. R.	Fenol (83-100%) 2-clorofenol (68-88%) 2,4-diclorofenol (62-75%)	Generación de H ₂ O ₂ Uso de radiación UV para incrementar la eficiencia del proceso de degradación	Batoeva et al 2007

1.2.2 ELECTRODOS BIDIMENSIONALES

Son dispositivos que se caracterizan por estar en forma de cilindros o placas. Corresponden a los electrodos más baratos y simples desde el punto de vista de su construcción.

Los reactores o celdas que operan con estos dispositivos comparten esta simplicidad puesto que sólo emplean, además de un par de electrodos funcionando como ánodo y cátodo, y en casos de necesitarse, una membrana o separador.

El arreglo del equipo consiste en sumergir los electrodos en una solución de electrolito (el cual únicamente cubre el exterior de estos) y al recibir una diferencia de potencial del ánodo al cátodo. La distancia entre ambos electrodos debe ser tan pequeña como sea posible para aumentar la eficiencia de la transferencia de masa y reducir el consumo de energía por una menor cantidad de voltaje requerido. La cantidad o distancia mínima entre los electrodos es usualmente determinada por limitaciones prácticas (por ejemplo el volumen de la celda empleada).

Las desventajas principales de estos arreglos radican en el gran espacio ocupado por los equipos, el volumen de producción (en relación al empleado como reactivo inicial) y por las reacciones que en muchas ocasiones no son selectivas (*Guerrero Ortega, 2000*).

1.2.3 ELECTRODOS POROSOS A BASE DE MEZCLAS DE ÓXIDOS DE METALES NOBLES

Uno de los objetivos de los procesos de electro-catálisis es mejorar la actividad de los electrodos mezclando dos o más componentes buscando una mejora del desempeño de los dispositivos. El aumento en la actividad ocurre en mezclas de óxidos ya que por ejemplo, en el caso del fenómeno de evolución de oxígeno, la afinidad de este elemento en solución difiere entre los mismos componentes del electrodo base. Por esto, los elementos que prevalecen en la selección para la fabricación de electrodos son los que pueden llevar a cabo reacciones complementarias con el oxígeno, resultando en la elección de compuestos provenientes de metales nobles (*Trasatti, 2000*).

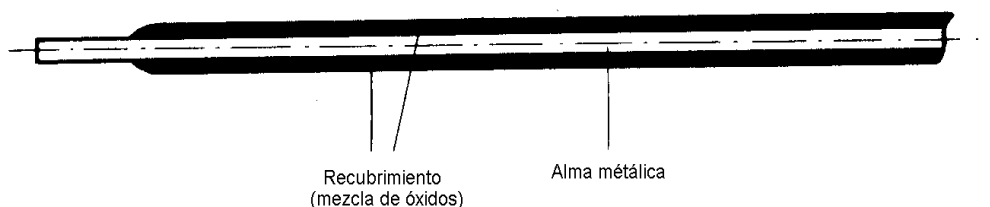


Figura 1.3. Electrodo poroso de tipo DSA

Debido a la gran diferencia en la actividad cuando se emplean mezclas que involucran metales nobles con otros tipos de óxidos metálicos, se logra alcanzar un máximo de actividad a una concentración relativamente baja de componentes, con la ventaja de disminuir el consumo del elemento más caro.

Otra característica a considerar es la porosidad. Esta es inherente a todos los tipos de electrodo hechos con óxido dependiendo del modo de fabricación, puesto que su comportamiento y función depende de las características del óxido metálico con el que fue fabricado.

La porosidad mide la fracción de superficie que es menos accesible a las partículas reaccionantes (superficie interna). En algunos casos, la superficie interna es excluida de la reacción después de los primeros instantes como en el caso de las reacciones de evolución

de cloro, más no para la evolución del O_2 o para el H_2 , debido a la interface entre la capa de óxido y la solución en la solución acuosa. También es un factor que origina un gradiente de pH en la vecindad del electrodo el cual puede ser un detalle a considerar y que puede afectar el proceso de electrólisis.

Los óxidos de metales de transición son los electro-catalizadores más versátiles que se conocen. Los electrodos fabricados con estos elementos muestran una gran actividad para casi cualquier tipo de reacción tal como la evolución del O_2 , reducción de O_2 e incluso evolución del H_2 . La razón para esta actividad se identifica por las reacciones redox superficiales que tienen lugar en los iones metálicos de transición formados, los cuales sirven como sitios activos. Estos centros redox, en conjunción con los intermediarios de interacción moderada, son capaces de catalizar una gran variedad de reacciones de electrodo en un rango de potencial cercano a la de un par redox. Este concepto es una evidencia para la curva de evolución de O_2 , lo cual también está relacionada con la variación lineal del sobrepotencial con la entalpía de formación de hidróxidos (*Trasatti, 2000*).

La teoría electro-catalítica basada en reacciones superficiales redox en sitios activos propone un mecanismo generalizado para las reacciones principales donde el primer paso es “preparado” por la oxidación o reducción, mientras que en pasos sucesivos los sitios activos interactúan con las partículas reaccionantes (H_2O , H^+ o OH^*) formando otro tipo de productos (como O_2 o H_2).

Un ión metálico en un óxido difiere del mismo ión metálico en un metal a causa del ambiente en los que están inmersos. De esta forma, un cierto ión metálico puede ser activo en un metal, en un óxido o en una matriz macrocíclica (por ejemplo, Co) a un cierto grado, dependiendo a su vez de los llamados “ligandos” que se forman durante las reacciones.

La estabilidad es el aspecto fundamental que ha llevado al éxito industrial a este tipo de electrodos. Tres factores se han identificado para lograr este aspecto:

- La formación de productos superficiales solubles
- La fuerza mecánica
- La conductividad electrónica

Los pares superficiales redox actúan como relevos electrónicos; si los compuestos superficiales formados son solubles o se descomponen, entonces son consumidos y la superficie del electrodo se corroe.

Tal es el caso de los electrodos que incorporan RuO_2 en su estructura: En un cierto intervalo de diferencia de potencial, la superficie es totalmente insoluble. Esto es ideal en aplicaciones con potenciales por debajo del límite, logrando que los electrodos tengan prácticamente una vida útil infinita. En el caso de la evolución del O_2 , se lleva a cabo además la formación de especies solubles a causa de que el potencial del electrodo se incrementa a niveles superiores a las del límite teórico (*Trasatti, 2000*).

La corrosión puede ser reducida o minimizada incrementando el límite impuesto por la reacción redox. Esto se logra por medio de la mezcla de óxidos ya que, de acuerdo a las características de los elementos originales, la combinación incrementa el potencial limitante de la oxidación superficial en el dispositivo. Por ejemplo, en una mezcla que contenga RuO_2 e IrO_2 , el IrO_2 se corroe menos que el RuO_2 ; además de que la simple presencia de éste limita la tasa de corrosión del IrO_2 .

Las superficies con óxidos responden al pH de la solución en el cual están inmersas. La versatilidad de las preparaciones termales permite la obtención de microelectrodos (*Kinoshita, et al, 1986*) para mediciones de pH. Además, las superficies “guardan” una gran cantidad de electricidad debido a la gran área superficial, así como del mecanismo de carga en solución acuosa.

1.2.3.1 ELECTRODOS DSA (DIMENSIONAL STABLE ANODES)

Los electrodos *DSA* consisten de un soporte metálico (el cual se busca sea inerte y que comúnmente es titanio -Ti-) conteniendo un recubrimiento metálico hecho de una mezcla de óxidos de metales nobles (véase Figura 2.3).

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

Los principales requisitos de utilización en este tipo de equipo son:

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

En un principio no se empezó con los óxidos de metales nobles. Inicialmente se experimentó con recubrimientos (aleaciones) en ánodos de Ti. Los electrodos de Ti recubiertos de aleación eran activos, aunque no estables bajo las condiciones de trabajo de celdas alcalinas. A consecuencia de esto, se introdujeron los electrodos preparados por descomposición térmica de precursores adecuados, los cuales podían generar óxidos. Un punto era que se creía que estos dispositivos eran semiconductores por la característica que poseen de incrementar su conductividad mediante la adición de componentes

metálicos. Sin embargo, eso era por el hecho de que la reacción propia del metal era la de formar óxidos, lo cual explica la gran conductividad de la capa activa.

Otro punto es que los electrodos convencionales empleados eran grandes y pesados. Los electrodos de óxido podían ser contruidos utilizando cualquier forma que se le diera al soporte de Ti (alambres, rejillas, redes). El gas producido en el ánodo en las celdas alcalinas, podían escapar libremente sin bloquear la superficie del electrodo. La interfase entre los dispositivos podía ser reducida, y la solución de electrolito empleada podía quedar libre de sobresaturación de gases, minimizando la caída óhmica (*Trasatti, 2000*).

Cuando se “dopa” al electrodo por medio de la mezcla de óxidos de elementos diferentes, ocurre el fenómeno del aumento en la actividad electro-catalítica a comparación de los óxidos sólidos o metales simples. Esto es explicado en términos de morfología y área superficial: En ambos casos hay un incremento de la geometría del electrodo, la cual es función de la superficie electro-activa, puesto que se incrementa de manera directa el área superficial. El recubrimiento permite el transporte de carga eléctrica entre la base de metal y la interfase del electrodo y el electrolito. Hay que notar que la elección del recubrimiento se hace con base en su estabilidad electroquímica y por la habilidad de catalizar las reacciones que se buscan desarrollar.

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

De ahí la necesidad de utilizar mezclas de óxidos en la manufactura de electrodos de tipo *DSA*. Por un lado se tiene combinaciones de óxidos puros que se preparan con otros óxidos que funcionan como estabilizadores, los cuales tienen excelentes propiedades conductoras (por ejemplo mezclas con IrO_2 o RuO_2) o con óxidos no conductores (como en el caso de TiO_2 con RuO_2). En algunos casos, pese a la baja actividad electrocatalítica obtenida, esto es deseable porque se obtiene un gran ciclo de vida útil y se minimizan los costos, característica que hace muy atractivos a los óxidos no conductores (*Comninellis et al, 1990*).

Un esquema de la estructura de la capa de recubrimiento formada en la superficie del material soporte en electrodos *DSA* se muestra a continuación, la cual depende de las morfologías presentadas por el uso o la síntesis de la capa.

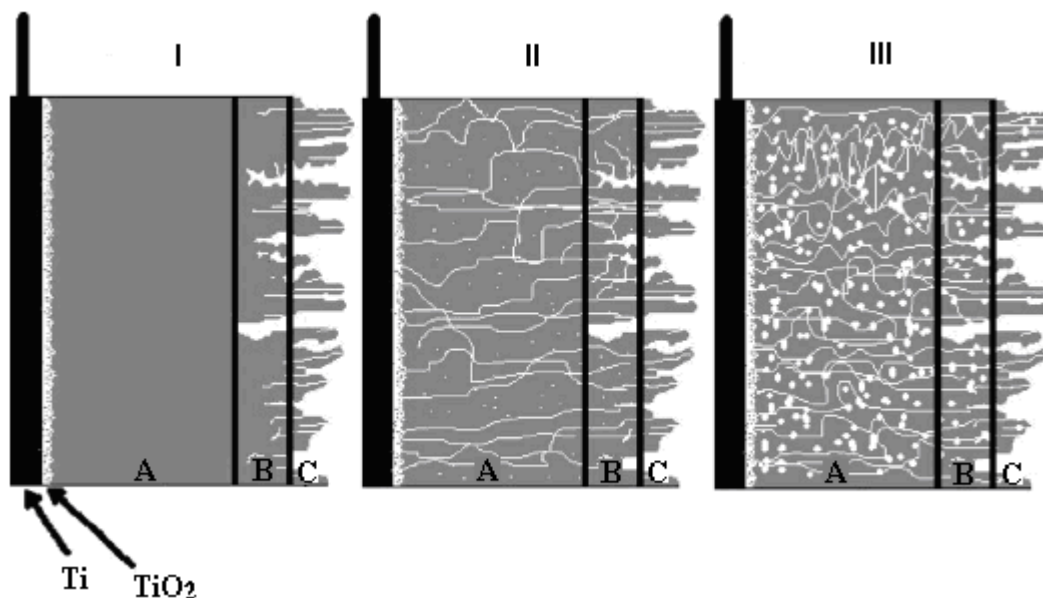


Figura 1.4. Morfología de las capas de recubrimiento en electrodos DSA (Da Silva et al, 2004)

Se distinguen los siguientes tipos

- I. Electrodo estable (morfología compacta)
- II. Electrodo de estabilidad media (capa porosa)
- III. Electrodo de capa inestable (quebradiza)

La capa A representa al óxido en forma comprimida y compacta, la capa B corresponde a una sección de porosidad media y la capa C es una sección sumamente porosa con morfología irregular. En los electrodos de tipo II y III la capa de recubrimiento es frágil y se desprende del soporte metálico por la elevada porosidad interna.

Siempre que se utiliza un sustrato de titanio, independiente de utilizar en la formulación TiO_2 por separado, hay la generación de una interfase de TiO_2 no conductor en la fase de preparación, por lo que se puede dopar esa misma capa a diferentes grados, dependiendo de la solubilidad de los componentes activos que se pueden agregar sobre esta interfase de óxido (Da Silva et al, 2004). La superficie total activa en una capa de óxido está formada por una interfase externa óxido/solución en conjunción con las regiones adyacentes localizadas a través de las partes internas de la estructura irregular del óxido (Lassali, 1999).

Existen diferentes técnicas para elaborar las capas de mezcla de óxidos. La más común es la de recubrir el sustrato de titanio a partir de una solución con una concentración de sales de uno o mas metales nobles, seguida de un tratamiento térmico bajo condiciones de atmósfera controlada, repitiendo varias veces el procedimiento hasta obtener así el electrodo recubierto con la mezcla de óxidos. Otra técnica involucra la anodización del sustrato de titanio para producir una película de óxido con microporos, seguida de un depósito catódico de un catalizador que rellene esos poros formados y que tenga propiedades tales como una alta resistencia al medio en que se vaya a utilizar. Después se le da un tratamiento térmico en una atmósfera oxidante para darle estabilidad (Gueneau de Mussy, et al. 2003).

La calidad de los electrodos preparados por descomposición térmica depende de:

- La naturaleza de las sales solubles y el solvente empleado
- La concentración de la solución que se forma
- Las técnicas de recubrimiento o “pintado” empleadas tales como rociado, barnizado directo, electroforesis, etcétera.
- Número de capas aplicadas y espesor de las películas formadas
- Temperatura de fabricación
- Tiempo del “recocido” del electrodo

Como se ha mencionado, el depósito de algunos de los óxidos formados sobre el metal base no es siempre del 100%, por lo que la composición del recubrimiento en el electrodo recocido es diferente a la de la solución original con que se recubrió (*Comnimellis et al. (1990)*). Para la fabricación de ánodos, se ha reportado que el tantalio y el zirconio son los mejores materiales soporte por reunir las características de estabilidad y conducción eléctrica, pero su alto precio los descarta como elemento a considerar en aplicaciones industriales.

Debido a lo anterior, el metal de propiedades similares que más ha sido propuesto es el titanio (Ti).

El titanio es uno de los metales más versátiles usados en la actualidad debido a la excelente combinación de propiedades mecánicas, baja densidad, resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y costo accesible. Características tales como resistencia a la corrosión y compatibilidad para uso médico son debidas a la formación de una delgada capa de óxido, que pasiva e inhibe las posibles reacciones que pueda tener el propio titanio como metal activo. Para aplicaciones en electro-catálisis, el objetivo es modificar el bajo nivel de conductividad electrónica de la capa de óxido formada, para promover la formación de una capa semiconductor con el llamado “proceso de dopaje” en el que se mezcla algún otro compuesto con el fin de mejorar las propiedades eléctricas.

Cuando se hace un recubrimiento de óxido de manera anódica, su estructura, composición, así como su posible dopaje, es llevada a cabo mediante la implantación de iones. Se ha mostrado que, si se lleva a cabo una polarización anódica después de la implantación de la capa de óxido, se produce una recristalización de la película anódica y la migración de los iones implantados hacia la interface externa entre el electrolito y la capa de óxido.

En el caso de los electrodos DSA que utilizan el titanio como material base y son recubiertos con óxidos de metales nobles para catalizar la evolución del oxígeno, el desempeño relativo basado en los potenciales de electrodo sigue el esquema de $Pt < Pd < Rh < Ir < Ru$ (*Gueneau de Mussy, et al. 2003*).

1.2.4 TEORÍAS DE LA OXIDACIÓN ANÓDICA POR MEDIO DE ELECTRODOS DSA

En la literatura, las investigaciones en donde se emplean electrodos tipo *DSA* proponen mecanismos diferentes.

El primer mecanismo indica que la oxidación de los compuestos orgánicos ocurre por la oxidación electroquímica en la superficie del óxido (o mezcla) metálico con que esta recubierto el electrodo (*Chuanping et al, 2003*).

Esto implica que el óxido metálico reacciona con las moléculas de agua del medio (si están presentes) para formar radicales hidroxilo, las cuales a su vez son adsorbidas de manera parcial en la superficie del electrodo para después oxidar al compuesto orgánico en una secuencia de reacciones competitivas. Los radicales hidroxilo pueden también emigrar hacia el seno de la solución, reaccionando con el compuesto orgánico en menor proporción en lo que este llega a las inmediaciones del electrodo.

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

La oxidación anódica no necesita de una cantidad grande de químicos para tratar las aguas residuales o de necesitar alimentación de O_2 para los electrodos además de requerir pocos accesorios. En algunos ánodos, la oxidación de compuestos orgánicos puede ocurrir sólo bajo condiciones de evolución simultánea de O_2 . Un mecanismo generalizado que ha sido propuesto, indica que la oxidación completa de los compuestos orgánicos hasta CO_2 es llevada a cabo en electrodos *no activos* (electrodos que no participan de manera directa en la oxidación) debido a la formación de los radicales hidroxilo, mientras que la oxidación selectiva es el mecanismo principal que ocurre en los electrodos activos (electrodos que si participan en la oxidación) debido a la formación de un compuesto más oxidado.

En el segundo caso, si hay formación de radicales OH^\bullet , estos se adhieren fuertemente a la superficie del electrodo, desencadenando una oxidación indirecta de compuestos orgánicos por una vía de formación/descomposición de un óxido metálico superior.

Para explicar este tipo de reacciones, se hacen algunas suposiciones:

- El óxido metálico del ánodo (cuyas siglas de identificación es MO_x) participa tanto en la oxidación del compuesto orgánico como en la evolución del oxígeno.
- No hay quimisorción de los compuestos en el ánodo.
- La reacción de oxidación para los compuestos orgánicos y para las especies activas MO_{x+1} son de primer orden.
- La reacción de evolución de oxígeno es de primer orden con respecto al MO_{x+1} .

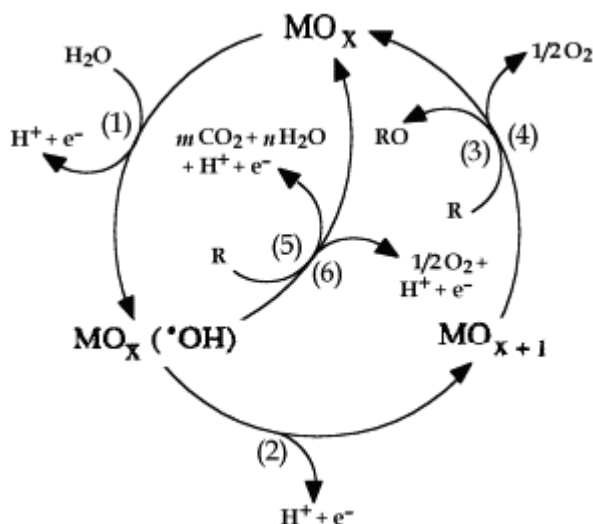
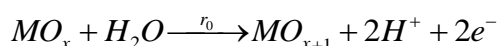
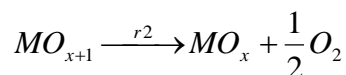
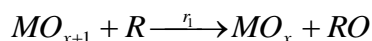


Figura 1.5. Representación de la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos en ánodos de óxidos metálicos (Comnimellis et al, 1996).

El modelo involucra tres diferentes reacciones. La primera, de tipo electroquímico, lleva a la formación de las especies activas (MO_{x+1}) por la descarga de H_2O

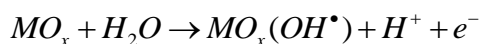


La especie MO_{x+1} es la responsable de las reacciones de oxidación y evolución de O_2 existiendo además una competencia entre estas.



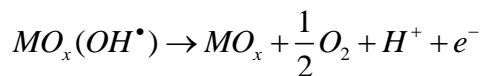
Estas reacciones tienen lugar en ambos mecanismos de oxidación orgánica y de evolución del oxígeno, teniendo la regeneración del óxido metálico MO_x en adición a su estado más oxidado MO_{x+1} (Comnimellis et al., 1996). En los electrodos DSA, la oxidación electroquímica de los compuestos orgánicos ocurre por medio de la evolución simultánea de reacciones con el oxígeno disuelto en el medio. Estas son reacciones secundarias que compiten con la oxidación orgánica misma y en determinado casos, disminuyen la eficiencia de la corriente del proceso entero.

El llamado proceso de evolución del oxígeno engloba todas aquellas reacciones secundarias responsables de generar O_2 , las cuales, dependiendo del caso, aumentan o disminuyen la eficiencia de la corriente en los procesos electroquímicos de oxidación de compuestos orgánicos. El mecanismo propuesto para estas reacciones involucra la descarga de moléculas de agua sobre la superficie del óxido metálico.

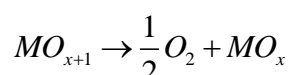
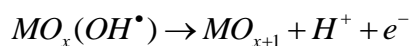


Dependiendo de las características del material empleado como ánodo, el proceso de evolución de oxígeno se dará por dos vías diferentes:

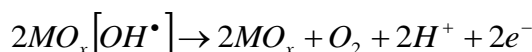
La primer ruta es la oxidación de radicales hidroxilo adsorbidos débilmente



La segunda vía es la formación de un óxido metálico superior seguido por la reacción de evolución misma



Así mismo, los radicales hidroxilo pueden interactuar con otros para formar oxígeno molecular y completar la electrolisis de las moléculas de agua.



Así, durante procesos de oxidación de compuestos orgánicos, puede existir una baja eficiencia debido a que estas reacciones entran en competición con los mecanismos de evolución de oxígeno en el lado anódico. De esta forma, el poder de oxidación del ánodo está relacionado directamente al material del cual esta hecho y con ello, el sobrepotencial necesario para sobrepasar o propiciar dichos mecanismos competitivos.

1.2.4.1 EFECTO DEL pH EN REACCIONES DE OXIDACIÓN ANÓDICA

En investigaciones utilizando electrodos recubiertos con RuO₂ como elemento electrocatalítico para el mecanismo de oxidación anódica, las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos se ven favorecidas en medio ácido.

Esto es a causa de que los procesos de evolución de oxígeno tienen mayor predominancia y son cinéticamente superiores que en medio alcalino. A valores de pH bajos, ocurre la preferencia o selectividad en favor de las reacciones de oxidación orgánica (*Huang et al; 1991; S. Aquino Neto et al, 2009*).

1.2.4.2 CLASIFICACIÓN DE LOS ELECTRODOS DSA DE ACUERDO A LAS MODELOS DE REACCIÓN

Tomando de referencia los modelos de oxidación previamente descritos, los electrodos DSA se pueden clasificar en *activos* o *no activos* dependiendo de las características del material con los que están fabricados.

Los electrodos *activos* emplean la oxidación de los compuestos orgánicos vía la formación de óxidos superiores del mismo compuesto metálico (MO_{x+1}), siempre que exista un estado más alto de oxidación (por ejemplo, en los recubrimientos de IrO₂), generando una oxidación selectiva.

Los electrodos *no activos* no presentan un estado más elevado de oxidación, por lo que las especies orgánicas son oxidadas directamente por la adsorción de un radical hidroxilo (como es el caso del SnO_2 o el PbO_2). Sin embargo, ningún electrodo es completamente activo o no activo, por lo que siempre muestran comportamientos con ambas características.

En los tratamientos de aguas residuales, la evolución anódica del oxígeno pueden causar pérdidas de poder, las cuales reducen la eficiencia global de corriente para las reacciones de oxidación tanto directa como indirecta.

Por esto es importante la adecuada selección del material para el caso de los ánodos, siendo deseable que tengan un gran potencial de evolución de oxígeno para minimizar esas pérdidas de energía debido a las reacciones con el oxígeno (*Li et al, 2005*).

Un resumen de las investigaciones en el uso de estos electrodos se muestra a continuación.

Tabla No. 4 Investigaciones en el empleo de electrodos DSA. Tratamiento de contaminantes por el mecanismo de oxidación anódica

Tipo de electrodo	Sustancia de investigación	Autor
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	Solución sintética de fenol	Kotz, et al, 1991
Ti/PdO-Co ₃ O ₄	Colorante orgánico (concentración en valor de DQO= 1424 mg/dm ³)	Szpyrkowicz et al, 2001
Ti/RhO _x -TiO ₂	Colorante orgánico (concentración en valor de DQO= 1424 mg/dm ³)	Szpyrkowicz et al, 2001
Ti/MnO ₂ -RuO ₂	Colorante orgánico (concentración en valor de DQO= 1424 mg/dm ³)	Szpyrkowicz et al, 2001
Ti/Pt-Ir	Colorante orgánico (concentración en valor de DQO= 1424 mg/dm ³)	Szpyrkowicz et al, 2001
Ti/RuO ₂ -TiO ₂	Colorante orgánico (concentración en valor de DQO= 1424 mg/dm ³)	Szpyrkowicz et al, 2001
Ti/Pt	Colorante orgánico (concentración en valor de DQO= 1424 mg/dm ³)	Szpyrkowicz et al, 2001
Ti/Ir _x -PtO _x	Solución sintética de fenol (concentración= 100 mg/L)	Azni et al, 2002
Ti/Pt	Anilina (solución con 1000 ppm de anilina)	Brillas et al, 2002
Espuma de Ti recubierta con Sb dopado y SnO ₂	Solución sintética de fenol (concentración= 1 g/l)	Fockedey E. et al, 2002
Ti/BBD, Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	Soluciones sintéticas de fenol	Chen Xueming et al, 2004
Ti/RuO ₂ , Ti/PtPdO	Soluciones sintéticas de fenol (concentraciones= 200 y 1000 mg/L)	Chavez Guerrero et al, 2006
Ti/Ru _{0.3} Ti _{0.7} O ₂ modificado con Pt y PbO ₂	Solución de formaldehído	Forti C. et al, 2006

1.2.5 MATERIALES DE RECUBRIMIENTO DE ELECTRODOS CATALÍTICOS

1.2.5.1 ÓXIDO DE RUTENIO (RuO₂)

El óxido de rutenio RuO₂ fue utilizado por primera vez como material para fabricación de electrodos en 1968. Es uno de los compuestos más ampliamente usados en aplicaciones electroquímicas por sus cualidades electro-catalíticas ya que, cuando es empleado como parte activa en un ánodo, tiene la capacidad de sobrepasar el potencial necesario para los procesos de evolución de oxígeno, posee una gran estabilidad mecánica y una gran capacidad oxidante dependiendo de las condiciones de operación., siendo dicha capacidad oxidante sólo superada por óxidos de otros metales nobles como Ir y Pb.

Cuando se usa para la oxidación de compuestos orgánicos, promueve reacciones de conversión, las cuales pueden llegar, además de mineralización a CO₂ y agua, a la generación en algunos casos de CO (Madhavaaram et al, 2001).

1.2.5.2 ÓXIDO DE TITANIO (TiO₂)

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

Puede existir en forma de tres compuestos cristalinos: *Rutilo*, *anatasa* y *brookite*. Solamente la *brookite* no tiene usos en investigaciones experimentales. Tanto la forma rutilo, como anatasa muestran estructuras cristalinas de clase octahédrica. En la primera hay una ligera distorsión en la estructura que ocurre cuando la unidad es alargada más allá de una forma cúbica. En la forma anatasa, la distorsión de la estructura cúbica es mas significativa, resultando en una simetría menos ortorómbica.

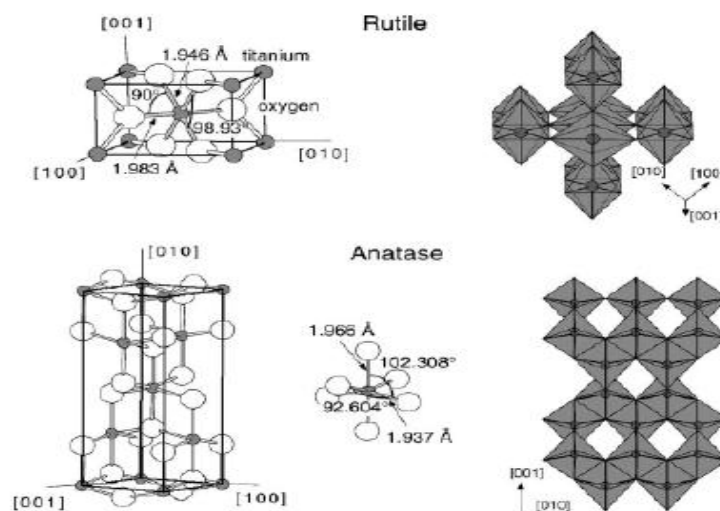


Figura 1.6. Estructura de las formas de TiO₂ (Fares, 2003)

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

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

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

removidas, pueden causar turbidez, lo que dificulta el tratamiento posterior (Tabishi.*et al*, 2007). Debido a esto, y desde un punto de vista económico, las técnicas de inmovilización en un sustrato son la solución más viable. Para la inmovilización de TiO_2 en soportes se han investigado muchas técnicas, involucrando el estudio en sustratos tales como vidrio, cuarzo, arena, sílica, carbón activado, zeolita, fibras de carbono, placas y mallas metálicas.

El mecanismo general propuesto involucra la excitación de fotones provenientes de la banda de excitación, lo que promueve la generación de radicales $\text{OH}\cdot$ y promoviendo reacciones de oxidación. Más adelante se describirá a fondo tal mecanismo.

1.2.5.2.1 CASO PARTICULAR: ELECTRODOS DE TiO_2 DOPADOS CON RuO_2

Los electrodos *DSA* de TiO_2 más conocidos son aquellos que emplean la mezcla de óxidos tanto de titanio como de rutenio en una relación que puede variar desde un 30% en mol de RuO_2 y 70% mol de TiO_2 hasta proporciones que llegan al 20 y 80% respectivamente. Cuando se “*dopa*” al electrodo de esta manera, se logra obtener un gran desarrollo de superficie porosa (lo que incrementa el área superficial), proporciona más adherencia de la película de óxido hacia el soporte, aumenta la actividad catalítica, la selectividad y la resistencia a la corrosión (incluyendo los procesos que involucren electrólisis de cloro), además de mantener su desempeño aún a través de varios años de trabajo continuo (Evdokimov, 2002).

1.2.5.3 METODOLOGÍAS DE PREPARACIÓN DE ELECTRODOS *DSA*

Existen diferentes clasificaciones para los procedimientos de síntesis utilizados en la obtención de electrodos de óxidos mixtos, desde el punto de vista de la naturaleza física de los reactivos, pueden distinguirse:

- I. Reacciones líquido-sólido: Métodos químicos sol-gel, coprecipitación y complejamiento, métodos físicos como aerosoles, evaporación y liofilización.
- II. Reacciones sólido-sólido: Método cerámico, método hidrotermal, método de descomposición de precursores mixtos, oxidación de aleaciones.
- III. Reacciones sólido-gas: Descomposición de halogenuros y de alcóxidos volátiles.

En las investigaciones de los últimos años, el método sol-gel ha sido la alternativa más usada para obtener películas de óxidos y mezclas sobre el sustrato, con características especiales en su composición y propiedades. Existen varios métodos de preparación en la tecnología sol-gel, las cuales dependen de los precursores empleados, sean orgánicos u inorgánicos (López Jiménez, 2007):

El material empleado como soporte debe tener las siguientes características:

- Favorecer sobre su superficie un fuerte enlazamiento tanto químico como físico con las partículas del óxido metálico sin afectar su actividad.
- Ofrecer una gran área superficial

- Permitir el diseño de los reactores que incrementen los procesos de transferencia de masa o carga
- En una configuración de tipo físico, favorecer la separación de fases líquido sólido
- Ser químicamente inerte
- Dado el caso, poder ser reciclable o reusable

1.2.5.4 ENVENENAMIENTO DE ELECTRODOS

Existe un fenómeno llamado envenenamiento o pasivación que afecta a los electrodos recubiertos de óxidos metálicos. Dicho fenómeno incrementa la resistencia eléctrica de la superficie, minimizando tanto la transferencia de electrones como la transferencia de masa de la sustancia en el seno de la solución a los electrodos, reduciendo la eficiencia de los propios procesos redox que se llevan a cabo durante los procesos de electrólisis.

Se cree que esto es a causa de los subproductos formados durante el ataque a los compuestos orgánicos, por ejemplo, para el caso del mecanismo de reacción con los radicales hidroxilo, lo que forma una especie de recubrimiento o película en la superficie del electrodo.

Una manera de minimizar esto, consiste en enfocar las investigaciones para la búsqueda de materiales nuevos que presenten tanto una alta eficiencia de transmisión de corriente como una resistencia grande a la pasivación o envenenamiento (*Rodgers, 2000*).

Otra opción es forzar a los electrodos para que funcionen de manera que los procesos de oxidación sean primordialmente por la formación de radicales hidroxilo por la reacción con el agua u oxígeno y posterior ataque de estos a los compuestos contaminantes, esto puede minimizar la posibilidad de que los subproductos puedan recubrir al electrodo ya que se reduce la interacción directa entre los subproductos orgánicos con la superficie del electrodo.

En el caso de la oxidación de compuestos con fenoles, cualesquiera que sean los productos de la oxidación inicial, todos esos compuestos son susceptibles de reaccionar con los radicales fenoxi, generando compuestos insolubles y ser causantes del posible envenenamiento de los electrodos *DSA* (*Rodgers, 2000*).

1.3 PROCESOS DE OXIDACIÓN DE CONTAMINANTES EN FASE ACUOSA MEDIANTE REACCIONES FOTOCATALÍTICAS

En todos los procesos que involucran la fotocatálisis la fuente de energía primaria es la radiación o luz ultravioleta (UV). A continuación se describirán los mecanismos más conocidos.

1.3.1 FOTOLISIS

La fotolisis, también llamada fotodisociación o foto-descomposición, es una reacción química en la cual un compuesto o molécula es descompuesto por medio de fotones. Este mecanismo no está limitado sólo a la luz visible, sino a cualquier tipo de radiación con energía suficiente para efectuar el mecanismo de ruptura (como la radiación ultravioleta, rayos X o rayos gama).

La luz ultravioleta es parte del espectro electromagnético de radiación, la cual está situada entre las bandas de rayos X y la luz visible, con longitudes de onda que van desde 180 hasta 400 nanómetros. La luz ultravioleta conocida generalmente como UV, es emitida en tres diferentes bandas: UV-A, UV-B y UV-C. La luz UV que se genera en las llamadas lámparas de UV, es radiada por tubos de cuarzo que contienen vapor de mercurio, el cual es el emisor. Cuando se induce una corriente eléctrica en los polos, se genera un arco voltaico que ioniza a los átomos de este metal (Hg), en donde los electrones incrementan su energía hasta que son convertidos en fotones de luz UV.

Se emplea comúnmente como germicida, inactivando los cinco principales grupos de microorganismos (virus, bacterias, hongos, algas, y protozoos) por el mecanismo de penetrar la pared celular llegando hasta el núcleo y provocando daño a la cadena de ADN, impidiendo su reproducción.

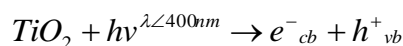
Se ha utilizado en tratamiento y degradación de compuestos orgánicos (por ejemplo fenol) dado que la energía contenida en la radiación UV es capaz de romper los enlaces de la molécula, generando subproductos iniciales de oxidación.

El punto negativo es que dicho mecanismo es ineficiente cuando se incrementa la concentración de los compuestos orgánicos, teniendo que emplear agentes oxidantes secundarios (H_2O_2 , O_3) de manera que puedan obtenerse, por reacciones complementarias con la luz UV, radicales hidroxilo, los cuales degradarán con mayor eficiencia dicha materia orgánica.

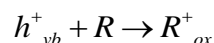
1.3.2 FOTOCATÁLISIS

Se fundamenta en la interacción entre un semiconductor y la radiación UV en la que se genera lo que denominaron "*huecos de pares de electrones*" en la superficie del semiconductor, los cuales están cargados eléctricamente, reaccionando con las sustancias orgánicas y con el agua.

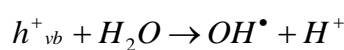
En el caso de estudio, la iluminación con energía irradiada más grande que la energía del ancho de banda (E_{gb}) del semiconductor ($h\nu > E_{gb} = 3.2 \text{ eV}$) en el caso de TiO_2 en forma anatasa) genera "*hoyos*" en la banda de valencia (h^+_{vb}) y electrones en la capa de conducción (e^-_{cb}), según la siguiente ecuación:



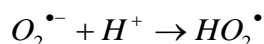
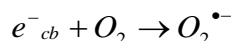
Debido a esta característica energética, el TiO_2 en forma anatasa sólo puede ser activado por luz ultravioleta de longitudes de onda menores a 400 nm. Los hoyos fotogenerados en la banda de valencia (h^+_{vb}) y los electrones de la banda de conducción (e^-_{cb}) pueden recombinarse para liberar calor o dirigirse por vías separadas hacia la superficie del TiO_2 , donde pueden reaccionar con las especies adsorbidas en la superficie del catalizador como en el caso de los compuestos orgánicos:



También existe la generación de radicales libres

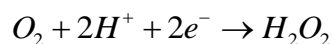


La oxidación del agua o de los iones de hidróxido realizada por el “*agujero u hoyo*” en la capa de valencia (h^+_{vb}) puede generar radicales hidroxilo (OH^\bullet). La banda de conducción de electrones (e^-_{cb}) puede reaccionar con el oxígeno molecular para formar radicales en forma de aniones de superóxido, $O_2^{\bullet-}$, los cuales pueden ser el punto inicial para otro tipo de reacciones complementarias tales como

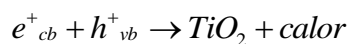


Así, a la generación de radicales hidroxilo se suma a la de los radicales perhidroxilo (HO_2^\bullet) los cuales pueden ayudar a oxidar a los compuestos orgánicos. La porosidad del fotocatalizador (como el TiO_2) en la superficie del soporte es una ventaja, debido a que aumenta el área real y con ello el número de huecos formados en la banda de valencia, incrementando la generación de radicales.

Resumiendo, en un primer caso, se generan mecanismos de reacción de tipo redox, mediante los cuales se pueden oxidar directamente los compuestos de tipo orgánico sobre la superficie del semiconductor. En el segundo caso, la reacción de ruptura del agua forma radicales OH^\bullet . Al mismo tiempo, los electrones pueden reaccionar con el oxígeno disuelto para producir H_2O_2 en un esquema muy similar a un mecanismo electroquímico de acuerdo a la siguiente ecuación



O pueden combinarse en otras reacciones de adsorción con los radicales OH^\bullet como indican las siguientes reacciones:





Si no es posible la degradación total de los contaminantes, al menos se logra un cambio estructural de las sustancias, logrando la disminución de la toxicidad de los efluentes por medio de oxidaciones parciales, las cuales las hacen aptas para un tratamiento posterior (Alemany et al. 1997, Horikoshi et al. 2002, An et al. 2002., Peralta et al. 2006 y Peralta et al. 2008).

1.3.3 FOTOELECTROCATÁLISIS

La aplicación de voltaje externo al proceso netamente fotocatalítico (llamado entonces proceso fotoelectrocatalítico) convierte al fotocatalizador en un foto-ánodo, de manera que los procesos de recombinación de los electrones generados debido a la radiación UV se retardan, así como la reacción de foto-reducción misma del oxígeno, de acuerdo a la siguiente reacción



Dicha reacción se minimiza debido a que el electrón no actúa sobre el semiconductor sino que se incorpora al circuito eléctrico (Alemany et al. 1997, Horikoshi et al. 2002, An et al., Peralta et al. 2006 y Peralta et al. 2008).

Se han realizado modificaciones a estos procesos en vías de mejorar su rendimiento, tales como dopar los materiales empleados como fotocatalizadores con iones, depositación de metales nobles, fotocatalisis asistida con aplicación de voltaje externo (el método de la fotoelectrocatalisis).

De igual forma, las investigaciones buscan encontrar materiales que resulten ser un buen soporte para los procesos involucrados, ya que por la naturaleza de las reacciones involucradas, comparten características similares a los usados en aplicaciones electroquímicas:

Las propiedades buscadas son:

- Ser transparente a la radiación UV o no minimizar u obstaculizar el proceso de irradiación hacia el foto-catalizador
- Tener fuerte adhesión tanto química como física sobre su superficie sin afectar la actividad química del recubrimiento
- Debe ofrecer un área superficial grande
- Dependiendo del modo de aplicación, que su configuración física favorezca la separación líquido-sólido
- Permitir un diseño de reactor que favorezca los procesos de transferencia de masa
- Ser químicamente inerte

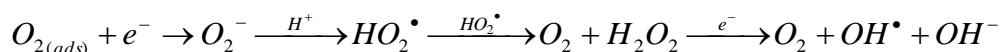
- También son deseables las características de poder ser reciclable y con capacidad de re-uso

1.3.3.1 EFECTO DEL AIRE EN LA OXIDACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS POR EL MECANISMO DE FOTOCATÁLISIS CON TiO₂

El efecto de flujo de aire hacia el seno de soluciones con compuestos orgánicos incrementa el proceso de degradación. Esto es debido a que, por un lado, se incrementa la turbulencia y con ello los procesos de transferencia de masa, y por el otro aumenta la generación de radicales hidroxilo en el medio.

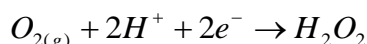
Esto puede explicarse de la siguiente manera:

Al burbujear aire al sistema, el medio se satura con oxígeno disuelto, el cual mejora la eficiencia de oxidación al aumentar la separación de los electrones foto-generados con los "hoyos" sobre la superficie del catalizador, incrementando la concentración de radicales OH•. El oxígeno molecular adsorbido sobre la superficie del TiO₂ atrapa los electrones de la banda de conducción para formar iones superóxido (O₂⁻), por lo que más radicales OH• son formados, convirtiéndose en un mecanismo secundario de degradación. El mecanismo de reacción es el siguiente (*Seiró et al, 2001*):



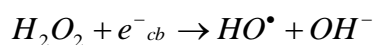
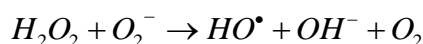
De igual forma, cuando hay oxígeno disuelto en el medio, éste puede funcionar como secuestrador de los electrones fotogenerados, lo que puede combinarse con el efecto de generación de OH• sobre la superficie del TiO₂ si se emplea a su vez como ánodo en un circuito electroquímico debido al mecanismo de evolución del oxígeno en medio acuoso (*An et al; 2002*).

El TiO₂ tiene otra característica peculiar: Generar H₂O₂ sobre su superficie cuando se le hace incidir radiación ultravioleta, acuerdo a la siguiente reacción:



La presencia de peróxido de hidrógeno en el seno de la solución incrementa a su vez el efecto en la oxidación, debido a que el H₂O₂ es un mejor aceptor de electrones que el oxígeno molecular. Esto por el mínimo requerimiento de energía para producir radicales OH• al descomponerse a causa de ser foto-sensitivo a la radiación UV (*Tasbihi et al., 2007*).

Las reacciones que describen el proceso anterior son



Una desventaja aparente es que, si se incrementa demasiado el número de burbujas en la solución por el incremento de aire en el sistema, estas pueden obstruir la absorbancia de

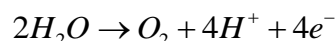
la luz UV sobre el fotocatalizador disminuyendo la eficiencia global del proceso (lo que se conoce como *efecto sombra*).

1.3.3.2 EFECTO DEL pH EN REACCIONES DE FOTOCATÁLISIS

Dado que el TiO₂ tiene un comportamiento anfotérico, éste cambia las propiedades de su superficie cuando el pH de la solución se modifica. Si las soluciones son ácidas, se genera una atracción entre el TiO₂ inmovilizado y las moléculas de tipo orgánico lo que resulta en una mayor cantidad de sustancia adsorbida en la superficie, la cual está cargada positivamente. Para soluciones con pH mayores de 6.8, los grupos con carga negativa sobre la superficie del TiO₂ se incrementan, generando el efecto opuesto. Así, los valores menores de pH facilitan la adsorción de las moléculas orgánicas en la superficie del TiO₂, incrementando los mecanismos de degradación resultantes (*Tabishi.et al, 2007*).

La relación entre el potencial de oxidación aplicado con el pH puede relacionarse a los mecanismos de oxidación involucrados. Si hay reacciones de oxidación del agua, entonces se generan iones H⁺, reduciéndose el valor del pH.

La reacción es

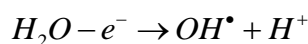


Si el pH tiene un valor muy alto, puede ocurrir que existan bajas densidades de corriente debido a un posible envenenamiento del foto-catalizador por la formación de subproductos de oxidación que lo pueden recubrir o por la generación de reacciones competitivas o síntesis de otros compuestos que puedan ser más difíciles de oxidar que las sustancias originales (*Rodgers, 2000*).

Bajo radiación UV, los recubrimientos de TiO₂ sin dopar pueden volverse hidrofílicos. Esto es debido a la densidad en la superficie de los grupos OH (las moléculas de agua son propensas a formar puentes de hidrógeno con dichos grupos OH). El TiO₂ puede reaccionar y formar especies tales como Ti-OH-Ti en la superficie, las cuales, al momento de ser irradiadas provocan una excitación fotónica en el átomo de oxígeno, debilitando el enlace formado de Ti-O. Hay entonces una adsorción disociativa de las moléculas de agua, las cuales actúan como agentes nucleofílicos, liberando agentes superficiales en la forma de Ti-OH y liberando un protón. Esta adsorción se completa por la formación de un radical hidroxilo a partir de la molécula de agua.

Si se asume que las dos especies de Ti-OH son menos estables que la conformada por Ti-OH-Ti, hay una disminución gradual en la superficie de los grupos OH (y con ello una disminución en el carácter hidrofílico), pudiendo esto ocurrir al momento de cesar la radiación o en un ambiente a oscuras. Este carácter reversible implica en un medio acuoso, la formación de H₂O₂ (*Agrios et al 2005*).

El posible incremento en la concentración de H₂O₂ debido a la interacción entre la luz UV y el TiO₂ puede ser explicado por la polarización anódica del TiO₂, aunado a si se utiliza la propiedad fotocatalítica antes mencionada





Un resumen de investigaciones en fotocatalisis con el empleo de TiO_2 para la oxidación de compuestos orgánicos se muestra a continuación

Tabla No. 5 Investigaciones con el uso de la Fotocatalisis para el tratamiento de compuestos orgánicos

Mecanismo	Contaminante	Eficiencia de remoción	Comentario	Referencia
Fotólisis directa	Fenol	30% (medido como COT)	Radiación UV de $\lambda = 365$ nm	Peralta et al, 2008
Fotocatalisis con UV/ TiO_2	Fenol	90%	Uso de varios soportes para el TiO_2 , luz UV de $\lambda = 254$ nm con una intensidad de $5400 \mu W/cm^2$	Tasbihi et al, 2001
Fotocatalisis con UV/ TiO_2 asistido con H_2O_2	Fenol y residuos de aceite de oliva	>90% mas remoción de color	Prueba de varios tipos de catalizadores de TiO_2 , Luz UV de $\lambda = 366$ nm	Silva et al, 2007
Fotocatalisis con UV/ TiO_2	Bisfenol-A	>90%	TiO_2 inmovilizado en tubos de vidrio como soporte	Jong-Min et al, 2006
Fotocatalisis con UV/ TiO_2 fotoelectrocatalisis	Azul de metileno	95% para UV/ TiO_2 87% para fotoelectrocatalisis	Luz UV de $\lambda = 365$ nm	Tai-Cheng et al, 2002)
Fotocatalisis con UV/ TiO_2	Ácido benzoico	>99%	Suspensiones de TiO_2 , identificación de subproductos	Vlegraki et al; 2006
Fotocatalisis asistida con fotoelectrocatalisis	Fenol y compuestos fenólicos	90% para fotocatalisis 87% para fotoelectrocatalisis	Sistema de mallas de $\beta-PbO_2$ (ánodo), Ni-Cr-Ti (cátodo), luz UV de $\lambda = 254$ nm	Zucheng et al, 2006
Fotólisis asistida con H_2O_2	Fenol	65%	Uso de diodos noveles emisores de luz UV de $\lambda = 265$ nm, combinado con la adición de H_2O_2	Vilhunen et al, 2006
Fotocatalisis asistida con fotoelectrocatalisis	Colorante azo Naranja-II	>50%	TiO_2 inmovilizado en vidrio de oxido de indio, luz UV de $\lambda = 365$ nm	Peralta. M., 2007
Fotocatalisis con UV/ TiO_2	2-clorofenol	50%	Soporte recubierto de TiO_2 funcionando como ánodo y expuesto a luz UV de $200 w/m^2$ intensidad	Young et al, 2006
Fotocatalisis con UV/ TiO_2	Fenol	Oxidación de más de $100 mg/L$	Substrato de fibra de vidrio, moliendo hasta obtener rodillos, luz UV de $\lambda = 365$ nm	Medina et al, 2006
Fotocatalisis con UV/ TiO_2	Fenol, guayacol, 2-clorofenol, catecol	>99% en todos los casos	Suspensiones acuosas de TiO_2	Peiró et al, 2001
Fotocatalisis con UV/ TiO_2	Tensoactivo p-nonilfenol polietoxilato (NP9)	>90%	Suspensiones acuosas de TiO_2 y empleo de tela de fibra de vidrio como soporte	Horikoshi et al, 2006
Fotocatalisis con UV/ TiO_2	Compuestos orgánicos volátiles tales como tricloroetileno, acetona, metanol, tolueno	>50%	Tubo Pyrex recubierto con TiO_2 iluminado con luz UV de $254 nm-352 nm$	Sang et al, 2002

1.4 FENOL

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

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

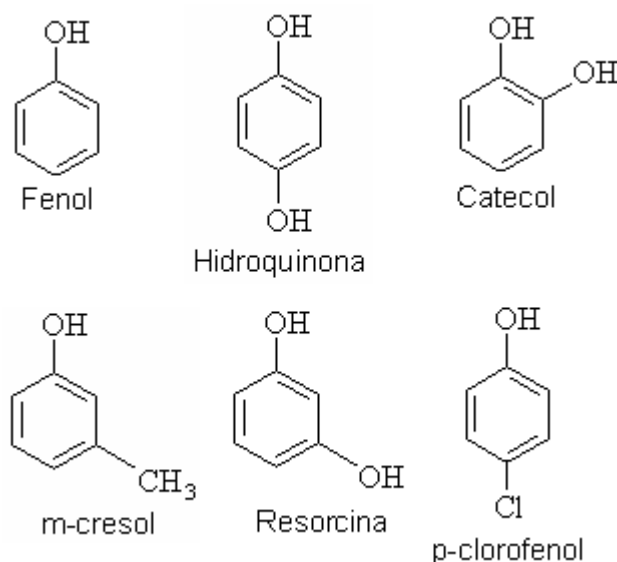


Figura 1.7. El fenol y sus derivados más comunes (*Morrison et al., 1990*)

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

Tabla No. 6 Generación de químicos y compuestos orgánicos en la industria (Hernández et al, 1998)

Industria	Contaminante
Petrolera y química	Petróleo crudo, aceites. Naftas, aromáticos, mercaptanos, fenol sulfuro de hidrógeno
Carbón	Fenol, piridina, grasas, amoníaco, hidrocarburos
Pulpa y papel	Mercaptanos, sulfitos, cetonas, alcoholes, aldehídos
Tintes y pintura	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , fenoles, aminas, colorantes
Polímeros	Alcoholes, hidrocarburos, fenoles, aldehídos
Industria del color	Color, cloruros, HCl, mercurio

1.4.1 PROPIEDADES QUÍMICAS DEL FENOL

El fenol, también conocido como ácido carbólico, es una sustancia inflamable, corrosiva y muy tóxica. En estado puro es un sólido cristalino que funde a 41 °C, con un punto de ebullición de 182 °C. Es muy soluble en agua a temperatura ambiente y en varios tipos de solventes orgánicos (hidrocarburos aromáticos, alcoholes, éters, etcétera). Es el alcohol aromático más simple, el cual se caracteriza por un grupo hidroxilo unido al anillo bencénico.

Tiene baja solubilidad en hidrocarburos alifáticos. El grupo OH le da la propiedad al grupo fenilo de ser lo suficientemente reactivo para poder llevar a cabo reacciones de sustitución de manera principal en las posiciones "orto" y "para". Los compuestos fenólicos forman puentes de hidrógeno más fuertes que los alcoholes alifáticos.

Difiere de los alcoholes alifáticos en que el grupo hidroxilo está unido a un átomo de carbono saturado en estos últimos. Debido a la tendencia del orbital *pi* de superponerse entre el carbono y el oxígeno, el fenol puede perder fácilmente el ión H⁺ del grupo hidroxilo, resultando en un incremento en la acidez, de manera más pronunciada que con los alcoholes alifáticos, pero menor a comparación con los ácidos carboxílicos (Chow, 1998).

Puede perder fácilmente el ión hidrógeno H⁺ del grupo hidroxilo generando el anión fenolato (C₆H₅O⁻), el cual reacciona con bases fuertes para formar sales llamadas de igual manera, fenolatos.

Se sintetiza por hidrólisis de clorobenceno (proceso Raschig) o por la oxidación de cumeno en aire para formar hidroperóxido de cumeno, el cual es convertido a fenol, y acetona como subproducto (proceso Cumeno). Los fenoles son ácidos y reaccionan con bases fuertes para formar sales de metales alcalinos conocidos como fenóxidos. La reacción más importante del fenol es la condensación con formaldehído (en la cual también se produce agua). Los derivados clorados del fenol (clorofenoles) sirven para hacer herbicidas y como preservadores de la madera. Los derivados comerciales más importantes son: Bisfenol A, policarbonatos y resinas epóxicas, resinas fenólicas, ciclohexano, caprolactamas, alquilfenoles, ácido salicílico. También es materia prima para resinas termoajustables, drogas farmacéuticas, colorantes, pesticidas y explosivos. El 50% del fenol que se produce se usa para hacer resinas fenólicas, mientras que el 17% se

emplea en la fabricación del bisfenol-A. Este producto es la base para la producción de resinas epóxicas, ampliamente usadas en la fabricación de pegamentos. Otras aplicaciones del fenol son la fabricación del ácido acetil salicílico o aspirina.

También se puede usar como petroquímico en la obtención de terbutil-fenol o teroctil-fenol, que son intermediarios importantes para la preparación de inhibidores de oxidación y otros aditivos, así como en la preparación de detergentes. El isobuteno también sirve para hacer el alcohol terbutílico que se usa principalmente para hacer p-terbutil fenol, principal intermediario en la fabricación de las resinas de fenol-formaldehído (*Chow, 1998*).

1.4.2 TOXICOLOGÍA DEL FENOL

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

El fenol y demás compuestos relativos reaccionan de manera rápida con las proteínas a su paso, incluyendo las que se encuentran en la piel, por lo que pueden originarse quemaduras severas y en casos extremos hasta gangrena. También provoca infecciones en la piel, erupciones, hinchazón, generación de espinillas, y otros malestares. Las propiedades anestésicas del fenol pueden insensibilizar la piel, generando daño al tejido, pese a que no exista sensación de dolor. Así, pese a que las soluciones fenólicas son venenosas, aún son empleadas como materia prima en productos de consumo.

1.4.3 MECANISMOS DE OXIDACIÓN ELECTRO Y FOTO QUÍMICA DE FENOL

Las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos son favorables termodinámicamente en presencia de oxígeno, pero cinéticamente lentas a menos que se use un catalizador. Aunque el fenol teóricamente puede ser mineralizado en pocos pasos a CO_2 , en la práctica se ha encontrado que siempre se producen otros compuestos hasta llegar a la formación de ácidos carboxílicos como subproductos finales.

Los procesos de oxidación de los compuestos fenólicos toman lugar en dos fases: Homogénea y heterogénea, puesto que las reacciones que se llevan a cabo, en el caso de emplear un catalizador, se realizan en el seno de la solución y en la interface de dicho catalizador con el medio líquido.

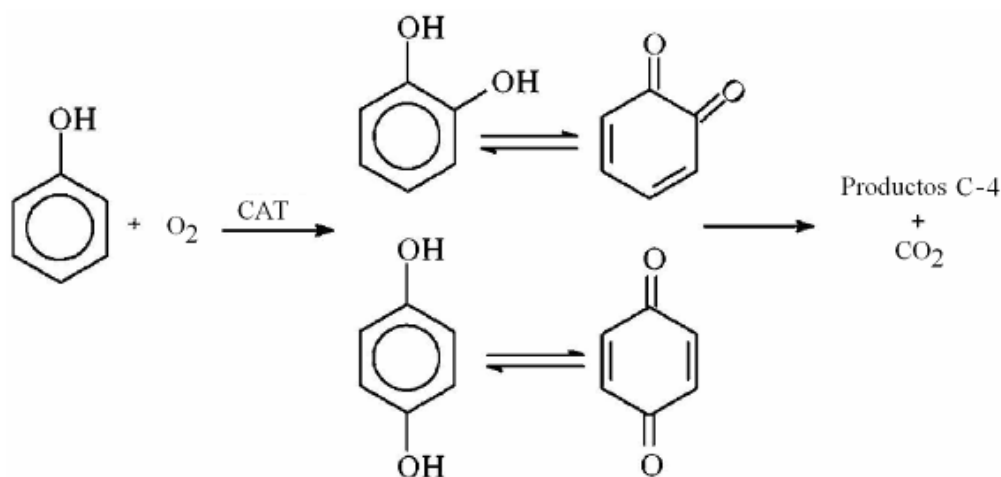


Figura 1.8. Conversión de fenol por vía catalítica

Las rutas de oxidación del fenol consideran la hidroxilación y conversión a hidroquinona o catecol como primer paso, continuando con una oxidación subsecuente a dihidrooxibenzeno, pasando después a benzoquinonas. Se asume que no hay diferencias en la ruta para la formación de la hidroquinona y el catecol, formándose el dihidrooxibenzeno como subproducto siguiente.

En algunos casos, dependiendo del mecanismo de oxidación empleado, puede ocurrir la oligomerización o reacción de polimerización, formándose compuestos que no pueden ser oxidados, dando lugar a precipitados insolubles.

En la Tabla No. 7 se resumen los compuestos de oxidación principales reportados en investigaciones de oxidación de fenol.

Tabla No. 7 Subproductos más comunes de la oxidación de fenol

Intermediario	Fórmula
Ácido oxálico	$C_2H_2O_4$
Ácido fórmico	CH_2O_2
Ácido malónico	$C_3H_3O_4$
Ácido acético	$C_2H_4O_2$
Ácido succínico	$C_4H_6O_4$
Ácido maleico	$C_4H_4O_4$
Ácido fumárico	$C_3H_3O_4$
<i>o</i> -Benzoquinona	$C_6H_4O_2$
<i>p</i> -Benzoquinona	$C_6H_4O_2$
Hidroquinona	$C_6H_6O_2$
Catecol	$C_6H_6O_2$
Dibenzofuran	$C_{12}H_8O_3$

1.4.3.1 OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FENOL

En las reacciones electroquímicas, lo que determina el grado de transformación de los compuestos orgánicos es el tipo de electrodo empleado, puesto que el material del cual estén hechos determina cuan fácil o difícil puede ser llevar a cabo la degradación de estos compuestos (*Brillas et al, .1999*).

Cuando se intenta oxidar un compuesto de tipo aromático, el mecanismo de oxidación inicia con la introducción de un grupo hidroxilo al anillo. Entonces es seguido de una apertura del anillo para formar ácidos, y si el proceso continua, se generan cadenas cada vez mas cortas hasta la etapa ideal en la cual sólo queda CO_2 y agua. Cuando el fenol es oxidado, se han encontrado subproductos tales como bisfenoles, compuestos aromático hidroxilados (catecol, dihidroxifenol) y ácidos orgánicos varios (ácido maleico, oxálico, fórmico, etcétera).

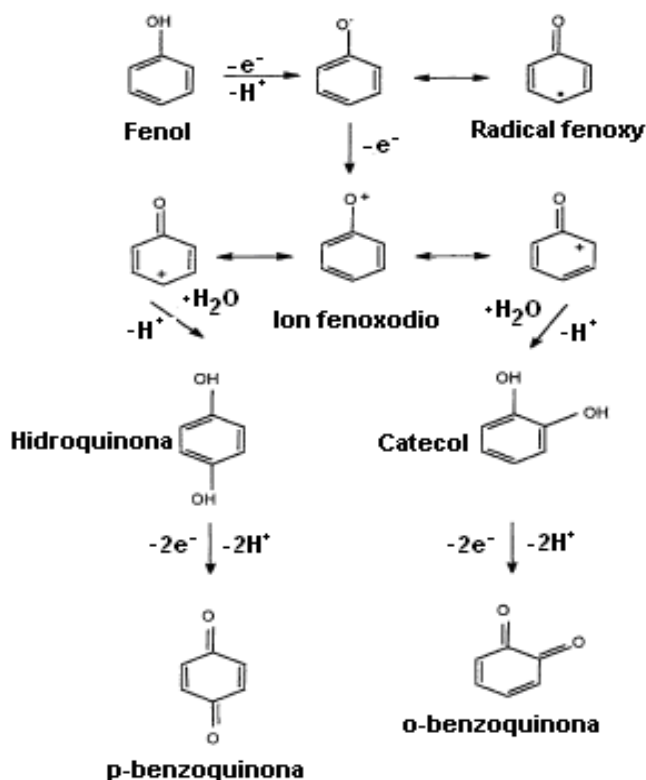


Figura 1.9. Ruta de oxidación electroquímica de fenol

Existen varios mecanismos propuestos de oxidación de fenol, pero la que más prevalece es que es un proceso electroquímico-químico-electroquímico (o ECE por sus siglas en inglés). Dichas reacciones de oxidación puede que no ocurran por medio de la transferencia de electrones entre la superficie del electrodo y la molécula orgánica tal como proponen algunos mecanismos de reacción clásicos, sino que tal transferencia se da entre el electrodo y uno o más átomos de oxígeno disueltos en el medio, produciéndose entonces radicales hidroxilo en el medio los cuales llevarán a cabo las reacciones de oxidación.

Esto es a causa de que se supone que la primer reacción llevada a cabo sobre la superficie de los electrodos cubiertos de ciertos óxidos metálicos es la evolución del oxígeno en la cual se generan radicales (Chang *et al*; 1989)



Tal diferencia puede ser verificada analizando los resultados experimentales, pudiendo con ello, validar que tipo de mecanismo es el que se esta llevando a cabo.

Si se asume que el primer paso es la transferencia de oxígeno, la cual se da por medio de las propias moléculas de agua de la solución o por oxígeno disuelto en el mismo, hay la transferencia de electrones generando la formación de radicales hidroxilo (OH^*) adsorbidos en los sitios activos sobre la superficie del ánodo. El segundo paso es un ataque electrofílico de los radicales formados al compuesto orgánico transportado desde el seno de la solución a la interface con el electrodo.

De manera teórica, cualquier compuesto orgánico podría ser oxidado en un electrodo hecho de cualquier material (como Au, Pt, C, etcétera) si el potencial aplicado sobre este fuera suficiente para formar dichos radicales hidroxilo. Pero, en la mayoría de dichos materiales o elementos, las reacciones de transferencia de oxígeno son muy lentas, ocurriendo además pérdida de corriente efectiva debido a la formación de oxígeno molecular a expensas de la oxidación de H₂O.

Cuando se inducen reacciones de oxidación a la molécula de fenol por vía electroquímica el fenol sigue las siguientes etapas (Noureddine et al, 1998):

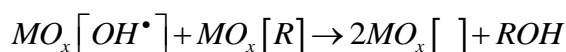
- Oxidación de hidroquinona
- Conversión a 1,4-benzoquinona
- Formación de catecol

La oxidación de 1,4-benzoquinona, después de la apertura del anillo aromático, produce ácidos carboxílicos tales como ácido maleico y ácido fumárico. Al seguir con el proceso de oxidación, los productos finales resultan ser CO₂ y agua, tal como ocurre con otros mecanismos de oxidación avanzada.

Sin embargo, el proceso de degradación completa de fenol hasta tales subproductos requiere del intercambio de 28 electrones por mecanismos de transferencia directa e indirecta, siendo dichos mecanismos de una complejidad sumamente alta debido a la gran reactividad de los radicales hidroxilo cuando están en presencia de los compuestos orgánicos presentes en solución (Noureddine et al, 1998).

Como se ha mencionado, el primer subproducto formado es la hidroquinona por el intercambio de dos electrones, resultando además en la rápida desaparición de las moléculas de fenol de la solución. La formación de 1,4-benzoquinona ocurre de manera simultánea con la formación de hidroquinona e incluso hay generación de CO₂. La concentración de 1,4-benzoquinona aumenta al proseguir la reacción, acumulándose en el seno de la solución debido a que la reacción de formación es mayor que la de su propia oxidación, de ahí que se considera como paso limitante en el mecanismo de oxidación de fenol el paso de la 1,4-benzoquinona a ácidos carboxílicos. Lo que resta del proceso de oxidación es precedida por una etapa de transporte de difusión-convección del compuesto en solución hacia la superficie del electrodo, seguida de adsorción en los sitios electro-catalíticos del ánodo

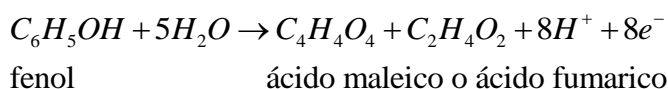
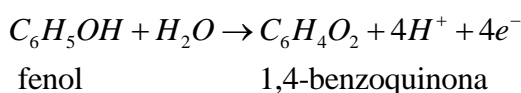
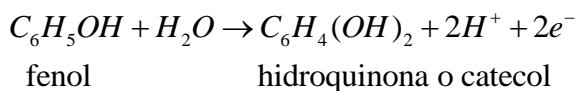
La transferencia de átomos de oxígeno a una molécula orgánica resulta de la reacción con los radicales de tipo hidroxilo adsorbidos en el ánodo. Estos radicales se forman de la oxidación propia de la molécula de agua en la cual se involucra un electrón. Retomando las reacciones de formación de radicales OH• enunciadas anteriormente se tiene



Las reacciones paralelas son las que involucran la evolución del oxígeno



Sustituyendo para el caso del fenol



La molécula de $C_2H_4O_2$ no es un compuesto estable, por lo que los subproductos de este intermediario pueden ser glioxal, ácido glioxálico, ácidos oxálicos y fórmicos, generando al final CO_2 , pero de todas estas reacciones, se ha encontrado que la oxidación de ácido maleico resulta la más difícil bajo el esquema electroquímico, acumulándose en la solución. Cuando la degradación de fenol continua, hay una cierta cantidad del mismo que es transformado a polímeros de bajo peso molecular, en conjunción a los ácidos carboxílicos (Brillas *et al.*, 1999; Nouredine *et al.*, 1998).

1.4.3.1.1 CINÉTICA DE LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN

La cinética química estudia la velocidad a la que se producen las reacciones, es decir, el modo en el que la concentración de algunas especies moleculares varía en función del tiempo. En una gráfica en la que se representa la concentración frente al tiempo, la velocidad de reacción es la pendiente. La manera en que las velocidades de reacción cambian en función del tiempo y cómo estas velocidades varían según las concentraciones de reactivos, depende del mecanismo de reacción (Chang, 1995).

Un método para estimar un primer valor de la constante cinética en casos donde exista transformación y disminución de la concentración de una especie por medio de una reacción de oxidación mediada por radicales es suponer que la cinética sigue un comportamiento denominado de *pseudo primer orden*. Se dice que la reacción es de *pseudoprimer orden* puesto que su cinética obedece a una expresión semejante a la de una ecuación de velocidad de primer orden aunque el mecanismo real no sea igual. Se dará una cinética de primer orden con respecto a uno de los dos reactivos y solo si uno de ellos está en gran exceso (en este caso los radicales hidroxilo), así la concentración del otro reactivo (por ejemplo el compuesto orgánico a degradar) disminuirá exponencialmente, pero con una velocidad que es proporcional a la concentración del reactivo en exceso (Alemany *et al.* 1997; Comninellis 1995).

Este concepto puede ser empleado en oxidaciones de tipo electroquímico y fotocatalítico.

1.4.3.1.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN EN LA OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FENOL

Se ha encontrado que la velocidad de oxidación del fenol aumenta mientras más alta sea la concentración de éste en solución.

Esto se explica en términos del incremento de la transferencia de masa del fenol a la superficie del ánodo: Si hay más fenol en la solución, aumenta la generación de intermediarios de oxidación, pero estas sustancias sólo son degradadas cuando la concentración del mismo fenol es lo suficientemente baja para que el proceso actúe sólo en dichos intermediarios de oxidación.

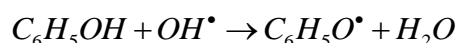
Y si hay evolución de gas sobre la superficie de los electrodos, este fenómeno ayuda aun más al proceso de transferencia puesto que, al darse la evolución de oxígeno en la superficie del electrodo, se disminuye el espesor de la capa de difusión desde el seno de la solución a la interface de los electrodos (*Brillas et al, .1999*).

1.4.3.1.3 PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DEL FENOL POR VÍA ELECTROQUÍMICA EN PRECIPITADOS INSOLUBLES

Durante las etapas de la degradación electroquímica de fenol en medio ácido, si el proceso de oxidación es casi completo, pueden formarse precipitados formados de compuestos insolubles, los cuales son agregados de partículas sólidas de un color café o negro.

Se ha propuesto un mecanismo para explicar la formación de tales sustancias:

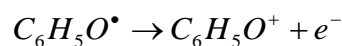
El primer paso es el ataque electrofílico de los radicales hidroxilo a la molécula de fenol formando un radical fenoxi adsorbido



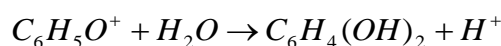
Dicha reacción solo puede desarrollarse si de manera simultánea ocurre el proceso de evolución de oxígeno



El radical fenoxi puede ser oxidado directamente en la superficie del ánodo formando un catión fenoxio



La hidrólisis del catión fenoxio resulta en la formación de hidroquinona o catecol



La aparición de los precipitados es a causa de la un mecanismo de polimerización de los radicales fenoxio



El incremento de la concentración de fenol favorece la formación de precipitados insolubles, por lo cual también se asume que la degradación completa de fenol no puede llevarse a cabo sin la formación de esas sustancias, aunque se empleen condiciones de alta densidad de corriente (*Noureddine et al, 1998*).

1.4.3.2 OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL FENOL

El mecanismo de oxidación de fenol por fotocatalisis es muy similar al de la oxidación electroquímica ya que es lograda por medio de la generación de radicales OH^\bullet , en este caso reacciones sobre la superficie del semiconductor o fotocatalizador de TiO_2 debido a la influencia de la luz UV.

Se produce la activación de la molécula de fenol con los radicales OH^\bullet , formando un conducto que produce un radical fenoxi. Este subproducto está en resonancia con las estructuras de radicales en posiciones orto y para.

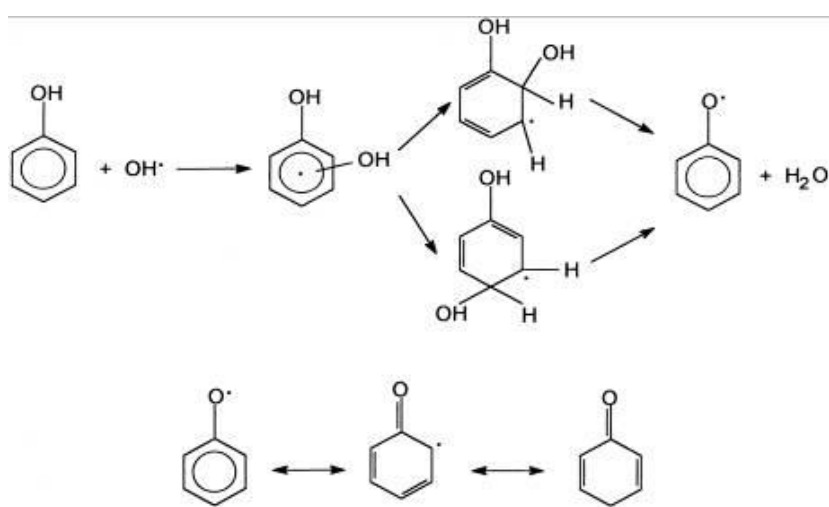


Figura 1.10. Oxidación fotocatalítica: Ataque del radical OH^\bullet fotogenerado a la molécula de fenol

Las tres formas mesoméricas del radical son el punto de partida para la formación de otros intermediarios. Estos radicales orgánicos pueden reaccionar con los OH^\bullet para formar más compuestos hidroxilados tales como catecol, hidroquinona y benzoquinona.

1.4.3.2.1 PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DEL FENOL POR VÍA FOTOCATALÍTICA EN PRECIPITADOS INSOLUBLES

También puede darse la reacción en la que dos radicales fenoxi se acoplan, dando lugar a la formación de otros intermediarios más complejos, los cuales pueden ser moléculas con hasta dos anillos aromáticos unidos entre sí, las cuales pueden ser origen de compuestos insolubles como resultado de las reacciones de condensación, en un esquema de polimerización muy similar al mecanismo de oxidación electro-químico (Peiró *et al*; 2001).

Tales sustancias tienen la característica de ser precipitados semisólidos de color café. Su presencia modifica también el color de la solución tratada al mismo color. Cuando la concentración de los compuestos aromáticos se incrementa, la solución se torna oscura, aclarándose cuando la concentración de los mismos disminuye (Santos *et al*; 2002).

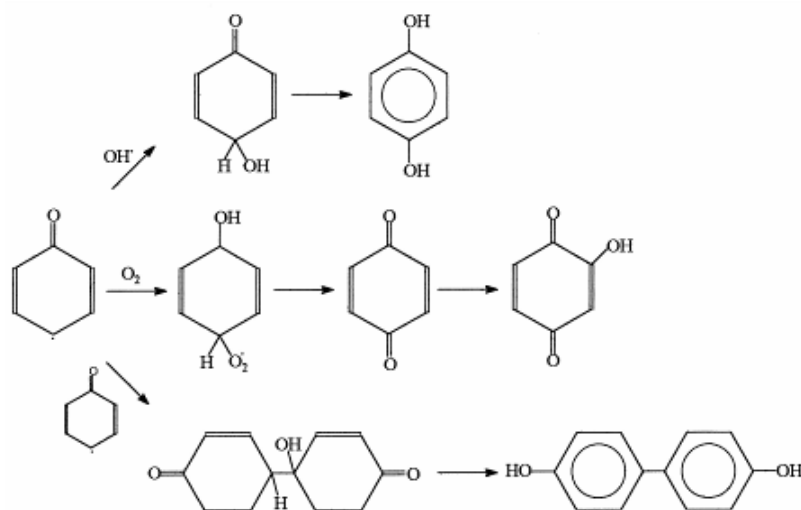


Figura 1.11. Acoplamiento de radicales fenoxi en la oxidación fotocatalítica de fenol

Así, se asume que la entrada de los radicales OH^\bullet ocurre en la posición *para* con respecto al grupo OH dado que el último es fuertemente director en sustituciones electrofílicas aromáticas *orto-para*, dado que la posición *para* exhibe una resistencia estérica menor que la posición *orto*. Además de los procesos llevados a cabo con el radical OH^\bullet , hay que tomar en cuenta las reacciones directas entre el sustrato orgánico con los "hoyos" fotogenerados en la capa de valencia del fotocatalizador o con otro tipo de radicales (como O_2^\bullet), procesos que, aunque de menor relevancia, pueden intervenir en la interface entre el semiconductor y el fluido (Peiró et al; 2001).

1.5 REACTORES ELECTROQUÍMICOS

Una celda electroquímica es un sistema en el cual, uno o más especies son transformadas en otras por medio de un cambio de energía de tipo eléctrico, esto es, una reacción electroquímica.

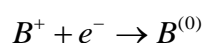
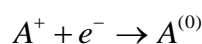
Por lo general, los equipos usados en este tipo de procesos requieren de pocas partes en movimiento por lo que son simples mecánicamente. Pueden usarse para llevar a cabo reacciones de oxidación, reducción, tratamiento de gases (previamente disueltos), suelo y líquidos contaminados. Se utilizan también para producir sustancias oxidantes por medio de electro-síntesis (tales como cloro, ozono, peróxido de hidrógeno y diversas reacciones orgánicas).

Estos equipos comparten muchas características con los reactores químicos ordinarios. La única diferencia es el empleo de electrodos como elemento para generar o catalizar las reacciones químicas que se llevan a cabo por medio de la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico.

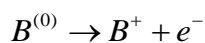
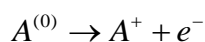
Los electrodos son dispositivos en los cuales la corriente eléctrica se distribuye al sistema. El electrodo en el cual la corriente entra a la celda es el cátodo, y por el cual sale, es el ánodo. Si el paso de corriente a través de la celda causa que una cierta cantidad de metal se disuelva del ánodo, se le denomina electrodo de "sacrificio".

Estas reacciones pueden ser descritas como:

Reacciones de tipo catódico



Reacciones de tipo anódico



Así, un cátodo suministra electrones al circuito mientras que un ánodo los retira. Esto es por lo que las reacciones catódicas son reacciones de reducción y las reacciones anódicas de oxidación. El hecho de que los electrones fluyen de un electrodo a otro indica que existe una diferencia de potencial entre los dos electrodos (Harris, 1992).

1.5.1 ETAPAS DE REACCIÓN ELECTROQUÍMICA

Hay varios mecanismos propuestos que describen lo que ocurre durante las transformaciones electroquímicas en una celda o reactor electroquímico, tales etapas se pueden englobar en cuatro principales (Ewald et al, 1990):

1. Primera etapa de transferencia de materia

2. Etapas de transferencia de carga
3. Reacción electroquímica a la interfase de los electrodos
4. Segunda etapa de transferencia de materia

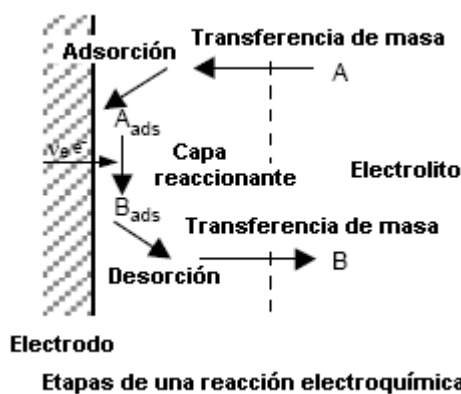


Figura 1.12. Etapas de reacción electroquímica en la superficie de electrodos

El transporte de materia desde el seno de la solución hasta la capa adyacente a la interfase, se origina por:

- Migración bajo el efecto del campo eléctrico
- Transferencia de materia por difusión provocado por la diferencia de concentración debido al consumo de reactivo
- Transferencia de materia por convección si existe algún movimiento macroscópico espontáneo (convección natural) o externo (convección forzada)
- Adsorción de iones o moléculas en la interfase
- Desolvatación, es decir, pérdida de la capa de moléculas de agua del solvente
- Adsorción de los productos de la reacción electroquímica
- Desorción de productos formados en la transformación electroquímica
- Transporte de materia o eliminación de los productos de la superficie del metal por migración, difusión y convección hacia el seno de la solución o hacia el interior del metal (caso de las amalgamas)
- Formación de burbujas de gas
- Incorporación de los subproductos a la estructura cristalina del electrodo

De estas etapas, aquella cuya velocidad sea la más lenta, controlará el proceso de transformación electroquímica de A en B. Se consideran dos situaciones principales:

- I. El control por transporte de materia (control difusional)
- II. El control por reacción electroquímica (control cinético)

1.5.2 DISEÑO DE REACTORES ELECTROQUÍMICOS

Un electrodo se comportará como ánodo o como cátodo dependiendo del electrodo con el que se le enfrente. La magnitud del potencial de una celda es una medida directa de la espontaneidad de su reacción de óxido-reducción. Los potenciales de otros electrodos normales frente al ENH (electrodo normal de hidrógeno) establecen una serie de potenciales normales de electrodo. La serie que resulta de los electrodos de metales o no metales en contacto con sus iones se denomina serie electromotriz o de actividad de los elementos (*Harris, 1992*).

Al igual que los reactores químicos convencionales, los reactores o celdas electroquímicas involucran factores a considerar para su diseño, entre los cuales se encuentran (*Couret, 1992*):

- La tasa de conversión de la especie de interés A , la cual se define como

$$X_A = \frac{(C_{AE} - C_{AS})}{C_{AE}}$$

Donde C_{AE} es la concentración a la entrada y C_{AS} es la concentración a la salida. Esta relación indica la fracción del flujo o caudal de iones (iones/s) que han sido transformados de manera efectiva.

- El rendimiento farádico R_f que involucra la cantidad de corriente aplicada con la corriente que es usada de manera efectiva por la reacción y el sistema, siendo esta una cantidad que indica la eficiencia de transformación.
- La productividad específica o conversión es la cantidad de materia transformada o producida por unidad de tiempo y por unidad de volumen del sistema. Es un parámetro de importancia por que esta determina la relación entre la productividad con el costo de construcción y/o inversión del reactor.
- La transferencia de materia o transporte de iones de un electrodo a otro por la reacción electroquímica que da origen a la corriente de intensidad I .
- Los intercambios de tipo térmico o de transferencia de calor desde el medio a las paredes o desde el exterior.
- El potencial eléctrico de los electrodos, el potencial global de la celda, la caída óhmica, la distribución de la densidad de corriente, tipo de funcionamiento de electrodo (bipolar o monopolar).
- La hidrodinámica de flujo de electrolito en el reactor o celda
- La distribución del tiempo de residencia de las especies presentes y del propio electrolito dentro de la celda.

1.5.3 TIPOS DE FLUJO DE ELECTROLITOS

Existen diferentes modalidades de flujo a considerar dependiendo de la aplicación, entre los más comunes se encuentran los siguientes:

- Flujo a través de medios porosos (electrodos tridimensionales o de volumen), los cuales promueven o generan turbulencia.
- Flujo entre cilindros coaxiales con rotación de alguno de sus elementos.
- Flujo de mezclas bifásicas (gas-líquido, sólido-fluido, etcétera).
- Transporte de materia de tipo convectivo asociado a cómo circula el electrolito, el cual puede ser a su vez como las siguientes
- Flujo a convección forzada, logrado por la circulación mediante agitación, bombeo o aspiración.
- Flujo a convección libre, logrado por medio de la circulación debida a un gradiente de densidades provocadas por diferencias de temperaturas o concentración.

De igual manera, los reactores pueden funcionar a régimen no estacionario (concentraciones de entrada y salida dependientes del tiempo) o en régimen estacionario o permanente (concentraciones constantes con respecto al tiempo).

1.5.3.1 EFECTO DE LA SELECCIÓN DEL ELECTROLITO

La selección del electrolito soporte en las reacciones electroquímicas se ve influenciada por varios criterios:

- Debe ser lo suficientemente soluble en agua para que exista disociación completa cuando se prepare una solución a una concentración dada a partir de una sal.
- No debe presentar coloración que pueda presentar desviaciones para las técnicas analíticas de determinación que empleen métodos espectro-fotométricos.
- No debe reaccionar debido al paso de una corriente eléctrica, pudiendo formar reacciones secundarias o de competición que afecten los procesos de interés.
- De igual modo, no debe formar sustancias secundarias con los compuestos a degradar o reaccionar son los subproductos provenientes de los diferentes mecanismos de oxidación.

En el caso del empleo de Na_2SO_4 como electrolito soporte, cuando se forma una celda electroquímica simple en donde solo existe esta sal en fase acuosa, utilizando agua como disolvente y electrodos que sean inertes, puede ocurrir el siguiente mecanismo de electrólisis en condiciones tales donde no este presente ninguna otra especie.

Al preparar una solución de Na_2SO_4 , el compuesto se disocia liberando iones hidratados.

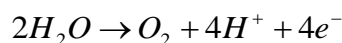
En el cátodo se genera hidrógeno, mientras el entorno se alcaliniza (el pH aumenta) al formarse iones OH⁻.

En el ánodo se genera oxígeno, mientras el entorno se acidifica (el pH disminuye) al formarse protones H⁺.

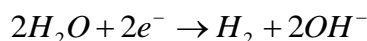
Esto ocurre debido a que el H₂O se reduce de manera más fácil que los iones Na⁺ que se encuentren cercanos al cátodo. Del lado del ánodo, el H₂O se oxida de igual manera más fácilmente que los iones SO₄²⁻ (Harris,1992).

Las semirreacciones son:

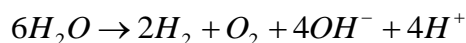
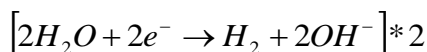
Ánodo



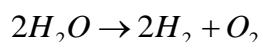
Cátodo



Balaceando ambas semirreacciones para obtener la reacción global



La reacción neta es



De aquí se observa que:

- La reacción global es la electrólisis del agua.
- Los iones del Na₂SO₄ conducen la corriente, pero no intervienen en la reacción.

1.5.4 EFECTO DE LA RECIRCULACIÓN EN LOS REACTORES ELECTROQUÍMICOS

Existen varias consideraciones para el caso que se quiera retornar parte del caudal de salida, para usarlo como recirculación dentro de los sistemas:

Si la superficie de los electrodos (A_E) es fija, la tasa de conversión X_A aumenta con la razón de circulación f_r (para el caso de iones y compuestos que no se descomponen una vez formados). Si se impone un valor de X_A , las recirculaciones permiten reducir el valor de A_E requerido para alcanzar ese valor de X_A . Así se pueden reducir los costos de inversión para lograr la transformación electroquímica.

Cuando se hace un balance global incluyendo recirculaciones, para el caso de flujo pistón, el término de

$$\frac{C_{AS}}{C_{AE}}$$

Cuando f_r es muy grande, se convierte en el modelo que relaciona el comportamiento de un reactor de mezcla completa. Cuanto mayor es el valor de f_r , mayor es el riesgo de que el sistema de recirculación aumente en complejidad (bombas, tubería, etcétera) de tal manera que la necesidad de buscar un punto óptimo económico de la instalación lleve a fijar un valor límite de f_r (Couret, 1992).

1.5.5 DISTRIBUCIÓN DEL TIEMPO DE RESIDENCIA HIDRÁULICO: REACTORES REALES

En un reactor de volumen V por el cual circula un flujo Q_V , todos los elementos (iones, etcétera) que entran en un instante dado no salen siempre al mismo tiempo. Esto es, no todos los elementos fluidos poseen el mismo tiempo de residencia individual al pasar por el sistema y se relaciona mediante (Couret, 1992).

$$TRH = \frac{V}{Q_V}$$

Esto es de interés por que:

- I. En el caso de la tasa de conversión X_A , en una operación conducida a corriente límite, el flujo pistón, el cual está definido por una distribución uniforme de los elementos, da mejores resultados que un sistema de mezcla completa caracterizado por una distribución que se extiende un tiempo de residencia infinito.
- II. Favorece la selectividad de las transformaciones realizadas, importante en procesos como electro-síntesis orgánicas donde pueden llevarse a cabo reacciones secundarias no deseadas.
- III. En el caso de escalamiento de los dispositivos, permite explicar la caída de rendimiento asociado al aumento de tamaño del reactor, puesto que se modifica la circulación de los elementos fluidos.

1.5.6 COMPARACIÓN DE FUNCIONAMIENTO: REACTORES DE MEZCLA COMPLETA Y FLUJO PISTÓN

Una manera simple de comparar la eficiencia de transformación entre un sistema que funciona bajo el régimen de mezcla completa, contra otro que trabaja en flujo pistón, es por medio de una gráfica de la tasa de conversión contra la cantidad de iones transformados.

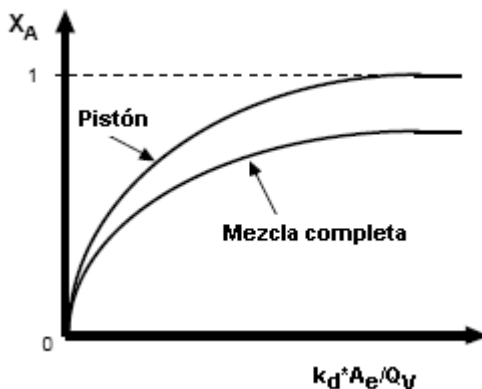


Figura 1.13. Desempeño de reactores de mezcla completa y flujo pistón

Se puede observar que el régimen de flujo pistón se acerca más al valor de X_A de 1, esto es, tiene una eficiencia mucho mayor (para todo tipo de reactores simples o combinados).

La constante de transferencia de masa k_d es función de Q_V , teniendo las variaciones de

$$Q_V^{1/2} \text{ en régimen laminar}$$

$$Q_V^{(0.8-1)} \text{ en régimen turbulento}$$

De ahí que, si se quiere aumentar el valor de k_d , no se debe variar de manera brusca el valor de Q_V , sino que puede incrementarse aportando energía mecánica por otros medios (agitadores, promotores de turbulencia, etcétera) (Courret, 1992).

1.5.7 EFICIENCIA DE CORRIENTE, CONSUMO DE ENERGÍA Y COSTO ENERGÉTICO

La eficiencia de corriente o corriente efectiva instantánea es una mediada de la corriente efectiva que consume la especie electroactiva durante el proceso de electrólisis. Para la evaluación de tal eficiencia puede usarse la expresión siguiente en términos de DQO (López Jiménez, 2007):

$$ICE = 4 * F * V * \frac{[DQO_{inicial} - DQO_{final}]}{I * t}$$

Donde I es la corriente en amperes, t es el tiempo en segundos, F es la constante de Faraday, V el volumen de electrolito en el sistema en cm^3 , DQO es la demanda química de oxígeno al inicio y al final en mol/cm^3 .

El consumo de energía es la cantidad de trabajo realizado durante la reacción electroquímica. Dicho consumo puede determinarse por medio de la siguiente expresión

$$\text{Energía} = \frac{n * F * E_{celda}}{3 * \theta * M}$$

Donde n es el número de electrones transferidos en la reacción, F la constante de Faraday, E_{celda} es el potencial de celda en J/C , θ es la eficiencia de la corriente, M el peso molecular

de la especie generada y 3 es una constante que convierte el valor a unidades de kW-h/ton.

Otra manera de calcular la energía es por medio de la expresión siguiente la cual es una variación de la ecuación anterior

$$Energía = \frac{4 * F * E_{celda}}{3.6 * \theta * V_m}$$

Donde la energía esta dada en Volts, V_m es el volumen molar en cm^3/mol . El valor de 3.6 es un factor de conversión que permite obtener el valor de la energía en unidades de KW-h/ m^3 . A partir del consumo de energía se calcula el costo energético (López Jiménez, 2007)

$$\text{\$} = 0.2 * \frac{\text{precio}}{\text{KW} - \text{h}} * \text{Energía}$$

1.6 REACTORES PARA PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS

Los equipos empleados para contener este tipo de reacciones son similares a los reactores de tipo químico o electroquímico, la única diferencia es la incorporación de una fuente de radiación UV y un foto-catalizador, el cual es el elemento de interés e influye en el diseño final del equipo, ya que se requiere maximizar el contacto entre las especies químicas, el mismo foto-catalizador y la fuente de energía (que en este caso son lámparas) promoviendo las reacciones deseadas, sin dejar de considerar los parámetros comunes a estos dispositivos tales como el tipo de flujo de fluido, mezclado, tiempo de residencia, colocación de los elementos internos, etcétera (Fares, 2003).

Dado que el elemento de importancia es el foto-catalizador, la construcción de los equipos busca optimizar su diseño con base en los siguientes puntos:

1. Disposición del foto-catalizador dentro del equipo, ya sea suspendido en un lecho empacado o soportado en algún medio (como elemento de recubrimiento de forma tal que puede ser construido como los electrodos de tipo DSA).
2. El uso de la fuente de energía en forma de lámparas (en este caso de radiación UV) el cual limita la instalación de la misma a lugares lo mas cercanos al medio fluido, de modo que la irradiación sea completa, ya sea colocando dicha lámpara en el centro del reactor, en alguno de los lados, o colocando varias lámparas de manera que se aproveche al máximo la geometría existente del equipo y minimizando que existan áreas sin iluminar.

En el caso de que el foto-catalizador éste en suspensión o en un lecho empacado, se debe de tener en cuenta la concentración, puesto que eso determina la turbidez del medio y si la luz logrará o no incidir sobre todo el liquido y las sustancias a degradar. La selección del material de fabricación para estos equipos depende de la fuente de luz UV, por lo que se busca, si es el caso, que tenga buena transmitancia para la radiación UV y una elevada resistencia al mecanismo propio de foto-oxidación. De ahí que las alternativas contemplen plásticos tales como los acrílicos y varios tipos de vidrio (en especial los que tienen un bajo contenido de hierro, puesto que éste absorbe la luz UV).

El cuarzo es el mejor material pero tiene la desventaja de ser muy costoso y frágil, lo que disminuye su empleo a gran escala.

CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El trabajo experimental fue dividido en varias secciones, dependiendo del tipo de mecanismo de oxidación a probar, lo cual determinó también, el modo de operación de los reactores construidos.

Como primera etapa se planteó encontrar las mejores condiciones de operación para los reactores construidos en las modalidades para los que fueron diseñados. Todos los equipos tienen un modo de funcionamiento que permite el incremento de la turbulencia por la agitación constante debido al efecto de difusores de aire y la recirculación en continuo, para cualquiera de los principios involucrados, tanto electroquímico como foto-catalítico.

Pero, dado que la degradación u oxidación de compuestos orgánicos transcurre a intervalos de tiempo largos, todos los equipos fueron operados de manera que se pudiera maximizar el tiempo de residencia de los elementos fluidos dentro de estos, con flujos de alimentación y salida de bajo valor (10 mL/min, una vez llenos los reactores), recirculando el efluente de vuelta a los mismos para que el proceso de oxidación continuará llevándose a cabo lo más de la manera más completa posible, manteniendo el mismo flujo volumétrico a un valor constante tanto a la entrada como a la salida.

La segunda etapa consistió en la prueba de los sistemas en experimentos de degradación del compuesto orgánico elegido (fenol) con los valores obtenidos de generación máxima de reactivos (para el caso del reactivo de Fenton foto y electro generado) y el uso directo de los sistemas de oxidación anódica y fotocátalisis, una vez hechas las pruebas hidráulicas. Los experimentos fueron realizados midiendo la disminución de la concentración del contaminante en función del tiempo de experimentación bajo la siguiente premisa:

Todos los dispositivos utilizados como reactores, funcionando bajo los mecanismos correspondientes (en este caso, bajo esquemas electroquímicos y fotocatalíticos), se diseñan en función de obtener el mayor valor de conversión o tasa de conversión posible de la especie X de interés.

Este valor refiere un caudal de entrada (a una concentración inicial) que, tras el paso al interior del equipo y llevado a cabo el mecanismo de reacción correspondiente, dicha concentración, para efectos de lo que se busca, ha sido modificado, ya sea obteniéndose nuevos reactivos a una concentración dada o disminuyendo la concentración inicial del compuesto que se pretende oxidar o degradar.

Metodología experimental

La Figura 2.1 muestra un diagrama de la metodología seguida para la experimentación.

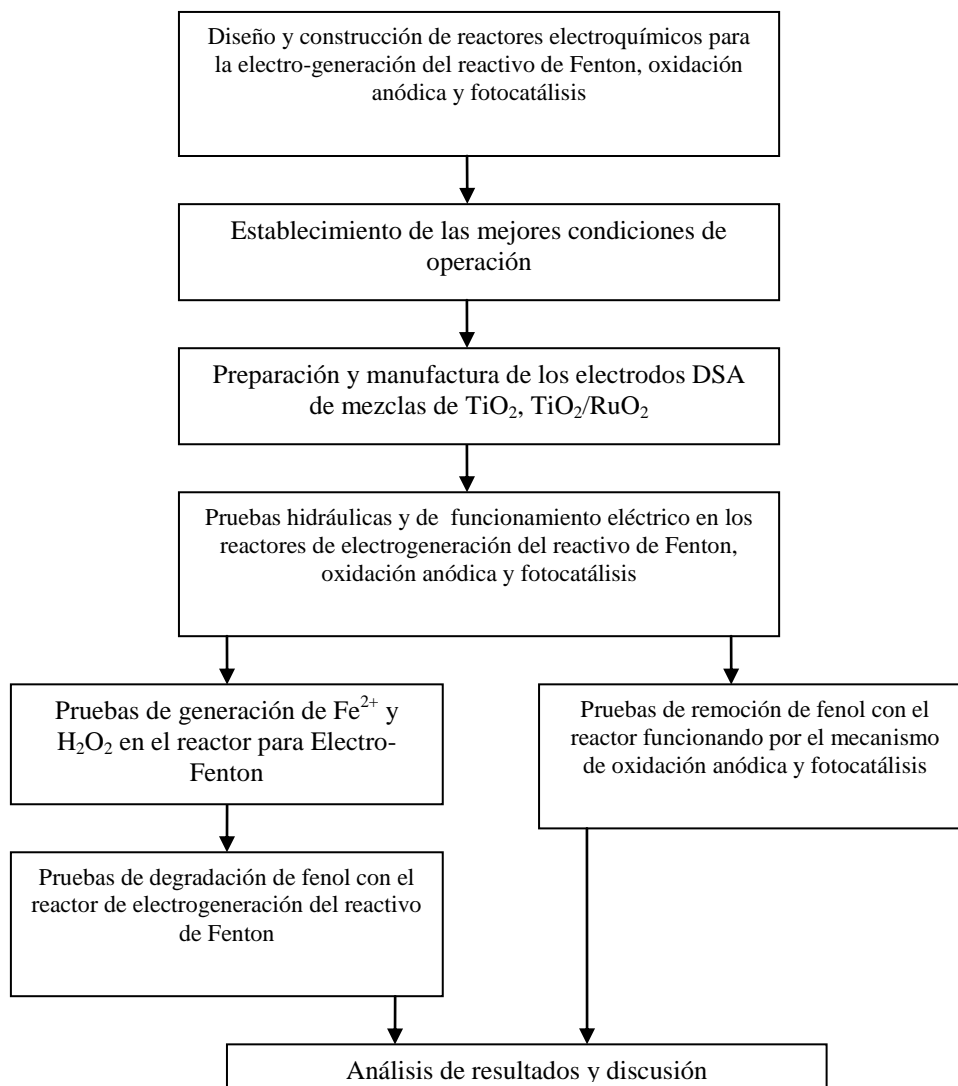


Figura 2.1. Diagrama de flujo de la metodología experimental

En las pruebas con los reactores electroquímicos se experimentó con la diferencia de potencial y cantidad de electrolito soporte (Na_2SO_4), la cual determina la cantidad total de corriente a circular por el sistema.

En este apartado se buscó encontrar, para el sistema Electro-Fenton, la cantidad máxima de Fe^{2+} y H_2O_2 electrogenerados que el sistema podía dar bajo las condiciones de diseño.

En el sistema funcionando bajo la oxidación anódica, primero se caracterizó el electrodo por medio de pruebas de voltamperometría cíclica con la cual se verificó la respuesta del electrodo ante la presencia de los compuestos orgánicos inmersos en el electrolito, con el fin de corroborar la reactividad del recubrimiento de RuO_2 empleado. Posteriormente se

determinó el valor mínimo posible en la concentración del contaminante tras la reacción de oxidación en un intervalo de tiempo dado para cuantificar su eficiencia de remoción.

En la parte fotocatalítica se probó el uso de electrolito soporte (Na_2SO_4), uso de luz UV con y sin malla de Ti/TiO₂ presente en el reactor, también el uso del fotocatalizador como ánodo en un circuito electroquímico auxiliar bajo la acción de la luz UV.

Lo buscado en este último apartado fue:

- I. Encontrar la cantidad de H₂O₂ fotogenerado y fotoelectrogenerado bajo la acción de la fotocatálisis y fotoelectrocatalisis como sistema complementario, para su anexión a la reacción de Electro-Fenton.
- II. El efecto de utilizar o no electrolito soporte para verificar el efecto en la eficiencia global del sistema en la generación de H₂O₂ y para la degradación de contaminante.
- III. Diferenciar y corroborar la existencia de los mecanismos separados de fotólisis y fotocatálisis, así como encontrar la eficiencia de utilizar o no la malla recubierta de fotocatalizador (Ti/TiO₂) para la degradación de contaminante.
- IV. Estudiar el efecto en la eficiencia y desempeño del uso del fotocatalizador como ánodo en un circuito electroquímico auxiliar bajo la acción de la luz UV.

Aunque el equipo de fotocatálisis puede funcionar bajo varios principios (fotólisis directa, fotocatálisis y fotoelectrocatalisis), el objetivo primordial fue probar cual de esos principios era el mas eficiente, de modo que se continuó en pruebas de degradación a concentraciones cada vez mayores.

Las variantes para cada proceso fueron:

Fotólisis directa

Empleo del reactor utilizando solamente la lámpara UV. Su objetivo era la foto-oxidación directa del contaminante modelo únicamente bajo la acción de la radiación emitida por la lámpara.

Fotocatálisis

Empleo del reactor funcionando con la malla de Ti/TiO₂ bajo la acción de la radiación proporcionada por la lámpara UV.

La meta por un lado fue cuantificar la fotogeneración de H₂O₂ sobre la superficie de la malla de Ti/TiO₂ para utilizarlo como complemento a la reacción de Electro-Fenton y por el otro probar la eficiencia para la degradación del contaminante orgánico sobre la superficie del fotocatalizador.

Fotoelectrocatalisis

Empleo del reactor funcionando con la malla de Ti/TiO₂ estando conectada a una fuente de poder, para hacerlo funcionar como ánodo en un circuito electroquímico complementario,

con un cátodo de grafito de características similares a las anteriormente descritas, bajo la acción de la radiación proporcionada por la lámpara UV.

El objetivo fue cuantificar la fotoelectrogeneración de H₂O₂ sobre la superficie de la malla de Ti/TiO₂ para utilizarlo como complemento a la reacción de Electro-Fenton y por el otro probar la eficiencia en la oxidación del contaminante orgánico sobre la superficie del fotoelectrocatalizador.

Ya con los parámetros de operación elegidos para todos los métodos, se procedió a las pruebas de degradación del fenol analizando la disminución de concentración de éste con los siguientes métodos:

- Medición espectro-fotocolorimétrica de la disminución de color por medio de la reacción de fenol con 4-aminoantipirina (NMX-AA-050-SCFI-2001)
- Determinación de la disminución de la DQO, por medio de la técnica a reflujo cerrado (NMX-AA-030-SCFI-2001)
- Determinación del COT, utilizando un equipo de COT Shimadzu TOC V-SCN

Con estos resultados se procedió a realizar pruebas a concentraciones cada vez mayores del compuesto orgánico modelo con los mecanismos que tuvieran mayor valor de degradación, tratando de verificar el alcance y límites de los reactores construidos funcionando bajo dichos mecanismos de degradación.

En todos los experimentos se graficaron los resultados en función del tiempo, obteniendo de esta manera curvas de degradación. Para la estimación de las constantes cinéticas, el procedimiento fue relacionar la tendencia de decrecimiento exponencial de las graficas obtenidas anteriormente con el modelo siguiente el cual corresponde a las reacciones de primer orden

$$C_{final} = C_{inicial} * e^{(-k*t)}$$

Donde C_{inicial} es la concentración al tiempo cero, C_{final} es la concentración final, t el tiempo de experimentación en min y k la constante cinética en (1/segundo).

Si se linealiza la ecuación queda de la forma

$$\ln C_{final} = -k * t + \ln C_{inicial}$$

La cual tiene la forma de una ecuación del tipo

$$y = m * x + b$$

Si se grafica esta expresión queda

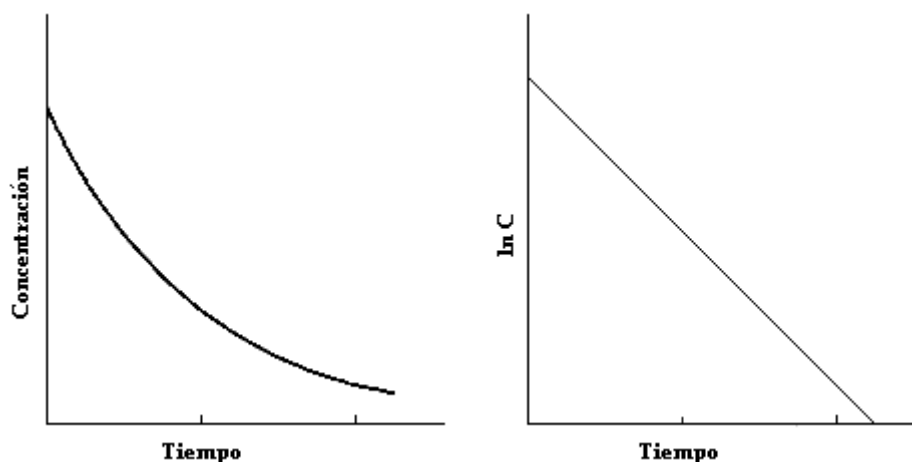


Figura 2.2. Linearización de datos experimentales para determinación de constantes cinéticas

Donde la pendiente m es la constante cinética k de la primer ecuación (el signo negativo denota una disminución de la especie considerada).

2.1 TÉCNICA EXPERIMENTAL Y DE OPERACIÓN PARA LOS REACTORES ELECTROQUÍMICOS

2.1.1 MECANISMO DE OXIDACIÓN ANÓDICA

2.1.1.1 PREPARACIÓN DEL ELECTRODO DE Ti/TiO₂/RuO₂ Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

El electrodo de Ti/TiO₂/RuO₂ fue preparado por medio de la técnica de electroforesis seguida por descomposición térmica recubriendo con capas de TiO₂ y RuO₂ en fases sucesivas. Se ocupó una malla de titanio de tipo micro de 21 cm de largo por 22 cm, la cual fue limpiada con una solución de HCl y HNO₃ concentrados en una relación 50/50 en volumen y calentada a 80°C durante 1 hora, dejando secar posteriormente a temperatura ambiente.

La solución precursora de TiO₂ fue hecha 10 gramos de polvo *Degussa P-25* disuelto en una mezcla compuesta de 20 mL de 2-propanol y 80 mL de agua destilada. Con esto se forma una solución de tipo coloidal en la cual se sumerge la malla en su totalidad. Utilizando un ánodo de acero inoxidable y la malla de titanio funcionando como cátodo, se le aplicó una diferencia de potencial de 4 V durante 1 minuto, para después colocar al soporte de titanio recubierto en una mufla para calcinación a 450°C durante 30 minutos y dejando enfriar posteriormente a temperatura ambiente. Se aplicaron tres capas de TiO₂ con esta técnica.

Para la solución precursora de RuO₂ se utilizaron 5 gramos de RuCl₃xH₂O (*Signa Aldrich*) disuelto en 20 mL de 2-propanol y 80 mL de agua destilada. Se sumergió la malla recubierta previamente con TiO₂ y se empleó de nueva cuenta la técnica de electroforesis utilizando la malla como cátodo y aplicando una diferencia de potencial de 4 V. Después del proceso de recubrimiento, se llevó a una mufla a 450°C durante 30 minutos y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se aplicaron 3 capas de RuO₂.

El estudio y caracterización por voltamperometría cíclica se realizó con un potencióstato *VoltaLab 50 PST050* controlado con el software *VoltaMaster 4*, empleando un electrodo de

grafito como contra-electrodo, un electrodo saturado de Calomel (ESC) como electrodo de referencia, la malla de Ti/TiO₂/RuO₂ como electrodo de trabajo y el electrolito soporte a las condiciones normales de trabajo.

Primero se hace un barrido para encontrar el Potencial a Circuito Abierto de manera que se pueda encontrar el rango de potencial inicial del cual partir para realizar los voltamperogramas. Una vez hecho el primer estudio, se realiza el barrido de caracterización de la respuesta del electrodo de trabajo empleando dos condiciones: Un voltamperograma utilizando solo el electrolito soporte y otro voltamperograma empleando una mezcla de electrolito soporte y fenol, este ultimo a una concentración de 100 mg/L

Los resultados de estas pruebas se discutirán en el *Capítulo 4*.

La metodología experimental y de operación de los equipos fue implementada de manera que se obtuvieran las mejores condiciones para la oxidación directa del contaminante orgánico modelo mediante la variación de diferencia de potencial, concentración del electrolito soporte (Na₂SO₄) y concentración de compuesto orgánico modelo (fenol). El equipo electroquímico para oxidación anódica se muestra a continuación:



Figura 2.3. Reactor electroquímico funcionando bajo el mecanismo de la oxidación anódica

El reactor tiene un volumen útil de 1500 mL, de forma cilíndrica, cuyas medidas son 27 cm de largo con un diámetro de 8 cm, el espesor de pared es de 0.5 cm. Se empleó una barra de grafito como cátodo cuyas dimensiones fueron 1 cm de diámetro por 18 cm de largo y reutilizó la malla de titanio de tipo micro recubierta con las capas de óxido de titanio y óxido de rutenio (Ti/TiO₂/RuO₂) como ánodo. De manera que pudiera acoplarse al reactor, la malla fue moldeada en una forma cilíndrica y puesta en el interior del equipo.



Figura 2.4. Ánodo de Ti/TiO₂/RuO₂

La corriente y diferencia de potencial requeridas para llevar a cabo las reacciones fue proporcionada por una fuente de poder marca *Laboratory DC Power Supply GPR-3060D*. El equipo también cuenta con la entrada de aire provista por 4 difusores conectados a igual número de bombas de diafragma. La acción de los difusores, además de propiciar un régimen turbulento dentro de los sistemas, satura las soluciones con el oxígeno proveniente del aire (bajo las condiciones estándar de presión de 585 mmHg y temperatura de 20 °C en la Ciudad de México).

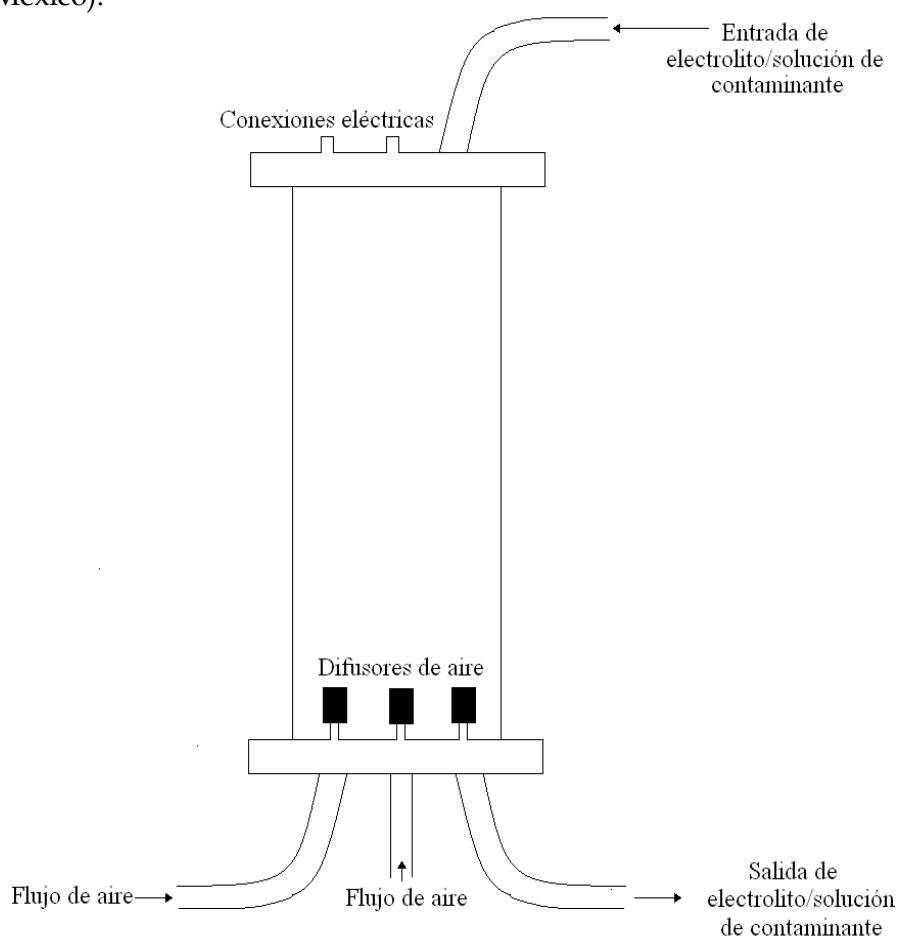


Figura 2.5. Vista transversal del reactor sin elementos internos

El montaje final de los equipos se muestra a continuación

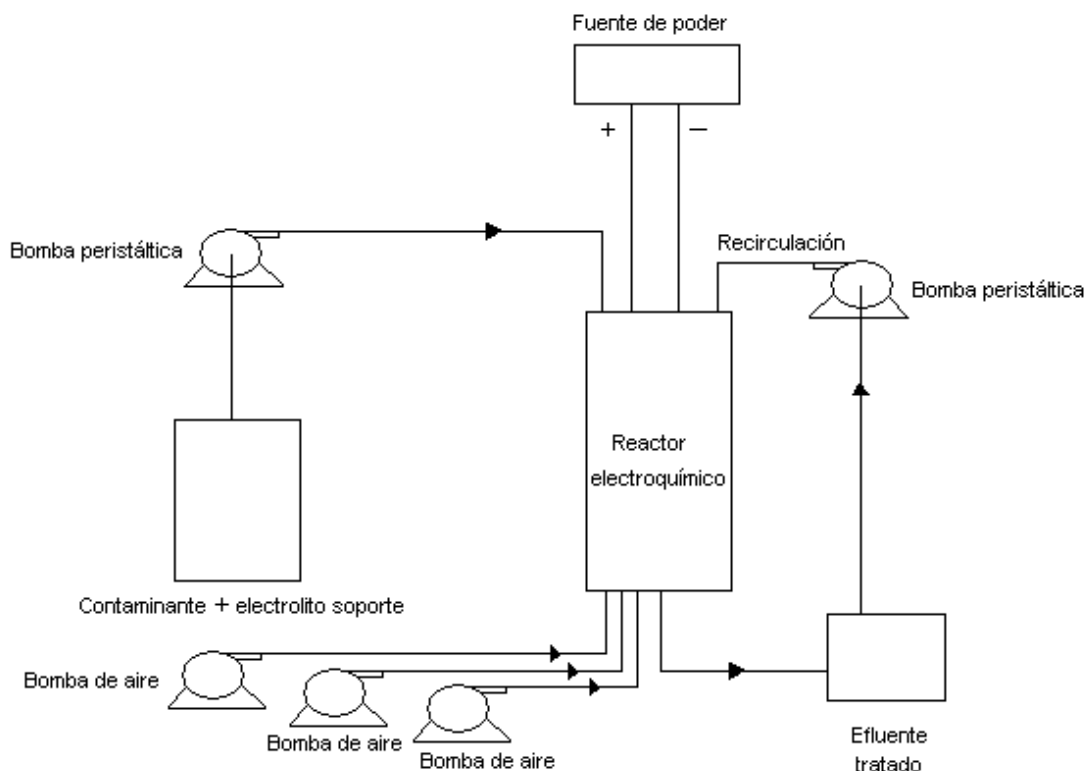


Figura 2.6. Sistema electroquímico para oxidación anódica

2.1.1.2 TÉCNICA DE OPERACIÓN Y EXPERIMENTACIÓN

Se inicia con la preparación del electrolito pesando la cantidad deseada de Na_2SO_4 para las concentraciones elegidas (0.1 y 1 M) y disolviendo en un litro de agua destilada en un matraz aforado. Se pesa la cantidad de fenol a experimentar y se disuelve en el mismo matraz de un litro junto con la solución de sulfato de sodio. El pH de la solución se ajusta con 3 mL de ácido sulfúrico 1:3 hasta el rango de 3-3.5.

Por medio de las bombas de alimentación se llena el reactor con toda la solución, ajustando la entrada y salida del flujo volumétrico a un valor de 10 mL/min (0.16 mL/seg), regresando la salida al reservorio de alimentación y creando así un régimen de recirculación.

El tiempo de residencia hidráulico se calculó con la siguiente expresión

$$TRH = \frac{V}{Q_v}$$

Entonces, con un volumen de alimentación inicial de 1000 mL y un flujo de 10 ml/min el TRH fue

$$TRH = \frac{1000\text{mL}}{10 \frac{\text{ml}}{\text{min}}} = 100 \text{ min} * \left(\frac{1 \text{ hora}}{60 \text{ min}} \right) = 1.66 \text{ horas}$$

Esto quiere decir que un elemento fluido dentro del reactor tarda 1.66 horas en entrar y salir de este bajo el régimen de flujo impuesto.

Se encienden los difusores de aire dejando oxigenar durante 10 minutos, se conectan las terminales de los electrodos a la fuente de poder.

Una vez transcurrido el lapso de tiempo para oxigenación y saturación con aire, se enciende la fuente de poder y se aplica el valor de diferencia de potencial deseado (5 u 8 V); en este caso, la corriente se ajusta automáticamente por la cantidad de sal empleada y el valor de diferencia de potencial.

Se mide entonces la variación en la concentración inicial de fenol (la cantidad de fenol removido se mide por medio de la reacción con 4-aminoantipirina, la cual produce una coloración roja-carmesí, dependiente de la concentración y que puede ser monitoreada espectrofotométricamente), la DQO y COT con respecto al tiempo.

Variables de operación

- Diferencia de potencial (5 y 8 V)
- Flujo volumétrico a la entrada y a la salida (10 mL/min)
- Recirculación de efluente tratado (10 mL/min)
- Oxigenación de electrolito
- Concentración de solución sintética problema (50, 100, 500 y 1000 mg/L de fenol).
- Concentración de electrolito soporte Na₂SO₄ (0.1 M y 1 M)
- pH (valor fijo en el rango de 3.2-3.5)

Las concentraciones de 50 y 100 mg/L de fenol fueron elegidas como base de acuerdo a trabajos anteriores (*Chávez Guerrero, 2006*). Con los resultados obtenidos, se procedió a aumentar la cantidad de fenol hasta 500 y 1000 mg/L buscando con esto probar la capacidad máxima de oxidación del reactor.

Ese mismo criterio se aplicó para el equipo de fotocátalisis, siendo las concentraciones más altas de 300 y 500 mg/L

Factores a controlar

- La diferencia de potencial (5 y 8 V), la cual determina la intensidad de corriente
- El tiempo de experimentación (dependiente del comportamiento del proceso de degradación del compuesto orgánico modelo)
- El flujo volumétrico a la entrada y la recirculación de efluente tratado

- La concentración final de solución sintética de fenol (se inició con 50 mg/L como valor bajo y 100 mg/L como valor alto, pero después se continuó con 500 mg/L y 1000 mg/L)

Variables de respuesta

Concentración final de solución sintética problema

2.1.2 EQUIPO PARA LA REACCIÓN DE ELECTRO-FENTON

El procedimiento empleado buscó establecer las condiciones de operación más adecuadas bajo las condiciones de diseño para la electro-generación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y hierro ferroso (Fe^{2+}) mediante la variación de diferencia de potencial y concentración de electrolito soporte (Na_2SO_4), para después, probar su eficiencia en la oxidación del fenol.

Fueron dos equipos, operados de manera distinta de acuerdo al tipo de reactivo a obtener. El primer reactor se ocupó para la electro-generación exclusiva de Fe^{2+} , tenía un volumen útil de 500 mL, de forma cilíndrica (27 cm de alto con 6 cm de diámetro interno con un espesor de pared de 0.5 cm). Se probaron dos cátodos, el primero una barra de grafito de 1cm de diámetro por 18 cm de largo y una malla de titanio puro de tipo micro de 4 cm de ancho por 12 cm de largo, con un ánodo de acero al carbón A 36 como fuente de hierro con medidas de 2.2 cm (0.022 m) y un largo de 23.3 cm (0.23 m).

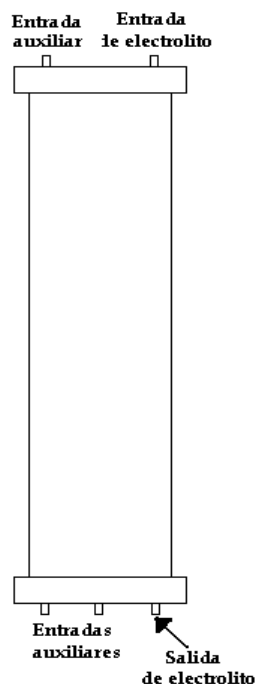


Figura 2.7. Reactor electroquímico de electro-generación de Fe^{2+}

Para la electro-generación de H_2O_2 se ocupó un reactor con volumen útil de 1500 mL, de forma cilíndrica cuyas medidas son 27 cm de largo con un diámetro de 8 cm, el espesor de pared es de 0.5 cm. También un cátodo consistiendo en una barra de grafito de 1 cm de diámetro por 18 de largo y la malla de titanio de tipo micro recubierta de TiO_2 (Ti/TiO_2) como ánodo.



Figura 2.8. Malla de titanio usada como ánodo (Ti/TiO₂)

El equipo cuenta con la entrada de aire provista por 4 difusores conectados a igual número de bombas de diafragma.

Los dos sistemas están montados de manera horizontal, con una entrada en la parte superior y una salida de electrolito por la parte inferior, de manera que se obliga a que todo el electrolito mantenga contacto con los electrodos, ambos conectados a bombas peristálticas (dos por sistema) de manera que permitieran un flujo volumétrico de 10 mL/min.

2.1.2.1 TÉCNICA DE OPERACIÓN Y EXPERIMENTACIÓN

Para la generación de los reactivos, se preparan dos soluciones de Na₂SO₄ a las concentraciones elegidas (0.1 o 1 M), disolviendo en un litro de agua destilada cada una. El pH de las dos soluciones se ajusta con 3 mL de ácido sulfúrico 1:3 hasta el rango de 3-3.5 dado que ese rango es el recomendado en la bibliografía.

Por medio de las bombas de alimentación se llenan ambos reactores con las soluciones de electrolito. El reactor de electro-generación de H₂O₂ se conecta a los difusores de aire, dejando oxigenar durante 10 minutos, realizando después las conexiones eléctricas a los electrodos de cada reactor a la fuente de poder. Una vez transcurrido el lapso de tiempo para aireación y saturación de oxígeno, se enciende la fuente de poder y se aplica el valor de diferencia de potencial.

Dado que la diferencia de potencial de oxido-reducción necesario para la oxidación de Fe a Fe²⁺ es de -0.44 V, se puede incrementar un poco más la concentración de hierro ferroso aumentando el potencial hasta un máximo de -0.7 V, de acuerdo a los diagramas de Pourbaix, teniendo cuidado de no modificar el pH. La diferencia de potencial para la reducción del oxígeno en medio acuoso a peróxido de hidrógeno es de -0.695 V, dejando tal parámetro en -0.7 V. Los electrodos en los dos reactores fueron conectados a una fuente de poder *Laboratory DC power supply GPR-3060D*.

En los experimentos previos a la oxidación del compuesto orgánico modelo, se determinó la variación de concentración con respecto al tiempo de ambas especies, tratando de verificar la cantidad máxima que los reactores lograsen generar a las condiciones antes descritas de pH, potencial y concentración de electrolito.

Se enciende la fuente de poder conectando únicamente uno de los equipos a la vez, por ejemplo, el reactor para generar la especie Fe^{2+} y dejando concentrar la solución durante dos horas. Se mide la variación y alcance de la concentración máxima, monitoreando el posible cambio de pH ante el equilibrio formado entre las especies $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ el cual determina la formación de hidróxidos y con ello el aumento en el valor de pH.

La concentración de los iones ferrosos (Fe^{2+}) se determinó por medio de la técnica fotocolorimétrica de la fenantrolina. La especie Fe^{3+} se determinó indirectamente por medio de la diferencia entre la cantidad de hierro total e hierro ferroso.

El hierro total se cuantifica por medio de un kit comercial de la compañía Merk, por medio de la reacción con un reactivo denominado Ferrospectral, el cual produce un complejo cuya concentración puede obtenerse espectrofotométricamente.

Con el otro reactor para generación de H_2O_2 se realiza la misma técnica: Después de airear durante un tiempo mínimo de 10 minutos, se enciende la fuente de poder y se cuantifica la concentración de la especie generada durante el lapso de tiempo de dos horas.

La cantidad obtenida se determina por medio de la reacción con una solución de sulfato de titanio (TiSO_4), la cual da a las soluciones conteniendo peróxido de hidrógeno un color amarillento, cuya intensidad es dependiente de la concentración, obedeciendo la ley de Lambert-Beer y dando oportunidad a que pueda determinarse espectrofotométricamente.

Una variación de este método es el empleo de la propiedad del TiO_2 de generar H_2O_2 cuando se le hace incidir luz UV, por lo que se probó la malla recubierta de TiO_2 de como ánodo y fotocatalizador para la generación exclusiva de H_2O_2 , tratando de medir con que variante se generaba más peróxido de hidrógeno.

En los experimentos para la degradación de fenol, se pesa la cantidad indicada de éste y se disuelve en 50 mL, mezclando posteriormente con el electrolito usado para generar Fe^{2+} , dejando concentrar el hierro ferroso en la solución al transcurrir la operación. El fenol no se ve modificado en su concentración inicial puesto que el hierro por sí mismo no es capaz de oxidar la molécula orgánica. Cuando han pasado 30 min, y teniendo la concentración máxima de Fe^{2+} en la solución, se conecta el reactor de generación de peróxido de hidrógeno hasta obtener el valor máximo, direccionando los efluentes de ambos equipos con un flujo de 10 mL/min a un reservorio con agitación magnética para aumentar el efecto de mezclado.

La cantidad de fenol removido se mide entonces por medio de la reacción con 4-aminoantipirina.

Montaje de los sistemas para generar los componentes del reactivo de Fenton

Acoplado ambos reactores para la producción conjunta de los reactivos, el sistema completo se muestra en la figura siguiente:

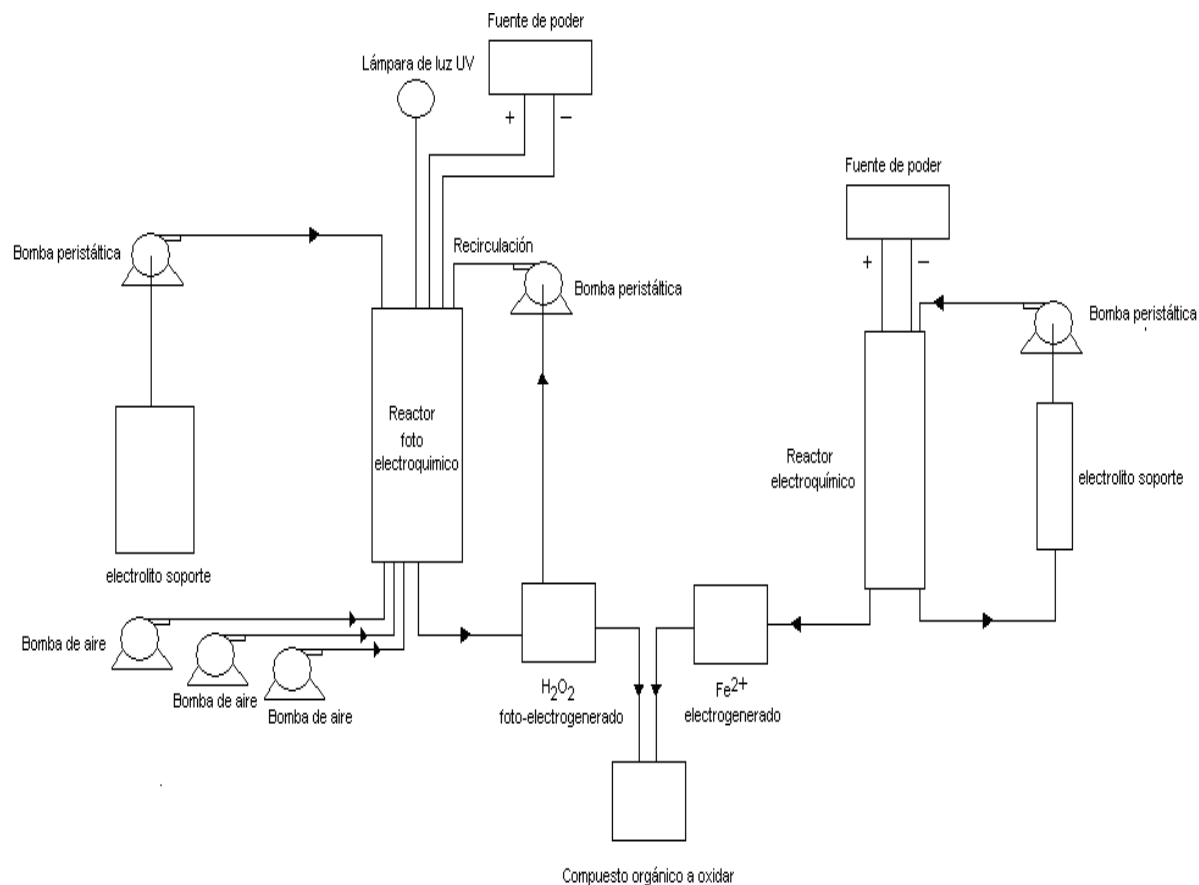


Figura 2.9. Reactores de generación de componentes para el reactivo de Fenton

Las variables de operación son

- Diferencia de potencial
- Flujo volumétrico a la entrada
- Recirculación de electrolito de Fe²⁺ y H₂O₂
- Oxigenación de electrolito (para el reactor de generación de H₂O₂)
- Concentración de electrolito soporte Na₂SO₄ (0.1 M y 1 M)
- pH (valor fijo en el rango 3.2-3.5 para los sistemas de generación de Fe²⁺ y H₂O₂)

Factores a controlar

- Concentración de electrolito soporte Na₂SO₄ (0.1 M y 1 M)
- Tipo de cátodo empleado (barra de grafito o malla de Ti) en el caso del sistema de electrogeneración de Fe²⁺
- Flujo volumétrico a la entrada

- Recirculación de efluente tratado
- Tiempo de experimentación
- Uso de la malla de TiO_2 : como ánodo en un circuito electroquímico o como fotocatalizador para la generación de H_2O_2 por medio de la irradiación de luz UV o la mezcla de ambos métodos.

Variables de respuesta

- I. Concentración de H_2O_2 electro-generado
- II. Concentración de Fe^{2+} electro-generado
- III. Concentración final de solución sintética de fenol (se probaron dos valores, uno bajo de 10 mg/L y un valor alto de 50 mg/L)

2.1.3 METODOLOGÍA Y OPERACIÓN DE LOS REACTORES FOTOELECTROQUÍMICOS

La metodología fue realizada de manera que se obtuvieran las condiciones de operación más adecuadas para la degradación del contaminante orgánico mediante la acción del fotocatalizador de Ti/TiO_2 bajo la radiación UV, la generación directa de H_2O_2 bajo el mismo mecanismo y verificar el efecto de emplear el fotocatalizador (malla recubierta) como ánodo en un circuito electroquímico auxiliar para verificar el desempeño global del sistema.

Para este fin se empleó un reactor con volumen útil de 1500 mL, de forma cilíndrica cuyas medidas son 27 cm de largo con un diámetro de 8 cm, el espesor de pared es de 0.5 cm. El equipo posee a 3 difusores conectados a igual número de bombas de diafragma.

Para la variante de fotoelectrocatalisis se empleó un cátodo de grafito de 1 cm de diámetro por 18 de largo y la malla de titanio recubierta (Ti/TiO_2) funcionando como foto-catalizador y c foto-ánodo. Se ocupó como fuente de radiación ultravioleta una lámpara de luz UV de 254 nm y 6 W, de 20 cm de longitud, protegida con un tubo de cuarzo de 3 cm de ancho, 21 cm de largo y 0.3 mm de espesor de pared.

Las modalidades de operación fueron:

Variante I: Uso para generar peróxido de hidrógeno

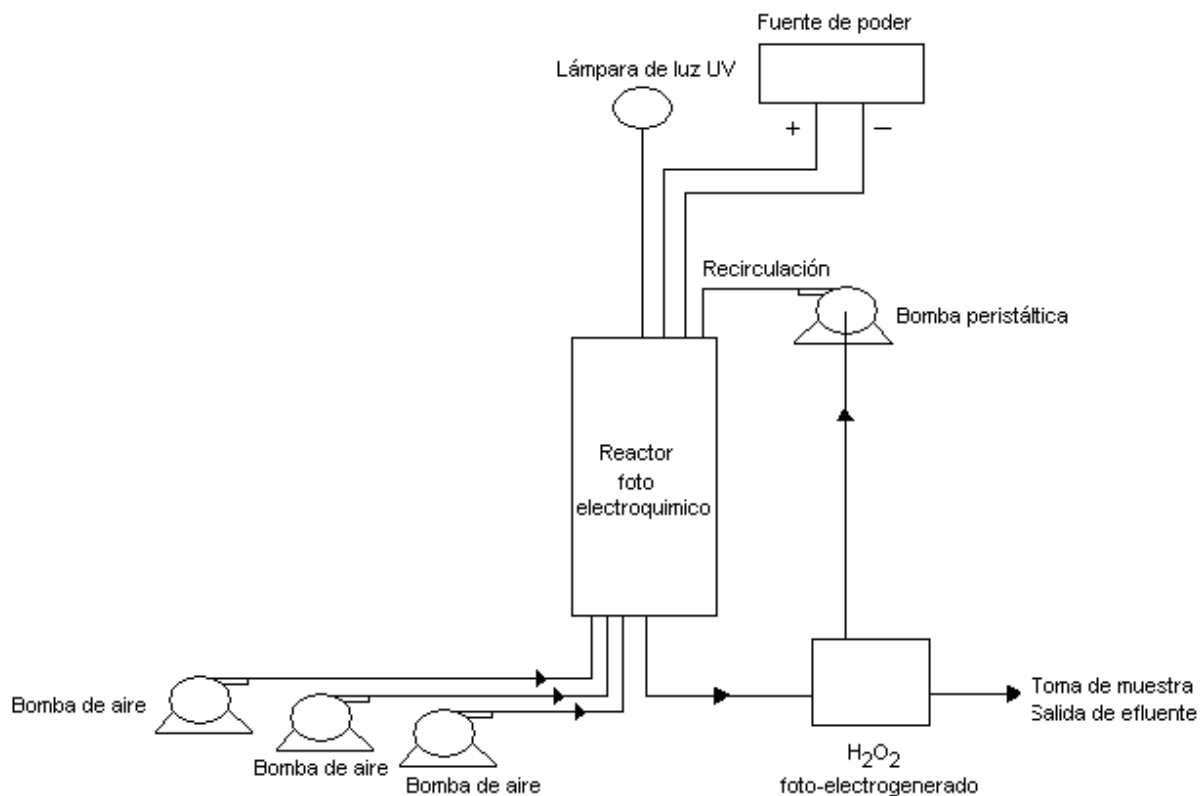


Figura 2.10. Sistema fotocatalítico para generar H_2O_2

El sistema está montado de manera horizontal, con una entrada en la parte superior y una salida por la parte inferior, de manera que se obliga a que todo el electrolito mantenga contacto con la malla y el electrodo; ambas entradas están conectadas a 2 bombas peristálticas con un flujo de 10 mL/min en cada una. El tiempo de residencia hidráulico fue de 1.66 horas.

La lámpara UV se colocó en la parte central del sistema de manera que la iluminación fuera radial. Se prepararon soluciones de electrolito soporte con Na_2SO_4 a las concentraciones de 0.1 M y 1M. El pH se mantiene en el rango de 3.2-3.5 por adición de H_2SO_4 1:3.

La técnica de empleo del equipo es:

Se llena completamente el reactor con el electrolito soporte por medio de la bomba peristáltica, encendiendo los difusores para dejar airear durante 10 minutos, de manera que se sature de oxígeno proveniente del aire.

Dentro de esta modalidad se pueden usar dos procesos:

- Utilizar la malla de Ti/TiO_2 y la lámpara de luz UV como elemento catalizador de la reacción de generación de H_2O_2 .
- Emplear la lámpara UV y la malla de Ti/TiO_2 como foto-ánodo en conjunción con un cátodo de grafito en un circuito electroquímico auxiliar.

Para la fotogeneración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), las variables de operación fueron

- Flujo volumétrico a la entrada
- Recirculación de efluente con H₂O₂
- Oxigenación de solución para generar H₂O₂
- pH (valor fijo en el rango 3.2-3.5)
- Empleo de lámpara UV sobre malla de Ti/TiO₂
- Diferencia de potencial (0.7 V) para el circuito electroquímico auxiliar

Factores a controlar

- Flujo volumétrico a la entrada
- Recirculación de efluente tratado
- Tiempo de experimentación

Variables de respuesta

- Concentración de H₂O₂ electro-generado

Variante II: Arreglo para la oxidación del compuesto orgánico modelo

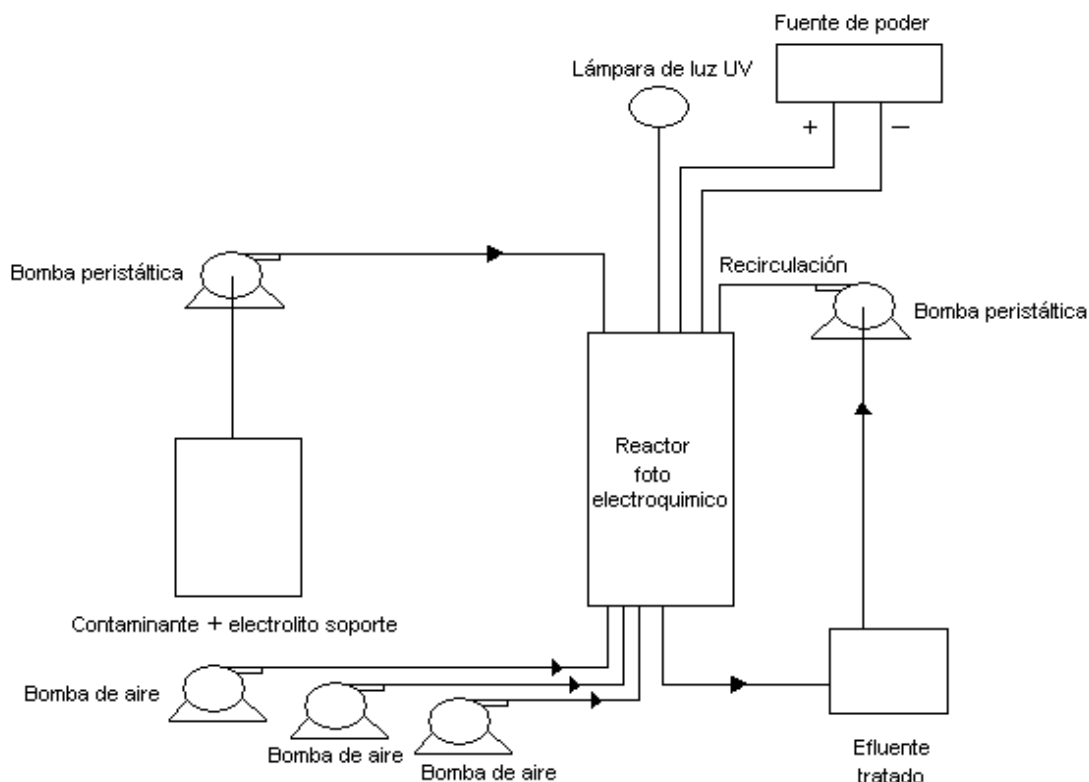


Figura 2.11. Sistema fotocatalítico para la oxidación del contaminante orgánico modelo fenol

Como se observa, se emplea mismo arreglo anterior, sólo cambia la presencia del compuesto orgánico en el reservorio del electrolito soporte que envía su contenido al sistema.

El sistema se montó de manera horizontal, con una entrada en la parte superior y una salida por la parte inferior; se suministró un flujo de electrolito de 10 mL/min tanto a la entrada como a la salida. La lámpara UV se colocó en la parte central del sistema de manera que la iluminación fuera radial. El pH se mantuvo en el rango de 3.2-3.5 por adición de H₂SO₄ 1:3.

El uso de electrolito queda restringido únicamente a la variante de fotoelectrocatalisis, puesto que solamente en ese caso se ocupa un circuito electroquímico auxiliar donde se aplica una diferencia de potencial de valor mínimo (0.7 V). En los casos de fotólisis directa y fotocatalisis directa solo se emplea agua destilada para preparar las soluciones de fenol. Los electrodos para el circuito electroquímico auxiliar fueron conectados a una fuente de poder *Laboratory DC power supply GPR-3060D*.

Dado que en un mismo sistema pueden realizarse diferentes mecanismos tales como fotólisis directa, fotocatalisis y fotoelectrocatalisis, a continuación se hará un resumen de las variables de experimentación empleadas en cada caso.

FOTÓLISIS DIRECTA

Se carga el equipo con la solución conteniendo fenol empleando únicamente la lámpara de luz UV sin introducir la malla de Ti/TiO₂ o electrodos auxiliares al interior del reactor. Se airea la solución por acción de los difusores. El pH se ajusta en el intervalo de 3.2-3.5 por adición de H₂SO₄ 1:3. Se ajusta un flujo de 10 mL/min a la entrada y a la salida, recirculando el efluente de vuelta al interior del reactor.

Se determina la variación de la concentración inicial de fenol con respecto al tiempo.

Las variables de operación son

1. No hay empleo de la malla de Ti/TiO₂
2. Control del flujo volumétrico a la entrada (10 mL/min)
3. Concentración de compuesto orgánico modelo fenol (10 y 50 mg/L)
4. Oxigenación de solución de contaminante orgánico
5. pH (valor en el rango 3.2-3.5)
6. Recirculación del efluente al interior del reactor
7. Empleo de lámpara de luz UV como única fuente de energía

Factores de control

- I. Concentración de compuesto orgánico modelo
- II. Flujo volumétrico a la entrada
- III. Recirculación de efluente tratado
- IV. Tiempo de experimentación

Variables de respuesta

Concentración final de fenol tras proceso de foto-oxidación

FOTOCATÁLISIS

Se carga el equipo con la solución conteniendo fenol con un flujo de 10 mL/min a la entrada y a la salida, recirculando el efluente de vuelta al interior del reactor. Se emplea la lámpara de luz UV junto con la malla de Ti/TiO₂ pero sin introducir electrodos auxiliares al interior del reactor. Se airea la solución por acción de los difusores. El pH se ajusta en el intervalo de 3.2-3.5 por adición de H₂SO₄ 1:3.

Se determina la variación de la concentración inicial de fenol con respecto al tiempo.

Las variables de operación son

- 1) Flujo volumétrico a la entrada y a la salida (10 mL/min)
- 2) Concentración inicial de compuesto orgánico modelo fenol
- 3) Recirculación de efluente tratado
- 4) Oxigenación de solución de contaminante orgánico
- 5) pH (valor en el rango 3.2-3.5)
- 6) Tiempo de experimentación (dependiente del comportamiento del proceso de degradación del compuesto orgánico modelo)
- 7) Empleo de lámpara de luz UV sobre la malla de Ti/TiO₂ como fuente de energía

Factores de control

- i. Empleo de lámpara de luz UV sobre la malla de Ti/TiO₂
- ii. Flujo volumétrico a la entrada
- iii. Recirculación de efluente tratado
- iv. Tiempo de experimentación

Variables de respuesta

Concentración final de solución sintética de fenol

FOTOELECTROCATÁLISIS

Se emplea la malla de Ti/TiO₂, la lámpara de luz UV y una barra de grafito como cátodo, sirviendo la malla de titanio como ánodo auxiliar, ambos conectados a la fuente de poder. La solución de electrolito se prepara mezclando directamente el fenol en un litro de agua destilada, alimentando al reactor por medio de las bombas peristálticas, con un flujo de entrada y salida de 10 mL/min, recirculando el efluente de vuelta al equipo. El pH se ajusta en el rango de 3.2-3.5 por adición de H₂SO₄ 1:3. Los difusores se conectan para que aireen la solución.

Se determina la variación de la concentración inicial de fenol con respecto al tiempo.

Las variables de operación son

- Flujo volumétrico a la entrada
- Recirculación de efluente tratado
- Oxigenación de contaminante orgánico
- Concentración de electrolito soporte Na₂SO₄ (0.1 M)

- pH (valor fijo en el rango 3.2-3.5)
- Empleo de lámpara de luz UV
- Diferencia de potencial (0.7 V) para el circuito electroquímico auxiliar

Factores de control

- Conexión a un circuito electroquímico auxiliar funcionando la malla de Ti/TiO₂ como ánodo bajo la acción directa de la luz UV
- Flujo volumétrico a la entrada
- Recirculación de efluente tratado
- Tiempo de experimentación

Variable de respuesta

Concentración final de solución sintética de fenol

En todos los mecanismos involucrando fotocatalisis, la cantidad de fenol removido se determinó por medio de la reacción con 4-aminoantipirina, tomando los resultados como base de decisión para formular experimentos posteriores de remoción de DQO y COT con la variante que mostrará mejores resultados.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS EXPERIMENTALES, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos con cada equipo empleando los mecanismos bajo estudio: Oxidación anódica, Electro-Fenton y Fotocatálisis (fotólisis directa, fotocátalisis, fotoelectrocátalisis).

Con el proceso Electro-Fenton, antes de hacer las pruebas de degradación, se cuantificó la cantidad máxima de reactivos que los equipos destinados a este proceso podían producir, para después hacer los experimentos correspondientes de oxidación orgánica.

El orden de presentación de resultados es:

- I. Resultados de microscopía electrónica de los dispositivos de Ti/TiO₂/RuO₂ y Ti/TiO₂.
- II. Caracterización de electrodo de Ti/TiO₂/RuO₂ por voltamperometría cíclica
- III. Pruebas de generación de reactivos de Electro-Fenton y resultados de las pruebas de oxidación
- IV. Resultados de los experimentos empleando oxidación anódica
- V. Resultados de las pruebas utilizando los mecanismos de la fotocátalisis, la cual engloba la fotólisis directa, la fotocátalisis propiamente dicha y la fotoelectrocátalisis

3.1 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LOS ELECTRODOS DSA

3.1.1 ELECTRODO DE TI/TIO₂/RUO₂

Las imágenes siguientes muestran la superficie de la malla de titanio tras recubrirla con las capas de TiO₂.

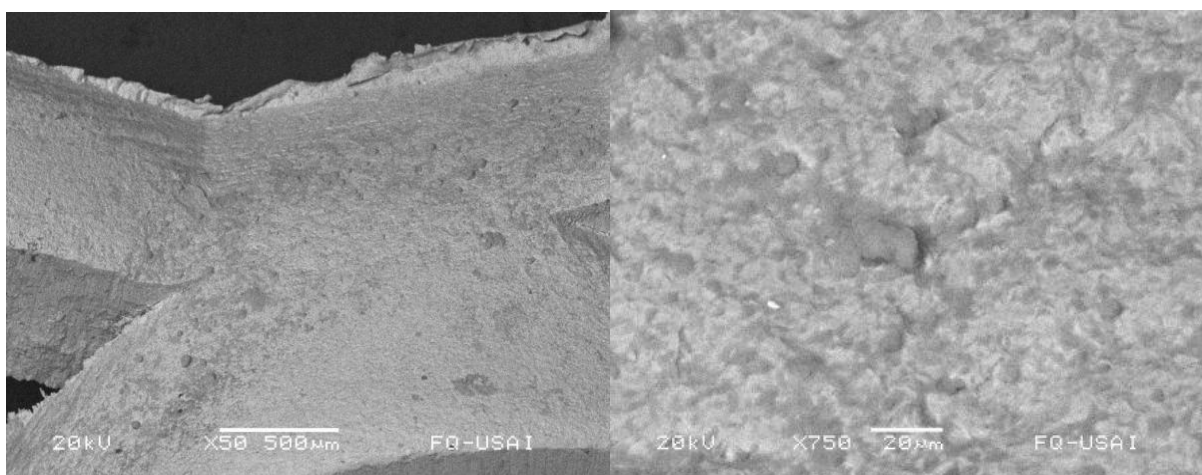


Figura 3.1. Recubrimiento de TiO₂ sobre una malla de titanio por medio de electroforesis

El recubrimiento de TiO_2 presentó una morfología uniforme, con pequeños gránulos esparcidos sobre toda la superficie del soporte con diámetros de alrededor de $30 \mu\text{m}$. Las fotografías siguientes muestran la nueva superficie obtenida tras recubrir la malla con el precursor de RuO_2

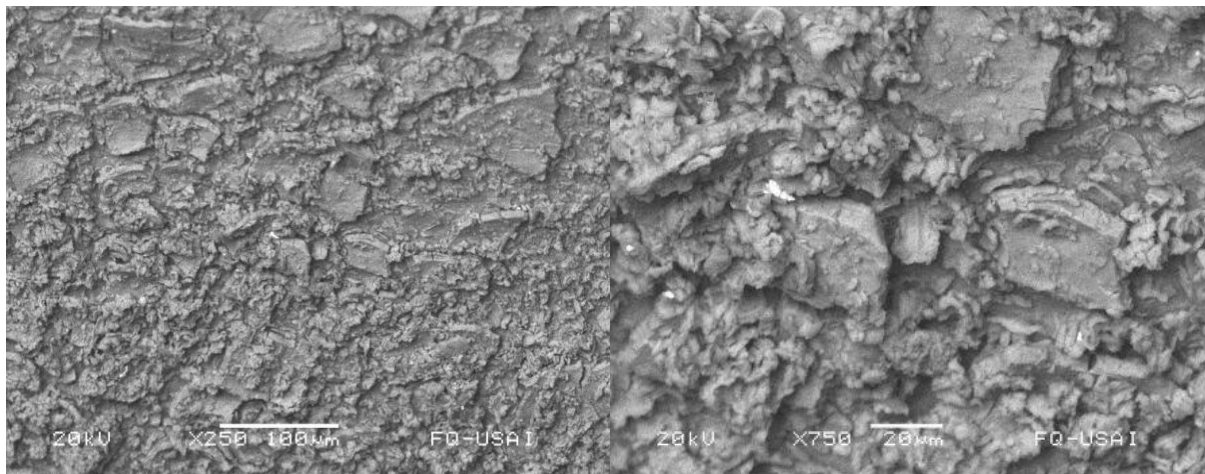


Figura 3.2. Recubrimiento de RuO_2 sobre electrodo de Ti/TiO_2 por medio de electroforesis

Como se observa, la morfología proporcionada ahora por los recubrimientos con RuO_2 incrementaron la rugosidad de la superficie, presentando nuevos gránulos amorfos de mayor tamaño ($>30 \mu\text{m}$). Estos gránulos incrementan a su vez el área efectiva de contacto para llevar las reacciones de oxidación. El recubrimiento adquirió una tonalidad negra lo que asegura que la temperatura de síntesis de 450°C es lo suficientemente alta para la transformación total del precursor RuCl_3 a RuO_2 (Kim et al, 2002).

3.1.2 FOTO-ÁNODO DE Ti/TiO_2

Para el caso de la malla de Ti/TiO_2 funcionando como fotocatalizador o fotoánodo, el procedimiento de preparación fue similar al del electrodo de $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2$ omitiendo el paso de recubrir con un segundo tipo de óxido. La superficie obtenida con el procedimiento se muestra a continuación

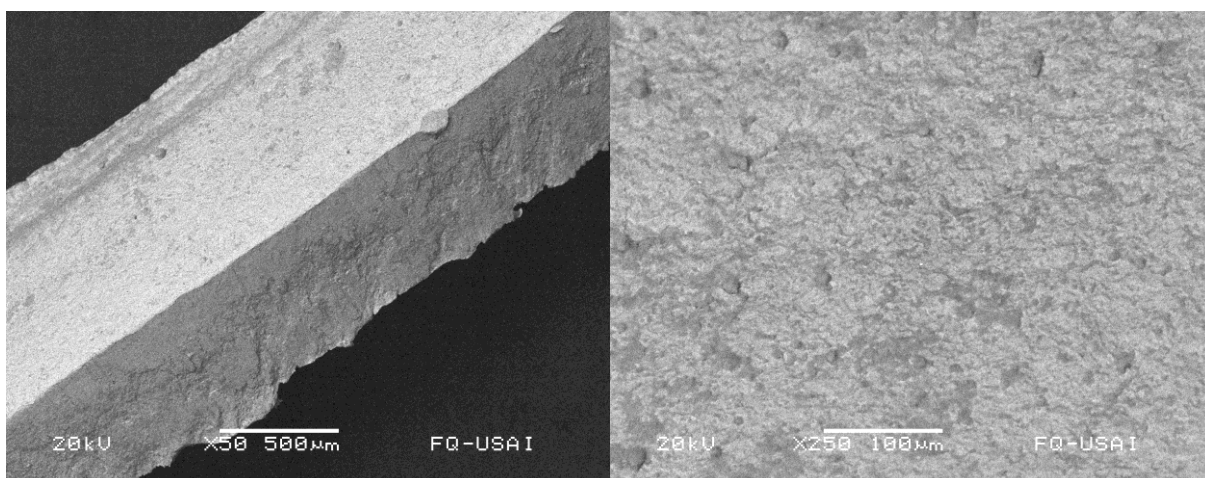


Figura 3.3. Morfología de la superficie de la malla de titanio recubierta con TiO_2

Se observa que con la técnica de preparación del soporte, el TiO_2 formó una película uniforme sobre todo el sustrato de titanio. La rugosidad se debió a la aparición de gránulos de distintos tamaños repartidos sobre la superficie de la malla.

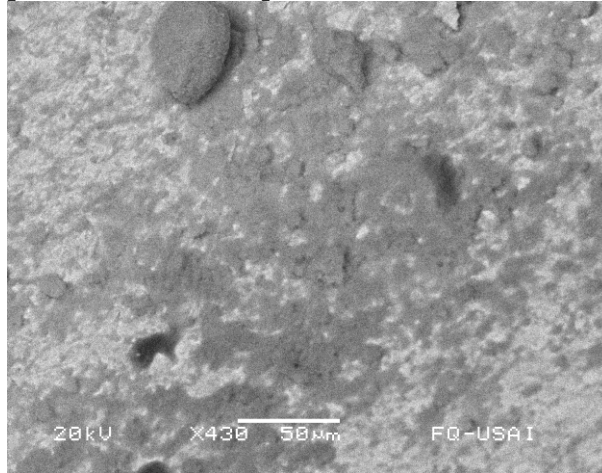


Figura 3.4. Gránulos de TiO_2 sobre la malla de titanio

Un análisis más detallado muestra que dichos gránulos presentaron tamaños entre 30 y 50 nm, formando a su vez agregados entre ellos. El soporte de titanio adquirió una coloración púrpura, obteniéndose partes blancas en las zonas con mayor recubrimiento de TiO_2 . En las dos mallas recubiertas obtenidas por la técnica de electroforesis ($\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ y Ti/TiO_2), las películas formadas son lo suficientemente estables como para resistir la abrasión mecánica por fricción al colocarlas en el interior de los equipos y el ataque químico inicial por utilizar H_2SO_4 en las soluciones de electrolito y fenol.

3.2 CURVAS DE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA DEL ELECTRODO DE Ti/TiO₂/RuO₂ PARA OXIDACIÓN ANÓDICA

3.2.1 POTENCIAL DE OXIDACIÓN DEL ELECTRODO DE Ti/TiO₂/RuO₂

Se muestran a continuación las gráficas de voltamperometría cíclica realizadas al electrodo de Ti/TiO₂/RuO₂ tras emplearlos en distintos experimentos.

Electrodo recién preparado

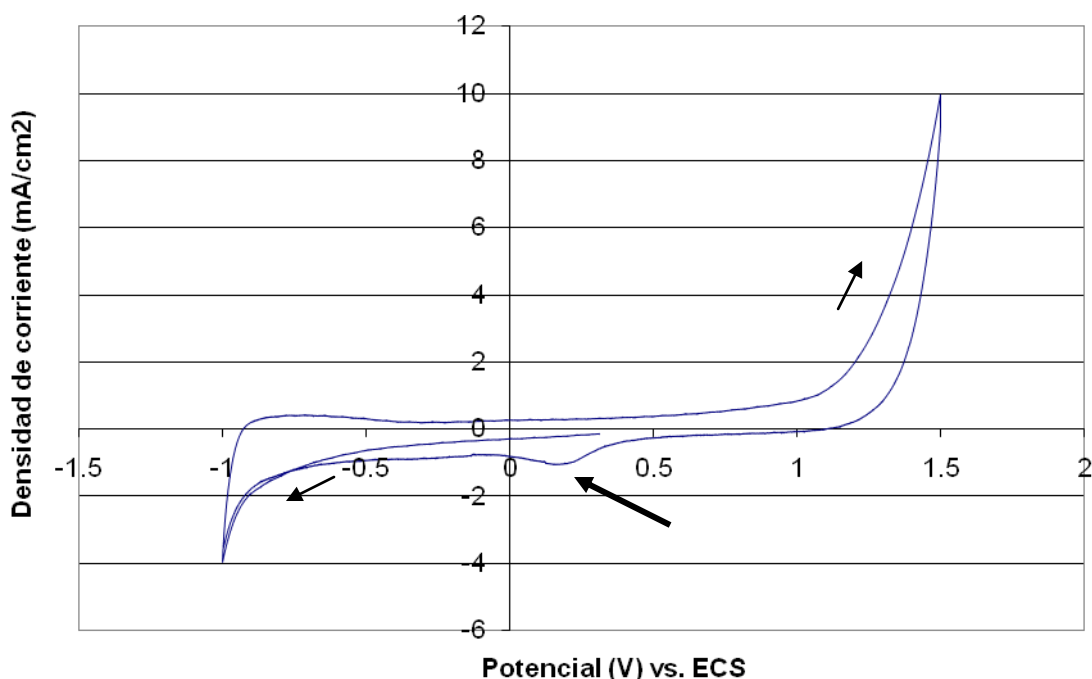


Figura 3.5. Voltamperograma del electrodo recién preparado. Condiciones: Solución 1M de Na₂SO₄, pH de 3.2, electrodo de trabajo Ti/TiO₂/RuO₂, electrodo soporte de grafito, electrodo de referencia ECS, 2 ciclos, barrido de 50 mV/s

Las dos flechas pequeñas indican el sentido del barrido hecho por el potenciostato.

En la gráfica se aprecian las zonas predominantes de oxidación y reducción del medio (H₂SO₄ 1 M) representadas por los vértices a -1 y 1.5 V. Hay una respuesta cercana a 0.2 V, el cual es del recubrimiento de RuO₂. Sev asume que el TiO₂ de la capa antecesora a la de RuO₂ no participa de manera directa en las reacciones involucradas durante estas pruebas.

Durante los experimentos realizados, el recubrimiento soportó sin desprendimiento de material el potencial aplicado y favoreció las reacciones de electrólisis del agua, fenómeno observado en el momento en el cual se generaba un intenso burbujeo en los electrodos de trabajo.

3.2.2 POTENCIAL DE OXIDACIÓN DE FENOL EN EL ELECTRODO DE $Ti/TiO_2/RuO_2$

Para las siguientes pruebas se emplearon soluciones de electrolito mezcladas con fenol a una concentración de 100 mg/L, bajo las mismas condiciones experimentales

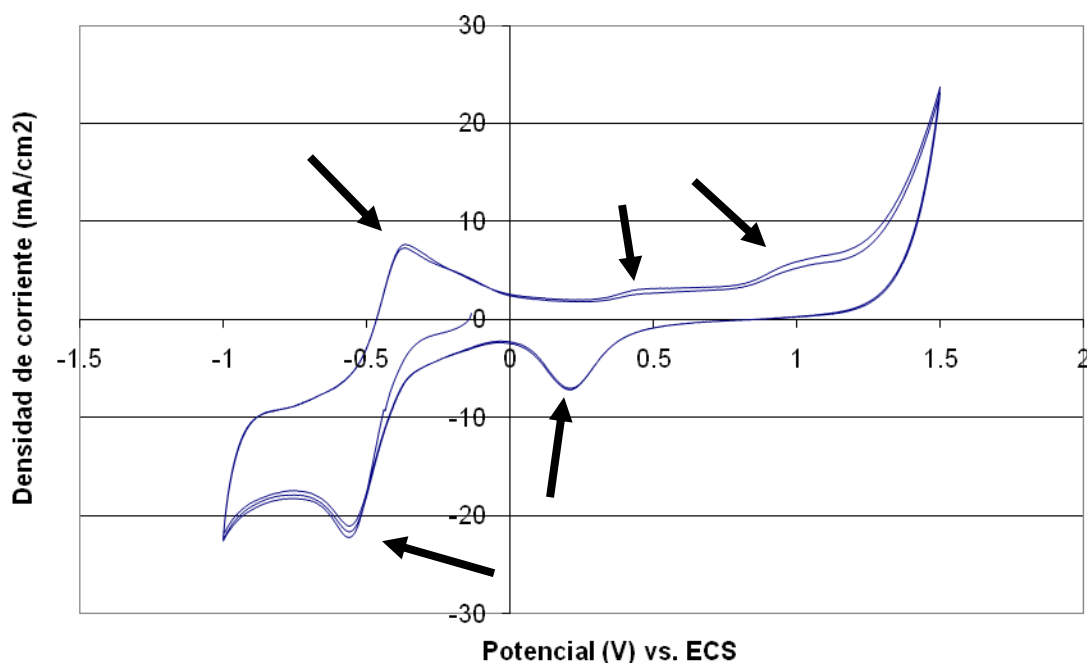


Figura 3.6. Voltamperograma. Prueba de oxidación de solución de fenol de 100 mg/L. Condiciones: Solución 1M de Na_2SO_4 , pH de 3.2, electrodo de trabajo $Ti/TiO_2/RuO_2$, electrodo soporte de grafito, electrodo de referencia ECS, 2 ciclos, barrido de 50 mV/s

Se aprecian nuevos picos de oxido-reducción en el rango de potencial de -0.5 a -1 V, zona donde el fenol y el agua reaccionan directamente con el recubrimiento del electrodo.

Cada flecha esta puesta para mostrar los cambios con respecto al voltamperograma anterior. Se observa otro pico a 1 V el cual corresponde a la respuesta ampliada del propio electrodo ante el medio vista anteriormente a 0.2 V. Bajo la diferencia de potencial impuesta, el fenol se oxida formando subproductos (presumiblemente hidroquinona y catecol según el mecanismo de reacción anteriormente descrito).

Se observa una deformación del lado izquierdo de la gráfica, lo que puede corresponder a un proceso de adsorción de parte de los subproductos de oxidación sobre la superficie del ánodo.

3.3 REACTOR FUNCIONANDO BAJO EL MECANISMO DE ELECTRO-FENTON

3.3.1 GENERACIÓN DE FE (II)

3.3.1.1 EFICIENCIA DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN A Fe(II) DEPENDIENDO DE LA DIFERENCIA DE POTENCIAL APLICADA

Cuando se emplea un electrodo de hierro funcionando como ánodo o electrodo de sacrificio, ocurre sobre su superficie una reacción de oxidación en la que la generación de Fe (II) es dependiente de la diferencia de potencial aplicada y del pH, ya que existe un equilibrio en medio acuoso con la aparición de la especie Fe (III), la cual se determina con los diagramas de Pourbiac (*Barnum, 1982*).

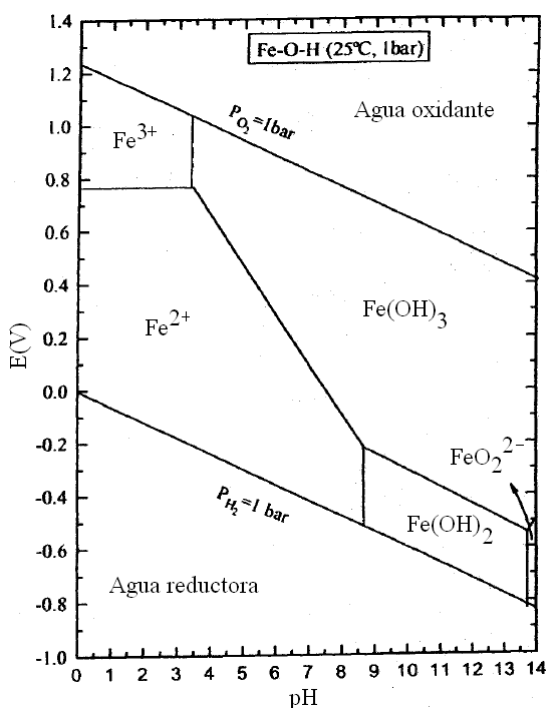
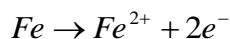


Figura 3.7. Diagrama de Pourbaix para hierro (*Barnum, 1982*)

Con base en este diagrama, el máximo potencial (o voltaje) aplicable para evitar en lo posible la oxidación del ánodo hasta Fe (III) es 0.7 V, bajo el esquema de operación de la propia fuente de poder que opera sólo con números enteros. El valor mínimo de diferencia de potencial aplicable para obtener Fe (II) es 0.44 V de acuerdo al propio valor de potencial óxido-reducción necesario en un circuito electroquímico bajo la siguiente reacción:



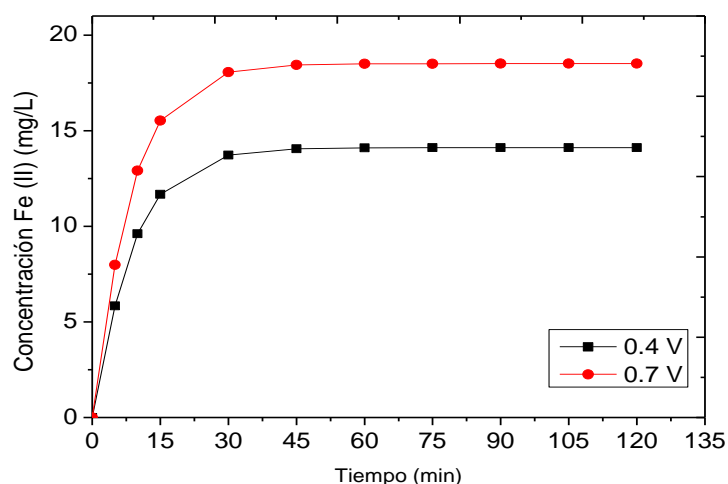


Figura 3.8. Efecto de la diferencia de potencial aplicada para la generación de Fe²⁺

Con potencial de 0.4 V la cantidad máxima de Fe²⁺ obtenido ronda los 14.1 mg/L. A un potencial de 0.7 V, la cantidad de Fe²⁺ obtenida esta en un valor promedio de 18 mg/L. Por encima de este valor de diferencia de potencial se presenta un cambio de coloración de la solución, pasando de amarillenta a verde, con un aumento brusco del pH (de 3.2 hasta 7 u 8) y la formación de “lodos”.

Esto es debido al incremento en la formación de la especie Fe (III) y su combinación con las especies formadas por la reacción de electrólisis del agua en los electrodos para formar hidróxidos como el Fe(OH)₃. A esas condiciones y a tiempos mayores de 180 minutos, la cantidad de Fe en estado elemental es tal, que parte del hierro comienza a sedimentar como partículas sólidas en el fondo del sistema.

Por lo anterior, el valor máximo de potencial empleado en los experimentos siguientes fue de 0.7 V de manera que se obtuviera la máxima generación de la especie Fe (II) pero sin propiciar la generación de los subproductos del Fe (III).

3.3.1.2 GENERACIÓN DE Fe (II) EN RELACIÓN A LA CONCENTRACIÓN DE ELECTROLITO DE Na₂SO₄ EMPLEADO

Un factor económico es el empleo de electrolito soporte, en este caso Na₂SO₄ con concentraciones de 0.1 y 1 M, ya que, aunque mientras iones existan en el medio, se favorece mas la transferencia de carga y con ello se incrementa también la cantidad de corriente que puede circular en el sistema. El potencial aplicado fue de 0.7 V, a pH de 3.2. El tiempo de experimentación se incremento hasta 135 minutos.

A concentración de 0.1 M de electrolito, el valor de corriente oscila entre 0.3 y 0.4 A. Con una concentración de 1 M, el valor de corriente aumenta hasta 0.5 A, con un máximo de 0.6 A. Los resultados de los experimentos con estas concentraciones se muestran en la siguiente gráfica.

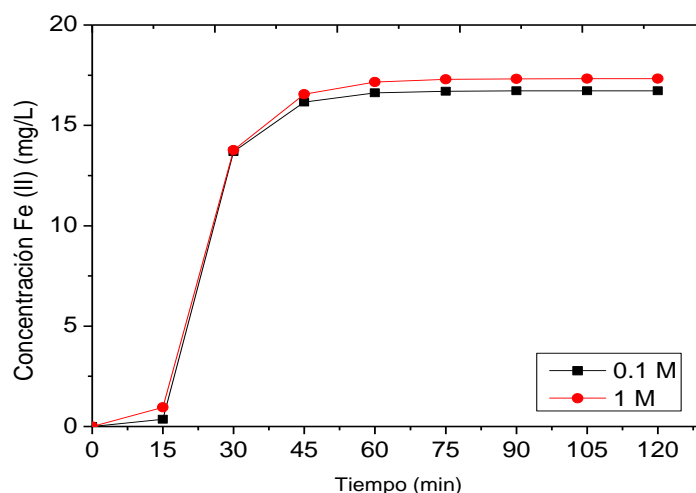


Figura 3.9. Efecto de la concentración de electrolito de Na_2SO_4 empleado para la generación de Fe^{2+}

Se aprecia una lenta generación de la especie Fe (II) en los primeros 15 minutos de experimentación. Eso es debido a la capa de óxido que recubre al electrodo de sacrificio, la cual primero se elimina por el mecanismo de oxidación por la aplicación de la diferencia de potencial. Si se aumenta la concentración de electrolito se promueven cambios bruscos de pH, con lo cual se empiezan a obtener también hidróxidos en forma de lodos en los primeros 30 minutos de experimentación, dichos lodos también pueden recubrir al cátodo y minimizar la transferencia de carga; se modifica también la coloración de la solución a verde oscuro, con lo cual se afectan las mediciones de los métodos espectrofotométricos.

La cantidad de especie Fe (II) electrogenerada (16.7 mg/L promedio) con una concentración de electrolito de 0.1 M es muy similar a la obtenida a una concentración de electrolito de 1 M (17.3 mg/L), por lo cual se eligió la concentración menor de electrolito para los experimentos subsiguientes ya que la cantidad de sal invertida para su preparación no logra incrementar de manera significativa la concentración de la especie Fe (II).

3.3.1.3 DESEMPEÑO EN LA GENERACIÓN DE Fe(II) CON EL CAMBIO DE ELECTRODOS, EMPLEANDO GRAFITO Y Ti

En estos experimentos se probó el uso de una barra de grafito y una malla de titanio puro sin recubrir (dimensiones de 15 x 7.5 cm de corte rectangular) como cátodos. Dado lo observado en los apartados anteriores, donde no se observó diferencia significativa en la cantidad de Fe^{2+} electrogenerado por el incremento en la concentración de electrolito, se empleó una solución de Na_2SO_4 0.1 M, una diferencia de potencial 0.7 V, con un valor de corriente entre 0.3 y 0.4 A.

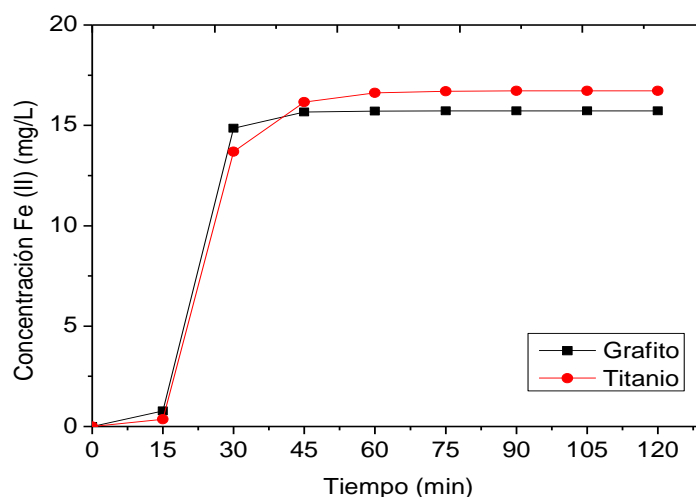


Figura 3.10. Efecto del cambio de cátodos para la generación de Fe²⁺

Existe una generación lenta en los primeros minutos de experimentación debido a la presencia de óxido sobre la superficie del ánodo, cuando dicha capa desaparece, el metal queda expuesto se oxida de manera selectiva liberando especie Fe (II). En este caso se produce una mayor cantidad de Fe (II) con la malla de titanio (16.7 mg/L) que utilizando la barra de grafito (15 mg/L), pese a que ésta tiene mayor área superficial, bajo el mismo tiempo de experimentación de 120 min. Esto puede deberse a una mejor transmisión de carga entre los materiales que conforman los electrodos, siendo mejor dicha transmisión si ambos dispositivos son de materiales metálicos. Debido a esto, el cátodo empleado en las pruebas siguientes fue la malla de titanio puro.

3.3.1.4 EFICIENCIA DE GENERACIÓN DE Fe (II) DEPENDIENDO DEL FLUJO DE RECIRCULACIÓN

El valor de recirculación fue elegido en base al flujo volumétrico permitido dado el diámetro propio de las mangueras y los equipos de bombeo del sistema. Las condiciones fueron una concentración de electrolito Na₂SO₄ de 0.1 M, una diferencia de potencial 0.7 V, el cátodo de malla de Ti.

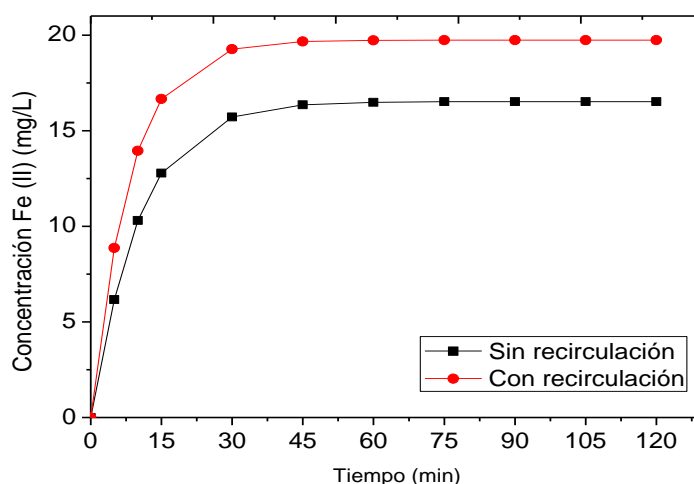


Figura 3.11. Efecto de la recirculación en la generación de Fe^{2+}

El aumento en la concentración (de 16.5 mg a 19.7 mg/L) puede explicarse debido a lo siguiente: Si la superficie de los electrodos es fija, la tasa de conversión X_A aumenta con la razón de recirculación f_r .

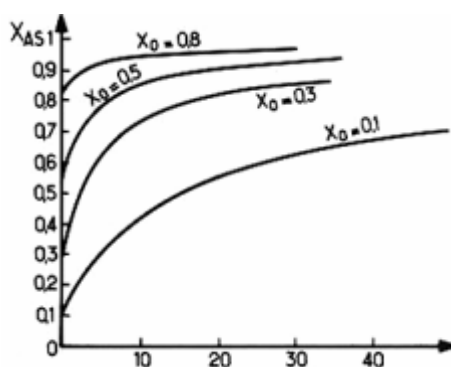


Figura 3.12. Efecto de la tasa de conversión debido a una relación de recirculación (Courret, 1992)

De esta manera, en las pruebas de caracterización del reactor, la relación f_r fue elegida con un valor igual al de entrada, para obtener la mayor cantidad posible de especie Fe^{2+} .

3.3.1.5 CONCENTRACIÓN DE LA ESPECIE Fe^{3+} EN EL REACTOR

Con las pruebas anteriores, se eligió como parámetros óptimos de operación una concentración de electrolito de Na_2SO_4 de 0.1 M, una diferencia de potencial 0.7 V, un cátodo de malla de Ti y un flujo volumétrico y de recirculación de electrolito de 10 mL/min. El desempeño promedio del reactor puede observarse en la siguiente gráfica

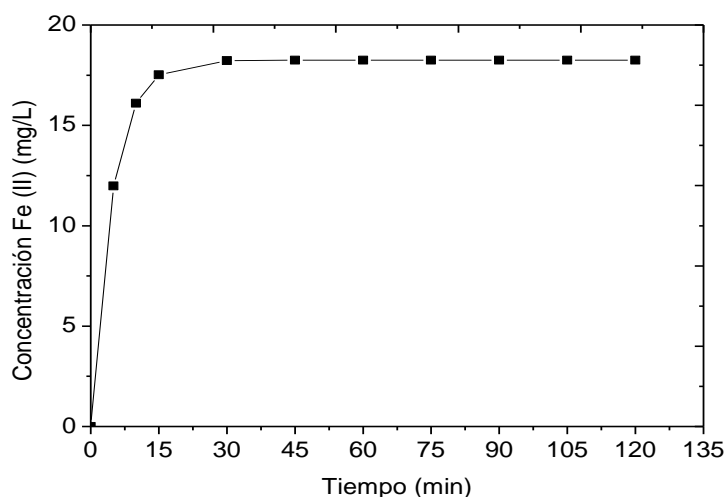


Figura 3.13. Concentración máxima de especie Fe^{2+} electrogenerada

El valor promedio máximo obtenido bajo estas condiciones ronda los 18.25 mg/L.

La cantidad de hierro férrico se determina por medio de la siguiente relación:

$$Fe_{Total} = Fe^{2+} + Fe^{3+}$$

Despejando la ecuación anterior en términos de Fe^{3+}

$$Fe^{3+} = Fe_{Total} - Fe^{2+}$$

La cantidad de Fe_{Total} medido en los experimentos bajo las condiciones de experimentación elegidas fue en promedio de 26.8 mg/L, sustituyendo valores

$$Fe^{3+} = 26.8 \frac{mg}{L} - 18.25 \frac{mg}{L} = 8.55 \frac{mg}{L}$$

3.3.2 GENERACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO H_2O_2

En la generación de peróxido de hidrógeno se probaron dos modalidades:

- I. Generación electroquímica
- II. Generación fotoquímica

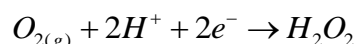
Esto buscando aprovechar las características únicas del material de recubrimiento (TiO_2) empleado para el ánodo. La diferencia en la operación radica en el uso de una lámpara de luz UV en vez de corriente eléctrica aplicada por la fuente de poder, aunque también se verificó el efecto simultáneo de ambos procesos para ver su impacto en la generación de la especie de interés.

El equipo empleado fue:

- Ánodo: Malla de Ti/TiO_2

- Cátodo: Barra de grafito
- Electrolito soporte de Na₂SO₄ 0.1 M
- pH de 3.2-3.5
- Una lámpara de luz UV de 254 nm y 6 W
- Volumen de agua destilada a electrolizar de un litro

El potencial aplicado fue elegido en base al potencial estándar de reducción de oxígeno en medio acuoso



Cuyo valor es 0.7 V (Harris, 1992).

3.3.2.1 GENERACIÓN DE H₂O₂ EN EL REACTOR OPERANDO BAJO LA REACCIÓN ELECTROQUÍMICA

Los resultados obtenidos con la reacción electroquímica se muestran en la siguiente gráfica:

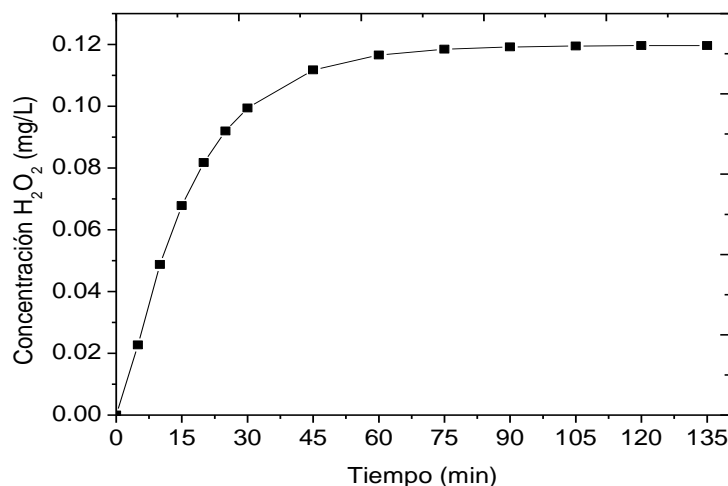


Figura 3.14. Generación de H₂O₂ en el reactor bajo el mecanismo electroquímico

El valor promedio de H₂O₂ electro-generado es de 0.12 mg/L, el valor de corriente se estabilizó en 0.33 A en promedio aplicando una diferencia de potencial de 0.7 V. En este experimento no se empleó una razón de recirculación.

La aparente estabilización en la cantidad electro-generada puede deberse a que el H₂O₂ es una especie inestable, que se descompone en agua y oxígeno a una velocidad similar a la que se produce debido a la presencia de las otras especies obtenidas por las propias reacciones electroquímicas secundarias de la electrólisis del agua, de ahí que su aprovechamiento tenga que ser rápido para evitar en lo posible tales reacciones de descomposición.

3.3.2.1.1 EFECTO EN LA CONCENTRACIÓN DE ELECTROLITO SOPORTE Na_2SO_4 EN EL H_2O_2 ELECTRO-GENERADO

Se probó de igual manera el posible efecto por el incremento en la concentración de electrolito soporte empleado, obteniéndose los resultados siguientes:

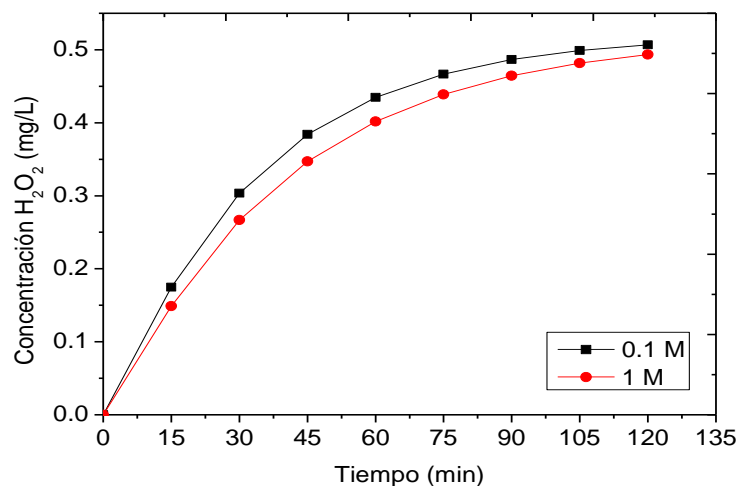


Figura 3.15. Efecto de la concentración de electrolito en la electro-generación de H_2O_2

Como se observa, aunque se incremente la cantidad de Na_2SO_4 de 0.1 M a 1M y con ello aumentó la corriente a 0.51 V durante la experiencia (contra 0.33 V por utilizar Na_2SO_4 1 M), la cantidad de H_2O_2 no se incrementó significativamente, generándose además turbiedad en la solución debido a la concentración alta de sal usada como electrolito.

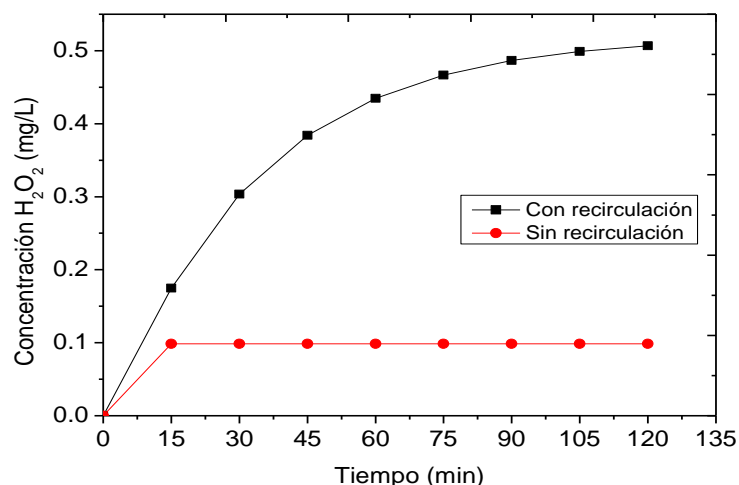
3.3.2.1.2 COMPORTAMIENTO DE LA CONCENTRACIÓN DEBIDO AL EFECTO EN LA RECIRCULACIÓN DE ELECTROLITO


Figura 3.16. Efecto de la recirculación en la electro-generación de H_2O_2

Hay un incremento de 5.5 veces la concentración global de H_2O_2 , pasando de 0.092 mg/L a 0.5 mg/L promedio. . La cantidad de peróxido generado siempre será mayor en aquellos experimentos que mantengan un cierto valor de recirculación, esto se vuelve explicar en

términos del efecto del factor f_r de recirculación empleado, por lo que en los experimentos posteriores realizados, todo el efluente fue recirculado.

3.3.2.2 GENERACIÓN DE H_2O_2 POR VÍA FOTOQUÍMICA

En vías de mejorar el proceso de generación de H_2O_2 , se experimentó con la propiedad especial del TiO_2 de fotogenerar peróxido de hidrógeno de manera directa incidiendo luz UV sobre la superficie de la malla recubierta. Los parámetros de operación para la primer prueba fueron un volumen de solución de un litro, recirculación del efluente de vuelta al reactor teniendo un flujo a la entrada y salida de 10 mL/min, pH de 3.2, no existió aplicación de corriente ni diferencia de potencial, tampoco se empleo electrolito soporte.

Los resultados se muestran en la gráfica siguiente.

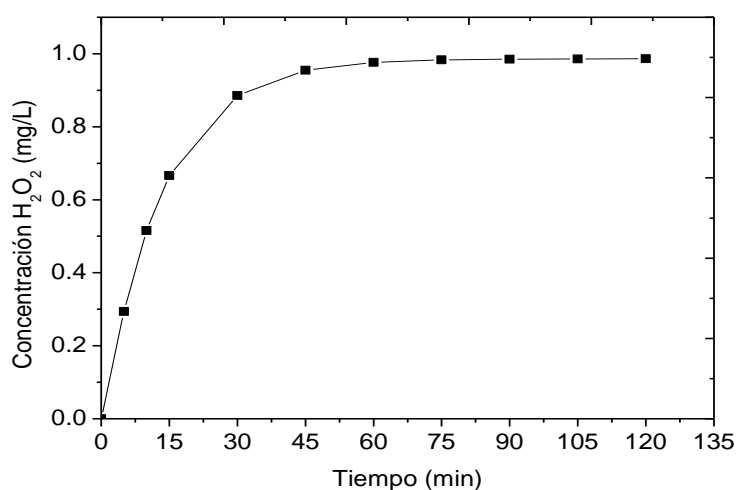


Figura 3.17. Foto-generación de H_2O_2 utilizando luz UV sobre malla de Ti/TiO_2

Se observa que se obtiene una mayor cantidad de H_2O_2 foto-generado con un valor máximo promedio de 0.98 mg/L en comparación de los 0.5 mg/L de la vía electroquímica, sujetándose a los mismos efectos de la relación de recirculación (10 mL/min).

Se realizó otro experimento pero ahora utilizando electrolito soporte de Na_2SO_4 0.1 M con las mismas condiciones experimentales anteriores obteniéndose lo siguiente.

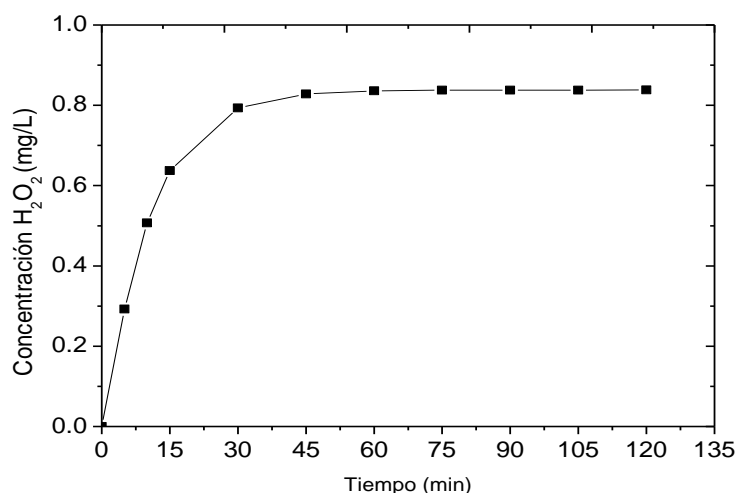


Figura 3.18. Foto-generación de H₂O₂ utilizando luz UV sobre malla de Ti/TiO₂ utilizando electrolito soporte

Se aprecia que existe una ligera disminución en la concentración de H₂O₂ obtenida, pasando de 0.98 mg/L a 0.83 mg/L. Esto puede deberse a la reacción del peróxido de hidrógeno con los iones de la sal de electrolito, provocando que una pequeña parte se descomponga en agua y oxígeno.

3.3.2.2.1 EFECTO DE COMBINAR UN CIRCUITO ELECTROQUÍMICO AUXILIAR A LA REACCIÓN FOTOQUÍMICA

Para ver el efecto neto en la generación de H₂O₂, se introdujo un cátodo de grafito al reactor sirviendo la malla de Ti/TiO₂ como foto-ánodo, para crear un efecto combinado adicional al empleo de la lámpara de luz UV. El potencial aplicado fue de 0.7 V, con un pH de 3.2. El volumen de electrólisis fue de un litro.

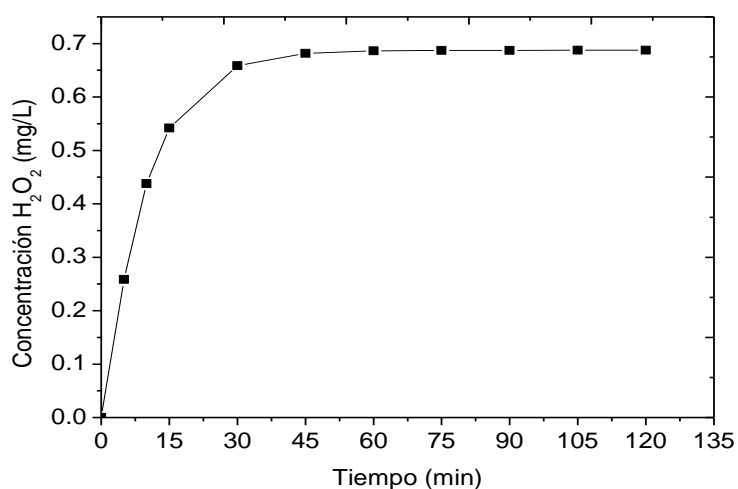


Figura 3.19. Cantidad de H₂O₂ generado en un circuito fotoelectroquímico

Los resultados mostraron que la cantidad de peróxido de hidrógeno (0.68 mg/L en promedio) es menor a la generada por la vía fotoquímica pura (0.98 mg/L) pero mayor a la obtenida por la vía electroquímica simple (0.5 mg/L), lo que puede ser indicativo de que

parte del H_2O_2 que se genera reacciona o se descompone en el medio para generar agua, oxígeno o radicales OH^\bullet sobre la superficie del foto-ánodo de acuerdo al mecanismo de reacción descrito anteriormente, disminuyendo la concentración final. Comparando el método foto y electroquímico se tiene:

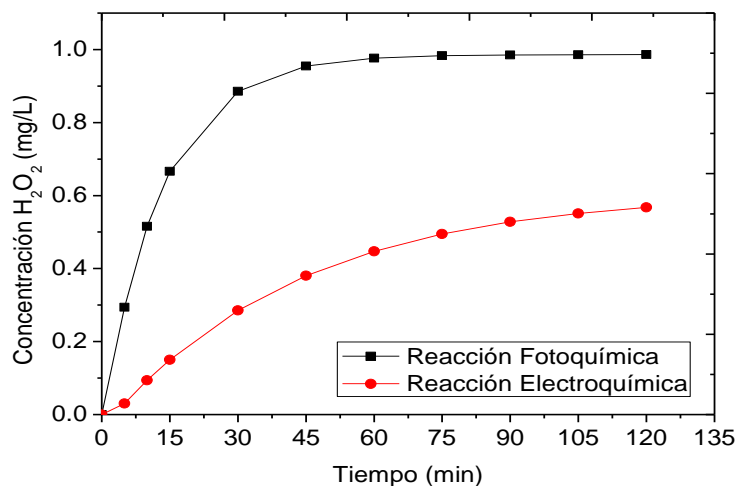


Figura 3.20. Comparación de la producción de H_2O_2 por medio de las reacciones fotoquímica y electroquímica

La cantidad de peróxido de hidrógeno generada por vía fotoquímica es mayor que la obtenida por vía electroquímica, lo cual denota que por la vía electroquímica existen procesos secundarios que minimizan la generación del H_2O_2 o lo descomponen en agua y oxígeno.

3.3.2.3 DESEMPEÑO GLOBAL DEL REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO

Comparando todos los resultados anteriores se tiene

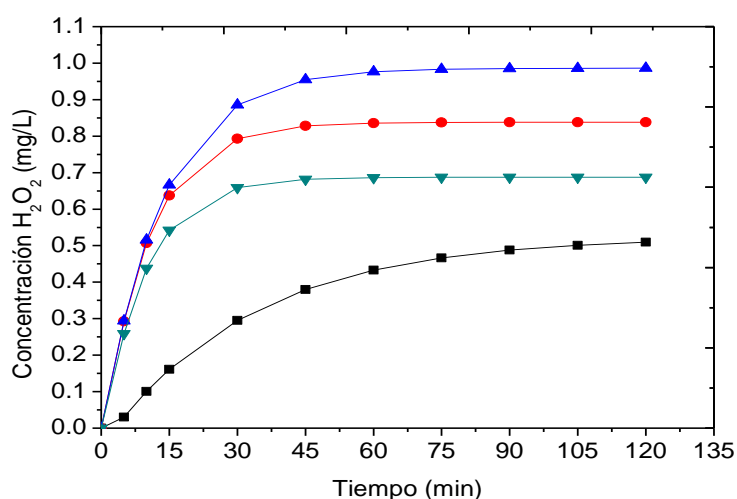


Figura 3.21. Desempeño global del reactor de generación de H_2O_2 : (▲) fotocatalisis sin electrolito soporte, (●) fotocatalisis con electrolito soporte, (▼) reacción fotoelectroquímica, (■) reacción electroquímica

La generación de H_2O_2 por vía fotoquímica es mayor (0.98 mg/L promedio máximo) que por el mecanismo electroquímico (0.5 mg/L) y que la suma de mecanismos (0.68 mg/L). Con estos resultados, la decisión fue emplear la vía fotoquímica para generar el peróxido de hidrógeno necesario para las pruebas de degradación de fenol.

3.3.2.4 USO DE REACTOR ELECTRO-FENTON PARA LA DEGRADACIÓN DEL COMPUESTO ORGÁNICO FENOL

Una vez caracterizados los equipos, se procedió a la prueba para la degradación del compuesto fenol. Las condiciones fueron:

- Las soluciones de generación de reactivos fueron ajustadas a un pH de 3.2
- La concentración de H_2O_2 foto-generado promedio fue de 0.98 mg/L, utilizando un volumen de agua destilada de un litro.
- La concentración de Fe^{2+} fue de 18.3 mg/L en promedio utilizando un volumen de mezcla de 0.05 L, puesto que se buscaba tener mayor relación de H_2O_2 que de Fe^{2+} .

Se probaron dos concentraciones de fenol, 10 mg/L y 50 mg/L, siendo las soluciones preparadas en 50 mL para evitar errores de dilución ya que, en el caso de que los reactivos no ejercieran acción oxidante, la concentración final al momento de terminar la experimentación fueran las mismas concentraciones iniciales (10 y 50 mg/L), esto dado por la suma de los volúmenes agregados:

$$\text{Volumen total} = 900 \text{ ml solución } H_2O_2 + 50 \text{ ml de solución } Fe^{2+} + 50 \text{ ml solución Fenol}$$

El método fue generar ambos reactivos, hasta que se alcanzaran las concentraciones máximas dadas por los equipos, de manera que después el flujo de salida ajustado a 10 mL/min fuera direccionado a un recipiente donde previamente se encontraban los 50 mL de la solución de fenol estudiada en cada caso, mezcladas de manera lenta por medio de un agitador magnético. Se midió la disminución de la especie fenol por medio de la técnica de su reacción con 4-aminoantipirina a un tiempo de experimentación de 120 min, extendiendo a 180 min y tomando muestras cada 30 min. Se hicieron dos experimentos por cada solución de fenol. Los resultados se muestran a continuación:

3.3.2.4.1 OXIDACIÓN DE 10 mg/L DE FENOL POR ELECTRO-FENTON

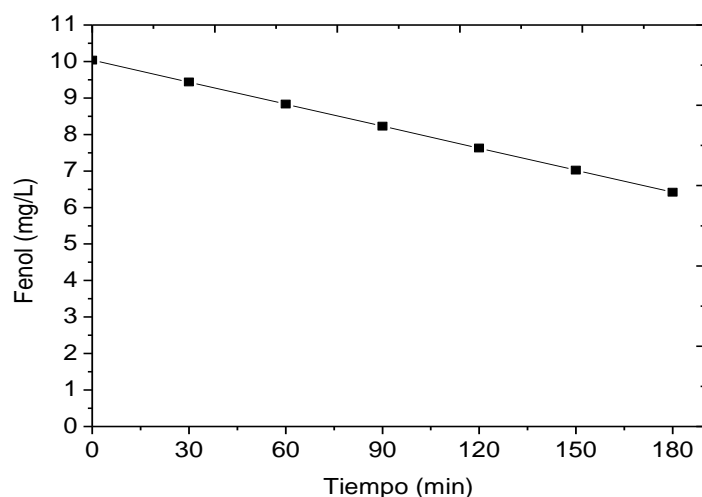


Figura 3.22. Oxidación de 10 mg/L de fenol por la reacción de Fenton fotoelectrogenerado

A una concentración de 10 mg/L, la oxidación de fenol mediada por los radicales formados por el reactivo de Fenton es lenta, esto es indicativo de que la cantidad generada de H_2O_2 (0.9 mg/L) no es la suficiente para promover una degradación de importancia aun a tiempos mayores de 180 minutos.

3.3.2.4.2 OXIDACIÓN DE 50 mg/L DE FENOL POR ELECTRO-FENTON

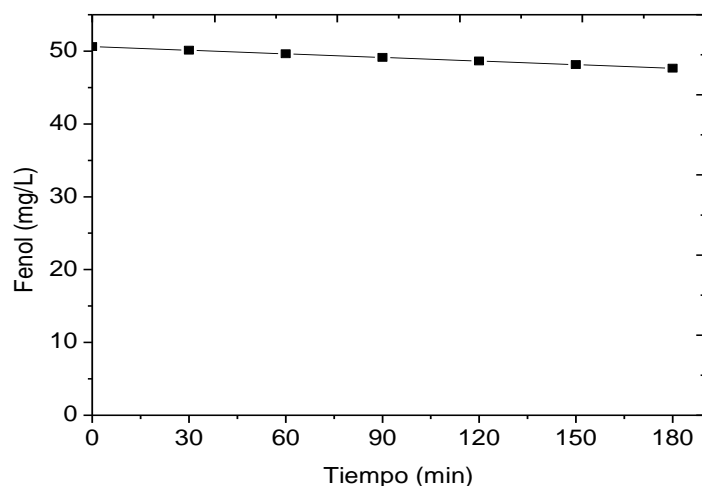


Figura 3.23. Oxidación de 50 mg/L de Fenol por la reacción de Fenton fotoelectrogenerado

Se observa que a bajas concentraciones de fenol (10 mg/L), la cantidad suministrada de H_2O_2 generado en conjunción con el Fe^{2+} sólo es capaz de remover 3.6 mg/L de fenol. A altas concentraciones (50 mg/L), el proceso se reduce a 2.9 mg/L. En un primer caso se tiene una eficiencia del 36% mientras que para el otro únicamente el 4.6%.

Esto denota que, aunque el equipo es capaz de generar ambas especies, tanto por vía electroquímica como fotocatalítica, dado que el H_2O_2 es quien aporta los radicales necesarios para llevar a cabo la oxidación, la cantidad generada es insuficiente para incrementar el

porcentaje de fenol removido sin tener que agregar grandes cantidad de solución soporte, siendo además, el tiempo de experimentación relativamente largo (180 min).

Este valor bajo en la concentración puede deberse a la poca área superficial que aporta la malla de titanio empleada como soporte al óxido metálico, siendo esta área no continua y con numerosos huecos.

3.4 REACTOR FUNCIONANDO BAJO EL MECANISMO DE OXIDACIÓN ANÓDICA

El funcionamiento del reactor destinado exclusivamente a este mecanismo fue probado de manera directa en la degradación del compuesto orgánico modelo.

3.4.1 EFECTO DE LA INYECCIÓN DE AIRE EN LA CONCENTRACIÓN DE FENOL

El diseño de los reactores para los mecanismos restantes, tanto para la oxidación anódica, como para los procesos de la fotocatalisis, involucra el empleo de difusores de aire, los cuales inyectan un flujo constante hacia el interior de los equipos, creando un efecto de turbulencia y mezclado en el fluido. Pero, como todo compuesto orgánico, el fenol puede volatilizarse y generar variaciones experimentales que pueden modificar los resultados finales. Dado que los equipos cuentan con salidas para aliviar la presión impuesta por tales difusores, y como medio para ver la influencia que puede tener dicho efecto de volatilización, se realizaron experimentos previos con los equipos para determinar si podría existir acarreo en forma de vapor o gas, generando pérdidas en la concentración inicial de las soluciones sintéticas de fenol por la sola acción del burbujeo.

Las soluciones fueron preparadas empleando la misma metodología que las usadas posteriormente. El tiempo de los experimentos fue de 6 horas a una temperatura ambiente de 20°C. No se emplearon electrodos ni lámpara de luz UV. La disminución en la concentración fue medida con la técnica de la reacción con 4-aminoantipirina. Los resultados se muestran a continuación:

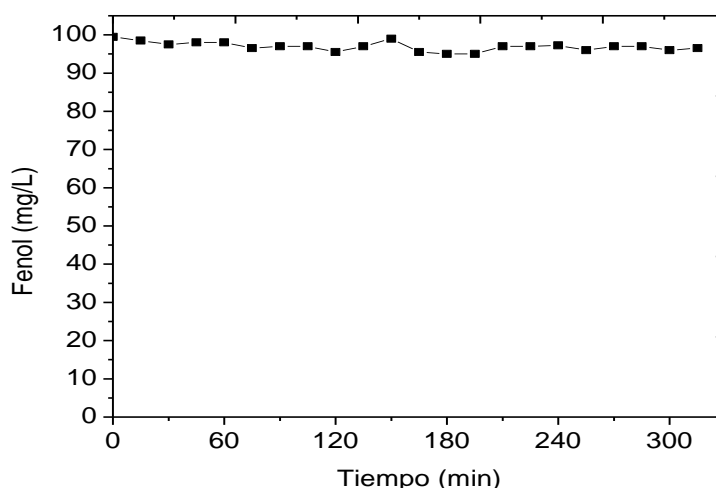


Figura 3.24. Variación en la concentración de fenol por el burbujeo de aire en el interior de los reactores

Como se observa, no hay cambio significativo en la concentración de fenol por la acción de inyectar aire. La variación en el comportamiento de la gráfica obedece más al error

experimental que a la disminución por volatilización bajo las condiciones de operación impuestas.

3.4.2 OXIDACIÓN Y DISMINUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE FENOL MEDIANTE OXIDACIÓN ANÓDICA

Se probaron dos valores de diferencia de potencial 5 y 8 v, los resultados se muestran a continuación:

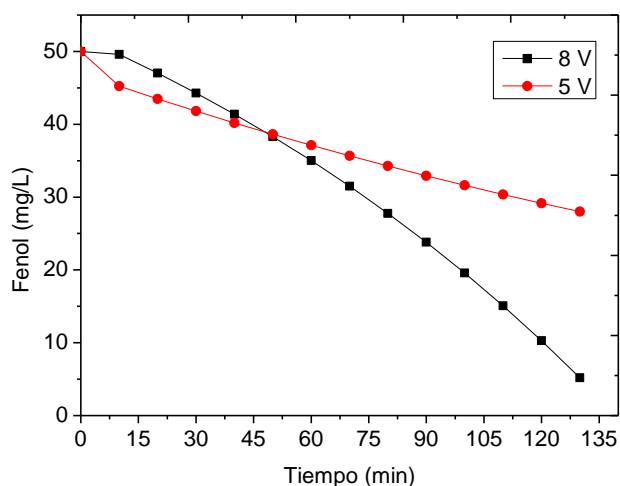


Figura 3.25. Oxidación de 50 mg/L de fenol por oxidación anódica a 5 V y 8 V

Como se observa en la figura anterior, a potenciales mayores, se favorece más la conversión electroquímica de fenol. Para un tiempo de 120 minutos, con 5 V se ha reducido la concentración de fenol a 29.2 mg/L, mientras que a 8 V se disminuyó hasta 10.3 mg/L, tendiendo porcentajes de remoción del 41.6% y 80% respectivamente. Durante pruebas, el electrodo no sufrió pérdida alguna del material de recubrimiento, indicando que el método de preparación fue el correcto. Para el siguiente experimento se incrementó la concentración de la solución a tratar a un nuevo valor de 100 mg/L, aumentando de igual forma el intervalo de tiempo del proceso a 5 horas.

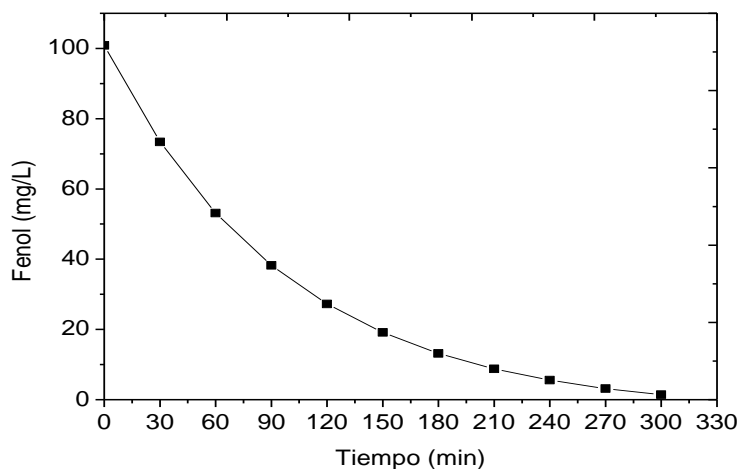


Figura 3.26. Oxidación de 100 mg/L de fenol por oxidación anódica a 8 V

Se aprecia una transformación casi total del fenol dentro del tiempo establecido. El mecanismo de oxidación propiciado por el electrodo es efectivo para degradar la materia orgánica en solución.

3.4.2.1 EFECTO DE CAMBIO EN LA CONCENTRACIÓN DE ELECTROLITO EN EL MECANISMO DE OXIDACIÓN ANÓDICA

Se verificó también el efecto de cambio de concentración de electrolito aplicando un potencial de 8 V. y se aumentó en lo posible el tiempo de experimentación para ver el comportamiento del sistema en la oxidación del compuesto orgánico. La corriente alcanzó máximos de 6-6.1 A.

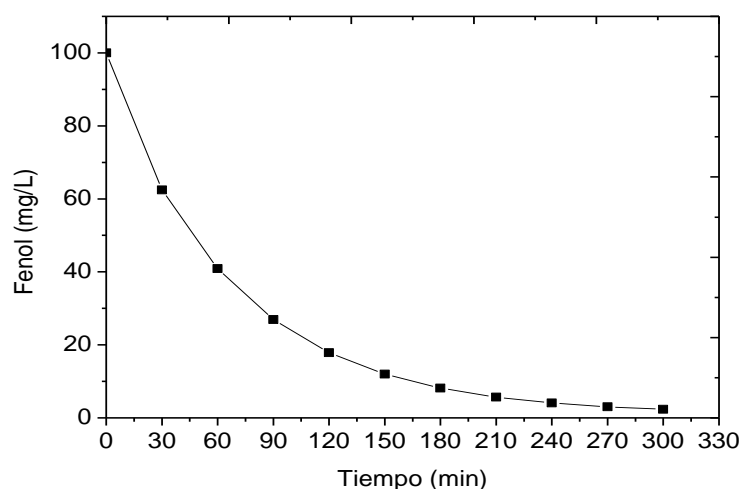


Figura 3.27. Oxidación de 100 mg/L de fenol por oxidación anódica con Na₂SO₄ 1 M

Con concentraciones de electrolito de 0.1 M y 1 M, con el mismo intervalo de tiempo de 6 horas (300 minutos), pH de 3.2 y diferencia de potencial de 8 V, se alcanzaron remociones similares, 2.5 mg/L de fenol a 0.1 M (95% de remoción) y 2.85 mg/L de fenol a 1 M (94.3% de remoción), con lo que se observa que no hay impacto significativo en la velocidad de degradación por el cambio en la concentración de electrolito empleado. La corriente alcanzada en el primer caso fue de 4.7 A, mientras que para el segundo caso de 6.1 A, presentándose, para el caso del electrolito de 1 M, generación de turbidez en la solución y problemas de incrustación en las mangueras debido a la cristalización de la sal empleada.

3.4.2.2 CONSTANTES CINÉTICAS PARA LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN Y DISMINUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE FENOL

Utilizando el método descrito anteriormente, las constantes cinéticas para estos experimentos son:

Tabla No. 8 Constantes cinéticas de oxidación en soluciones de fenol de 50 mg/L y 100 mg/L mediante oxidación anódica

Constante cinética	k (s ⁻¹)	
	5 V	8 V
Concentración de fenol		
50 mg/L	-7.83x10 ⁻⁵	-1.83x10 ⁻⁴
100 mg/l	n/a	-2.08x10 ⁻⁴
Cambio de concentración de electrolito (001 M a 1 M)	n/a	-2.30x10 ⁻⁴

Se aprecia que a 8 V, la constante cinética es mayor que a 5 V (en valor absoluto, el signo denota que la concentración inicial disminuye) lo que implica que tanto la velocidad y la cantidad de fenol removida sea de igual forma mayor.

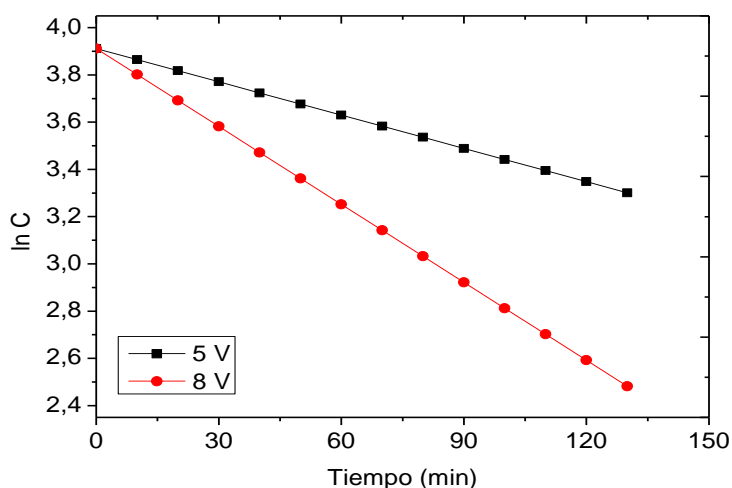


Figura 3.28. Cinética. Gráfica de ln C vs. tiempo de soluciones de fenol de 50 mg/L a potenciales de 5 y 8 V

El incremento en la concentración de electrolito soporte aumenta la constante cinética, pero no lo suficiente comparando con el valor obtenido con una concentración de electrolito de 0.1 M como se aprecia en la gráfica siguiente

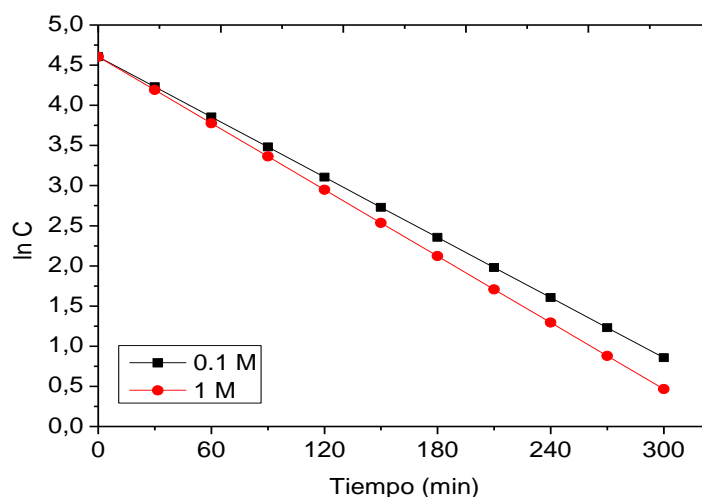


Figura 3.29. Cinética. Gráfica de $\ln C$ vs. tiempo de soluciones de fenol de 50 mg/L a potenciales de 5 y 8 V

Se obtiene un valor de remoción de fenol y de la constante cinética tan similar entre la concentración de 0.1 M y 1 M, que es un indicativo de que emplear tal concentración en experimentos posteriores no amerita el gasto de sal de Na_2SO_4 para preparar el electrolito soporte.

Con estos datos, el valor de potencial se fijó en 8 V y la concentración de electrolito de Na_2SO_4 en 0.1 M para todos los experimentos subsecuentes.

3.4.3 DISMINUCIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO POR MEDIO DE LA OXIDACIÓN ANÓDICA

En este apartado se cuantificó la disminución en el valor de DQO de soluciones sintéticas de fenol a concentraciones de 50, 100 y 500 mg/L utilizando el método colorimétrico a refluo cerrado. Los resultados con las dos primeras concentraciones se muestran a continuación.

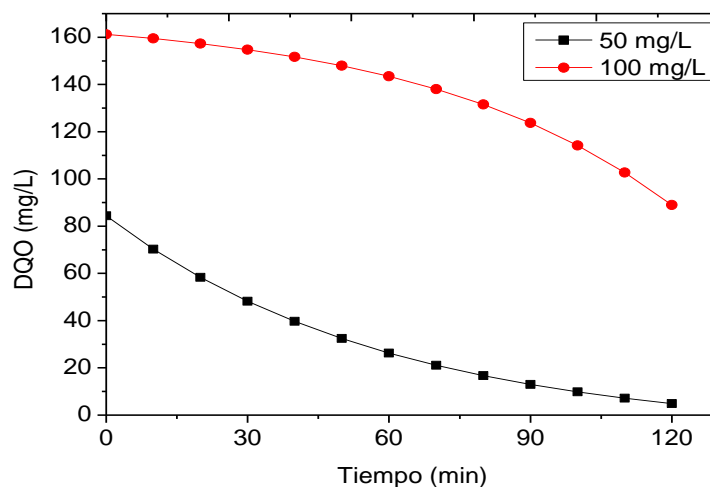


Figura 3.30. Remoción de DQO por oxidación anódica en soluciones de fenol

De un valor de DQO inicial de 82 mg/L, en 130 minutos se redujo a 5 mg/L, teniendo una remoción del 93.9%. Con 100 mg/L, de un valor de DQO de 162 mg/L se disminuyó hasta 89 mg/L en 120 minutos, lo que es una remoción del 45.06%.

Incrementando aun más la concentración inicial de fenol hasta 500 mg/L se observa lo siguiente:

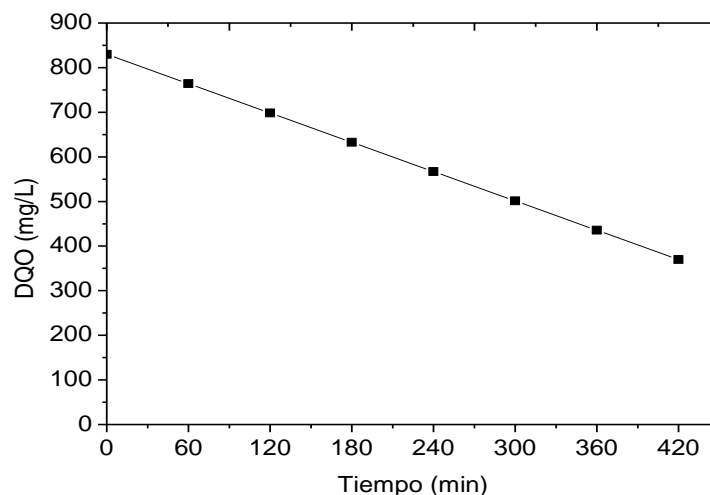


Figura 3.31. Remoción de DQO por oxidación anódica en solución de fenol de 500 mg/L

Se inició con 830 mg/L de DQO y al término de 7 horas, se redujo hasta 370 mg/L, lo que es una remoción del 55.5%. Con esta concentración se puede observar el efecto sinérgico que tiene el electrodo sobre la materia orgánica, ya que a mayor cantidad, la oxidación es mayor. En el experimento siguiente se incrementó aún más la concentración, llegando a 1000 mg/L de fenol.

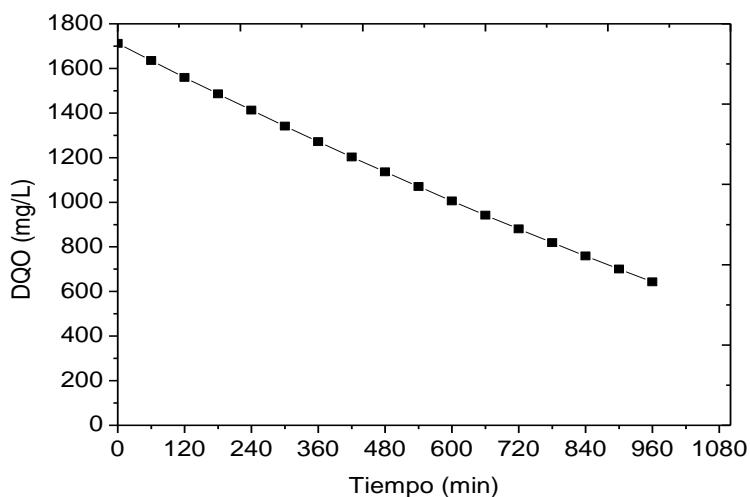


Figura 3.32. Remoción de DQO por oxidación anódica en solución de fenol de 1000 mg/L

Para este experimento el valor de DQO inicial fue de 1712 mg/L, finalizando en 643 mg/L al término de 16 horas, lo que representa un porcentaje de remoción del 62.5%. Es de notar el aparente comportamiento lineal que tienen las reacciones de oxidación a estas concentraciones. En todos los experimentos, el comportamiento de la concentración inicial de la molécula orgánica, tras el tratamiento con la oxidación anódica, siempre es decreciente, lo

que implica que el poder oxidante del ánodo de Ti/TiO₂/RuO₂ no es afectado o inhibido por la alta concentración de compuesto inicial o de sus subproductos de degradación, necesitando solamente más tiempo de experimentación.

3.4.3.1 CONSTANTES CINÉTICAS PARA LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN Y DISMINUCIÓN DE LA DQO MEDIANTE OXIDACIÓN ANÓDICA

Las constantes cinéticas para estos experimentos son:

Tabla No. 9 Constantes cinéticas de los experimentos de disminución de DQO por oxidación anódica

Concentración de fenol	K (s ⁻¹)
50 mg/L	-5.66x10 ⁻⁵
100 mg/L	-3.58x10 ⁻⁴
500 mg/L	-3x10 ⁻⁵
1000 mg/L	-1.5x10 ⁻⁵

Las gráficas correspondientes son

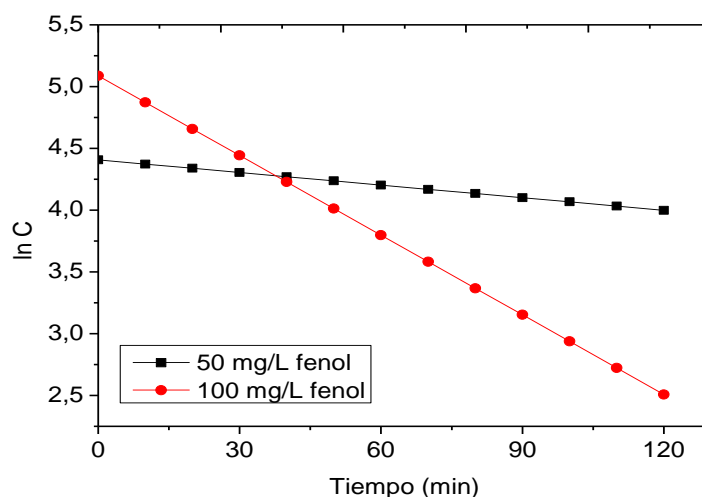


Figura 3.33. Cinética. Gráfica de ln C vs. tiempo de soluciones de fenol de 50 y 100 mg/L en experimentos de disminución de DQO

Con estas concentraciones, se aprecia que el valor de la constante aumenta si la concentración inicial también es mayor, pero como se verá en los experimentos siguientes hay un límite.

Para el caso de 500 mg/L la gráfica de ln C en función del tiempo se muestra en la Figura 4.33

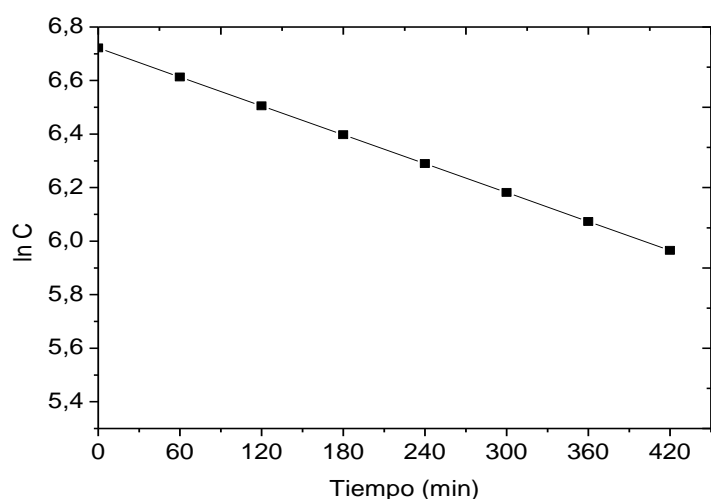


Figura 3.34. Cinética. Gráfica de $\ln C$ vs. tiempo en solución de fenol de 500 mg/L en experimentos de disminución de DQO

A esta concentración el valor de la constante disminuyó por un factor de doce a comparación del experimento anterior. Dado que hay mas fenol en la solución, se genera una gran cantidad de subproductos de oxidación, los cuales tienen que ser oxidados también, lo que representa una disminución en la velocidad de remoción de DQO al tener que degradar varios compuestos a la vez y no solo uno.

Con una concentración de 1000 mg/L el comportamiento de la pendiente se muestra en la Figura 4.34

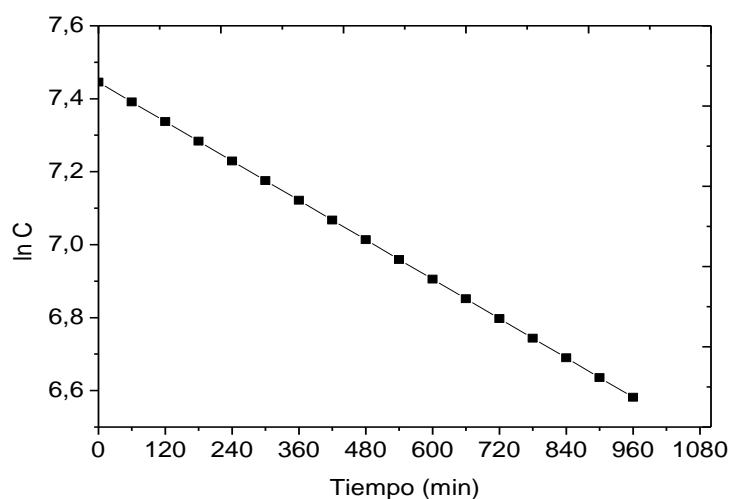


Figura 3.35. Cinética. Gráfica de $\ln C$ vs. tiempo en solución de fenol de 1000 mg/L en experimentos de disminución de DQO

Se observa que la constante cinética disminuyó aun más que en el experimento con 500 mg/L de fenol. Esto puede deberse a que la capacidad oxidante del electrodo tiene que repartirse, además de los fenómenos de evolución de oxígeno, electrólisis del agua y degradación del fenol, en la oxidación de los subproductos formados por dicha transformación de fenol reduciendo con ello la velocidad de remoción de la DQO.

Pese a esto, estas pruebas son indicativas de que el electrodo usado como ánodo favorece no sólo la conversión y oxidación del fenol a sus subproductos de oxidación (tales como hidroquinona y catecol), sino que se está llegando incluso a la mineralización. Esto se verificó con las pruebas de determinación de Carbono Orgánico Total en la sección siguiente.

3.4.4 DISMINUCIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO TOTAL POR MEDIO DE LA OXIDACIÓN ANÓDICA

Dado que se observó una marcada disminución en los valores de DQO de las pruebas anteriores, se cuantificó la remoción del Carbono Orgánico Total en soluciones sintéticas de fenol a concentraciones de 50, 100, 500 y 1000 mg/L para verificar si efectivamente, no solo se generan subproductos de oxidación sino también existe la mineralización del compuesto inicial y secundarios.

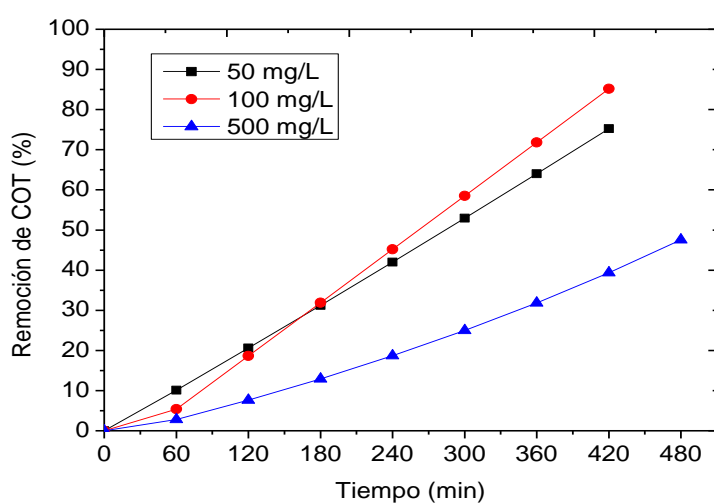


Figura 3.36. Remoción de COT en soluciones de fenol de 50, 100 y 500 mg/L mediante oxidación anódica

En un tiempo de siete horas, se removió el 75.63% de la materia orgánica en una solución de 50 mg/L de fenol. Con 100 mg/L se obtuvo una disminución del 78.6%. Con 500 mg/L se obtuvo una remoción del 46.13% en 8 horas. A partir de esta concentración se presenta el fenómeno de oscurecimiento de las soluciones tratadas a café oscuro, generándose al término de la experimentación, precipitados insolubles. La naturaleza de tal proceso se describirá posteriormente.

A una concentración de 1000 mg/L de fenol se observó la tendencia siguiente.

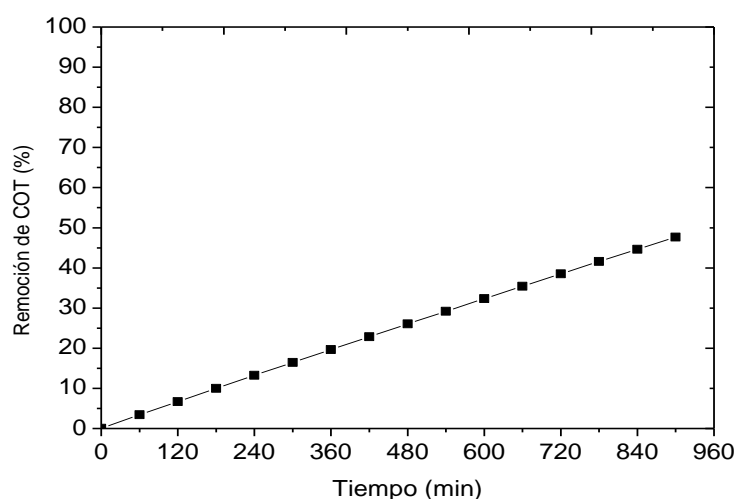


Figura 3.37. Remoción de COT en solución de 1000 mg/L de fenol mediante oxidación anódica

Dada la cantidad de fenol, se aumentó el tiempo de experimentación, pasando de 7 a 15 horas. Al final de la prueba se obtuvo una remoción del 48%. Se observa que puede continuarse aún el proceso de oxidación y no hay impedimento por parte de los subproductos generados a inhibir las reacciones de oxidación promovidas por el sistema electroquímico.

3.4.4.1 CONSTANTES CINÉTICAS PARA LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN Y DISMINUCIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO TOTAL MEDIANTE OXIDACIÓN ANÓDICA

El cálculo de las constantes cinéticas proporciona los siguientes resultados:

Tabla No. 10 Constantes cinéticas de los experimentos de disminución de COT por oxidación anódica

Concentración de fenol	K (s ⁻¹)
50 mg/L	-4.66x10 ⁻⁵
100 mg/L	-5.83x10 ⁻⁵
500 mg/L	-1.83x10 ⁻⁵
1000 mg/L	-1.16x10 ⁻⁵

La representación gráfica de para las concentraciones de 50, 100 y 500 mg/L se muestra en la gráfica siguiente

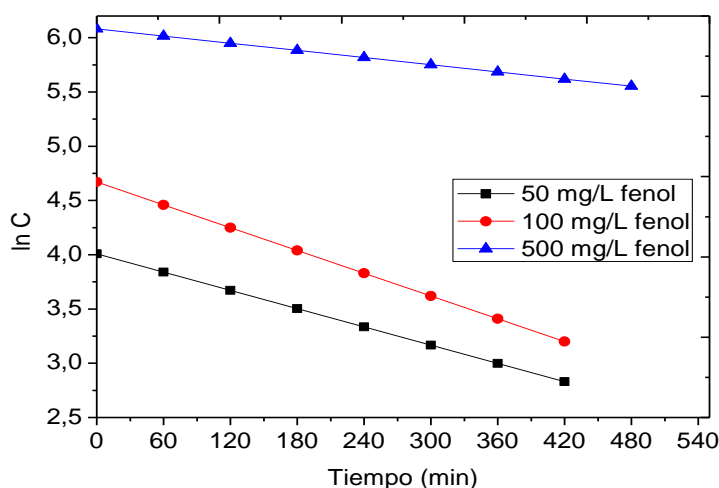


Figura 3.38. Cinética. Gráfica de $\ln C$ vs. tiempo en soluciones de fenol de 50, 100 y 500 mg/L en los experimentos de disminución de COT

De manera similar a lo encontrado en los experimentos de DQO, la constante con el valor más alto es el encontrado en el experimento a 100 mg/L. Incrementando la cantidad de fenol inicial disminuye la velocidad de oxidación. Con 1000 mg/L la gráfica resultante es

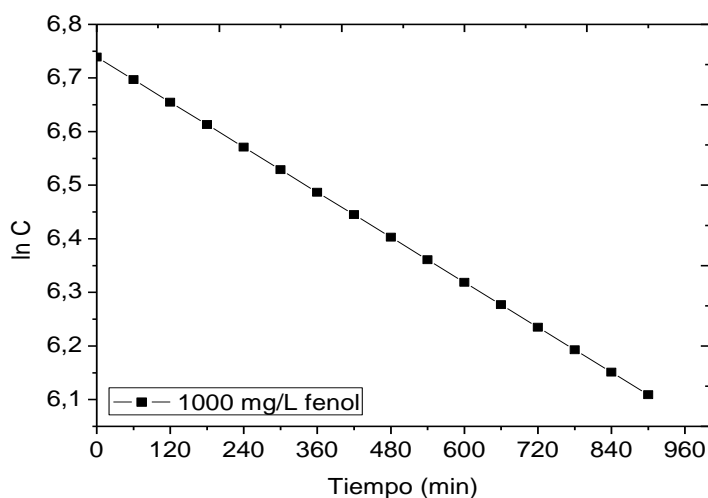


Figura 3.39. Cinética. Gráfica de $\ln C$ vs. tiempo en solución de fenol de 1000 mg/L en el experimento de disminución de COT

Para este caso, el valor de la pendiente es 5 veces menor que para los experimentos a 100 mg/L, pero comparando con los experimentos de disminución de DQO a estas condiciones, la constante es mayor. Esto puede deberse a que las pruebas de DQO toman en cuenta todas las especies susceptibles de ser oxidadas en su medición, entre las cuales se incluyen las producidas por la electrólisis del agua y evolución de oxígeno, las cuales reducen la velocidad oxidante del electrodo, en tanto que las pruebas de COT solo miden la disminución del carbono contenido en la solución, sin tomar en cuenta otras reacciones secundarias. Aun así se observa que el comportamiento observado anteriormente se mantiene, esto es, la constante disminuye conforme aumenta la concentración inicial de fenol.

3.4.5 EFICIENCIA DE CORRIENTE DEL REACTOR DE OXIDACIÓN ANÓDICA

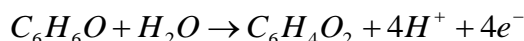
La eficiencia de corriente real es difícil de calcular por diversas causas:

- I. No se conoce el área superficial real del electrodo. Como es un electrodo poroso, la porosidad del óxido metálico cambia con cada capa con la que se recubre y por ende también cambia la superficie activa de contacto.
- II. Por lo que se discutirá en la siguiente sección, tampoco se conoce plenamente que tipos de subproductos son los que se obtendrán ya que eso depende de las condiciones de operación de los equipos empleados y del tipo de electrodo usado; la cantidad es tan grande, que en la bibliografía diferentes autores no siempre reportan los mismos subproductos, coincidiendo sólo en algunos los cuales pueden ser tomados como los más representativos y comunes.

Debido a lo anterior, para realizar un estimado de la eficiencia de la corriente, es necesario proponer un esquema de reacción primario para la conversión del fenol hasta CO₂ que sería el caso ideal donde se llega a la mineralización.

Por ejemplo, si se supone la transformación, para cualquiera que sea el mecanismo de reacción, de fenol a benzoquinona, y si se forma posteriormente hidroquinona o catecol, todos estos se deben transformar rápidamente a ácido maleico y demás ácidos carboxílicos relacionados para generar posteriormente CO₂. El mecanismo entonces sería (*Sharifian et al*, 1986):

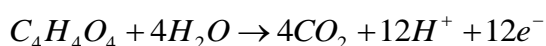
Paso 1. Generación de benzoquinona



Paso 2. Generación de ácidos carboxílicos (ejemplo: ácido maleico)



Paso 3. Mineralización a CO₂



La cantidad total de electrones intercambiados es de 28 por cada 6 moles de CO₂. Esto indica que la degradación del fenol no es una reacción que se lleve a cabo de manera simple y en pocos pasos, también es un indicativo de que parte de la energía invertida en la oxidación se pierde en las reacciones secundarias de evolución de oxígeno y electrólisis del agua. Una manera de verificar que tanto de la energía se esta usando de manera efectiva es por medio de la eficiencia de corriente instantánea vista anteriormente:

$$ICE = 4 * F * V * \frac{[DQO_{inicial} - DQO_{final}]}{I * t}$$

Donde I es la corriente en amperes, t es el tiempo en segundos, F es la constante de Faraday (96,485.34 C/mol), V el volumen de electrolito en el sistema en cm^3 , DQO es la demanda química de oxígeno al inicio y al final en moles de O_2/cm^3 . Esta ecuación no toma en cuenta las propiedades del electrodo ni el mecanismo implicado, sólo cuantifica de manera teórica la eficiencia de la corriente si el electrodo oxidara directamente a la materia orgánica.

Los datos de DQO se muestran a continuación, el volumen de electrolisis se estima en un litro

Tabla No. 11 Datos de DQO en soluciones de fenol de concentración de 50 y 100 mg/L

Tiempo (min)	50 mg/L	100 mg/L
	DQO (mg/L)	
0	84.36	161.22
10	70.27	159.46
20	58.33	157.33
30	48.23	154.77
40	39.67	151.68
50	32.42	147.96
60	26.28	143.47
70	21.09	138.05
80	16.68	131.53
90	12.95	123.66
100	9.80	114.18
110	7.12	102.74
120	4.86	88.96

La representación gráfica de la corriente efectiva instantánea para estos experimentos queda como sigue.

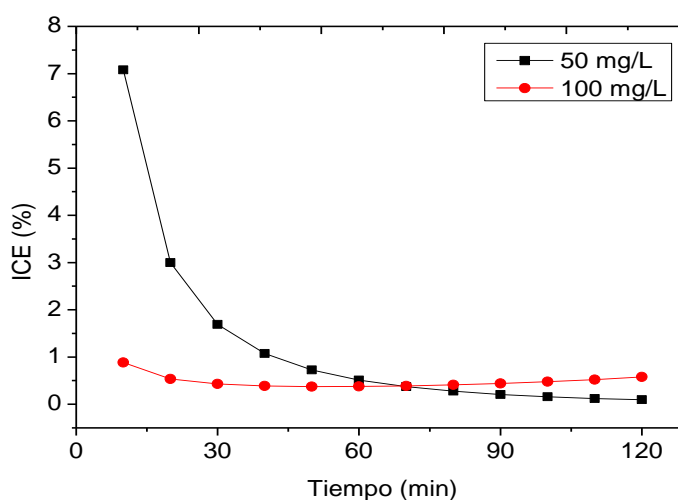


Figura 3.40. Corriente efectiva instantánea en los experimentos con soluciones de 50 y 100 mg/L de fenol

Como se observa, el valor inicial de la corriente efectiva instantánea es mayor en el experimento a 50 mg/L lo cual puede atribuirse a la poca formación de subproductos de oxidación y su subsecuente transformación en compuestos que son más difíciles de degradar. En el experimento a 100 mg/L existe el efecto contrario, la energía se reparte en la oxidación del fenol, sus subproductos y los fenómenos de evolución de oxígeno. Los resultados para las soluciones de concentraciones de 500 y 1000 mg/L en cuestión de disminución de DQO se muestran en la tabla siguiente

Tabla No. 12 Datos de DQO en soluciones de fenol de concentración de 500 y 1000 mg/L

Tiempo (min)	500 mg/L	1000 mg/L
	DQO (mg/L)	
0	830	1712
60	764.2	1634.9
120	698.4	1559.4
180	632.7	1485.3
240	567	1412.7
300	501.2	1341.5
360	435.5	1271.6
420	369.7	1203.1

Su representación gráfica sería

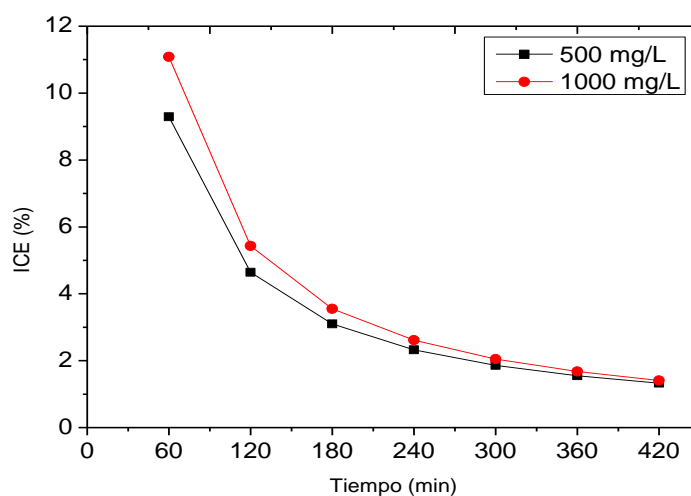


Figura 3.41. Corriente efectiva instantánea en los experimentos con soluciones de 500 y 1000 mg/L de fenol

La corriente efectiva instantánea en estos dos experimentos tiene un valor mayor que a 50 y 100 mg/L. En todos los casos resulta ser bajo ($50\% < ICE < 100\%$) lo que es un indicativo de que la mayor parte de la corriente es usada no para oxidar directamente a los compuestos orgánicos por la acción del electrodo sino que el dispositivo está actuando sobre algo más, en este caso, el agua del medio, fomentando reacciones de electrólisis de la misma, en conjunción con las reacciones de evolución de oxígeno y dando lugar a la aparición de los radicales hidroxilo.

3.4.6 GENERACIÓN DE SUBPRODUCTOS: MECANISMO DE REACCIÓN PROMOVIDO POR EL ELECTRODO DSA DE $Ti/TiO_2/RuO_2$

Anteriormente se habían discutido los mecanismos de oxidación que los electrodos de tipo DSA pueden generar al momento de tratar compuestos orgánicos. Se distinguen dos tipos principales en los cuales interviene la naturaleza del óxido metálico:

- I. El óxido metálico reacciona con las moléculas de agua del medio para formar radicales hidroxilo, liberándolos al medio y que a su vez, parte de ellos son adsorbidas en la superficie del electrodo para después oxidar al compuesto orgánico en una secuencia de reacciones indirectas competitivas.
- II. Existe la formación de radicales de tipo hidroxilo, los cuales interactúan con el oxígeno cercano al ánodo para formar un óxido metálico superior, el cual puede oxidar directamente a los contaminantes orgánicos.

Después de realizar experimentos de oxidación de fenol con el electrodo dedicado a los mecanismos de oxidación anódica, se analizó el posible efecto que el compuesto orgánico tuvo sobre el dispositivo observándose lo siguiente:

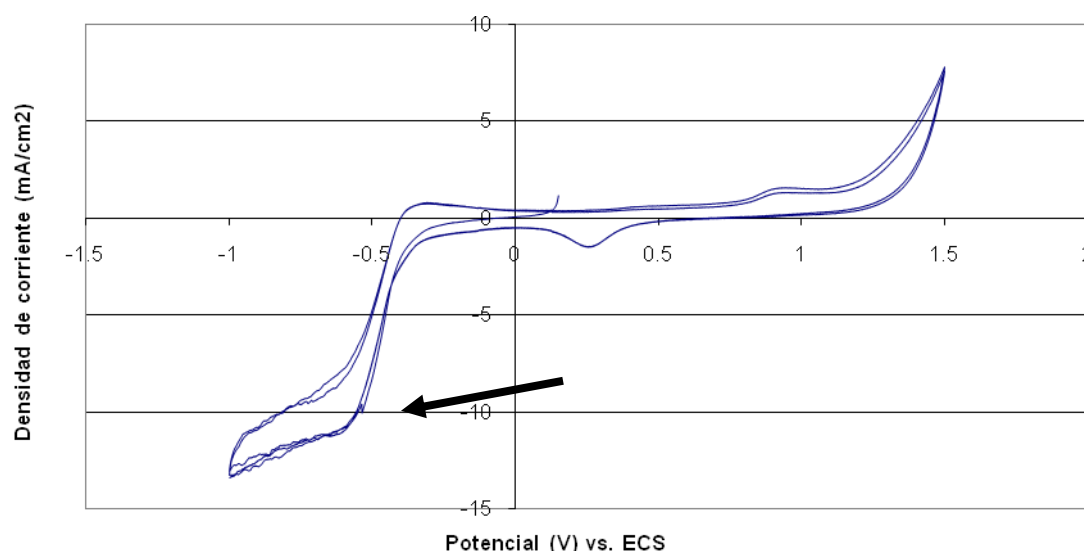


Figura 3.42. Voltamperograma. Cambio de propiedades del electrodo de oxidación anódica, efecto de pasivación. Condiciones: Solución 1M de Na_2SO_4 , pH de 3.2, electrodo de trabajo $Ti/TiO_2/RuO_2$, electrodo soporte de grafito, electrodo de referencia ECS, 2 ciclos, 50 mV/s

Comparando la Figura 3.5., la cual corresponde al electrodo recién preparado con la Figura 3.42, se aprecia la formación de un pico a la izquierda de la gráfica a potenciales en el rango de -0.4 a -1 V, el cual se une al de la respuesta del agua. Eso es indicativo de que parte de los compuestos orgánicos oxidados sobre la superficie del electrodo han sido adsorbidos en el material de recubrimiento, modificando las características iniciales de este.

Posteriormente se realizó otra prueba, pero empleando una solución de fenol de 100 mg/L junto al electrolito soporte obteniéndose la siguiente gráfica:

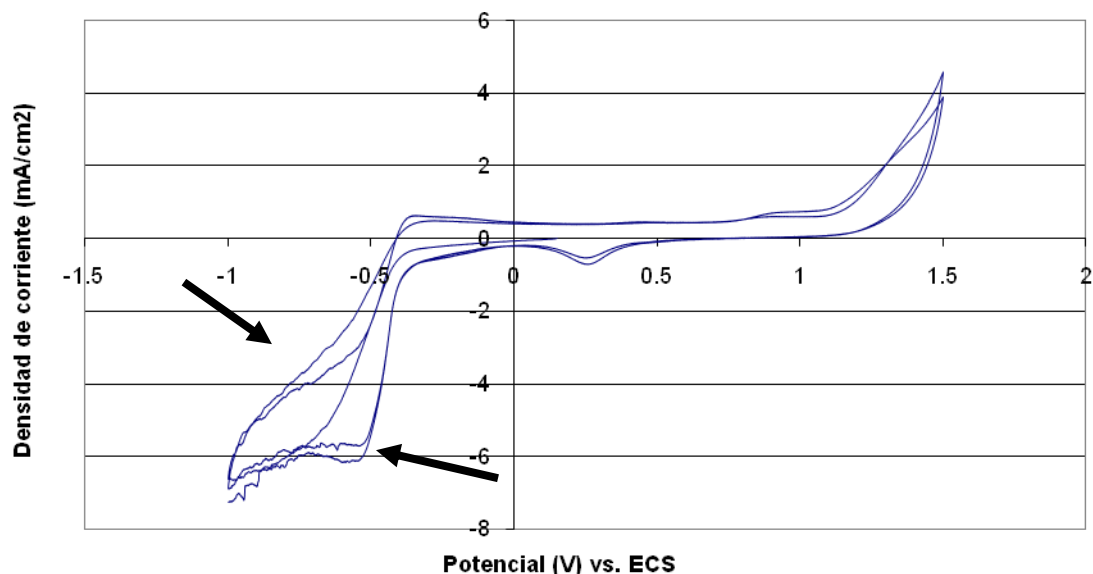


Figura 3.43. Voltamperograma. Experimento de oxidación de fenol de concentración de 100 mg/L durante el cambio de propiedades del electrodo de oxidación anódica. Condiciones: Solución 1M de Na_2SO_4 , pH de 3.2, electrodo de trabajo $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$, electrodo soporte de grafito, electrodo de referencia ECS, 2 ciclos, 50 mV/s

El resultado muestra que el electrodo se está envenenando por los compuestos orgánicos remanentes formados por la oxidación de fenol, ya que la gráfica es casi igual a la que se obtuvo en ausencia de fenol. Esto indica que sobre la superficie se formó una capa adicional de compuesto orgánico, la cual fue adsorbida por el óxido metálico y modificó las propiedades del electrodo. Dicha capa puede llegar a limitar su capacidad de oxidación si no se le aplican sobre-potenciales. Comparando las gráficas de cuando el electrodo está recién preparado con las condiciones después de emplearlo en la oxidación de compuestos orgánicos:

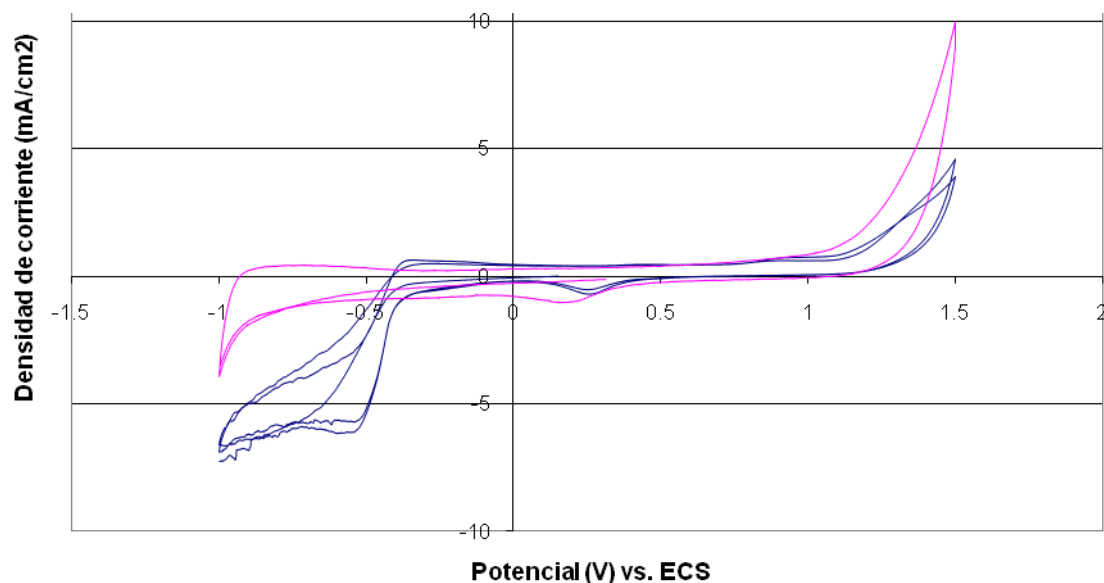


Figura 3.44. Voltamperograma. Comparación de características del electrodo de oxidación anódica antes (A) y después de emplearlo (B) en la oxidación de fenol. Condiciones: Solución 1M de Na_2SO_4 , pH de 3.2, electrodo de trabajo $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$, electrodo soporte de grafito, electrodo de referencia ECS, 2 ciclos, 50 mV/s

Se aprecia que hay la disminución de la densidad de corriente posible, pasando de 9.9 mA/cm^2 a 4.5 mA/cm^2 del lado anódico. Superponiendo las gráficas anteriores para visualizar el comportamiento del electrodo

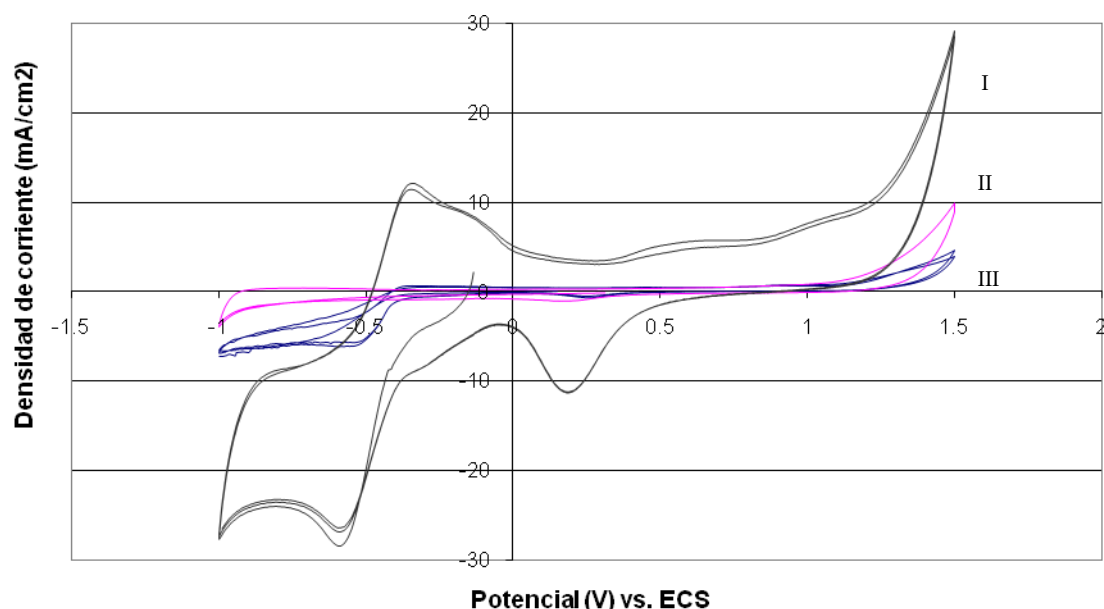
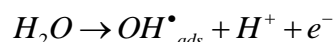


Figura 3.45. Comparación global del desempeño del electrodo de $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ para oxidación anódica. (I) curva de oxidación de fenol, (II) electrodo fresco, (III) electrodo envenenado

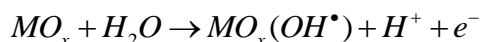
Existe una gran diferencia en el comportamiento del dispositivo debido al efecto de los compuestos que se adhieren a la superficie de RuO_2 y minimizan su capacidad de oxidación.

Entonces, cómo se explica el desempeño durante todas las pruebas realizadas donde el electrodo nunca se vió minimizado en su poder oxidante o haber tenido que darle mantenimiento en términos de darle un recapado de RuO₂.

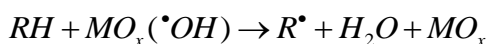
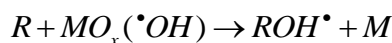
Para el caso de estudio y por los resultados experimentales, dado que se utilizó un electrodo recubierto con una capa de óxido no electro-activo (TiO₂) y sobre ella otra capa que si lo es (RuO₂), las reacciones de oxidación que se llevan a cabo muy posiblemente son a causa de la generación y presencia de radicales hidroxilo en el medio, propiciados por los mecanismos anteriormente descritos. El reporte de la literatura indica que los electrodos de titanio recubiertos con capas de mezclas de RuO₂ y TiO₂ promueven fuertemente el mecanismo de generación directa de radicales hidroxilo a partir de agua bajo condiciones apropiadas de potencial y densidad de corriente (*Chuanping et al; 2002*):



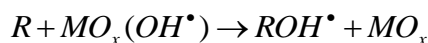
En este caso, el diseño del equipo, la cual involucra la inyección de aire por medio de difusores, saturando el seno de la solución con oxígeno, y con el valor de potencial aplicado (8 V, el cual difiere de los valores máximos empleados de las pruebas de voltamperometría), puede estar promoviendo la reacción de evolución de oxígeno con lo que se inhibe la generación del óxido metálico superior el cual permitiría la adherencia y adsorción de compuestos orgánicos pero permitiendo, por el otro lado la generación de una gran cantidad de radicales hidroxilo a partir de agua por medio del mecanismo siguiente (dado que se siguen observando los picos de óxido-reducción del agua que rodea al electrodo):



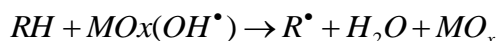
Como se supone una adherencia y adsorción de los radicales hidroxilo formados, estos pueden ayudar a la destrucción de la capa de compuesto orgánico pasivante, sumado al efecto del sobrepotencial aplicado que reactiva al óxido metálico para que lleve a cabo las reacciones de electrólisis con el agua. Con los radicales adsorbidos libres, pueden entonces generarse reacciones de oxidación con los compuestos orgánicos



Reacciones de hidroxilación



Reacciones de des-hidrogenación

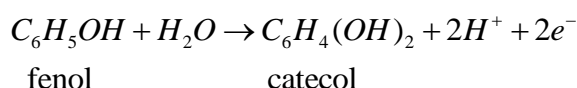


Si las reacciones fuesen llevadas a cabo por la formación de un óxido metálico superior, entonces, la superficie del electrodo hubiera sido la parte oxidante principal, por lo que, al transcurrir el tiempo de experimentación, dicha superficie, tras el contacto continuo con los subproductos formados, debió de estarse recubriendo con los subproductos de oxidación,

iniciando el fenómeno de envenenamiento del electrodo, tal como se observó en las pruebas de voltamperometría pasadas.

Sin embargo, tales problemas no fueron detectados en ninguna de los experimentos, ni siquiera a altas concentraciones de fenol (1000 mg/L). El mismo oxígeno y sus reacciones de evolución son un impedimento en reacciones electroquímicas que se llevan a cabo sobre la superficie misma del electrodo, ya que ocurre pérdida de corriente efectiva debido a la formación de oxígeno molecular por la electrólisis del agua (*Comnimellis et al., 1996*). Esto puede ser benéfico o perjudicial, ya que dependiendo de lo que se este llevando a cabo, puede ayudar u obstruir la realización de los mecanismos deseados.

Como se mencionó, al transcurrir el tiempo de experimentación, las soluciones de fenol, dependiendo de la concentración, adquirieron una tonalidad amarilla y luego café, incrementando dicho color mientras más alta fue dicha concentración inicial, generando además precipitados insolubles. Recordando las reacciones de oxidación que se llevan a cabo por la acción de los radicales hidroxilo formados electro-químicamente en los electrodos DSA que se sabe promueven la formación de radicales (como los electrodos BBD o iridio), para el caso del fenol se tiene



En esta primera etapa, la solución pasa de incolora a café amarillenta. Al seguir el esquema de reacción se aprecia un cambio gradual del color (en la figura siguiente, de izquierda a derecha):

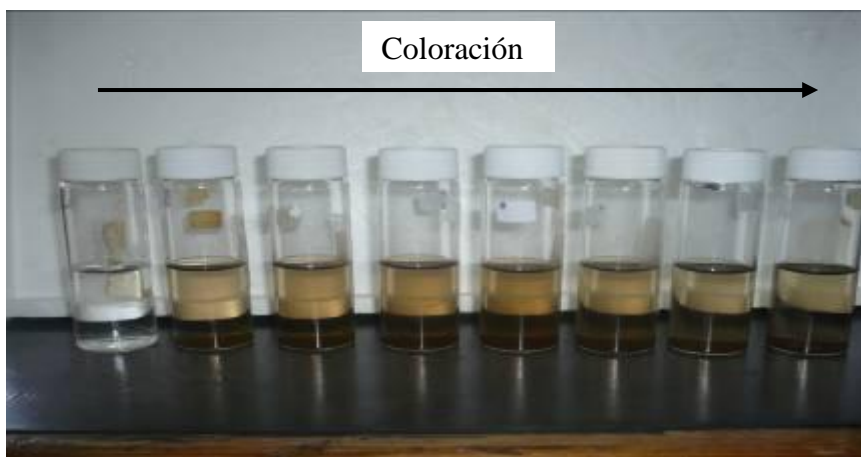


Figura 3.46. Cambio de coloración en solución de fenol de 50 mg/L a las 7 horas de experimentación

Dicho color amarillo es por los compuestos derivados de la benzoquinona puesto que la hidroquinona es incolora, siendo ambos un par activo redox en equilibrio (*Xiao-yan et al, 2005*). La solución se vuelve cada vez más turbia y oscura.

Al realizar experimentos a concentraciones mayores, más intensa fue la coloración de la solución al transcurrir el tiempo.

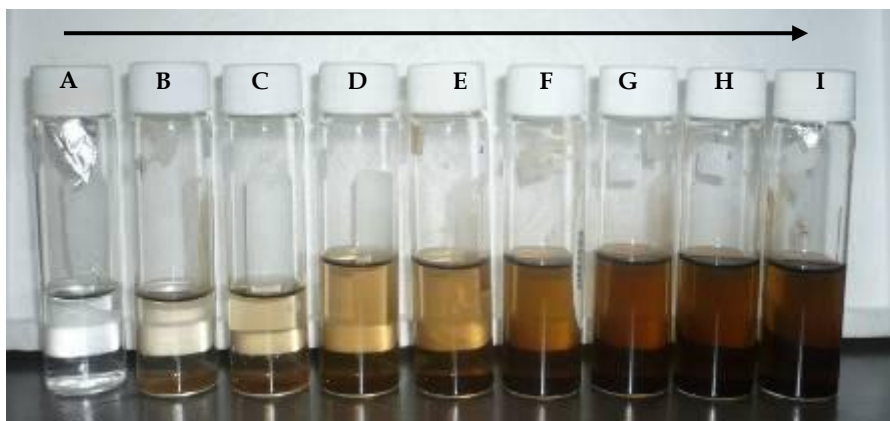


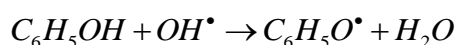
Figura 3.47. Cambio de coloración y formación de precipitados en solución de fenol de 1000 mg/L

Algunos autores llaman a estos subproductos “ácidos húmicos sintéticos” los cuales se forman por la polimerización de radicales fenoxi y de unidades monoméricas de hidroquinona o benzoquinona, los cuales son los que dan la tonalidad café oscura a las soluciones. Los precipitados son sólidos amorfos que se generan por las reacciones consecutivas de acoplamiento de estos radicales (Xiao-yan *et al*, 2005).

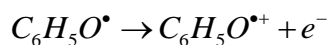
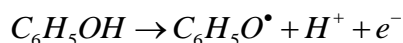
Entonces, debido al sobrepotencial aplicado (de 5V a 8 V) posiblemente el mecanismo de oxidación se modificó, cambiando de ser por medio de reacciones entre la superficie de RuO₂ y los compuestos orgánicos a la formación de radicales hidroxilo a partir de los fenómenos de evolución de oxígeno disuelto y electrólisis del agua. Tal proceso sólo ocurre cuando se está llevando una oxidación casi completa de la molécula original, puesto que además de la formación de CO₂ (medido en términos de COT removido); en algunos estudios se ha asumido que no puede llevarse a cabo la degradación del fenol bajo este tipo de mecanismo sin la generación de una cantidad dada de polímeros insolubles bajo ciertos valores de densidad de corriente (Noureddine *et al*, 1998).

Esto ayudó a evitar el envenenamiento del electrodo, el cual puede ocurrir más fácilmente en las regiones de estabilidad de agua, donde el potencial aplicado no es lo suficientemente alto como para promover las reacciones de electrólisis, pero si se alcanzan sobrepotenciales, los cuales estén dentro de la región de evolución de oxígeno, hay menos probabilidad de que el electrodo se envenene debido a la formación de burbujas de oxígeno que ayudan a remover las capas de subproductos adheridas y también por los radicales hidroxilo formados que atacan a su vez a estas películas. Si hay evolución de gas sobre la superficie de los electrodos (debido en parte a la acción de los difusores y al potencial aplicado que libera H₂ y O₂ por medio de la reacción de electrólisis del agua) este fenómeno ayuda aún más al proceso de transferencia de radicales libres al seno de la solución puesto que, al darse la evolución de oxígeno en la superficie del electrodo, se disminuye el espesor de la capa de difusión desde el seno del líquido a la interface de los electrodos (Wang *et al*, 2008).

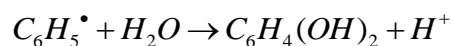
Siguiendo con el esquema de reacción planteado y recordando el esquema de ataque a la molécula de fenol por radicales hidroxilo



Si existe oxígeno en abundancia y con esto se promueve la evolución del oxígeno, ocurre la siguiente reacción en la cual se forma el catión fenoxio



La hidrólisis del catión fenoxio resulta en la formación de hidroquinona o catecol con el subsecuente cambio de coloración



Así, la aparición de los precipitados es a causa de la polimerización de los radicales fenoxio



Figura 3.48. Precipitados en solución de fenol de 1000 mg/L

Si hay mas fenol en la solución, aumenta la generación de intermediarios de oxidación, pero estas sustancias sólo son oxidadas cuando la concentración del mismo fenol es lo suficientemente baja para que el proceso actúe sobre dichos intermediarios de oxidación. El incremento de la concentración a su vez favorece la formación de subproductos de polimerización debido a la presencia de gran cantidad de radicales fenoxio producto de la ruptura del anillo aromático.

3.5 REACTOR FUNCIONANDO BAJO LOS MECANISMOS DE FOTÓLISIS DIRECTA, FOTOCATÁLISIS Y FOTOELECTROCATÁLISIS

El funcionamiento del reactor en los procesos de fotocátalisis fue probado bajo los mecanismos de fotólisis directa, fotocátalisis y electrofotocátalisis en la oxidación del compuesto orgánico modelo fenol.

La meta de probar diferentes mecanismos fue para corroborar que el mecanismo de oxidación planteado, para el caso en el uso de TiO_2 soportado en medio fijo, se estaba llevando a cabo y que la degradación del compuesto orgánico no fuese únicamente por el uso de luz UV.

3.5.1 FOTÓLISIS DIRECTA

En los experimentos con el mecanismo de fotólisis directa, el reactor solo se carga con la solución de fenol a la concentración de estudio y se emplea la lámpara de luz UV como único medio para la oxidación, con flujos de alimentación y recirculación de 10 mL/min. No se emplea ni la malla de Ti/ TiO_2 o circuito electroquímico auxiliar, solo se ajusta el valor de pH a 3.2. Se probaron dos concentraciones de contaminante: 50 y 100 mg/L de fenol monitoreando la disminución de este compuesto por medio de la técnica de la 4-aminoantipirina y con un intervalo de experimentación de tres horas..

Los resultados son los siguientes:

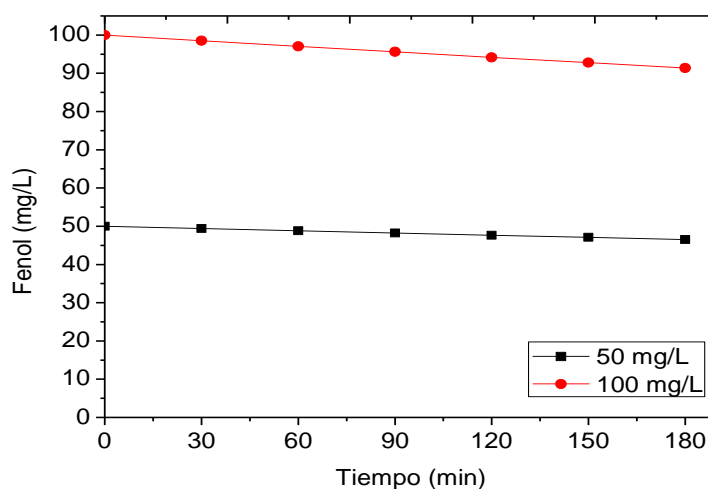


Figura 3.49. Degradación de fenol por el mecanismo de fotólisis directa

De la concentración inicial de 50 mg/L disminuyó a 46.8 mg/L, lo que es una remoción del 6.4%. Pasado un tiempo de 20 minutos, las soluciones pasaron de ser incoloras a tener una coloración amarillo intenso, no modificando tal tonalidad al término de la experimentación. En el experimento con 100 mg/L de fenol se disminuyó a 91.7 mg/L en 3 horas, siendo un valor de remoción del 8.3%. La solución también cambió su coloración transparente a amarillo intenso, no modificando tal tonalidad aún incrementando el tiempo de experimentación. Como se observa, la facilidad del compuesto para oxidarse comienza a decaer y a reducirse aún en intervalos de tiempo extensos. La luz UV es capaz de oxidar al fenol por medio de la ruptura del anillo aromático debido al ataque de los fotones provenientes de la radiación suministrada, pero tal radiación no es capaz de proseguir con

las reacciones de oxidación a los subproductos formados, ni a altas concentraciones o incluso en intervalos de tiempo mayores.

3.5.2 FOTOCATÁLISIS

En los experimentos con el mecanismo de fotocátalisis, el reactor emplea la malla de Ti/TiO₂ como fotocatalizador del proceso de oxidación de las soluciones de fenol bajo la acción de la radiación UV con las mismas condiciones de alimentación y recirculación. Un punto importante a recalcar es que no se emplea ningún circuito electroquímico auxiliar.

Se probaron dos concentraciones de contaminante: 50 y 100 mg/L de fenol monitoreando la disminución de este compuesto por medio de la técnica de la 4-aminoantipirina y el valor de COT. Los resultados fueron

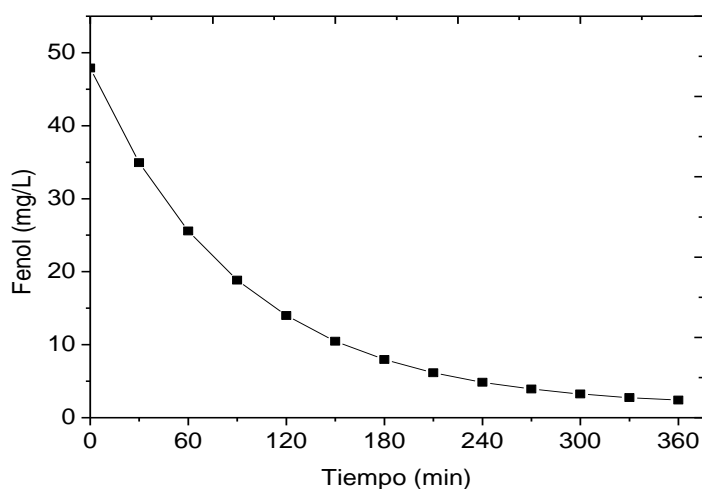


Figura 3.50. Degradación de 50 mg/L de fenol por el mecanismo de fotocátalisis

Con una concentración de 50 mg/L, el mecanismo de oxidación redujo la cantidad de contaminante hasta 2.4 mg/L en 6 horas de experimentación, lo que es una remoción del 95.2%. En el experimento con 100 mg/L se observó el siguiente comportamiento.

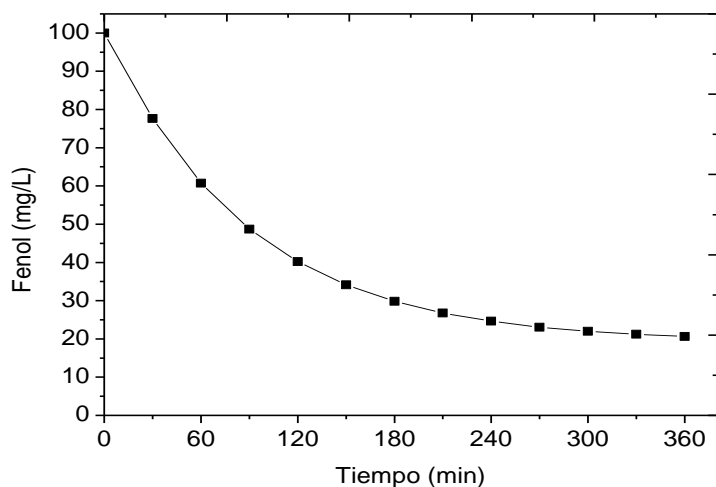


Figura 3.51. Degradación de 100 mg/L de fenol por el mecanismo de fotocátalisis

De una concentración inicial de 100 mg/L se disminuyó hasta 20.6 mg/L en 6 horas, lo que es una remoción del 79.4%. Se observa como el fotocatalizador de TiO₂ promueve las reacciones de oxidación de manera eficiente bajo la acción de la luz UV, aún tras incrementar la cantidad de fenol original.

3.5.3 FOTOELECTROCATÁLISIS

Dados los resultados iniciales empleando la malla de Ti/TiO₂ y la lámpara de luz UV (fotocatálisis) con respecto al uso de la lámpara sola (fotólisis) para diferenciar y autentificar la degradación del compuesto orgánico por el mecanismo planteado de generación de radicales, se procedió a repetir los experimentos pero incorporando una barra de grafito al sistema como cátodo, conectando a su vez la malla como ánodo, convirtiendo al mecanismo de oxidación en la variante llamada fotoelectrocátalisis. En los experimentos realizados con esta variante, el reactor emplea la lámpara como fotocatalizador del proceso de oxidación bajo la acción de la luz UV, sirviendo de ánodo en un circuito electroquímico simultáneo a un valor de diferencia de potencial de 0.7 V, en presencia de electrolito soporte de Na₂SO₄ y utilizando la barra de grafito como cátodo, bajo las mismas condiciones de alimentación y recirculación. El objetivo de aplicar una diferencia de potencial auxiliar es la de direccionar los electrones fotogenerados en dirección apuesta a la de los hoyos en la capa de valencia del fotocatalizador de TiO₂, minimizando el efecto de recombinación de cargas, el cual influye en la cinética de degradación de los compuestos orgánicos (Young *et al*, 2006). El primer experimento fue realizado con una concentración de 50 mg/L de fenol obteniéndose la siguiente gráfica:

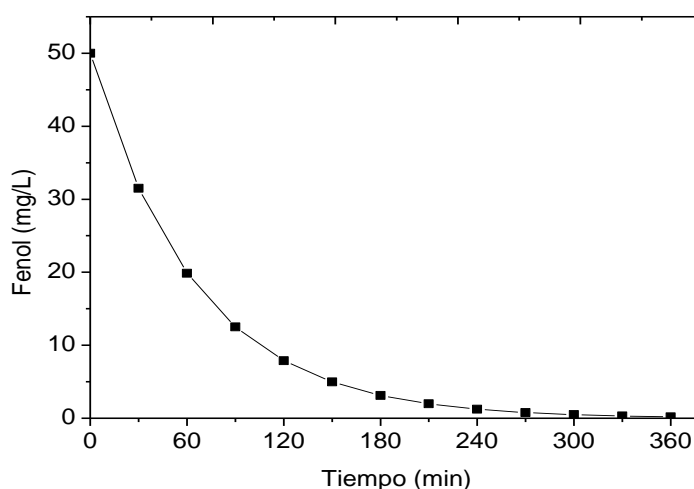


Figura 3.52. Degradación de 50 mg/L de fenol por el mecanismo de fotoelectrocátalisis

Del valor inicial de 50 mg/L se disminuyó hasta 1.05 mg/L en 6 horas, lo que es una degradación del 98%. La reacción de oxidación llegó al límite máximo de conversión en apenas tres horas, en contra de 6 horas que necesitó el proceso fotocatalítico puro. Esto es indicativo de que la aplicación de un valor de potencial acelera la remoción de contaminante orgánico de manera significativa. En el experimento con 100 mg/L de fenol se observó lo que se presenta a continuación

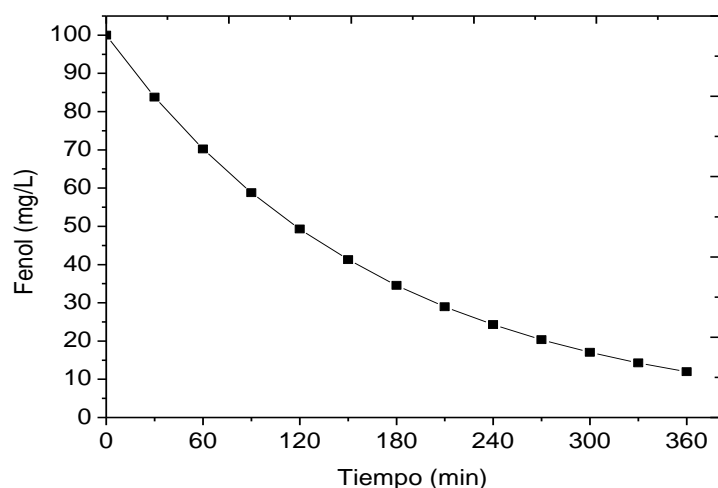


Figura 3.53. Degradación de 100 mg/L de fenol por el mecanismo de fotoelectrocatalisis

De 100 mg/L se redujó a 17.4 mg/L en 6 horas, lo que es una remoción del 82.6%. Comparando los mecanismos de fotocatalisis con respecto al de fotoelectrocatalisis se tiene

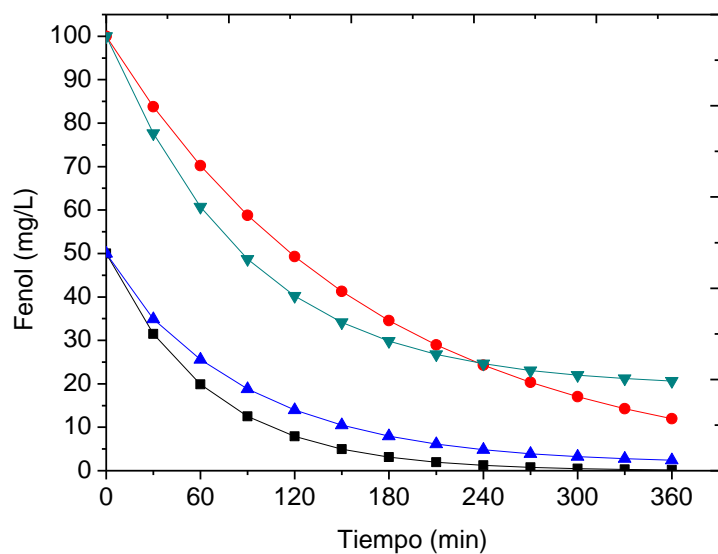


Figura 3.54. Comparación de eficiencias entre mecanismos: (▲) 50 mg/L fotocatalisis, (■) 50 mg/L fotoelectrocatalisis, (▼) 100 mg/L fotocatalisis, (●) 100 mg/L fotoelectrocatalisis

Aunque para estos procesos el elemento de importancia es la malla de TiO_2 (bajo la acción de la luz UV), cuando ésta se ocupa como ánodo auxiliar en un circuito electroquímico, puede observarse que existe una mejora en el desempeño del equipo en cuanto a la oxidación del fenol bajo las mismas condiciones experimentales.

3.5.3.1 CONSTANTES CINÉTICAS PARA LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN Y DISMINUCIÓN DE FENOL POR FOTOCATÁLISIS Y FOTOELECTROCATÁLISIS

Los valores de las constantes de velocidad encontradas fueron:

Tabla No. 13 Constantes cinéticas de los experimentos de oxidación de fenol por fotocátalisis y fotoelectrocátalisis

Concentración de fenol	K (s ⁻¹)
Fotocatálisis	
50 mg/L	-1.55x10 ⁻⁴
100 mg/L	-9x10 ⁻⁴
Fotoelectrocátalisis	
50 mg/L	-2.56x10 ⁻⁴
100 mg/L	-2.33x10 ⁻⁴

La representación gráfica sería

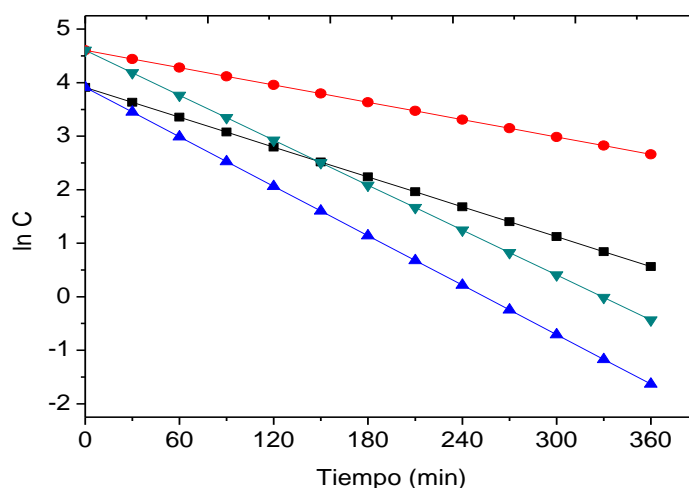


Figura 3.55. Cinética. Gráfica de ln C vs. tiempo en soluciones de fenol (■) 50 mg/L de fenol - Fotocatálisis-, (●) 100 mg/L de fenol- Fotocatálisis-, (▲) 50 mg/L de fenol- Fotoelectrocátalisis-, (▼) 100 mg/L de fenol -Fotoelectrocátalisis-

Los resultados muestran que el circuito electroquímico auxiliar ayuda a incrementar la velocidad de degradación, bajo las mismas condiciones experimentales, aumentando con ello el valor de k y la cantidad de fenol removido.

Con esto se tomó la decisión de emplear solamente la variante de la fotocátalisis como mecanismo de oxidación principal en los experimentos siguientes.

3.5.3.2 DISMINUCIÓN DE DQO EN SOLUCIONES CON FENOL POR MEDIO DE ELECTROFOTOCATÁLISIS

Con estos resultados, las pruebas posteriores fueron realizadas empleando únicamente la variante de fotoelectrocatalisis. Para los experimentos de determinación de DQO, se experimentó con concentraciones de 50, 100, 300 y 500 mg/L de fenol.

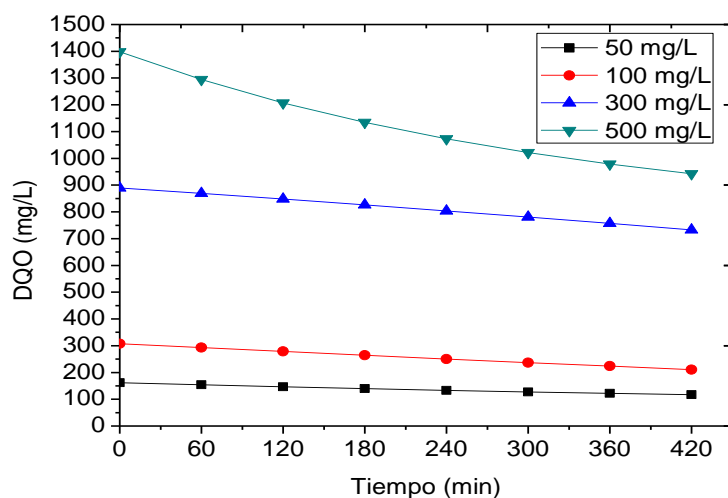


Figura 3.56. Disminución del valor de DQO en soluciones de fenol por el mecanismo de fotoelectrocatalisis

La disminución en el valor de DQO para la solución de 50 mg/L fue del 27.7% al pasar de 162 mg/L a 117 mg/L en 7 horas. Se observa entonces que el mecanismo de oxidación no solo transforma la materia orgánica (medido como la disminución en la concentración de fenol) sino que también es capaz de removerla. Con una concentración de 100 mg/L de fenol, el valor de DQO disminuyó un 31.5% al pasar de 308 mg/L a 211 mg/L. A partir de esta concentración, la coloración de la solución tratada cambia, de ser incolora pasa a amarillenta, y luego a café oscuro. Tal tonalidad se incrementó de manera muy similar a lo observado durante los experimentos con el mecanismo de la oxidación anódica. Dado que el mecanismo de fotocatalisis (en todas sus variantes) depende de que exista una transmisión de la luz al soporte de TiO_2 , si hay algo que pueda interferir con esa transmisión (en este caso el cambio de coloración), eso frenaría las reacciones de oxidación, reduciendo los valores de remoción. A 300 mg/L, la DQO se redujo sólo un 17.6%, pasando de 890 mg/L a 733 mg/L en 7 horas. Estos valores de remoción bajos pueden explicarse por lo mencionado anteriormente, en cuanto a la interferencia dado por el cambio de color en la solución a lo que se añade las reacciones de formación de precipitados insolubles. El valor de la DQO para 500 mg/L se redujo un 32.6%, de un valor inicial de 1398 mg/L a 942 mg/L en el mismo lapso de tiempo de siete horas. Pese a la interferencia dada por la reacción de precipitación, muy notable a esta concentración, la DQO disminuyó más que a 300 mg/L, indicando que el proceso se mejora mientras más concentrado este la solución de materia orgánica debido a los procesos de transferencia de masa en el seno del reactor de manera similar a lo observado durante la parte electroquímica. Pero, al ocurrir un cambio de color, este fenómeno interfiere con las reacciones ordinarias de oxidación y con los mecanismos auxiliares dados por la transferencia de masa, frenando las reacciones de degradación paulatinamente.

3.5.3.2.1 CONSTANTES CINÉTICAS PARA LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN Y DISMINUCIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO POR FOTOELECTROCATÁLISIS

Las constantes cinéticas para estos experimentos fueron:

Tabla No. 14 *Contantes cinéticas de los experimentos de disminución de la DQO por fotoelectrocatalisis*

Concentración de fenol	K (s ⁻¹)
50 mg/L	-1.33x10 ⁻⁵
100 mg/L	-1.50x10 ⁻⁵
300 mg/L	-6.66x10 ⁻⁶
500 mg/L	-1.66x10 ⁻⁵

La representación gráfica se muestra a continuación

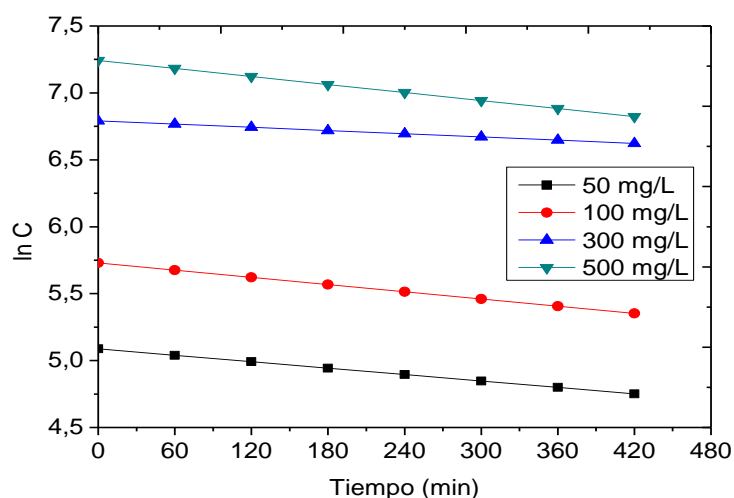


Figura 3.57. *Cinética. Gráfica de ln C vs. tiempo en soluciones de fenol en los experimentos de disminución de DQO por fotoelectrocatalisis*

Comparando con las pruebas pasadas, los valores de las constantes son menores que los encontrados durante los experimentos de remoción con la oxidación anódica en un factor de 2 a 4. Se puede suponer que la cantidad de materia orgánica removida aumenta si la transferencia de masa hacia el fotocatalizador se incrementa también, pero, si se genera un efecto sombra debido al cambio de coloración de las soluciones tratadas reduciendo la cantidad de luz UV que llega al fotocatalizador desde la lámpara, eso contrarresta el otro efecto sinérgico por el aumento en la cantidad de materia, reduciendo aun más la velocidad de oxidación.

3.5.3.3 DISMINUCIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO TOTAL POR MEDIO DE FOTOELECTROCATÁLISIS

Se presentan a continuación los resultados con las soluciones de fenol empleando el circuito electroquímico auxiliar.

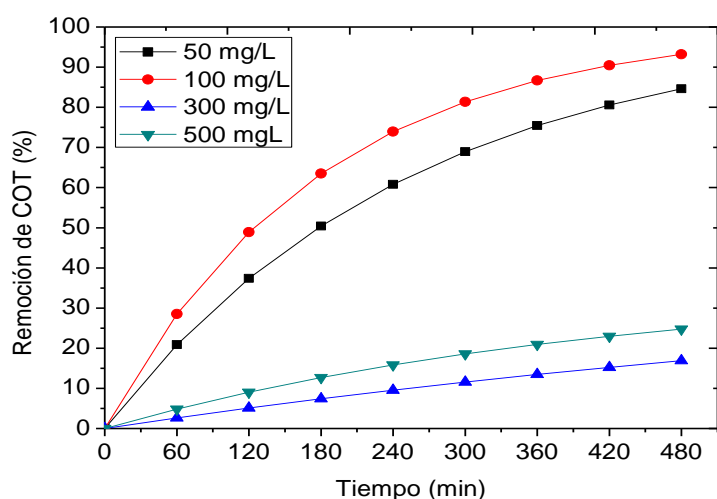


Figura 3.58. Remoción de COT en soluciones de fenol mediante fotoelectrocatalisis

Con esta variante, con un lapso de tiempo de 8 horas, el proceso de oxidación fue capaz de obtener una remoción, para la solución de 50 mg/L del 84.6%, lo cual es una gran mejora a comparación del valor de remoción anterior (29%) obtenido con la fotocatalisis simple. Para 100 mg/L de fenol se obtuvo una eficiencia de remoción del 93.2% contra el 58% del mecanismo anterior. El efecto de interferencia debido al cambio de coloración de la solución y formación de precipitados (polímeros) fue más crítico en los experimentos realizados a 300 y 500 mg/L tal como se observa en las gráficas siguientes: Con 300 mg/L, en 8 horas se logró una eficiencia de remoción de apenas el 17%. Además de los problemas anteriores descritos, se le suma el de generar una gran cantidad de espuma, el cual a su vez minimiza aun más el efecto oxidante del fotoreactor al ser otro obstáculo para que la luz UV llegue al fotocatalizador de TiO_2 . El efecto de generación de espuma se incrementó por la acción de los difusores al formar burbujas, las cuales en su totalidad formaban dicha espuma. Lo obtenido durante la experimentación con 500 mg/L muestra que el valor de COT se redujo en un 28.8%. Similar al experimento pasado con una concentración de 300 mg/L, la solución cambió de tonalidad hasta un color casi negro. A estas condiciones la generación de compuestos insolubles provocó el inconveniente de formar una película que recubrió al fotocatalizador o malla de TiO_2 , disminuyendo sus propiedades al iniciar un proceso de envenenamiento del soporte.

3.5.3.3.1 CONSTANTES CINÉTICAS PARA LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN Y DISMINUCIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO TOTAL POR FOTOELECTROCATÁLISIS

Las constantes cinéticas para las pruebas realizadas fueron:

Tabla No. 15 Constantes cinéticas de los experimentos de disminución de COT por fotoelectrocatalisis

Concentración de fenol	K (s ⁻¹)
50 mg/L	-7.66x10 ⁻⁵
100 mg/L	-8.33x10 ⁻⁵
300 mg/L	-5x10 ⁻⁶
500 mg/L	-1x10 ⁻⁵

La representación gráfica se presenta en la Figura 4.56

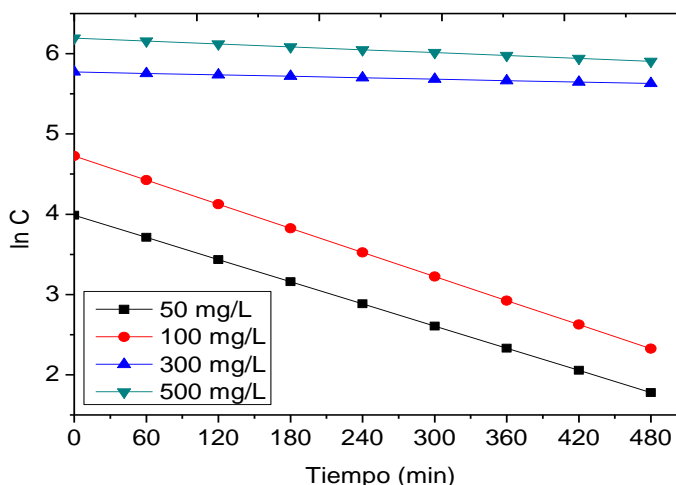


Figura 3.59. Cinética. Gráfica de ln C vs. tiempo en soluciones de fenol en los experimentos de disminución de DQO por fotoelectrocatalisis

Se sigue observando el mismo efecto de disminución de la velocidad de oxidación conforme la cantidad de fenol inicial aumenta, de manera similar a lo obtenido con la oxidación anódica. Con esta variante el problema de la generación de precipitados afecta el proceso entero a concentraciones altas, reduciendo la cantidad de materia orgánica removida aun en periodos largos de tiempo.

3.5.3.4 GENERACIÓN DE SUBPRODUCTOS POR EL MECANISMO DE FOTOCATÁLISIS UTILIZANDO LA MALLA DE Ti/TiO₂

De modo similar al mecanismo propuesto de oxidación anódica basado en la formación de radicales hidroxilo, durante los experimentos realizados de oxidación de fenol por medio de la variante de fotoelectrocatalisis, se observaron ciertos cambios en la naturaleza de la solución tratada. Las etapas de reacción siguen el siguiente esquema:

- I. Activación de la molécula de fenol por reacción con los radicales de tipo hidroxilo, formando radicales fenoxi, los cuales reaccionarán para formar catecol [$C_6H_4(OH)_2$], y la solución de fenol se torna amarillenta.
- II. Después ocurre la formación de benzoquinona [$C_6H_4O_2$] y ácidos orgánicos, proceso observado por el cambio de coloración gradual en la solución.
- III. Hay la formación de precipitados insolubles a tiempos de experimentación largos y concentraciones de 100, 300 y 500 mg/L, con el oscurecimiento de la solución tratada.



Figura 3.60. Formación de precipitados en soluciones concentradas de fenol tratadas mediante fotocatalisis

También durante los experimentos realizados con fotocatalisis y fotoelectrocatalisis a concentraciones mayores de 100 mg/L de fenol, se produjo el efecto no esperado de la generación de una gran cantidad de espuma en el área libre del reactor.



Figura 3.61. Formación de espuma en soluciones concentradas de fenol con el reactor de fotocatalisis

Dicha espuma, como se mencionó anteriormente, se formó con el aire suministrado por los difusores en el interior del reactor y con parte de los compuestos poliméricos generados, recubriendo al fotocatalizador y minimizando su capacidad de oxidación por contacto con su superficie, sumado al efecto de oscurecimiento de las soluciones.

Esto puede explicar la baja eficiencia a concentraciones altas, puesto que al formarse subproductos que modifican la coloración de la solución, impiden la transmisión de la luz UV a la malla de TiO₂, reduciendo la cantidad de materia orgánica degradada. También hay que recordar que el circuito electroquímico auxiliar no participa directamente en la oxidación de los compuestos orgánicos, sino que solo retrasa reacciones de recombinación de los electrones foto-generados, pero bajo las condiciones de alta concentración, también tal efecto se reduce.

3.5.3.5 COSTO DEL TRATAMIENTO POR MEDIO DE LAS TÉCNICAS DE FOTOCATÁLISIS

En este caso, el único consumo energético importante es la lámpara de luz UV, la cual tiene una potencia de 6 W

$$Potencia = 6W = 6 \times 10^{-3} kW$$

El consumo por kW-h por cada experimento sería:

Tabla No. 16 Consumo energético de la lámpara de luz UV

Concentración (mg/L de fenol)	50	100	500	1000
horas de experimentación	5	6	8	8
kW-h	0.03	0.036	0.048	0.048

El precio de tratar un litro de solución y la energía consumida por la lámpara en cada experimento es (tarifa ordinaria para media tensión del mes de diciembre de 2009, Comisión Federal de Electricidad)

$$\text{\$} = 2.090 \frac{\text{\$}}{kW-h} * kW-h = 2.090 \frac{\text{\$}}{kW-h} * 0.03 = \text{\$}0.0627$$

Tabla No. 17 Costo de la energía por experimento en fotocátalisis

Concentración (mg/L de fenol)	50	100	500	1000
Costo por litro de solución tratada	\\$0.0627	\\$0.0752	\\$0.1003	\\$0.1003

No se toma en cuenta la aportación de la fuente de poder, ya que al aplicar un potencial de 0.7V solo existe efecto de polarización del soporte.

CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES

En este trabajo se mostró la viabilidad técnica de reactores funcionando bajo distintos mecanismos de oxidación para el tratamiento de efluentes líquidos contaminados con compuestos de tipo orgánico, siendo el contaminante modelo elegido el fenol.

Estas tecnologías son prometedoras desde el punto de vista ambiental ya que empleando condiciones normales de operación tales como temperatura o presión estándar y elementos apropiados (un material de soporte, un compuesto activo no tóxico y una fuente apropiada de energía), se puede lograr la degradación de compuestos orgánicos en solución acuosa los cuales son difícilmente tratables bajo medios convencionales, esto logrado por medio de promover mecanismos de reacción similares a los de los llamados procesos de oxidación avanzada.

Para este fin se construyeron tres equipos, cada uno destinado a un tipo definido de reacción, y que pese a ser de manufactura sencilla y tener características físicas similares, permitieron el desarrollo de mecanismos de oxidación totalmente diferentes los cuales no solo pueden lograra la transformación del compuesto original sino que también son capaces de llegara a la mineralización. Esto puede ser de interés para su aplicación a escala industrial ya que no se requiere de demasiada inversión para su implementación a gran escala, además de que puede ser acoplado de manera sencilla a otros procesos que ya estén instalados como los procesos biológicos convencionales, puesto que los mecanismos estudiados en este trabajo, al ser capaces de degradar sustancias que dichos procesos biológicos no son capaces de oxidar, pueden convertirse en alternativas de pre-tratamiento

4.1 COMPARACIÓN DE EFICIENCIAS ENTRE MECANISMOS DE OXIDACIÓN

Se experimentó con dos tipos de electrodos del tipo DSA. Uno producto de usar dos tipos de óxidos, los cuales fueron óxido de titanio y óxido de rutenio ($\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$) cuya actividad electroquímica conjunta permite emplear dicho electrodo para promover reacciones de oxidación mediante la aplicación de una diferencia de potencial adecuada. El otro electrodo, o más en específico, foto-ánodo, cuyo óxido metálico de óxido de titanio no es reactivo bajo el punto de vista electroquímico, tiene la capacidad de activarse y promover otro tipo de reaciones de oxidación por medio de radiación UV, siendo por esto fotocatalítico (Ti/TiO_2).

De acuerdo a los resultados obtenidos y contrastando con las hipótesis planteadas, el sistema más eficiente en cuanto a capacidad de remoción de contaminante fue el de oxidación anódica, el cual obtuvo remociones mayores al 90% de fenol como molécula y porcentajes superiores al 60% en DQO y COT, seguido por la variante de fotoelectrocatalisis y la fotocatalisis simple con valores representativos de remoción mayores del 80% en DQO y COT a concentraciones menores de 100 mg/L, pero teniendo dificultad a concentraciones mayores por la aparición de reacciones secundarias de precipitación no deseadas (disminuyendo hasta apenas remover un 23% de la materia orgánica presente a concentraciones de 300 y 500 mg/L). La fotólisis directa, por el otro lado, obtuvo el valor más bajo de remoción con solo un 7% de efectividad medido como disminución de fenol simple.

En el caso de Electro-Fenton, aunque los reactores son capaces de generar los reactivos, presenta una baja eficiencia de oxidación bajo las condiciones actuales de diseño, mostrando apenas un 4.6% de remoción a una concentración de 50 mg/L de fenol. La especie H_2O_2 que

se genera está en los límites de detección de las pruebas analíticas empleadas, siendo la concentración obtenida mínima. Eso implica rediseñar el electrodo o fotocatalizador, de manera que se aumente el área efectiva. La malla de titanio usada, aunque es capaz de resistir la foto-corrosión dada por la radiación UV y presenta buena adherencia con el óxido metálico de recubrimiento, tiene una geometría que no es la indicada para su empleo en este mecanismo al ser dicha geometría muy discontinua (ya que al ser una malla es similar a tener una superficie tapizada de agujeros). La misma geometría, sin embargo, pudo emplearse para los procesos de fotocatalisis y fotoelectrocatalisis con buenos resultados a concentraciones menores a 100 mg/L. Debido a la formación de subproductos que alteraron en gran medida las propiedades de las soluciones tratadas, modificando la coloración de las soluciones tratadas y de generar películas que envenaron al soporte, es indicativo de seguir realizando modificaciones en investigaciones futuras para solventar esas dificultades.

Para el caso de la malla recubierta de Ti/TiO₂/RuO₂, los resultados concuerdan con lo reportado en la bibliografía, en relación a la capacidad de esta mezcla de óxidos para favorecer la conversión de fenol a subproductos de oxidación y proseguir las reacciones hasta llegar a la mineralización, lo cual puede observarse en la disminución paulatina de la concentración de este compuesto hasta niveles mínimos y en la disminución de los parámetros de DQO y COT. Aunque la velocidad de degradación disminuye conforme aparecen dichos subproductos, la malla muestra todavía la capacidad de seguir propiciando el mecanismo de degradación, necesitando únicamente más tiempo de funcionamiento.

El método de fabricación del soporte resultó adecuado, obteniéndose electrodos recubiertos con buenas propiedades tanto mecánicas como químicas, soportando el manejo diario dentro de los reactores y el ataque químico al efectuarse las reacciones de degradación de compuestos orgánicos bajo valores dados de sobrepotencial.

En el caso de la oxidación anódica se observó un tipo determinado de mecanismo de reacción, de los dos posibles reportados en la bibliografía, a base de generación de radicales libres a partir de agua, detectado por la aparición de compuestos insolubles (o como en la bibliografía los diferentes autores los catalogan como subproductos de polimerización), dicho mecanismo de reacción aumentó la capacidad oxidante del electrodo y protegió al mismo dispositivo de los mecanismos de envenenamiento debidos a los compuestos formados, los cuales, de acuerdo a la misma bibliografía, sólo se forman durante reacciones de ataque por medio de radicales libres.

Este mismo fenómeno de polimerización y precipitación fue observado utilizando la fotocatalisis, cuyo mecanismo de reacción también es por la generación de radicales libres, lo cual permitió equiparar ambos métodos y proponer que tipo de reacciones son las que se están llevando a cabo para el caso de la oxidación anódica.

En cuanto a costos, existieron restricciones para su estimación en la oxidación anódica, puesto que no se pudo calcular parámetros tales como potencial de celda, corriente efectiva en cada uno de los electrodos y otras variables de interés electroquímico al carecer de elementos como electrodo de referencia, dichos valores, en combinación con la detección de subproductos y cuantificación de la cantidad generada de estos, hubieran podido emplearse en las metodologías dadas en la bibliografía para el cálculo del costo del tratamiento global

Para el caso de la fotocatalisis, dado que el único gasto energético importante es el del consumo eléctrico dado por la lámpara de luz UV, el costo por volumen de agua tratada es bajo, lo que hace rentable el proceso.

4.2 RECOMENDACIONES

De los tres métodos de oxidación estudiados hay varias observaciones que deben ser investigadas:

En el caso de Electro-Fenton, se recomienda que, si se emplea TiO_2 como medio para producir el peróxido de hidrógeno, utilizar un soporte que además de presentar buena resistencia mecánica y química, ofrezca un área superficial mayor. El titanio como material es ideal, pero hay que modificar la forma geométrica de este, esto con el fin de soportar y adherir más cantidad de TiO_2 y por ende la cantidad de reactivo generada sea mayor no importando cual sea el método de obtención (foto o electroquímico).

Otra opción es la de emplear materiales tales como fieltro de carbono, cuyas fibras ofrecen un área superficial grande en un volumen de material pequeño (*Vargas Viridiana, 2007*). También emplear materiales o electrodos que favorezcan las reacciones de reducción de oxígeno a peróxido de hidrógeno por medio de bajos potenciales.

Para la oxidación anódica, aunque se mostró que el tipo de electrodo de tipo DSA empleado es eficiente para la oxidación de compuestos orgánicos, se tiene que proponer nuevas condiciones experimentales, en el caso de seguir ocupando la mezcla estudiada para la degradación de compuestos fenólicos o de otros tipos, de manera que se minimicen las reacciones secundarias de polimerización. El incremento en la concentración de compuesto orgánico inicial aumenta la formación de radicales fenoxi formados y por ende hay más riesgo de envenenar al electrodo.

Si se estudia otro material u óxido como material de recubrimiento, este debe ser lo suficientemente estable y con gran capacidad oxidante, además de soportar los efectos adversos que los subproductos puedan generar. Debe soportar la aplicación de sobrepotenciales para que se favorezcan mecanismos secundarios (como la evolución de oxígeno) y que ayuden a los procesos de degradación.

Es conveniente buscar combinaciones apropiadas de materiales para minimizar el tiempo de remoción (como lo fue en este trabajo, que a grandes concentraciones, el tiempo de experimentación fue mayor de 15 horas), eso tiene por objetivo aumentar la capacidad de oxidación combinando propiedades de los materiales base.

También es necesario un rediseño del tipo de reactor empleado, para que, además de incrementar el volumen útil, se puedan calcular parámetros de tipo electroquímico (como potencial de celda, coeficiente de transferencia de masa del electrodo entre otras) y se pueda establecer una base de dimensionamiento para estos equipos.

Es deseable hacer experimentos de detección y cuantificación de subproductos, ya que estos pueden validar las suposiciones hechas en cuanto al tipo de reacción llevada a cabo (oxidación mediada por formación de radicales a partir de agua o reacción directa con la superficie de electrodo). Eso a su vez podría permitir estimar de forma más confiable los

costos en cuanto a consumo energético, ya que la mayoría de las metodologías de estimación necesitan conocer el tipo de subproducto formado y la cantidad generada.

En los procesos de fotocatalisis, la recomendación se une a la propuesta para el método de Electro-Fenton en el sentido de cambiar la geometría del material soporte de titanio. A bajas concentraciones hay buenos porcentajes de remoción, soportando el material fotocatalítico el ataque por foto-corrosión propiciado por la lámpara de luz UV y el efecto de los compuestos orgánicos generados por las reacciones de oxidación. Pero a concentraciones mayores se generan subproductos de polimerización, los cuales obstruyen la transmisión de la luz UV al material fotocatalítico de TiO_2 , frenando las reacciones de degradación, pero más grave aún, envenenando y dañando al soporte. Contrario al electrodo usado para la oxidación anódica, en el caso de la variante fotoelectroquímica, el potencial auxiliar aplicado no es lo suficiente como para que ayude a activar al material o destruya la capa de polímero adherida a la superficie. Esto es por que el TiO_2 , cuando se le aplica un sobrepotencial, las reacciones de recombinación de electrones fotogenerados pasan a segundo plano generándose calor por medio del efecto Joule, ya que este material es semiconductor. Se pueden cambiar las condiciones de operación con el fin de verificar si es posible minimizar estos efectos.

Por último se recomienda estimar el tiempo de vida de la lámpara de luz UV, ya que esta es la fuente principal de energía para estos mecanismos.

ANEXOS

TÉCNICAS ANALÍTICAS

VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

La voltamperometría cíclica se utiliza principalmente para caracterizar las propiedades redox de compuestos y para estudiar los posibles mecanismos de las reacciones de óxido-reducción que un electrodo determinado puede promover.

La voltametría se caracteriza por la aplicación de una diferencia de potencial con variación lineal de su valor con respecto al tiempo. El registro de la respuesta a la perturbación, la corriente, en función del potencial aplicado se denomina voltagrama, voltamograma o voltamperograma. En cualquier momento se puede modificar tanto la velocidad de barrido como el límite superior y/o inferior del mismo. Los límites del barrido de potencial varían según el material de electrodo y el tipo de disolvente utilizado. Se ha fijado el límite negativo de potencial como el comienzo del proceso de reducción del disolvente, del electrolito o de la sustancia inmersa en el medio. El límite positivo es elegido como límite de la posible oxidación del electrodo, disolvente, electrolito o compuesto estudiado (*Harris, 1992*).

DETERMINACIÓN DE Fe (II): MÉTODO DE LA FENANTROLINA

Los iones ferrosos (Fe^{2+}) en solución reaccionan con 1-10-fenantrolina para formar un compuesto de color rojo-naranja, el cual es un quelato de tres moléculas de fenantrolina por cada átomo de hierro ferroso. La intensidad del color es dependiente de la acidez en un intervalo de pH de 2 a 9. Puede haber interferencia ocasionada por la presencia de plata, cobalto, níquel, cobre y bismuto. La intensidad en la coloración de la solución obedece la ley de Lambert y Beer. El complejo de hierro-fenantrolina absorbe a 510 nm (*APHA, 1992*).

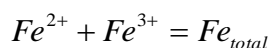
Se traza una curva de calibración que relaciona absorbancia contra concentración, utilizando el siguiente procedimiento:

Se prepara una solución cuya concentración sea de 100 mg/L de Fe (II) utilizando sulfato de hierro. Esta es la solución patrón de concentración conocida.

A partir de esta, se realizan otras cuya concentración esté dentro del intervalo de 1 hasta 5 mg/L, por ejemplo, en matraces aforados de 50 mL. Antes de aforar, se debe de agregar lo siguiente a cada muestra: 0.5 mL de hidroxilamina hidroclicada al 10% (este es un agente reductor que es empelado para mantener al hierro en el estado oxidado +2), 2.5 mL de Orto-fenantrolina al 0.1%, 4 mL de acetato de sodio al 10% que funciona como buffer.

DETERMINACIÓN DE Fe (III)

La cuantificación de iones férricos (Fe^{3+}) se hace de una manera indirecta, a partir de mediciones de hierro ferroso y de hierro total. La relación es:



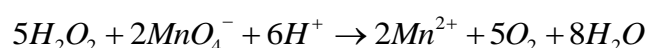
DETERMINACIÓN DE HIERRO TOTAL

El hierro total se cuantifica por medio de un kit comercial de la compañía *Merk*, el cual utiliza un reactivo llamado *Ferrospectral*. Ésta sustancia reacciona con los compuestos de hierro, reduciendo a los iones Fe^{3+} , mineralizando otros compuestos débiles y sirviendo además de tampón de pH.

El procedimiento consiste en tomar 5 mL de muestra y agregarla tres gotas de reactivo *Ferrospectral*, dándole agitación suave para facilitar su mezclado. Posteriormente se deja en reposo por cinco minutos. Una vez hecho esto, se toma la muestra y se lee directamente la concentración de hierro en mg/L, por medio de un aparato de tipo espectrofotométrico de la marca *Spectroquant*, el cual es parte del kit de *Merk*.

DETERMINACIÓN DE PEROXIDO DE HIDRÓGENO

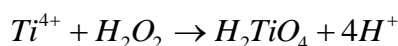
El peróxido de hidrógeno reacciona con permanganato de potasio (el cual es un oxidante fuerte) en medio ácido:



Para el análisis de un volumen de peróxido de hidrogeno de una solución comercial, se diluye en un matraz aforado de 250 mL. Se toma una alícuota de 25 mL en otro matraz Erlenmeyer de 250 mL y se diluye con 200 mL de agua destilada. Se añade después 20 mL de ácido sulfúrico en una relación 1:3.

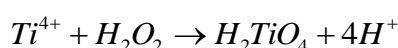
Después de una lenta agitación, se titula con solución de permanganato hasta obtener un color rosa pálido que persista por mas de 30 segundos. El resultado de la titulación se expresa en miligramos de peróxido de hidrógeno presentes en la muestra total.

Para cuantificar la concentración de las muestras obtenidas de los reactores electroquímicos después de los procesos de oxidación, se utiliza la técnica propuesta por Eisenberg. Este método tiene su fundamento en las mediciones fotoeléctricas de la intensidad de color de las soluciones de peróxido de hidrógeno tratadas o mezcladas con sulfato de titanio ($TiSO_4$).



Se forma un complejo en solución, el cual tiene una coloración amarillenta que obedece la ley de Lambert y Beer. Este procedimiento es aplicable para determinar H_2O_2 presente en aguas residuales y de muestreo con un intervalo de concentración de 1 a 10 mg/L, en muestras sin diluir o en concentraciones más altas aplicando un factor de dilución.

La reacción es:



La formación de este compuesto es específica para el peróxido de hidrógeno. Sin embargo, en muestras con una fuerte coloración amarilla inicial, esta puede ser fuente de interferencias y errores.

El sulfato de titanio (TiSO_4) es preparado por la digestión de 1 g de dióxido de titanio (TiO_2) anhidro con 100 mL de ácido sulfúrico por 24 horas a una temperatura de 180 °C en una campana con extracción de aire. La solución es después enfriada, diluida con 4 partes (en volumen) de agua destilada y filtrada utilizando fibra de vidrio antes de poder usarse. Este método puede ser utilizado para realizar curvas de calibración que relacionen la absorbancia de la solución problema contra otra de concentración conocida (estandarizada por la titulación con permanganato de potasio).

La longitud de onda empleada es de 410 nm.

Las soluciones de H_2O_2 deben prepararse a partir de la solución normalizada con permanganato en matraces aforados de 50 mL agregando la cantidad calculada de peróxido de hidrógeno, 5 mL de solución de sulfato de titanio y llenando hasta la marca de aforo con agua destilada.

El procedimiento para las muestras problemas consiste en tomar una alícuota de 5 mL de estas, pasarlas a un matraz volumétrico de 50 mL, agregar 5 mL de sulfato de titanio y completar con agua destilada hasta la marca de aforo.

DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) (NMX-AA-030-SCFI-2001)

La demanda química de oxígeno es una medida del contenido de materia orgánica en solución, esto es, en agua residuales o naturales.

El oxígeno requerido por la materia orgánica para oxidarse es medido frente al uso de agente químicos oxidantes muy fuertes en medio ácido. Se utiliza por ejemplo, dicromato de potasio debido a su capacidad oxidante y por su aplicación a una gran variedad de muestras. La prueba se desarrolla bajo condiciones de temperatura elevada y de un catalizador para ayudar en las reacciones de oxidación.

El uso de esta prueba permite determinar material orgánico en residuos con compuestos tóxicos. El valor de DQO es mayor que el de la Demanda Bioquímica de oxígeno DBO por el hecho de que es más fácil oxidar un compuesto de manera química que biológica.

Las técnicas más usadas son: reflujo abierto, reflujo cerrado (método titulométrico) y reflujo cerrado (método colorimétrico). De estas técnicas, la de reflujo cerrado es la más fácil de realizar en el laboratorio.

La materia orgánica es oxidada por una mezcla a punto de ebullición de ácido crómico y sulfúrico. La muestra se acidifica y se le adiciona un exceso conocido de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), con Ag como catalizador y a alta temperatura. Después del proceso de calentamiento conocido como digestión, el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ remanente que no ha sido reducido, se determina con sulfato de amonio ferroso para determinar la cantidad que se consumió en la reacción, determinando así la materia orgánica oxidada en términos de equivalente de oxígeno.

Durante esta reacción, el ión dicromato oxida a la materia orgánica presente en la muestra. El cromo cambia de estado de oxidación hexavalente (VI) al estado trivalente (III). Estas especies son coloridas y absorben la luz en la región visible del espectro. El ión cromo (Cr^{2+}) absorbe la luz a una longitud de onda de 600 nm, valor de longitud de onda en la cual el ión dicromato tiene casi nula absorción.

Los compuestos alifáticos de cadena lineal volátiles no se oxidan de manera apreciable. Esto es por que los compuestos orgánicos muy volátiles están en forma de vapor y no entran en contacto con el oxidante que esta en fase líquida. Los compuestos alifáticos de cadena lineal se oxidan más fácilmente con sulfato de plata (Ag_2SO_4) funcionando como catalizador. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el Ag_2SO_4 reacciona con cloro, bromo y yodo para formar precipitados en estado oxidado de manera parcial. Las dificultades causadas por la presencia de haluros pueden ser resueltas en parte mediante la reacción con sulfato de mercurio (HgSO_4), el cual forma un complejo, debiéndose realizar antes el procedimiento de reflujo.

Las especies inorgánicas tales como Fe^{2+} , sulfuros, manganeso, etcétera, resultan oxidadas cuantitativamente bajo las condiciones de prueba. El peróxido de hidrógeno reacciona con el dicromato en la solución ácida, provocando un aumento en el valor de DQO. Pero, se ha observado que esta relación es de tipo lineal, de manera que se generan 0.26 mg/L de DQO por cada 1 mg/L de H_2O_2 remanente. La concentración de DQO se determina utilizando una curva de calibración con muestras de concentración conocida utilizando hidrogenoftalato de potasio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) como estándar, el cual tiene una concentración de 1.176 mg O_2 /mg. A partir de dicha curva de calibración, se puede obtener el valor de DQO por medio de lecturas de absorbancia con un espectrofotómetro (APHA, 1993).

La metodología es la siguiente:

Preparación de diluciones de digestión.

Disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico B: Pesar aproximadamente y con precisión 15 gramos de sulfato de plata y disolver en un litro de ácido sulfúrico concentrado. El sulfato de plata requiere de un tiempo aproximado de dos días para su completa disolución. Se debe de mantener en la obscuridad para evitar su descomposición.

Disolución de Digestión A (alta concentración): Pesar aproximadamente y con precisión 10.216 gramos de dicromato de potasio, previamente secado a 103°C por dos horas, añadirlos a 500 mL de agua, adicionar 167 mL de ácido sulfúrico concentrado y aproximadamente 33.3 gramos de sulfato de mercurio. Disolver y enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente aforar a un litro con agua destilada.

Disolución estándar de biftalato de potasio (1 mL = 1 mg de DQO): Secar una porción de biftalato de potasio a 120°C , pesar aproximadamente y con precisión 0.851 gramos de biftalato de potasio, disolver en agua y aforar a un litro. Esta solución es estable hasta 3 meses cuando se mantiene en refrigeración y no existe crecimiento biológico.

Procedimiento

- I. Precalear a 150°C la estufa o mufla para la digestión.

- II. Colocar en los tubos de reacción 1.5 mL de disolución de digestión A.
- III. Tomar cuidadosamente 2.5 mL de muestra previamente homogeneizada dentro de los tubos de reacción, cerrar inmediatamente para evitar que escapen los vapores, asegurarse de que estén herméticamente cerrados. Invertir suavemente los tubos varias veces destapando después de cada inversión para liberar la presión.
- IV. Añadir cuidadosamente 3.5 mL de la disolución de digestión B.
- V. Colocar 2.5 mL de agua en un tubo para la determinación del blanco de reactivo.
- VI. Colocar todos los tubos en la estufa precalentada y dejar por dos horas.
- VII. Retirar los tubos de la estufa y dejar enfriar a temperatura ambiente, permitiendo que cualquier precipitado sedimente.
- VIII. Medir la absorbancia en un espectrofotómetro a 620 nm y obtener la concentración por comparación con los datos de la curva de calibración.

Tabla No. 18 Datos para curva de calibración de DQO

Absorbancia	Concentración (mg O ₂ /L)
0,043	0
0,076	80
0,113	200
0,183	400
0,265	800

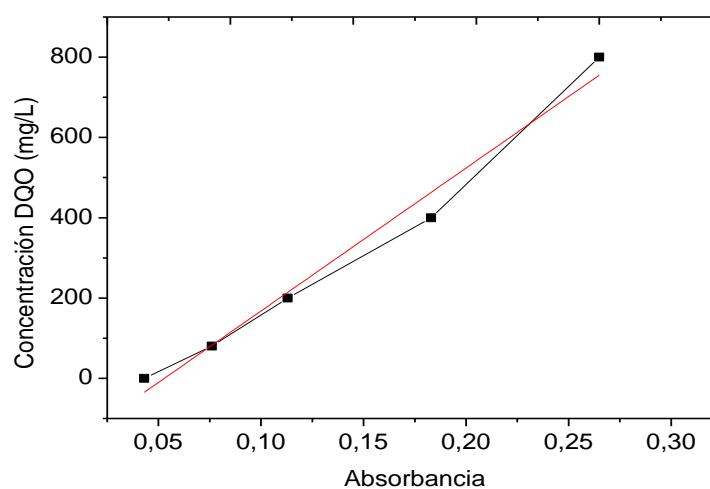


Figura A.1. Curva de calibración para DQO

La ecuación de corrección resultante es $y = 3560.1 * x - 188.18$ con una R^2 de 0,9818.

PRUEBA DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT)

Es la determinación directa de la cantidad de moléculas orgánicas en disolución o suspendidas, medidas como carbono (CO_2). Es un método simple en el que una muestra sólida o líquida es oxidada y convertida a H_2O y CO_2 .

Las pruebas son realizadas inyectando una cantidad conocida de muestra a un horno a alta temperatura o en un medio muy oxidante. El carbono orgánico es oxidado a dióxido de carbono (CO_2) en la presencia de un catalizador. El CO_2 que es producido es medido cuantitativamente por medio de un analizador de infrarrojo. La acidificación y aireación de la muestra en pasos anteriores disminuye el error en las mediciones debido a la presencia de carbono de tipo inorgánico.

DETERMINACIÓN DE FENOLES, MÉTODO DE LA 4-AMINOANTIPIRINA (NOM-AA-050-SCFI-2001)

Se basa en la reacción de los compuesto fenólicos a $\text{pH} \leq 10$ en presencia de ferrocianuro de potasio [$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$], el cual forma compuestos de color amarillo intenso a rojo, los cuales pueden ser cuantificados de manera espectrofotométrica midiendo su absorbancia a una longitud de onda de 460 nm o leer directamente el complejo formado a 510 nm. De manera que pueda ajustarse el pH se emplea una solución amortiguadora de amoníaco (NH_3).

Este método puede detectar compuestos de fenol orto y meta sustituidos, y bajo condiciones especiales, los fenoles sustituidos en posición para en los que los sustituyentes son grupos carboxilo, halógeno, metoxilo o ácido sulfónico. El método de la 4-aminoantipirina no detecta los compuestos *para* sustituidos donde la sustitución es por un grupo alquilo, arilo, nitro, benzoilo, nitroso o aldehído. Un ejemplo de esto último es el *para*-cresol, que puede estar presente en ciertas aguas residuales industriales y en aguas superficiales contaminadas.

Preparación de disoluciones

Disolución patrón de fenol (1g/L)

Se preparan 500 mL de disolución patrón. Pesar con precisión 0.5 g de fenol y diluir con agua a 500 mL.

Disolución de 4-aminoantipirina (2 % P/V) -duración 4 semanas en refrigeración-

- Pesar con precisión 2 g de 4-aminoantipirina y disolver en 100 mL de agua.
- Disolución de amoníaco (0.5 N)
- Diluir 35 mL de amoníaco concentrado en 1 L de agua (hacerlo en la campana de extracción).
- Disolución de ferrocianuro de potasio (8 % P/V), duración 3 meses en refrigeración
- Pesar con precisión 8 g de ferrocianuro de potasio y disolver en 100 mL de agua, filtrar si es necesario. Almacenar en un frasco ámbar.

Preparación curva de calibración

Tomar seis matraces Erlenmeyer de 250 mL y preparar estándares de fenol como sigue:

Matraz 1 (0 mg/L “blanco”): Se adicionan 100 mL de agua únicamente

- Matraz 2 (1 mg/L): Tomar 100 μ L de la disolución patrón de fenol (1g/L) y llevar al aforo en 100 mL
- Matraz 3 (2 mg/L): Tomar 200 μ L de la disolución patrón de fenol (1g/L) y llevar al aforo en 100 mL
- Matraz 4 (3 mg/L): Tomar 300 μ L de la disolución patrón de fenol (1g/L) y llevar al aforo en 100 mL
- Matraz 5 (4 mg/L): Tomar 400 μ L de la disolución patrón de fenol (1g/L) y llevar al aforo en 100 mL
- Matraz 6 (5mg/L): Tomar 500 μ L de la disolución patrón de fenol (1g/L) y llevar al aforo en 100 mL

Nota: Hacer esto previamente en matraces aforados de 100 mL

Una vez preparados los estándares y el blanco se procede con lo siguiente:

Añadir a cada matraz 2.5 mL de la disolución de amoníaco 0.5 N. Adicionar 1 mL de la disolución de 4-aminoantipirina y mezclar bien. Posteriormente añadir 1 mL de disolución de ferrocianuro de potasio y mezclar.

Después de 15 minutos transferir a la celda del espectrofotómetro y leer la absorbancia del blanco y los estándares a 550 nm y llevar a cabo la curva de calibración.

La muestra problema se trata de la forma que se hizo anteriormente con los estándares.

REACTORES FOTOELECTROQUÍMICOS CONSTRUIDOS

MATERIALES DE FABRICACIÓN DE LOS REACTORES FOTOELECTROQUÍMICOS

Para lo que es el cuerpo de los reactores se eligió tubos de acrílico como material base. El acrílico es un material termoplástico, rígido y transparente. Su componente principal es el metacrilato. Es incoloro, de excelente limpieza por naturaleza, puede ser matizado en una amplia gama de colores. Posee una transmisión luminosa elevada (92% en espesores de 3 mm para el acrílico extrudido y 93% para el acrílico fundido). Inerte a numerosos agentes químicos agresivos.

El acrílico se asume como materia plástica de referencia por la estabilidad presentada, cuando es colocado en ambientes exteriores, resistiendo las condiciones climáticas. Cuando es estabilizado con protección UV, el acrílico mantiene sus propiedades inalteradas durante años, aunque por sí mismo es capaz de soportar el efecto de foto-corrosión dada por la radiación UV. Puede ser moldeado en tubos, en barras o en chapas.

Sus propiedades son

- Acabado de alto brillo.
- Buena resistencia mecánica.
- Excelente transparencia y transmitancia (92%).
- Reciclable.
- Excelente resistencia a los agentes atmosféricos.
- Fácil pulido y maquinado.
- Buena capacidad de termoformado.
- Excepcional aislamiento acústico
- Óptima transmisión luminosa
- Excelente resistencia a la intemperie, a los rayos UV y a la corrosión
- Ausencia de amarillamiento y de fragilidad.
- Posee buena resistencia al agua, soluciones alcalinas y soluciones de sales inorgánicas. Algunos ácidos diluidos, tales como los ácidos cianhídrico e fluorhídrico atacan el acrílico, así como los ácidos sulfúrico, nítrico e crómico concentrados.

Se utilizaron tubos de 8 cm de diámetro interno con un espesor de pared de 0.5 cm, cortado en segmentos de 27 cm de largo.

La configuración utiliza tapas de acrílico cortadas en forma circular, selladas a presión por medio de cuerda roscada con tuerca de 3/8". Dichas tapas tienen cinco perforaciones dispuestas a una distancia equidistante

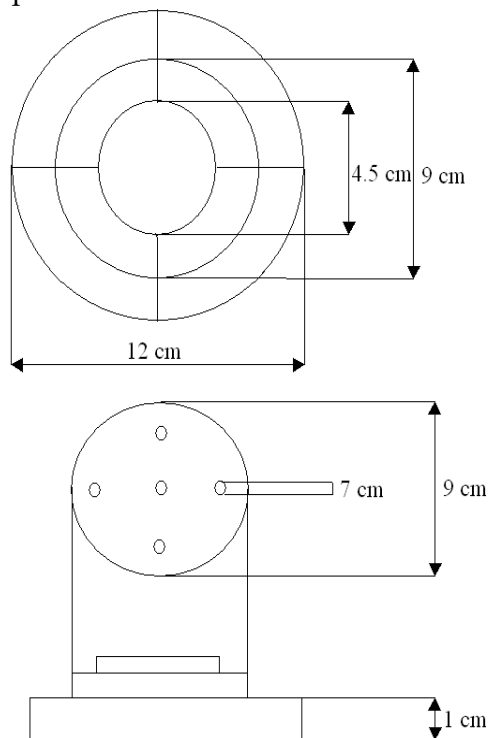


Figura A.2. Diseño de las tapas de los reactores fotoelectroquímicos

Las perforaciones son de 7 mm de diámetro y conectadas a mangueras de PTFE y difusores. El cuerpo de los reactores se modelo de la siguiente forma:

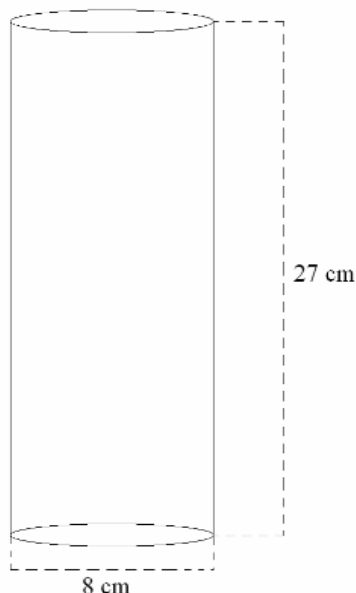


Figura A.3. Diseño del cuerpo de los reactores, vista lateral

Todos los elementos se sujetan a presión con cuerdas roscadas y tuercas con rondana. La selección del material base de acrílico obedeció al criterio de tener un compuesto resistente tanto al ataque químico ordinario (presencia de ácidos, bases, oxidantes, reductores, etcétera) como el poder ser resistente al paso de corriente eléctrica y ser aislante.

Otra propiedad fue el de soportar el proceso de foto-oxidación ocasionado por la radiación UV, de la cual, incluso el acero inoxidable A-304 es incapaz de resistir.

ELECTRODOS BIDIMENSIONALES DE ACERO AL CARBÓN (ÁNODOS DE SACRIFICIO)

El acero es una aleación de hierro y carbono que contiene otros elementos menores en su composición, los cuales le confieren propiedades mecánicas específicas para su utilización en la industria. Aunque el carbono es el elemento básico que se añade al hierro (Fe), los otros elementos, según su porcentaje, ofrecen características específicas para determinadas aplicaciones, como herramientas, cuchillas, soportes, etc. La clasificación del acero se puede determinar en función de sus características o por su uso; siendo las más comunes las siguientes (NMX-B-028-1998-SCFI):

- Acero al carbono. Se trata del tipo básico de acero que contiene menos del 3% de elementos que no son hierro ni carbono.
- Acero de alto carbono. El Acero al carbono que contiene más de 0.5% de carbono.
- Acero de bajo carbono. Acero al carbono que contiene menos de 0.3% de carbono.
- Acero de mediano carbono. Acero al carbono que contiene entre 0.3 y 0.5% de carbono
- Acero de aleación. Acero que contiene otro metal que fue añadido intencionalmente con el fin de mejorar ciertas propiedades del metal.
- Acero inoxidable. Tipo de acero que contiene más del 15% de cromo y muestra gran resistencia a la corrosión.

Cuando se emplea como material de manufactura de electrodos de sacrificio, su función es la generación de los iones de Fe^{2+} en solución por medio de una reacción de oxidación, aplicando una diferencia de potencial. La reacción que se lleva a cabo es:

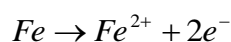


Figura A.4. Ánodo de Fe, vista lateral

ELECTRODOS DE GRAFITO

Para completar el sistema electroquímico en los sistemas de oxidación anódica, electrogeneración del reactivo de Fenton y fotoelectrocatalisis, los electrodos empleados como cátodos fueron elaborados con grafito. El grafito es una de las formas alotrópicas del carbono. Es de color negro, con brillo metálico, refractario y se exfolia con facilidad. Es buen conductor del calor y la electricidad, por debajo de los 600 grados centígrados, no se combina con el oxígeno, es insoluble en medio básico, ácido, en presencia de ácidos puros o diluidos y en cloro caliente. Es inhibidor de la corrosión, incombustible, químicamente inerte y antimagnético. El grafito es excelente lubricante en altas y bajas temperaturas También se utiliza en la producción de hierro dulce.

OPERACIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS REACTORES FOTOELECTROQUÍMICOS

Los reactores son alimentados de electrolito o solución por medio de una bomba peristáltica por la parte superior, teniendo una salida por la parte inferior. Para efectos prácticos, ambos flujos volumétricos se igualaron, teniendo un valor de 10mL/min. Esto obliga al líquido a descender y reaccionar por toda la superficie activa de los elementos tanto electroquímicos como fotocatalíticos. Los difusores montados en la parte inferior de los equipos permiten generar un efecto de mezclad de solución, aumentando los procesos de transferencia entre los electrodos y demás elementos internos como se observa en el diagrama

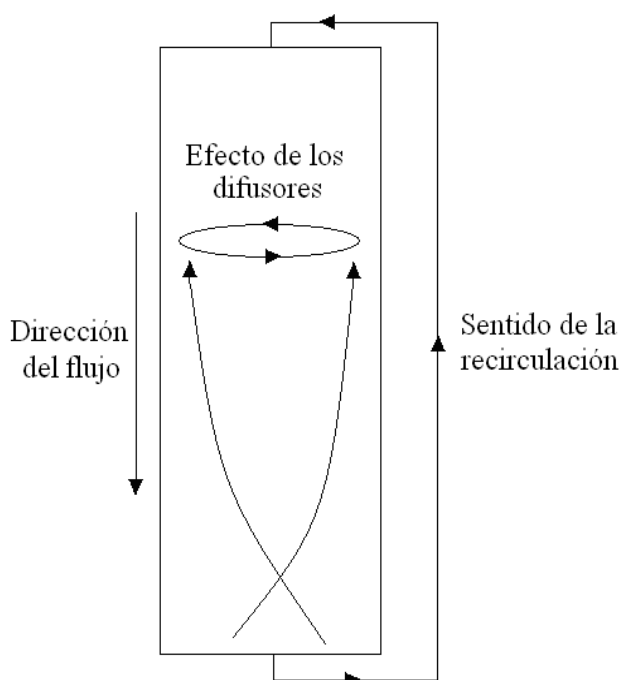


Figura A.5. Dirección del flujo y líquidos dentro de los reactores

Los sistemas están cerrados, teniendo una manguera semiabierta en la parte superior a manera de desfogue en caso de presurización de los mismos. La disposición de los elementos internos (electrodos, lámpara de luz UV, etcétera) se muestra a continuación.

MONTAJE DE LOS EQUIPOS

Una vez ensamblados, los sistemas quedaron bajo la disposición siguiente:

REACTOR DE OXIDACIÓN ANÓDICA

Ánodo de Ti/TiO₂/RuO₂ y cátodo de grafito

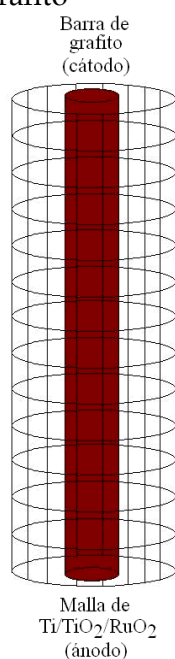


Figura A.6. Colocación de electrodos dentro del sistema de oxidación anódica

REACTOR DE GENERACIÓN DE Fe²⁺

ARREGLO 1. ÁNODO DE HIERRO (Fe) Y CÁTODO DE GRAFITO

Empleo de dos electrodos cilíndricos

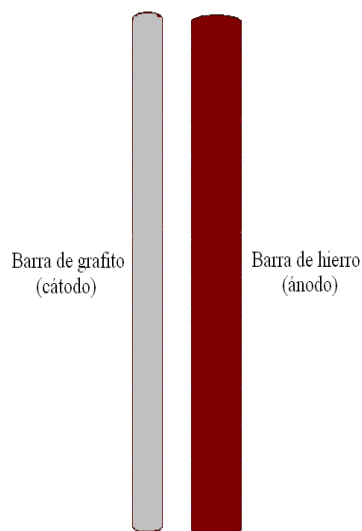


Figura A.7. Arreglo de electrodos No. 1 para el reactor de electrogeneración de Fe²⁺

ARREGLO 2. ÁNODO DE HIERRO (Fe) Y CÁTODO DE MALLA DE Ti

Empleo de un electrodo cilíndrico y una malla metálica

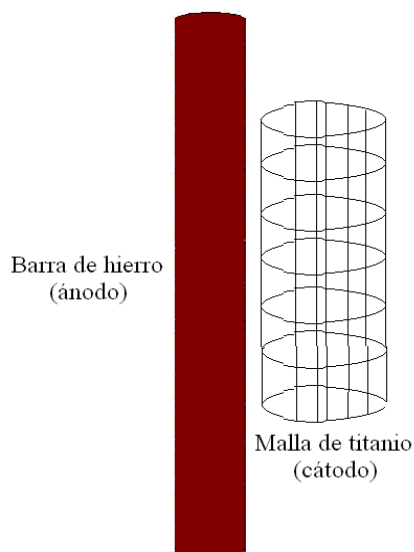


Figura A.8. Arreglo de electrodos No. 2 para el reactor de electrogeneración de Fe^{2+}

Se probaron dos cátodos para verificar el efecto neto en la oxidación del ánodo de sacrificio para la generación de la especie de hierro ferroso (Fe^{2+}). Los electrodos de malla doblados en forma cilíndrica permiten tener bajas caídas de presión, aumentar la turbulencia dentro del sistema debido a la acción de difusores y mejorar los procesos de transferencia de masa entre ánodo y cátodo. El tener el cátodo en la parte central reduce la caída óhmica y el incremento innecesario de diferencia de potencial en los reactores (Quiang *et al*, 2002). Su colocación dentro de los equipos es vertical, tal como se muestra en los esquemas.

REACTOR DE FOTOCATÁLISIS Y FOTOELECTROCATÁLISIS

ARREGLO 1 FOTOCATÁLISIS: LÁMPARA DE LUZ UV, MALLA DE Ti/TiO_2

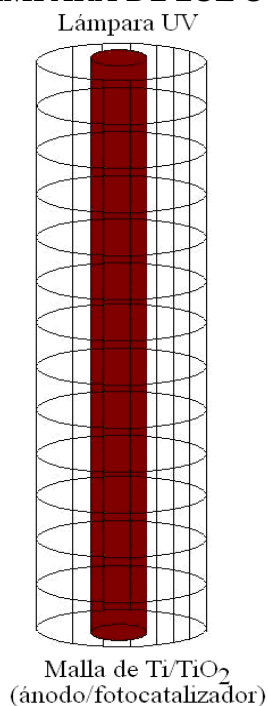


Figura A.9. Arreglo interno para el mecanismo de fotocátalisis

ARREGLO 2 FOTOELECTROCATÁLISIS: MALLA DE Ti/TiO₂, LÁMPARA DE LUZ UV Y ELECTRODO DE GRAFITO

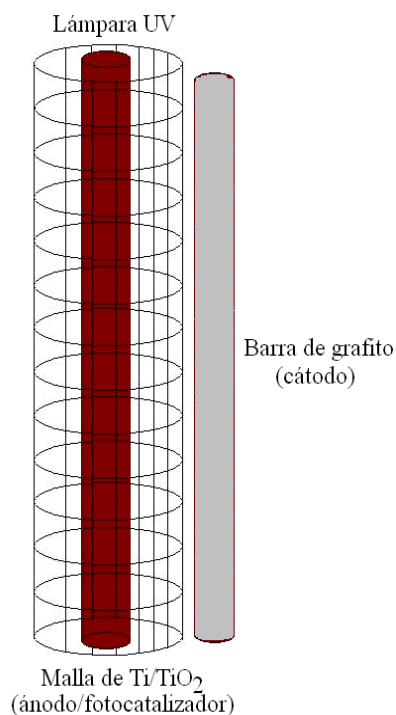


Figura A.10. Arreglo interior del reactor de fotoelectrocatalisis

La posición del electrodo fue modificado para maximizar el proceso de radiación de luz UV de la lámpara a la malla de Ti/TiO₂. La barra de grafito sirviendo de ánodo se colocó de manera que estuviese lo mas cerca posible a la malla de Ti/TiO₂, con el fin de minimizar las caídas de potencial, ya que la distribución de carga no es tan eficiente cuando dicha barra se encuentra en la parte central de la malla.

BIBLIOGRAFÍA

1. Agladze G. R., G. S. Tsurtsunia, Jung B. I., Kim J. S., G. Gorelishvili (2007) The In-cell and Ex-cell Fenton treatment of phenol. 4-chlorophenol and aniline. *Journal of Applied Electrochemistry* 37, pp. 385-393
2. Agladze G. R., Tsurtsunia G. S., Jung B. I., Kim J. S., Gorelishvili G. (2007) Comparative study of chemical and electrochemical Fenton treatment or organic pollutants in wastewater. *Journal of Applied Electrochemistry* 37, pp. 985-990
3. Agrios Alexander G., Pichat Pierre (2005) State of the art and perspectivas on materials and applications of photocatalysis over TiO₂. *Journal of Applied Electrochemistry* 35, pp. 655-663
4. Alam M. J., Cameron D.C. (2002) Preparation and characterization of TiO₂ thin films by sol-gel method. *Journal of sol-gel science and technology* 25, pp. 137-145
5. Alemany Luis J., Bañares Miguel A., Prado Encarnación, Martín Francisco, Galán Fereres Mercedes, Blasco José M. (1997) Photodegradation of phenol in water using silica-supported titania catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 13, pp. 289-297
6. Almeida R.M. (1998) Spectroscopy and structure of sol-gel systems *Journal of sol-gel sci techn* 13 (1-3), pp. 51-59
7. American Water Works Association, American Public Health Association, Water Pollution Control Federation, Mary Ann H. Franson (1992) Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales: Para el análisis de aguas potables y residuales. Ediciones Díaz de Santos
8. Amol A. Kulkarni, Mugdha Deshpande, A. B. Pandit (2000) Techniques of wastewater treatment 2. Future Technologies. *Resonante* vol. 5 pp. 56-68
9. Andreozzi Roberto, Caprio Vincenzo, Insola Amedeo, Marotta Rafalle (1999) Advanced oxidations processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53, pp. 51-59
10. APHA, AWWA y WFP (1998) Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Editorial Díaz de los Santos
11. Aquino Neto S., Andrade A. R. (2009) Electro-oxidation of glyphosate herbicide at different DSA compositions: pH, concentration and supporting electrolyse effect. *Electrochimica Acta* 54; pp. 2039-2045
12. Avelle L., Santos E., Leiva E., . Macagno V. A (1992) Characterization of TiO₂ films modified by platinum doping. *Thin Solids Films* 219, pp. 7-17
13. Avelle L., Santos E., Leiva E., . Macagno V. A (1994) ETR on TiO₂ films modified by Pt doping. *Electrochimica Acta* 39, pp. 1291
14. Award Y. M., Abuzaid N. S. (1997) Electrochemical treatment of phenolic wastewater: Efficiency, design considerations and economic evaluation. *Journal of Environmental Sci. Health A* 32, pp. 1393-1414
15. Azni I., Balcioglu A. (1999) Degradation of phenol in wastewater using anolyte produced from electrochemical generation of brine solution. *Global Nest the int. J* Vol. 4 No. 2-3, pp. 139-144
16. Bahadir K. Korbathi, Abderrahman Tanyolac (2002) Continuous Electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor. *Water Research* (article in press)
17. Barnum D. (1982) The Eh-pH boundary of natural environments. *Journal of Chemical Education* 59, No.10, pp. 809-812

18. Batoeva A. A., M. R. Sizykh, A. A. Ryazantsev, M. S. Khandarkhaeva, D. G. Assev (2007) Electrochemical oxidation of phenols. *Russian Journal of Applied Chemistry* 80, pp. 1365-1368
19. Belhadj Tahar Nouredine, Savall André (1998) Mechanistic Aspects of phenol electrochemical degradation by oxidation on a Ta/PbO₂ anode. *Journal of the Electrochemistry Society* 145; pp. 3427-3434
20. Bockris J. O'M., Reddy Amulya K. N. (1970) *Modern Electrochemistry: An introduction to an interdisciplinary area*. Plenum Press, Volumen 1 y 2
21. Bonfatti F., Ferro S., Lavezzo F., Malacarne M., Lodi G., Debattisti A. (1999) Electrochemical incineration of glucosa as a model organic substrate. I. Role of the electrode material. *Journal of the Electrochemical Society* 146, pp. 2175-2179
22. Brillas E., Calpe J., Casado J. (2000) Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Research* 34, No.8, pp. 2253-2262
23. Brillas E., Casado J. (2002) Anilina degradation by electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flor reactor for wastewater treatment. *Chemosphere* 47, pp. 241-248
24. Brillas E., Mur E, Sauleda Roser, Sánchez L, Peral J., Doménech X, Casado, J (1998) Anilina mineralization by AOP's: Anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton proceses. *Applied Catálisis B. Environmental* 16, pp. 31-42
25. Brillas E., Óbice B. Sirés I. Garrido J. A., Rodríguez R. M., Arias C., Cabot P. L., Comninellis C. (2004) Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* 49, pp. 4487-4496
26. Brillas Enric, Baños Miguel Ángel, Garrido Jose Antonio (2003) Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous mediums by anodic oxidation, electro-fenton and photoelectro-Fenton. *Electrochimica Acta* 48, pp. 1697-1705
27. Brillas Enric, Sauleda Roser, Casado Juan (1999) Degradation of 4-chorophenol by anodic oxidation, Electro-Fenton, photoelectro-Fenton and peroxi-coagulation processes. *Journal of the Electrochemistry Society* 145, pp. 759-765
28. Brioude A, Lequevre F, Mugnier J, et al.(2000) Raman spectroscopy of sol-gel ultrathin films enhanced by surface plasmon polaritons *J. Appl. Phys* 88 (11): 6187-6191
29. Cambell J. A., Whiteker R. A. (1969) A periodic table based on potential pH diagrams. *Journal of Chemical Education* 46, pp. 90-92
30. Carriazo J. G., Uribe Pérez Marisol, . Hernández Fandiño O. (2007) Diagramas de predominancia, de Frost y de Pourbaix: Tres contextos para desarrollar competencias en procesos de óxido-reducción. *Scientia et Technica XIII*, No.34, pp. 569-574
31. Cestarolli D. T., De Andrade A. R. (2003) Electrochemical properties of Ti/Ru_{0.3}Pb_(0.7-x)Ti_xO₂ coated electrodes. *Electrochimica Acta* 48, pp. 4137-4142
32. Chang Hsiangpin, . Johnson Dennis C (1989) Electrocatalysis of anodic oxygen transfer reactions. *Journal of Electrochemistry Society* 136; pp. 17-22
33. Chang Raymond (1995) *Química*. Editorial Mc Graw Hill
34. Chávez Guerrero Eloy Isarain (2006) Tratamiento de aguas residuales sintéticas mediante dos tecnologías electroquímicas: Reactivo de Fenton electrogenerado y oxidación anódica. Tesis para obtener el grado de maestro en Ingeniería Ambiental, Facultad de Química, UNAM.

35. Chow Pangtay Susana (1998) *Petroquímica y sociedad*. Fondo de Cultura Económica, S. A. de C. V., primera reimpresión.
36. Chuanping Feng, Norio Sugiura, Satoru Shimada, Takaaki Maekawa (2003) Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system. *Journal of Hazardous Materials B103*; pp. 65-78
37. Comninellis Ch., Vercesi G. P. (1990) Characterization of DSA type oxygen evolving electrodes: choice of a coating. *Journal of Applied Electrochemistry* 21, pp. 335-345
38. Comninellis Ch, Schaller V., Simond O. (1996) Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta* 42 No. 13, pp. 2009-2012
39. Comninellis Christos, Nerini A. (1995) Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry* 25, pp. 23-28
40. Cong Y., Zu-Cheng W., Tian-En T. (2005) Dechlorination by combined electrochemical reduction and oxidation. *Journal of Zhejiang University, SCIENCE* 6B No.6, pp. 563-568
41. Conninellis Christos (1992) Electrochemical treatment of wastewater containing phenol. *Trasn IChemE B* 70, pp. 219-224
42. Corti Horacio R., Trevani Liliana N., Anderko Andrzenj (2004) Transport properties in high temperature and pressure ionic solutions. *Aqueous systems at elevated temperatures and pressures: Physical chemistry in water, steam and hydrothermal solutions*, capitulo 10, Elsevier Ltd.
43. Cossu R., Polcado A. M., Lavagnolo M. C, Mascia M., Palmas S., Renoldi F. (1998) Electrochemical treatment of landfill leachate: Oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes. *Environmental Science Technology* 32, pp. 3570-3573
44. Couret F. (1992) *Introducción a la ingeniería electroquímica*. Editorial Reverté
45. Da Silva Leonardo M., Fernandes Karla C. De Faria Luiz A., Boodts Julien F. C. (2004) Electrochemical impedance spectroscopy study during accelerated life test of conductive oxides: Ti/(Ru+Ti+Ce)O₂-system. *Electrochimica Acta* 49, pp. 4893-4906
46. D. Profeti, T. A. F. Lassali, P. Olivi (2006) Preparation of Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ti_xO₂ electrodes by the polymeric precursor method: Characterization and lifetime study. *Journal of Applied Electrochemistry* 36, pp. 883-888
47. D. Rodgers James (2000) *Electrochemical treatment of recalcitrant waste: A study of chlorophenols and nitroaromatics compounds*. Tesis doctoral, Faculty of Graduates Studies, University of Guelph
48. Di Wu, Miao Liu, Deming Dong, Xiling Zhou (2007) Effects of some factors during electrochemical degradation of phenol by hydroxyl radicals. *Microchemical Journal* 85, pp. 250-256
49. Dimoglo A., H. Y. Akbulut, F. Cihan, M. karpuzcu (2004) Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochemical technologies. *Clean Techn Environ Policy* 6, pp. 288-295
50. Djaoued Y, Badilescu S, Ashrit PV, et al. (2002) Low temperature sol-gel preparation of nanocrystalline TiO₂ thin films *Journal of sol-gel science and technology* 24 (3): 247-254
51. Duran Moreno A., J. A. Hernández Parra, E. Roth Carranza, Duran de Bazúa C., Frontana Uribe B. A., Ramírez Zamora R. M. (2002) Combined wastewater and industrial wastewater treatment by electrogenerated Fenton's Reagent. 5th IWA

- Chemical Industry Group Conference. Nimes, Francia del 13 al 15 de noviembre de 2002, p.p. 203-210.
52. Evdokimov S. V. (2002) Electrochemical and corrosion behavior of electrode material based on compositions of ruthenium dioxide and base metal oxides. *Russian Journal of Electrochemistry* 38, pp. 583-588
 53. Fares Al-Momani (2003) Combination of photo-oxidation processes with biological treatment. Tesis doctoral, Universitat de Barcelona, Facultat de química, Departament d' Enginyeria Química I Metal·lúrgica
 54. Flox Cristina, Ammar Salah, arias Conchita, Brillas Enric, Vargas Závila Aída Viridiana, Abdelhedi Ridha (2006) Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous médium. *Applied Catalysis B: Environmental* 67, pp. 93-104
 55. Fokedey E., Van Lierde A. (2002) Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three dimensional electrodes. *Water Research* 36, pp. 4169-4175
 56. Forti Juliane C., De Andrade Adalgisa R. (2007) Formaldehyde oxidation on a DSA type electrode modified by Pt or PbO₂ electrodeposition. *Journal of the Electrochemical Society* 154, pp. E.19-E.24
 57. G. Chen, E. A. Betterton, R. G. Arnold (1999) Electrolytic oxidation of trichloroethylene using a ceramic anode. *Journal of Applied Electrochemistry* 29, pp. 961-970
 58. Goncalves M., Joyce A., Alves M., Coreia J. P., Marques I. P. (2005) Anodic oxidation of oleate for wastewater treatment. *Desalination* 185, pp. 351-355
 59. Gueneau de Mussy Jean-Paul, Macpherson Julie V., Delplancke Jean-Luc (2003) Characterization and behaviour of Ti/TiO₂/noble metals. *Electrochimica Acta* 48, pp. 1131-1141
 60. Guerrero Ortega Cuauhtémoc (2000) Reactores electroquímicos y su aplicación en la recuperación de metales pesados. Tesis para obtener el título de ingeniero químico, Facultad de Química UNAM
 61. Guohua Chen (2004) Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 38, pp. 11-41
 62. Guoquan Zhang, Fenglin Yang, Mingming Gao, Xiaihong Fang, Lifen Liu (2008) Electro-fenton degradation of azo dye using polypyrrole/anthraquinonedisulphonate composite film modified graphite cathode in acidic aqueous solutions. *Electrochimica Acta* 53, pp. 5155-5161
 63. Gutiérrez Pulido Humberto, De la Vara Salazar Román (2004) Análisis y diseño de experimentos. McGraw Hill/Interamericana Editores S.A. de C.V.
 64. H. Liu, X. Z. Li, Y. J. Leng, C. Wang (2007) Kinetic modeling of Electro-Fenton reaction in aqueous solution. *Water Research* 41, pp. 1161-1167
 65. Harris Daniel C. (1992) Análisis Químico Cuantitativo. Grupo Editorial Iberoamérica
 66. Heitz Ewald, Kreysa Gerhard (1990) Principles of electrochemical engineering. UCH
 67. Hernández L., Hernández P, Velasco V. (2003) Carbon Felt electrode design: Application to phenol electrochemical determination by direct oxidation. *Anal. Bienal. Chem.* 377, pp. 262-266
 68. Hernández P. I., Aguilar P. J., López S. E. (1998) Descomposición de fenol en medio acuoso con peróxido de hidrógeno catalizada por cenizas provenientes de la combustión de carbón mineral. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, Instituto Mexicano del Petróleo

69. Hernández Parra Juan Alberto, Roth Carranza Carlos Ernesto (2003) Tratamiento de agua residual de tipo mixto e industrial utilizando el reactivo de Fenton electrogenerado. Tesis mancomunada para obtener el título de ingeniero químico, Facultad de Química, UNAM.
70. Hitchman Michael L., Tian Fang (2002) Studies of TiO₂ thin films prepared by chemical vapour deposition for photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 538-539, pp. 165-172
71. Horikoshi S., Watanabe N., Onishi H., Hidaka H., Serpone N. (2002) Photodecomposition of a nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO₂ immobilized fibreglass cloth. *Applied Catalysis B: Environmental* 37; pp. 117-129
72. Hu Lanhua, . Flanders Phillips M, Miller Penney L. Miller, Strathmann Timothy J. (2007) Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO₂ photocatalysis. *Water Research* 41, pp. 2612-2626
73. Ihara Ikko, Umetsu Kazutaka, Kanamura Kiyoshi, Watanabe Tsuneo (2006) Electrochemical oxidation of the effluent from anaerobic digestion of dairy manure. *Bioresource Technology* 97, pp. 1360-1364
74. Ivanda M, Music S, Popovic S, et al. (1999) XRD, Raman and FT-IR spectroscopic observations of nanosized TiO₂ synthesized by the sol-gel method based on an esterification reaction *J. Mol. Struct.* 481: 645-649
75. Jimeno Olga, Carbajo María, López M. José, Melero J. Antonio, Beltrán Fernando, Rivas F. Javier (2007) Photocatalytic promoted oxidation of phenolic mixtures: An insight into the operating and mechanistic aspects. *Water Research* 41, pp. 4672-4684
76. Jutter K., Schmieder Galla (2000) Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta* 45, pp. 2575-2594
77. Kankan N., Sivadurai S. N., Berchmans L. J., Vijayavalli R. (1995) Renoval of phenolics compounds by electro-oxidation method. *Journal of Environmental Sci. Health A* 30, pp. 2185-2203
78. Kapalka Agnieska, Fóti Gyorgy, Comninellis Christos (2008) Kinetic modeling of the electrochemical mineralization or organics pollutants for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry* 38, pp. 7-16
79. Keith S. (1995) *Electrochemical processes for clean technology*. Royal Society of Chemistry, Cambring, pp. 67-69
80. Kinoshita Eita, Ingman Folke, Edwall Gunnar, Glab Stanislaw (1986) An examination of the palladium/palladium oxide system and its utility for pH-sensing electrodes. *Electrochimica Acta* 31, pp. 29
81. Kira D. W., Sharifian H., Foulkes F. R. (1985) Anodic oxidation of anilina for waste water treatment. *Journal of Applied Electrochemical* 15, pp. 285-292
82. Kopidakis Nikos, Benkestein Kurt D., Van de Lagemaat Jao, Frank Arthur J. (2006) Temperature dependence of the electron difussion coefficient in electrolyte filled TiO₂ nanoparticule films: Evidence against multiple trapping in exponential conduction band tails. *Physical Reviews B* 73, pp. 045326 (1-7)
83. Kornienko V. L., Chaenko N. V., Kornienko G. V. (2007) Indirect electrochemical destructive oxidation of aromatic compounds with reactive oxygen species. *Russian Journal of electrochemistry* 43, pp. 1243-1248
84. Kornienko V. L., Kolyagin G. A. (2003) Indirect oxidation of organic substances by intermediates of the oxygen reduction. *Russian Journal of Electrochemistry* 39, pp. 1308-1316

85. Kotz R, Stucki S., Carcer B. (1991) Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21 pp. 14-20
86. Kotz R., Stucki S., Carcer B. (1991) Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I. Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes. *Journal of applied Electrochemistry* 21, pp. 14-20
87. Kwang-Wook Kim, Eil-Hee Lee, Juang-Sik Kim, Ki-Ha Shin, Boonk-Ik Jung (2002) A study on performance improvement of Ir oxide-coated titanium electrode for organic destruction. *Electrochimica Acta* 47, pp. 2525-2531
88. La Grega M.D., Buckingham P.L., Evans J.C.(1994) *Hazardous Waste Management*, McGraw-Hill, New York, NY.
89. Lassali T. A. F., Boodts J. F. C., Bulhões L. O. S. (1999) Charging processes and electrocatalytic properties of IrO₂/TiO₂/SnO₂ oxide films investigated by in situ AC impedance measurements. *Electrochimica Acta* 44, pp.4203-4216
90. Lee Jong-Min, Kim Moon-Sun, Kim Byung-Woo (2004) Photodegradation of bisphenol-A with TiO₂ immobilized on the glass tubes including the UV light lamps. *Water Research* 38, pp. 3605-3613
91. Leyva E., Moctezuma E., Ruíz M. G., Torres Martínez L. (1998) Photodegradation of phenol and 4-chlorophenol by BaO-Li₂O-TiO₂ catalysts. *Catalysis Today* 40, pp. 367-376
92. López Jiménez Oscar (2007) Preparación y evaluación de un ánodo dimensionalmente estable (DSA) para la incineración electroquímica del colorante azul índigo contenido en una solución que simula un efluente industrial. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM.
93. López Ojeda Gonzalo Cuauhtémoc (2004) Construcción y prueba de una celda electroquímica experimental para el tratamiento de aguas residuales mediante la reacción de Fenton. Tesis para obtener el título de ingeniero químico, Facultad de Química, UNAM.
94. Madhavaram H., Idriss H., Wendt S., Kim Y. D., Knapp M., Over H., Löffler J. Abmann. E., Muhler M. (2001) Oxidation reactions over RuO₂: A comparative study of the reactivity of the (110) single crystal and polycrystalline surfaces. *Journal of Catalysis* 3281
95. Malpass G. R. P., Miwa D. W., Miwa A. C. P., Machado S. A. S., Motheo A. J. (2007) Photo-assisted electrochemical oxidation of atrazine on a comercial Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ DSA electrode. *Environmental Science Technology* 41, pp. 7120-7125
96. Malpass G. R. P., Motheo A. J. (2001) Galvanostatic oxidation of formaldehyde-methanol solutions on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ electrodes using a filter-press cell. *Journal of Applied Electrochemistry* 31, pp. 1351-1357
97. Marappan Sathish, Ram Prasad Viswanath (2005) Electrochemical degradation of aqueous phenols using graphite electrode in a divided electrolytic cell. *Korean Journal of Chemical Engineering* 22, pp. 358-363
98. Marincic L., Leite F. B. (1978) Electro-oxidation of ammonia in waste water. *Journal of Applied Electrochemistry* 8, pp. 333-345
99. Medina Valtierra J., García Servin J., Fausto Reyes C., Calixto S. (2005) Encapsulamiento de anatasa comercial en películas delgadas de TiO₂ depositadas sobre micro-rodillos de vidrio para la fotodegradación del fenol. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* vol.4; pp. 191-201
100. Minoos Tasbihi, Che Rohaida Ngah, Norashid Aziz, Anis Mansor, Ahmad Zuhairi Abdullah, Lee Keat Teong, Abdul Rahman Mohamed (2007) Lifetime and regeneration studies of various supported TiO₂ photocatalysts for

- the degradation of phenol under IV-C light in a batch reactor. *Industrial Engineering Chemistry Research* 46, pp. 9006-9014
101. Morrison R.T. y Boyd , R. N. (1990) *Química Orgánica*. Fondo Educativo Interamericano, Addison - Wesley Iberoamericana.
 102. Muhammad Shariq Vohra, Keiichi Tanaka (2003) Photocatalytic degradation of aqueous pollutants using silica-modified TiO₂. *Water Research* 37, pp. 3992-3996
 103. Namgoo Kang, Dong Soo Lee, Jeyong Yoon (2002) Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochrophenols. *Chemosphere* 47, pp. 915-924
 104. Nesheiwat Fares K., Swanson Andy G. (2000) Clean contaminated sites using Fenton's reagent. *Chemical Engineering Process*, pp. 61-66
 105. NORMA NMX-AA-030-SCFI-2001. Análisis de agua - determinación de la demanda Química de oxígeno en aguas naturales, residuales Y residuales tratadas - método de prueba
 106. NORMA NMX-AA-050-SCFI-2001. Análisis de agua - determinación de fenoles totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba.
 107. NORMA NMX-B-028-1998-SCFI. Industria siderúrgica, lámina de acero al carbono, industria siderúrgica, lámina de acero al carbono
 108. O'Sullivan Eugene J. M., White James R. (1989) Electro-oxidation of formaldehyde on thermally prepared RuO₂ and other noble metal oxides. *Journal of the Electrochemistry Society* 136, pp.25762-2582
 109. Peiró Ana M., Ayllón José Antonio, Perla José, Doménech Xavier (2001) TiO₂ photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental* 30; pp. 359-373
 110. Peralta Hernández J. M., Manríquez,J., Meas-Vong Y., Rodríguez Francisco J., Chapman Thomas W., Maldonado Manual I., Godínez Luis A. (2007) Photovatalytic properties of nano-strcutures TiO₂-carbon films obtained by means of electrophoretic deposition. *Journal of Hazadous Materials* 147, pp. 588-593
 111. Peralta Hernández J. M., Manríquez,J., Meas-Vong Y., Rodríguez Francisco J., Chapman Thomas W., Maldonado Manual I., Godínez Luis A. (2006) In situ electrochemical and photo-electrochemical generation of the Fenton reagent: A potentially important new water treatment technology. *Water Research* 40, pp. 1754-1762
 112. Peralta Hernández J. M., Manríquez,J., Meas-Vong Y., Rodríguez Francisco J., Chapman Thomas W., Maldonado Manual I., Godínez Luis A. (2008) Comparison of hydrogen peroxide-based processes for treating dye-containing wastewater: Decolorization and destruction of Orange II azo dye in diluite solution. *Dyes and Pigments* 76, pp. 656-662
 113. Pérez Delgado Octavio (2007) Caracterización experimental de la hidrodinámica y distribución de potencial en un reactor electroquímico de placas paralelas. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM.
 114. Polcado A. M., S. Palmas, F. Renoldi, M. Mascia (1999) On the performance of Ti/SnO₂ an Ti/PbO₂ anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for waste water treatment. *Journal of Applied Electrochemical* 29, pp. 147-151

115. Polcaro A. M., Palmas S., Renoldi F., Mascia M. (2000) Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organics pollutants. *Electrochimica Acta* 46, pp. 389-394
116. Ponce de Leon C., Reade G.W., Whyte I., Male S. E., Walsh F. C.. (2007) Characterization of the reaction environment in a filter-press redox flow reactor. *Electrochimica Acta* 52, pp. 5815-5823
117. Pulgarin C., Adler N., Peringer P., Conminellis Ch. (1994) Electrochemical detoxification of 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment. *Water Research* 28, pp. 887-893
118. Ballinger R. G. (2005) Environmental degradation fundamentals. Massachusetts Institute of Technology
119. Rodgers J. D., Jedral W., Bunce N. J. (1999) Electrochemical oxidation of chlorinated phenols. *Environmental Science Technology* 33, pp. 1453-1457
120. Sang Bum Kim, Sung Chang Hong (2002) Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin films TiO₂ photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 35; pp. 305-315
121. Santos Marcos R. G., Goulart Marilia O. F., Tonholo Jose Aldo, Zanta Carmen L. P. S. (2006) The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater. *Chemosphere* 64, pp. 393-399
122. Sari H. Vilhunen, Mika E. T. Sillanpaa (2009) Ultraviolet Light emitting diodes and hydrogen peroxide in the photodegradation of aqueous phenol. *Journal of Hazardous Materials* 161, pp. 1530-1534
123. Shaojing Bu, ZhengGuo Jin, Xiaoxin Liu, Haiyan Du, Zhijie Cheng (2004) Preparation and formation mechanism of porous TiO₂ films using PEG and alcohol solvent as double templates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 30, pp.239-248
124. Sharifian H., Kira D. W. (1986) Electrochemical oxidation of phenol. *Journal of the Electrochemical Society* 133, pp. 921-924
125. Silva M. T. Adrián, Nouli Ekaterini, Xekoukoulotakis P. Nikolaos, Mantzavinos Dionissios. *Applied Catalysis B: Environmental* 73, pp. 11-22
126. Sirés Ignasi, Oturan Nidal, Oturan Mehmet A., Rodríguez Rosa María, Garrido José Antonio, Brillas Enric (2007) Electro-Fenton degradation of antimicrobial triclosan and triclocarban. *Electrochimica Acta* 52, pp. 5493-5503
127. Stucki S., Kotz R., Carcer B., Suter W. (1991) Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part II. Anode performance and applications. *Journal of applied Electrochemistry* 21, pp. 99-104
128. Suman Cherian, Wamser Carl C. (2000) Adsorption and photoactivity of tetra(4-carboxyphenyl)-porphyrin (TCPP) on nanoparticulate TiO₂. *Journal of Physics Chemistry B* 104, pp. 3624-3629
129. Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S. N. (2001) A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical processes: Ozone, hypochlorite and Fenton reagent. *Water Research* 35 No.9 pp. 2129-2136
130. Tai-Cheng An, Xi-Hai Zhu, Ya Xiong (2002) Feasibility study of photoelectrochemical degradation of methylene blue with three-dimensional electrode photocatalytic reactor. *Chemosphere* 46, pp. 897-903
131. Trasatti S. (2000) Electrocatalysis: Understanding the success of DSA. *Electrochimica Acta* 45, pp. 2377-2385
132. Tong Shao Ping, Ma Chu-An, Feng Hui (2008) A novel PbO₂ electrode preparation and its application in organic degradation. *Electrochimica Acta* 53, pp. 3002-3006

133. Vallet C. E., Borns S. E., Hendrickson J. S. (1988) DSA RuO₂/TiO₂ electrode by ion implantation: An In Situ characterization by photoacoustic and photocurrent spectroscopy. *Journal of the Electrochemistry Society* 135, pp. 387-395
134. Vargas Zavala Aída Viridiana (2007) Electrogenación del reactivo de Fenton para el tratamiento de aguas residuales. Tesis para obtener el grado de maestra en Ingeniería Ambiental, Facultad de Química, UNAM.
135. Velegraki Theodora, Mantzavinos Dionossios (2008) Conversion of benzoic acid during TiO₂-mediated photocatalytic degradation in water. *Chemical Engineering Journal* 140, pp. 15-21
136. Wang Hui, Hui Long Wang, Wen-Feng Jiang, Zhe-Qi Li (2008) Photocatalytic degradation of 2,4-dinitrophenol (DNP) by multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/TiO₂ composite in aqueous solution under solar irradiation. *Water Research* (artículo en prensa), pp. 1-7
137. Wang Xiao-Mei, Hu Ji Ming, Zhang Jian Qing, Cao Chu Nan (2008) Characterization of surface fouling of Ti/IrO₂ electrodes in 4-chlorophenol aqueous solutions by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 53, pp. 3386-3394
138. Wang J.Q., Xin BF, Yu H. T. (2003) Raman spectroscopy of titanium dioxide photocatalyst. *Chem. J. Chinese U.* 24, pp.1237-1240
139. Xiao-yan Li, Yu-hong Cui, Yu-jie Feng, Zhao-ming Xie, Ji-Dong Gu (2005) Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. *Water Research* 39, pp. 1972-1981
140. Young Ku, Yu-Chun Lee, Wen-Yu Wang (2006) Photocatalytic decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV/TiO₂ process with applied external bias voltage. *Journal of Hazardous Materials B138*, pp. 350-356
141. Young Ku, Yu-Chung Lee, Wen-Yu Wang (2006) Photocatalytic decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV/TiO₂ with applied external bias voltage. *Journal of Hazardous Materials B138*, pp. 350-356
142. Yustos Santos P., Quintanilla A., Rodríguez S., García Ochoa F. (2002) Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. *Applied Catalysis B: Environmental* 39; pp. 97-113
143. Zhang Shanqing, Wen William, Jiang Dianlu, Zhao Huijun, John Richard, Wilson Gregory J., Hill Geoffrey D. (2006) Photoelectrochemical characterization of TiO₂ thin films derived from microwave hydrothermally processed nanocrystalline colloids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 179. pp. 305-313
144. Zhou X. F., Chu D.B., Wang S. W. (2002) New route to prepare nanocrystalline TiO₂ and its reaction mechanism. *Material Research Bull* 37, pp. 1851-1857
145. Zoppi R. A, Trasferetti B.C., Davanzo C.U. (2003) Sol-gel titanium dioxide thin films on platinum substrates: preparation and characterization. *Journal of Electroanalytic Chemistry* 544, pp. 47-57
146. Zucheng Wu, Yanqing Cong, Minghua Zhou, Quian Ye, Tianen Tan (2002) Removal of phenolic compounds by electro-assisted advanced process for wastewater purification. *Korean J. Chem. Eng.* 19, pp. 866-870