



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**  
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**“Diseño de un reactor Taylor-Couette para el  
tratamiento de aguas de desecho mediante catálisis  
heterogénea”.**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**M.I.C.A. MARÍA LUISA ALVAREZ BENITEZ**

**DIRECTOR(ES):**

**DR. ALBERTO ARMANDO ÁLVAREZ GALLEGOS**

**DR. FERNANDO ZENAIDO SIERRA ESPINOSA.**

**NOMBRE DE LOS SINODALES:**

**DRA. SUSANA SILVA MARTÍNEZ,**

**DR. ARMANDO HUICOCHA RODRÍGUEZ,**

**DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ,**

**DRA. ANTONIO SANDOVAL GONZÁLEZ,**

**DRA. ALINA JUANTORENA UGÁS.**

**CUERNAVACA, MORELOS**

**DICIEMBRE, 2019.**



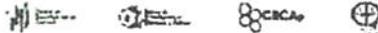
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS



Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Cefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



"1919-2019: en memoria del General Emiliano Zapata Salazar"

Cuernavaca, Morelos, a 05 de diciembre de 2019.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ  
COORDINADOR DEL POSGRADO EN  
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS  
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "Diseño de un reactor Taylor-Couette para el tratamiento de aguas de desecho mediante catálisis heterogénea" que presenta la alumna María Luisa Alvarez Benítez, para obtener el título de Doctorado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas con opción terminal en Tecnología Química.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DRA. SUSANA SILVA MARTÍNEZ	Aprobado	
DR. ARMANDO HUICOCHEA RODRÍGUEZ	Aprobado	
DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ	Aprobado	
DRA. ANTONIA SANDOVAL GONZÁLEZ (CIO, A.C.)	Aprobatorio	
DRA. ALINA JUANTORENA UGÁS (FCA)	Aprobado	
DR. FERNANDO ZENAIDO SIERRA ESPINOSA	Aprobado	
DR. ALBERTO ARMANDO ÁLVAREZ GALLEGOS	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.



## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar agradezco a Dios por permitirme concluir una etapa más en la vida.

Quiero agradecer al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos por aceptarme en el programa de posgrado para realizar mis estudios de Doctorado

En especial, agradezco a mi asesor de tesis, Dr. Alberto Alvarez, por su gran apoyo durante esta etapa de mi formación profesional y por haberme dado la oportunidad de participar en este proyecto. Al Dr. Fernando Sierra por su apoyo y paciencia durante el desarrollo de la tesis.

También agradezco a los miembros de mi comité tutorial por sus comentarios, consejos y observaciones durante el desarrollo de este trabajo.

Asimismo, agradezco a CONACyT por brindarme el apoyo económico para desarrollar mis estudios.

A mi esposo por apoyarme en todos los sentidos en esta nueva etapa profesional hasta el último momento. A mi hermana Lailani siempre contar con su apoyo incondicional. De igual forma, al resto de mi familia por estar en esos momentos cuando más necesitaba su apoyo con los pequeños.

Muchas gracias a mis amigas por su valioso apoyo y sabios consejos durante este trabajo: Lidia, Arianna, Yuri, Bere, Citlali, Viri.

¡Muchas gracias!

## **DEDICATORIA**

Dedico este trabajo a mis hijos Paco y Luis para que siempre recuerden que hay que esforzarse hasta el último momento y nunca perder la esperanza, los sueños pueden lograrse. A mi esposo Javier por no dejar de creer en mí.

A mis padres, por ser un ejemplo y guía de mi vida, y por ustedes soy lo que soy.

A los demás miembros de mi familia (Laila, Ara, Gua, Maestra Mary, Sofía) porque forman indirectamente parte de este trabajo

## RESUMEN

En este trabajo de investigación, se propone un diseño de reactor tipo Taylor-Couette para el tratamiento de aguas de desecho utilizando cenizas volantes como soporte catalítico en el proceso Fenton.

El análisis experimental consistió en evaluar a diferentes velocidades angulares la formación de los vórtices toroidales y su impacto la degradación del colorante Naranja Ácido 7 (NA7). En este trabajo, se realizó un análisis numérico de los vórtices toroidales desarrollados en el espacio anular del reactor de cilindros concéntricos Taylor-Couette utilizando el modelo viscoso k-épsilon RNG. Los resultados de la simulación numérica permitieron definir las condiciones de operación para llevar a cabo la parte experimental.

Las pruebas experimentales del proceso Fenton heterogéneo para la degradación del colorante NA7 se realizaron utilizando ceniza volante como soporte catalítico se llevaron a cabo en un vaso de precipitados y en el reactor Taylor-Couette, y observó que en el reactor Taylor-Couette la degradación del colorante NA7 fue de 0.02 mmol/hr y se demostró que en este reactor puede tratarse mayor volumen lo que permite el escalamiento a nivel industrial. En el reactor Taylor-Couette se llevaron a cabo diferentes experimentos con las velocidades de rotación y se determinó que a 800 rpm puede llevarse a cabo la degradación del NA7 en presencia de los vórtices toroidales. Se trabajaron diferentes concentraciones de colorante NA7 para determinar la cinética de la reacción y predecir el tiempo de degradación del NA7 con diferentes concentraciones.

## ABSTRACT

In this research work, he proposes a Taylor-Couette reactor design for wastewater treatment using fly ash as catalytic support in the Fenton process.

The experimental analysis consists of evaluating at different angular speeds the formation of the toroidal vortices and their impact on the degradation of the Acid Orange 7 dye (NA7). In this work, a numerical analysis of the toroidal vortices developed in the annular space of the Taylor-Couette concentric cylinder reactor was performed using the RNG k-epsilon viscous model. The results of the numerical simulation allowed us to define the operating conditions to carry out the experimental part.

Experimental tests of the heterogeneous Fenton process for degradation of the NA7 dye are used using the controller as catalytic support are performed in a beaker and the Taylor-Couette reactor, and in the Taylor-Couette reactor the degradation of the NA7 dye It was 0.02 mmol / h and it was shown that in this reactor greater volume can be treated allowing for scaling at the industrial level. In the Taylor-Couette reactor, you can experience a different end with the rotation speeds and determine that at 800 rpm you can carry out a degradation line of NA7 in the presence of toroidal devices. Work on different variations of NA7 dye to determine the kinetics of the reaction and predict the degradation time of NA7 with different variations.

## ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....	11
1.2 Antecedentes .....	13
1.2 Objetivos.....	15
1.2.1 Objetivo General:.....	15
1.2.2 Objetivos Específicos: .....	15
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO .....	16
2.1 Degradación del colorante .....	16
2.1.1 Proceso Fenton.....	16
2.2 Flujo Taylor-Couette.....	22
2.3 Dinámica de fluidos computacional (CFD).....	25
2.3.1 Etapas de un análisis de CFD.....	26
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	30
3.1 Equipos y reactivos .....	30
3.1.1 Reactivos de laboratorio.....	30
3.1.2 Equipo de laboratorio.....	31
3.2 Preparación de soluciones.....	32
3.2.1 Solución stock de ácido sulfúrico 1M.....	32
3.2.2 Solución stock de sulfato de sodio 0.5 M.....	32
3.2.3 Solución stock agua oxigenada 0.1 M .....	33
3.2.4 Solución stock de naranja ácido 7 (NA7) 10 mM .....	33
3.2.5 Solución indicadora de Permanganato de Potasio.....	34
3.2.6 Solución de trabajo .....	34
3.2.6 Catalizador .....	35
3.3 Métodos Analíticos.....	36
3.3.1 Método de Permanganato de Potasio .....	36
3.3.3 Espectrofotometría UV-VIS .....	37
La espectrofotometría visible consiste en medir la intensidad del color a una longitud de onda específica. El color es proporcional a la concentración. El procedimiento es el siguiente:.....	37
3.4 Diseño y construcción del reactor Taylor-Couette .....	38
3.5 Degradación del colorante NA7.....	40

3.5.1 Vaso de precipitados .....	40
3.5.2 Reactor Taylor-Couette .....	41
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	42
4.1 Caracterización de las condiciones de operación del reactor Taylor-Couette mediante el análisis numérico (Fluent).....	42
4.2 Experimentación de la catálisis heterogénea para tratamiento de aguas de desecho textil.....	45
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES .....	55
REFERENCIAS .....	57

## Índice de Figuras

Figura 1.1 Desarrollo de los vórtices Taylor-Couette como una función de los radios de los cilindros ( $r_o$ , $r_i$ ) la velocidad axial ( $u_{ax}$ ) y la velocidad angular ( $\omega$ ).....	13
Figura 2. Vista explosiva del diseño del reactor Taylor-Couette con el que se trabajó en el proyecto.....	37
Figura 2.1. Estructura química del Naranja Ácido 7, PM 350, $\lambda_{max}=483$ .....	19
Figura 2.2 Reactor de cilindro concéntricos. (a) Configuración (Nemri et al., 2016); (b) Flujo entre cilindros (Dutta y Ray, 2004) .....	22
Figura 2.3 Visualización de diferentes regímenes de flujo (a) experimental (b) numérico (Nemri et al., 2013) .....	23
Figura 3.2 Configuración experimental del reactor tipo Taylor-Couette: (1) motor, (2) entrada de fluido, (3) soporte de cilindros, (4) cilindro interno, (5) cilindro externo. ....	38
Figura 3.3 Vista frontal, lateral e isométrica de los soportes del reactor. ....	39
Figura 4.1. Convergencia de malla del reactor Taylor-Couette .....	42
Figura 4.10. Degradación del colorante NA7 a diferentes concentraciones en el reactor Taylor-Couette a 830 rpm. (●) 0.060 mM NA7 , (■) 0.108 mM NA7, (◆) 0.147 mM NA7 (▲) 0.207 mM NA7, todas las soluciones contenían 0.05 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se acidificó con 1 M de $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y se agregaron 1.2 g de cenizas volantes .....	51
Figura 4.11. (a)Tendencia estadística de la concentración del NA7 con la constante de velocidad de reacción k. (b) Tendencia estadística de la concentración NA7 con el valor de concentración inicial en la cinética de la reacción. ....	52
Figura 4.12. Degradación del colorante NA7 en el reactor Taylor Couette a 830 rpm y el vaso de precipitados en una solución de 1 L de 0.05 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4$	

, 0.060 mM de NA7 2.04 mM de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a un ph≈2 utilizando cenizas como catalizador .....	53
Figura 4.2 Velocidad axial de vórtices de Taylor mediante modelo LES en Fluent, a diferentes velocidades de rotación de un reactor Taylor-Couette	43
Figura 4.3 Perfiles de velocidad numéricas a velocidades de rotación de 300, 500 y 800 rpm.....	44
Figura 4.4. Degradación del colorante NA7 a diferentes concentraciones en un vaso de precipitados y agitación magnética. (●) 0.033 mM NA7 , (▲) 0.063 mM NA7, (■) 0.105 mM NA7 (◆) 0.144 mM NA7, todas las soluciones contenían 0.05 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , se acidificó con 1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , y se agregaron 0.12 g de cenizas volantes.....	45
Figura 4.5. Cinética de la reacción, concentración del colorante NA7 vs la constante de velocidad .....	46
Figura 4.6. Eficiencia de las cenizas volantes en la catálisis heterogénea. (●) Primer experimento con cenizas volantes, (◆) segundo experimento con las mismas cenizas; solución 100mL: 0.103 mM de NA7, 3.5 mM de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 0.05 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a un ph≈2.....	47
Figura 4.7. Eficiencia de las cenizas volantes en la catálisis heterogénea. (●) primera prueba experimental, (◆) segunda prueba experimental utilizando las mismas cenizas .....	48
Figura 4.8. Degradación del colorante NA7 en el reactor Taylor Couette a diferentes velocidades de rotación. Solución 1L de 0.1 mM de NA7, 3.4 mM de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 0.05 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a un ph≈2, a la cual se agregaron 1.2 g de cenizas.....	49
Figura 4.9. Evolución de los espectros de absorbancia durante la degradación de 0.1 mM de NA7 en el reactor Taylor-Couette a 800 rpm. Solución de 1 L de 0.1 mM de NA7, 3.4 mM de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 0.05 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a un ph≈2, a la cual se agregaron 1.2 g de cenizas.....	50

## Índice de Tablas

Tabla 3.2 Características del colorante NA7 .....	32
Tabla 3.3 Equipo utilizado en las pruebas experimentales.....	32
Tabla 3.4 Composición de la solución de trabajo utilizada en los experimentos .....	36
Tabla 4.1. Cálculo de Índice de convergencia de malla.....	44

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 Tratamiento de aguas de desecho

La presencia de compuestos orgánicos en aguas de desecho, agua superficial o subterránea pueden provenir de la contaminación del suelo, efluentes industriales, derrames de compuestos peligrosos, entre otros. Muchos de los contaminantes orgánicos son considerados tóxicos y nocivos incluso en concentraciones muy bajas; por esta razón, es de alta prioridad removerlos del agua contaminada, para esto es imperativo contar con un tratamiento eficiente.

En ciertos casos, los métodos de tratamiento convencionales como el biológico no son efectivos debido a la naturaleza renuente de los contaminantes presentes (Garg et al., 2010; Bernal-Martínez et al., 2010). Por lo que, los procesos de oxidación son los preferidos para degradar los contaminantes orgánicos presentes.

Los procesos de oxidación directa son muy utilizados para degradar compuestos biorresistentes, han sido posible altas eficiencias en la degradación con técnicas de oxidación directa. Sin embargo, la carga de contaminación, las limitaciones de los procesos y las condiciones de operación han sido factores clave que se consideran al momento de elegir el proceso de oxidación más adecuado para la degradación de un compuesto en particular. Por otro lado, para lograr altas eficiencias, estos procesos demandan condiciones de operación específicas para alcanzar cierto objetivo de degradación de un compuesto, lo que conlleva a que el proceso tenga mayor costo (Cybulski, 2007; Kritzer y Dinjus, 2001; Kolaczowski et al., 1999; Levec y Pintar, 2007; Malato et al., 2002).

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son una alternativa en los procesos de tratamiento de aguas de desecho, los cuales son capaces de

degradar compuestos orgánicos biorresistentes. Estos procesos requieren menor energía que los de oxidación directa.

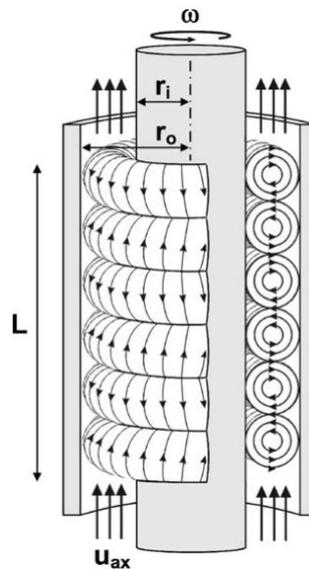
Los POA's son procesos de tratamiento a presión y temperatura ambiente que involucra la generación de radicales hidroxilo en suficiente cantidad para afectar la purificación del agua (Glaze et al., 1987). Los radicales hidroxilo son especies extraordinariamente reactivas, los cuales atacan la mayor parte de moléculas orgánicas con velocidades constantes (Hoigne, 1997). La versatilidad de los POA's es también mejor porque hay diferentes caminos posibles para producir los radicales hidroxilo lo que permite una mayor conformidad con los requerimientos específicos del tratamiento. El radical hidroxilo es el segundo oxidante más fuerte precedido por la fluorina y éste reacciona más rápido que el ozono dependiendo del sustrato que será degradado (Munter, 2001).

Dentro de los POA's se encuentran los procesos Fenton; en los últimos 20 años, la Química Fenton se ha utilizado, a nivel de laboratorio, para degradar productos orgánicos en aguas residuales industriales, especialmente efluentes que contienen colorantes (Figuerola y Alvarez-Gallegos, 2009; Sirés et al., 2007; Guinea et al, 2008). Bajo este enfoque, la degradación de orgánicos avanza rápidamente en una primera etapa (Lucas y Peres, 2007) pero en la segunda etapa el proceso se hace lento y acaba por detenerse completamente porque el catalizador se pierde (Alvarez-Gallegos y Pletcher, 1998). Para evitar estos problemas se cambia la catálisis homogénea (iones solubles  $Fe_{2+}$  y  $Fe_{3+}$ ) por catálisis heterogénea (iones  $Fe_{3+}$  inmovilizados), de esta forma hay más control en el catalizador, pues las pérdidas se minimizan. En este enfoque, se han empleado materiales nanoestructurados como soportes para inmovilizar iones  $Fe_{2+}$  y  $Fe_{3+}$  y utilizarlos como un catalizador heterogéneo, principalmente en procesos Fenton fotoasistidos (Chan Li et al, 2006).

## 1.2 Antecedentes

En el CIICAp (UAEM) se demostró que es posible utilizar residuos industriales, provenientes del carbón quemado (ceniza volante) en las termoeléctricas mexicanas, como medio de soporte para fijar iones hierro y sintetizar un catalizador heterogéneo para mejorar el proceso Fenton (Flores et al, 2008). Este enfoque demostró que es posible valorizar un desecho industrial presentándolo como un soporte catalítico de gran superficie en el desarrollo de catalizadores heterogéneos. Aunque en este enfoque el proceso Fenton se desempeña bien y ha sido aceptado favorablemente en la comunidad científica (evaluado por el número de citas que tiene el artículo en la base de datos Scopus) existe el problema del transporte de masa. Este problema es inherente a los catalizadores heterogéneos y minimizarlo constituye uno de los principales desafíos tecnológicos. En esta propuesta se propone mejorar el enfoque anterior (Flores et al, 2008) aumentando el transporte de masa en la catálisis heterogénea (interacciones  $Fe^{III}$ -Ceniza volante y  $H_2O_2$  disuelta) del proceso Fenton. El transporte de masa puede mejorarse sustancialmente por medio de vórtices Taylor-Couette. (Cliffe et al, 2012). Estos vórtices pueden formarse en el líquido contenido a lo largo del espacio interior formado entre dos cilindros concéntricos. El cilindro exterior es fijo y el interior gira sobre su eje vertical desarrollando diferentes patrones de flujo en el espacio anular, dependiendo de la velocidad de rotación. El flujo rotatorio resultante puede caracterizarse por medio del número adimensional Taylor ( $Ta$ ) y tiene la forma geométrica de un toro (anillo), con un diámetro aproximado igual al espacio entre los dos cilindros. La formación sincronizada de vórtices toroidales laminares que giran en direcciones opuestas se alcanza cuando se excede un valor crítico del número ( $Ta$ ). Este régimen es conocido como flujo vórtice laminar tipo Taylor (Andereck et al, 1986). Para algunas condiciones geométricas de los cilindros concéntricos, un incremento en el

número  $Ta$  producirá que los perfiles de los vórtices toroidales se deformen, produciendo un movimiento ondulatorio (Coles, 1965). En ausencia de giro del cilindro interno y en una operación continua, el flujo que pasa en el espacio anular en la dirección axial es caracterizado por el número  $Re$ . A números  $Re$  moderados los vórtices toroidales se mueven en bloque hacia abajo (Lueptow et al, 1992) y su velocidad puede ser controlada (Giordano et al, 1998).



**Figura 1.1 Desarrollo de los vórtices Taylor-Couette como una función de los radios de los cilindros ( $r_o$ ,  $r_i$ ) la velocidad axial ( $u_{ax}$ ) y la velocidad angular ( $\omega$ ).**

De esta forma, los vórtices Taylor-Couette contribuyen a un mezclado eficiente del fluido que está contenido en el espacio anular entre los dos cilindros concéntricos y puede ser aplicado a diferentes aplicaciones: tratamiento de aguas de desecho por floculación (Grohmann y Wiesmann, 1981), polimerización por emulsiones (KAtaoka et al, 1995), reacciones fotoquímicas (Haim y Pismen, 1994), catálisis (Cohen y Maron, 1990), ósmosis

inversa (Lee y Lupetow, 2004), aglomeración de cristales (Jong-Min et al, 2011), entre otras aplicaciones tecnológicas. Para este proyecto se propone un enfoque novedoso: evaluar el desempeño de un catalizador heterogéneo (interacciones  $Fe_{III}$ -Ceniza volante y  $H_2O_2$  disuelta) durante el proceso Fenton utilizando un reactor del tipo Taylor-Couette (Ritcher et al, 2008) para mejorar la hidrodinámica del proceso de mezclado, aumentar el transporte de masa y mostrar la degradación de contaminantes en efluentes textiles en condiciones reales.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo General:**

Diseñar un reactor para evaluar el efecto de los vórtices Taylor-Couette en el mejoramiento del proceso Fenton heterogéneo aplicado en el tratamiento de aguas de desecho textil.

### **1.2.2 Objetivos Específicos:**

- Diseñar y construir un reactor tipo Taylor-Couette.
- Definir las condiciones de operación del reactor Taylor-Couette mediante simulación numérica (FLUENT).
- Impregnar iones Fe en cenizas mediante el método de agitación mecánica.
- Aumentar el transporte de masa entre el hierro inmovilizado ( $Fe_{III}$ -Ceniza volante) y el  $H_2O_2$  para producir eficientemente los radicales libres ( $OH\cdot$  y  $HO_2\cdot$ ) mediante la hidrodinámica del reactor Taylor-Couette.
- Abatir la materia orgánica contaminante disuelta en aguas de desecho textil mediante catálisis heterogénea en un reactor tipo Taylor-Couette

## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Degradación del colorante

#### 2.1.1 Proceso Fenton

Actualmente se han utilizado procesos de oxidación avanzada (POA) para el tratamiento de aguas residuales que contienen compuestos no biodegradables o tóxicos. En términos generales, se trata de un conjunto de diversas técnicas que comparten la capacidad de generar reactivos muy energéticos, preferiblemente radicales hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ). El elevado potencial de oxidación de los radicales  $\text{OH}\cdot$  facilita la oxidación de numerosos compuestos orgánicos altamente refractarios a los tratamientos convencionales de depuración mediante métodos biológicos y fisicoquímicos. Particularmente, el proceso Fenton se ha aplicado en la decolorización de efluentes procedentes de la industria textil porque comparado con otros procesos de oxidación tiene menor costo, es fácil de operar, puede llevarse a cabo a temperatura y presión ambiente (Dutta et al, 2001).

Entre los POA's que utilizan  $\text{H}_2\text{O}_2$  como especie precursora de radicales  $\text{OH}\cdot$  se encuentra la familia de procesos Fenton. Una primera clasificación de estos procesos permite diferenciarlos en:

- Procesos Fenton clásico u homogéneos a presión atmosférica y temperatura ambiente.
- Procesos Fenton heterogéneos, con una amplia variedad de catalizadores, tanto sólidos como soportados.
- Procesos Fenton modificados, en los que se aporta energía al proceso mediante el aumento de la temperatura del proceso (Fenton con intensificación térmica), radiación visible o ultravioleta (procesos foto-Fenton), corriente eléctrica (procesos electro-Fenton) o ultrasonido (procesos sono-Fenton).

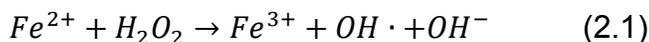
Cada una de estas categorías admite múltiples subdivisiones en función de la configuración de los reactores, del catalizador y/o soporte empleado, de los esquemas de tratamiento adoptados, de la temperatura de trabajo, de las combinaciones como otros POA's, etc. El grado de desarrollo alcanzado en la actualidad difiere notablemente entre los distintos tipos de proceso Fenton descritos.

Los procesos de oxidación Fenton han sido aplicados con éxito en el tratamiento de aguas naturales y de efluentes industriales, lixiviados de vertedero, aguas de operaciones mineras, aguas subterráneas y suelos contaminados a la degradación de compuestos orgánicos volátiles, de residuos de la industria del petróleo, explosivos, pesticidas y herbicidas, así como una extensa relación de sustancias y compuestos químicos individuales, entre los que se encuentran numerosos aditivos y colorantes de uso habitual en la industria textil. (US EPA, 1998,2001; Gernjak, 2006; Rodríguez et al., 2010; Oller et al., 2011)

Además de su gran capacidad para mineralizar compuestos orgánicos refractarios a la biodegradación y reducir la toxicidad de los efluentes, los procesos Fenton son especialmente eficaces en la eliminación del color, gracias a la elevada afinidad de los radicales  $\text{OH}\cdot$  por los grupos cromóforos. Esta característica hace a los procesos Fenton especialmente interesantes para el tratamiento avanzado de las aguas residuales de la industria textil, y es la razón que ha impulsado su creciente desarrollo y aplicación a escala industrial durante las dos últimas décadas.

La posibilidad de generar radicales  $\text{OH}\cdot$  a presión atmosférica y temperatura ambiente a partir de la denominada reacción Fenton se conoce desde 1930. La reacción Fenton clásica se produce cuando se ponen en contacto peróxido de hidrógeno e iones  $\text{Fe}^{2+}$  en solución acuosa a pH ácido. El ion ferroso inicia la reacción de descomposición del peróxido, que da como resultados la generación de los altamente reactivos radicales  $\text{OH}\cdot$  y de agua,

así como de una cierta cantidad de calor, dado que la reacción global es exotérmica:



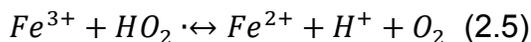
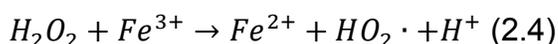
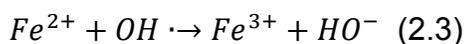
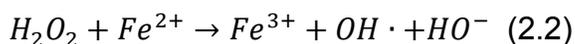
Las sucesivas etapas de la reacción (iniciación, propagación, terminación), e acoplamiento de sucesivas reacciones de oxidación y reducción, la formación simultánea de otras especies radicálicas con menor poder oxidante, además de las múltiples interacciones entre éstas y las restantes especies químicas que puedan estar presentes con la matriz acuosa, hacen de la comúnmente conocida como reacción de Fenton un sistema químico altamente complejo, cuya descripción precisa se halla aún sometida a controversia (Bautista et al., 2008; Barbusinski, 2009).

Para entender mejor el proceso Fenton, algunos autores investigaron la degradación del colorante negro reactivo 5 mediante un proceso tipo Fenton (Chung y Stevens, 1993). Ellos dividen el proceso en dos etapas, la primera etapa la llamaron etapa  $Fe^{2+}/H_2O_2$  y los radicales  $OH \cdot$  formados descomponen fácilmente los enlaces azo ( $N=N$ ) porque este tipo de enlace es fácil de descomponer que las estructuras de anillos aromáticos. La segunda etapa la llamaron  $Fe^{3+}/H_2O_2$  y es más lenta que la primera etapa, esto debido a que los radicales  $Fe^{3+}$  se regeneran a  $Fe^{2+}$ , esto porque no se ha logrado completamente la mineralización del compuesto orgánico. Sin embargo, algunas evidencias experimentales muestran que la primera etapa del proceso Fenton no sólo ocurre muy rápido, sino que también es posible oxidar el colorante azo (amaranto), compuestos aromáticos (fenol, hidroquinona, catecol, p-benzoquinona y anilina) y ácidos alifáticos (ácido oxálico) (Alvarez-Gallegos y Pletcher, 1999). La segunda etapa del proceso Fenton es, en efecto, lenta pero es independiente de las parejas  $Fe^{3+}/H_2O_2$  o  $Fe^{2+}/H_2O_2$  y del compuesto orgánico.

Aunque la reacción de Fenton no es muy clara, es aparente que, en la primera etapa, el  $Fe^{2+}$  se convierte en  $Fe^{3+}$  por reacción de peróxido de

hidrógeno u otros componentes intermedios ( $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ , etc). En la segunda etapa del proceso Fenton, los iones de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ) no se detectan (electroquímicamente) en la solución y esto ocasiona una pérdida de actividad catalítica para la descomposición del peróxido de hidrógeno y por consecuencia, el proceso Fenton se detiene (Alvarez-Gallegos y Pletcher, 1998). Con el propósito de evitar este problema, la catálisis homogénea, la cual tiene disueltos los iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , se debe cambiar a catálisis heterogénea, en donde los iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentran inmóviles en un sólido. Esta mejora permite tener un mejor control de la disponibilidad de los iones de hierro (Fernández et al., 1998; Bozzi et al., 2002; Feng et al., 2003).

Las especies radicales ( $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ ) se forman cuando el  $\text{H}_2\text{O}_2$  reacciona en presencia del Fe (II) y Fe (III) bajo las condiciones apropiadas. Una descripción clara de la formación de estas especies radicales por medio de una serie de reacciones químicas es complejo y varía de acuerdo con varios autores (Baxendale y Wilson, 1957; Lin y Gurol, 1998). Sin embargo, las reacciones principales se pueden resumir en:

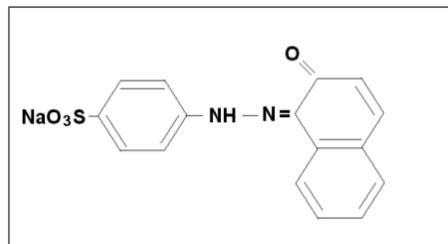


Bajo este argumento, la generación de  $\text{OH}\cdot$  se lleva a cabo por una reacción muy rápida (ecuación 2.2) pero el  $\text{Fe}^{2+}$  se puede oxidar en presencia de  $\text{OH}\cdot$  (ecuación 2.3). Aunque el  $\text{Fe}^{2+}$  puede regenerarse por las reacciones 2.4 y 2.5, estas reacciones son muy lentas y es el principal problema para mantener la cadena redox. Aun así, la aceptación de las especies reactivas  $\text{OH}\cdot$  como un oxidante fuerte en el proceso Fenton no es universal y algunos autores dudan de esto (Bossmann et al., 1998; Kremer, 1998). Lo que sí es muy evidente y claro es que la mezcla de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$  o  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(III)}$  produce

un oxidante muy fuerte capaz de oxidar contaminantes en condiciones adecuadas y con esta propuesta se puede aplicar en el tratamiento de aguas de desecho.

### 2.1.1.1 Naranja Ácido 7

El Naranja Ácido 7 (NA7, PM 350.30;  $\lambda_{\max} = 483$ ) es un color tipo azo que se emplea en la industria textil regional. En la Figura 4.25 se muestra la fórmula desarrollada del NA7.

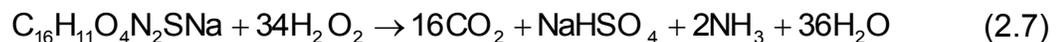


**Figura 2.1. Estructura química del Naranja Ácido 7, PM 350,  $\lambda_{\max}=483$**

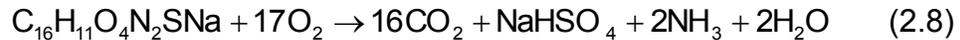
Suponiendo que el nitrógeno y el azufre se convierten en  $\text{NH}_3$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , teóricamente la mineralización de esta molécula implica perder 68 electrones, de acuerdo a la siguiente ecuación:



La cantidad de agua oxigenada necesaria para la mineralización de NA7 es:



El cálculo teórico para la demanda química de oxígeno es:



### 2.1.1.2 Catalizador

Como ya se había mencionado, el proceso Fenton se detiene porque los iones de hierro no tienen un control de disponibilidad durante la reacción de oxidación; por lo que, cambiar a proceso Fenton heterogéneo es una buena alternativa. Para mejorar el control de iones hierro, Flores et. al (2008), utilizaron ceniza volante proveniente de una termoeléctrica como el soporte del hierro; los resultados demostraron que los iones  $Fe^{3+}$  estuvieron efectivamente inmóviles en las cenizas volantes mediante métodos térmicos y el proceso de catálisis heterogénea se mantuvo estable al menos seis horas en solución acuosa similar a los efluentes textiles.

La ceniza volante es uno de los materiales antropogénicos más complejos y abundantes, surge como producto de la combustión de carbón y puede provenir de plantas termoeléctricas. En los últimos años, la generación de cenizas volantes ha aumentado a nivel global, por lo cual es importante conocer cómo se genera, características, y riesgos para tener una base sólida en uso alternativo de la ceniza volante (Yao et al., 2015). Cuando las cenizas volantes no se utilizan apropiadamente puede ocasionar contaminación en el suelo y agua, alteraciones en los ciclos ecológicos o provocar riesgos ambientales; por lo que, actualmente se ha intentado reciclar la ceniza volante (Temimi et al., 1995; Ilic et al., 2003). La ceniza volante se ha utilizado en producción de concreto, síntesis de zeolita, enmienda de suelos y como relleno en polímeros (Cho et. al, 2005). Sin embargo, estas aplicaciones no son suficientes para utilizar completamente toda la ceniza volante que se genera, así que todo el residuo restante se descarga en lagos, lagunas o vertederos.

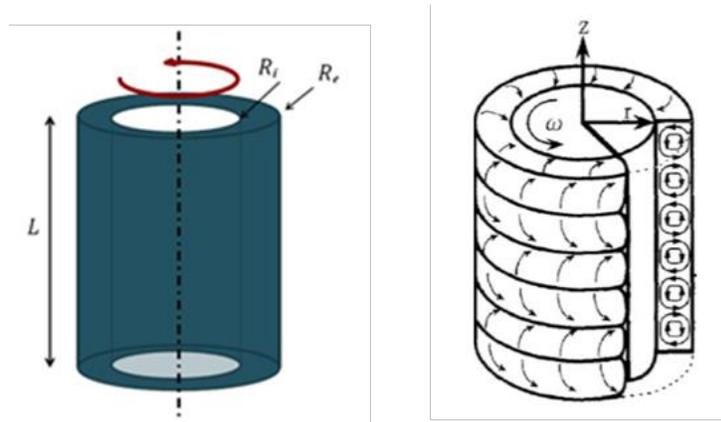
He aquí que surge la importancia de aplica. Ahmaruzzaman (2010) presenta los detalles de las propiedades de la ceniza volante y varias de sus posibles aplicaciones, una de las aplicaciones es en catálisis.

Los metales y óxidos metálicos son ampliamente utilizados como catalizadores en varias aplicaciones industriales. La ceniza volante se compone de varios óxidos metálicos con alto contenido de óxidos de hierro y posee alta estabilidad térmica. Entonces, la utilización de la ceniza volante en la catálisis heterogénea puede proporcionar un método de costo efectivo y ambientalmente compatible además de reutilizar este desecho (Wang, 2008). Además, debido a la gran estabilidad de su principal componente de aluminosilicatos, la ceniza volante puede emplearse como soporte catalizador para varias reacciones.

Wang (2008) reportó que la ceniza volante puede utilizarse como un catalizador efectivo para reacciones en fases gaseoso, líquida y sólida; en fase gaseosa en la oxidación de compuestos volátiles orgánicos, en fase acuosa en la oxidación de orgánicos.

## **2.2 Flujo Taylor-Couette**

El flujo Taylor-Couette es el flujo de un fluido que se encuentra confinado en el espacio anular entre el par de cilindros concéntricos y presentan inestabilidad cuando el cilindro interno rota a diferente velocidad con respecto al cilindro externo, como lo muestra la figura 2.2. Es más común que el cilindro interno sea el que esté girando mientras que el cilindro externo permanece estático.



**Figura 2.2** Reactor de cilindro concéntricos. (a) Configuración (Nemri et al., 2016); (b) Flujo entre cilindros (Dutta y Ray, 2004)

En 1923, Taylor fue el primero en observar experimentalmente y posteriormente predecir cuantitativamente la inestabilidad en el reactor de cilindros concéntricos, cuando el cilindro interno alcanza una velocidad crítica. El flujo azimutal Taylor-Couette llega a ser inestable y es reemplazado por patrones de celdas en las cuales el fluido viaja como una serie de vórtices toroidales circunferenciales que se conocen como vórtices Taylor-Couette cuando la velocidad del cilindro interno aumenta por encima del valor crítico.

Tomando en cuenta, lo establecido por Taylor (1923) de que la inestabilidad del flujo se observa cuando el número de Taylor se excede del valor crítico donde el número de Taylor ( $Ta$ ) está definido por parámetros geométricos y la velocidad de rotación:

$$Ta = Re \sqrt{\frac{e}{r_i}} \quad (2.10)$$

Donde  $Re$  es el número adimensional Reynolds  $Re = \frac{\omega r_i e}{\mu}$ ,  $e$  es el espacio anular entre los cilindros,  $r_i$  es el radio del cilindro interno,  $\omega$  es la velocidad angular,  $\mu$  es la viscosidad cinemática del fluido.

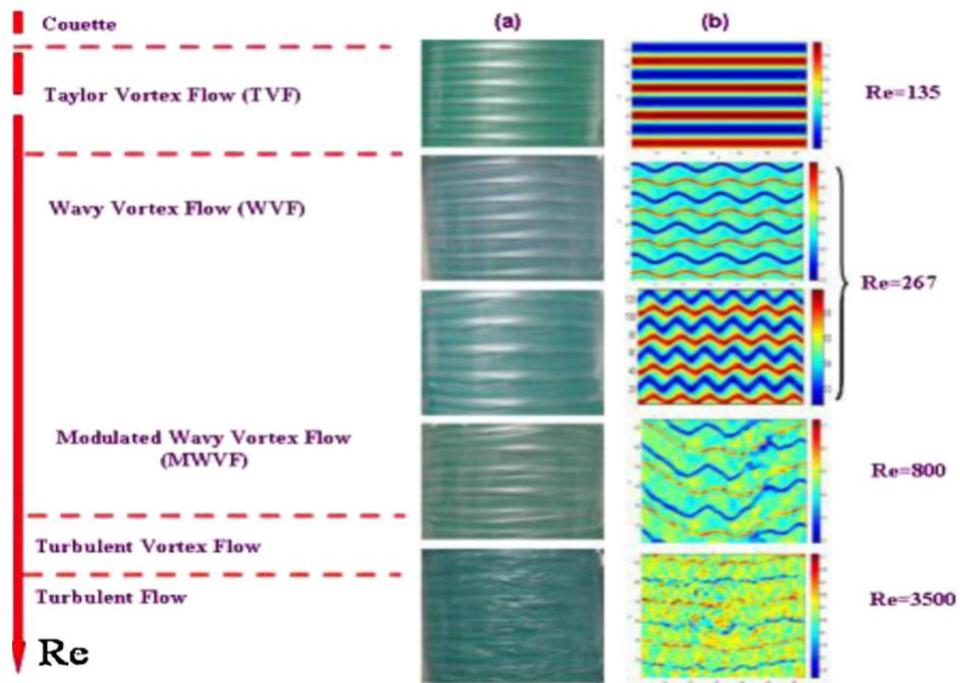


Figura 2.3 Visualización de diferentes regímenes de flujo (a) experimental (b) numérico (Nemri et al., 2013)

La velocidad crítica del cilindro interno en el arranque de la inestabilidad de Taylor depende sobre todo del radio, longitud de radio y espacio anular, y la viscosidad cinemática del fluido. Si la velocidad del cilindro interno se incrementa mucho más, el flujo del sistema expone una secuencia de regímenes de flujo de vórtice estable así como patrones complicados en la región de transición entre el flujo Couette laminar y el flujo de vórtice turbulento.

Kataoka (1986) observó que había diferentes patrones que dependían de la velocidad de rotación del cilindro interno; sin embargo, se pueden resumir estos regímenes de flujo, con lo reportado por Nemri et al. (2013), en los siguientes:

- Flujo laminar Couette
- Flujo Vórtices de Taylor (TVF)
- Flujo Vórtices Ondulados (WVF)
- Flujo Vórtices Ondulados Modulados (MWVF)
- Flujo turbulento

El tamaño y número de los vórtices formados dependen del parámetro del radio del cilindro, así como la longitud de los cilindros.

### **2.3 Dinámica de fluidos computacional (CFD)**

La dinámica de fluidos computacional (CFD) utiliza computadoras potentes y matemáticas aplicadas para modelar situaciones de flujo de fluidos. El criterio del éxito es la mayor concordancia de los resultados de la simulación numérica con el experimento, en los casos en que se pueden establecer experimentos de laboratorio cuidadosos. Y cuán bien las simulaciones pueden predecir fenómenos sumamente complejos que no pueden aislarse en un laboratorio (Sethian, 1993). Como una ciencia en desarrollo, CFD ha recibido una amplia atención en toda la comunidad internacional desde el advenimiento de la computadora digital. A finales de los años sesenta, incrementó considerablemente el desarrollo y la aplicación de CFD a todos los aspectos de la dinámica de fluidos (Parviz y John, 1997). Como resultado, CFD se ha convertido en una parte integral del entorno de diseño y análisis de ingeniería de muchas empresas debido a su capacidad de predecir el desempeño de nuevos diseños o procesos antes de que se fabriquen o implementen (Schaldach et al., 2000).

Los investigadores, diseñadores de equipos e ingenieros de procesos están utilizando cada vez más CFD para analizar los flujos y el rendimiento de los equipos de proceso, tales como hornos de cocción (Mills, 1998-1998), citrinas refrigeradas (Cortella et al., 1998), tanques agitados (Sahu et al., 1999), secadores por pulverización (Kleviet et al., 1997), intercambiadores de calor (Kumar, 1995) y otros equipos. Los programas CFD se consideran herramientas numéricas estándar del diseño y desarrollo, que predicen no sólo el comportamiento del flujo de fluidos, sino también la transferencia de calor y masa (como la transpiración o disolución), el cambio de fase (como la congelación, fusión o ebullición), reacciones químicas (como la combustión o la oxidación), e movimiento mecánico (como un giro del rotor, pistones, ventiladores o timones) y el estrés o deformación de estructuras sólidas relacionadas (como mástil que se dobla al viento). CFD se ha utilizado también para tratar problemas del medio ambiente y de arquitectura (Bin Xia y Da-Wen Sun, 2002).

Sin embargo, sólo en los últimos años se ha aplicado CFD en el área de procesamiento de alimentos (Scott, 1997). CFD en la industria alimentaria ayudaría a una mejor comprensión de los complejos mecanismos físicos que rigen las propiedades térmicas, físicas y reológicas de los materiales alimenticios (Bin Xia y Da-Wen Sun, 2002).

### **2.3.1 Etapas de un análisis de CFD**

Como ya se mencionó, CFD simula el paso de fluidos (líquidos o gases) a través de un objeto o a su alrededor. Este análisis puede ser muy complejo; por ejemplo, puede contener en un solo cálculo la transferencia de calor, mezclas y flujos compresibles inestables. La capacidad de predecir el impacto de dichos flujos en el rendimiento del producto puede resultar lenta y costosa si no se utiliza ningún tipo de herramienta de simulación (ANSYS, 2011).

Para realizar un análisis de CFD, el analista debe declarar el problema y utilizar el conocimiento científico para expresarlo matemáticamente. A continuación, el paquete software CFD incorporará este conocimiento y expresará el problema planteado en términos científicos. Finalmente, el ordenador realizará los cálculos dictados por el software CFD y el analista inspeccionará e interpretará sus resultados. Se deben realizar tres tareas principales para llevar a cabo una simulación CFD (Shaw, 1992).

### **2.3.1.1 Pre-procesamiento**

Todas las tareas que se realizan antes del proceso de simulación numérica se denominan pre-tratamiento o pre-procesamiento. Esta etapa incluye el procesamiento del problema, el acoplamiento y la generación de un modelo computacional.

El pensamiento del problema es la primera etapa en el uso de CFD. Antes de comprometerse a practicar, vale la pena pensar en la física del problema que se enfrenta. En esta etapa, el analista debe considerar el problema del flujo y tratar de entender lo más posible sobre él.

La segunda etapa es la construcción de la geometría y la malla; el analista debe crear la forma del dominio del problema que necesita ser analizado. A continuación, el dominio del problema se subdivide en numerosas celdas, también conocidas como volúmenes y elementos. La mayoría de los paquetes de CFD tienen un programa para hacer el mallado y definir la forma simultáneamente. Una vez que se ha completado el mallado, se definen los límites del dominio problemático determinados en la etapa inicial. Estas condiciones, junto con algunos parámetros del fluido y propiedades físicas, especifican el problema del flujo real que se va a resolver. Los paquetes de software CFD avanzados tienen el programa para llevar a cabo las siguientes operaciones: definir una cuadrícula de puntos, volúmenes o elementos, definir

los límites de la geometría, aplicar las condiciones de frontera, especificar las condiciones iniciales, ajustar las propiedades del fluido y los parámetros de control numérico. Sin embargo, no es fácil generar una malla complicada. Por ejemplo, a pesar de la creciente potencia de los ordenadores, todavía es difícil discretizar el dominio de la solución en el caso de problemas turbulentos tridimensionales con una cuadrícula suficientemente fina para que la solución sea verdaderamente independiente (Bin Xia y Da-Wen Sun, 2002).

### **2.3.1.2 Procesamiento**

El procesamiento implica el uso de una computadora para resolver ecuaciones matemáticas de flujo y de fluidos. Una vez completado el acoplamiento, se deben especificar los valores de entrada del modelo y luego el software podrá resolver las ecuaciones de estado para cada celda hasta que se logre una convergencia aceptable. Este es un proceso intensivo y por lo general requiere que la computadora resuelva miles de ecuaciones. En cada caso, se integran las ecuaciones aplicando las condiciones de frontera, esto se conoce como discretización de la ecuación. El proceso se repite de manera iterativa hasta que se alcanza la precisión requerida. Este paso puede ser un proceso que consume mucho tiempo y aunque es el núcleo de cualquier paquete de software CFD, se puede ver muy poco de su funcionamiento (Bin Xia y Da-Wen Sun, 2002).

### **2.3.1.3 Post-procesamiento**

El programa de post-procesamiento se utiliza para hacer la evaluación de los datos generados por el análisis de CFD. Cuando el modelo ha sido resuelto, los datos obtenidos se pueden analizar numérica y gráficamente. Las herramientas de post-procesamiento del poderoso software CFD pueden crear una visualización que va desde simples gráficos 2-D a representaciones

tridimensionales. Las gráficas típicas obtenidas con el post-procesador pueden contener una sección de la malla junto con gráficos vectoriales del campo de velocidad o trazos de contorno de variables escalares tales como la presión, velocidad, temperatura, etc.

Los resultados obtenidos deben ser analizados para comprobar que la solución es satisfactoria y para determinar los datos de flujo reales que se requiere de la simulación (Bin Xia y Da-Wen Sun, 2002).

## CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

### 3.1 Equipos y reactivos

#### 3.1.1 Reactivos de laboratorio

Los reactivos químicos empleados en este trabajo se resumen en la Tabla 3.1, en la cual se describe el nombre del reactivo, fórmula química, peso molecular y marca. Las características del colorante Naranja Ácido 7 (NA7) empleado en la destrucción por el reactivo Fenton se muestra en la Tabla 3.2. Para este trabajo se prepararon las soluciones en agua de la llave con el propósito de llevar a cabo un trabajo lo más cercano a la realidad. Las cenizas que se utilizaron fueron obtenidas de los desechos de una panificadora.

**Tabla 3.1 Reactivos químicos empleados en las pruebas de laboratorio**

Reactivo	Fórmula Química	Peso molecular g mol <sup>-1</sup>	Marca
Ácido sulfúrico 96-98%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.08	Golden Bell Reactivos
Sulfato de sodio	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142.04	J.T. Baker
Agua oxigenada	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34.01	Reasol
Permanganato de potasio	KMnO <sub>4</sub>	158.03	Reasol
Nitrato de hierro III	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	241.84	Merck

**Tabla 3.2 Características del colorante NA7**

Reactivo	Fórmula Química	Peso Molecular	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Pureza (%)	Marca
Naranja Ácido 7 (NA7)	$C_{16}H_{11}O_4N_2SNa$	350.3	485	85	Ciba Specialty Chemicals

### 3.1.2 Equipo de laboratorio

En las pruebas de laboratorio se utilizaron vasos de precipitados de 500 ml, matraz aforado de 100, 250, 500 y 1000 ml, probeta de 100 ml, pipeta graduada de 5 ml, bureta de 5 ml con división de 0.01 ml, agitador magnético, tubos de ensayo, soporte universal, parrilla eléctrica, perilla, frascos de vidrio.

Los principales equipos que se utilizaron en el desarrollo de este trabajo se sintetizan en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3 Equipo utilizado en las pruebas experimentales.**

Equipo	Marca	Modelo
Balanza analítica	Velab Balances	
Espectrofotómetro	Thermo Scientific	Genesys 10UV
Tacómetro		
Motor		

## 3.2 Preparación de soluciones

### 3.2.1 Solución stock de ácido sulfúrico 1M

A partir del  $H_2SO_4$  se toman 55.5 mL y se aforan a 1000 mL con agua destilada. Los volúmenes necesarios se calculan de la siguiente forma:

$$C_{conc}V_{conc} = C_{dil}V_{dil} \quad (3.1)$$

$$V_{conc} = \frac{C_{dil}V_{dil}}{C_{conc}} \quad (3.2)$$

donde  $C_{conc}$  es la concentración del reactivo concentrado (molar);  $V_{conc}$ : es el volumen necesario a utilizar del reactivo concentrado (mililitros);  $C_{dil}$  es la concentración del reactivo en la solución diluida (molar);  $V_{dil}$  es el volumen total de la solución diluida (mililitros).

$$V_{conc} = \frac{C_{dil}V_{dil}}{C_{conc}} = \frac{1M \cdot 1000ml}{18M} = 55.5ml \quad (3.3)$$

### 3.2.2 Solución stock de sulfato de sodio 0.5 M

$$C = \frac{m}{PM \cdot V} \quad (3.4)$$

$$m = C \cdot PM \cdot V \quad (3.5)$$

donde  $C$  es la concentración del reactivo en la solución (Molar);  $m$  es la masa del reactivo (gramos);  $PM$  es el peso molecular del reactivo (gramos.mol<sup>-1</sup>);  $V$  es el volumen total de la solución (Litros).

A partir de esta ecuación se determinan los gramos necesarios de  $Na_2SO_4$  para preparar un volumen total de solución de 1 L a una concentración de 0.5 M. Se pesan 71.02 g de  $Na_2SO_4$  y se disuelven en agua destilada hasta un volumen total de 1000 mL.

$$m = C \cdot PM \cdot V = 0.5M \cdot 142.04gmol^{-1} \cdot 1L = 71.02g$$

### 3.2.3 Solución stock agua oxigenada 0.1 M

A partir del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se toman 3.90 ml y se aforan a 500 ml con destilada. Los volúmenes necesarios se calculan de la siguiente forma:

$$C_{conc}V_{conc} = C_{dil}V_{dil} \quad (3.1)$$

$$V_{conc} = \frac{C_{dil}V_{dil}}{C_{conc}} \quad (3.2)$$

donde  $C_{conc}$  es la concentración del reactivo concentrado (molar);  $V_{conc}$ : es el volumen necesario a utilizar del reactivo concentrado (mililitros);  $C_{dil}$  es la concentración del reactivo en la solución diluida (molar);  $V_{dil}$  es el volumen total de la solución diluida (mililitros).

$$V_{conc} = \frac{C_{dil}V_{dil}}{C_{conc}} = \frac{0.1M*500ml}{13M} = 3.9 \text{ mL} \quad (3.3)$$

### 3.2.4 Solución stock de naranja ácido 7 (NA7) 10 mM

A partir del colorante comercial suministrado por la empresa Ciba Specialty Chemicals se pesan 1.0303 g, teniendo en cuenta la pureza del color y se aforan a 250 mL con agua común, de acuerdo a las ecuaciones siguientes:

$$m_{color} = C_{dil} * PM * V_{dil} \quad (3.6)$$

Como el NA7 tiene una pureza del 85%; por tanto, se debe calcular los gramos totales que se necesitan del colorante para preparar el volumen diluido.

$$m_{total} = \frac{m_{color} * 100}{\% \text{depureza del colorante}} \quad (3.7)$$

Donde  $m_{color}$  es la masa del colorante requerida para preparar el volumen diluido, si la pureza del color fuera 100% (gramos);  $m_{total}$  es la masa del colorante requerida para preparar el volumen diluido, afectada por la pureza del color (gramos);  $C_{dil}$  es la concentración del reactivo en la solución diluida (Molar);  $PM$  es el peso molecular del reactivo (gramos.mol<sup>-1</sup>);  $V_{dil}$  es el volumen total de la solución diluida (mililitros).

Aplicando convenientemente las ecuaciones 3.6 y 3.7 se obtienen los gramos totales del NA7 para preparar una solución de 250 mL a una concentración de 10 mM.

$$m_{color} = 0.01 * 350.3 * 0.25 = 0.4674g$$

$$m_{total} = \frac{0.8757 * 100}{85} = 1.0303 g$$

### 3.2.5 Solución indicadora de Permanganato de Potasio

Se preparó una solución de 0.1 N KMnO<sub>4</sub>, se pesó cuidadosamente 1.5803 g KMnO<sub>4</sub>. Seguidamente se transfirió cuantitativamente la muestra pesada a un matraz de 500 mL y se aforo con agua destilada. La solución preparada debe estar en un lugar oscuro y fresco puesto que con la acción de luz y el calor se degrada y la concentración inicial disminuye.

### 3.2.6 Solución de trabajo

La solución de trabajo es la que se utilizó en las pruebas experimentales. El volumen total de la solución fue de 1000 mL.

**Tabla 3.4 Composición de la solución de trabajo utilizada en los experimentos.**

Reactivo	Concentración (M)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.05
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.01
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	*(Varía de acuerdo al ensayo que se realice)
Colorante NA7	*(Varía de acuerdo al ensayo que se realice)

\* Las concentraciones del color y del agua oxigenada se calculan mediante la ecuación 3.1 a partir de la solución stock del colorante y agua oxigenada.

Se agregaron 0.12 g de cenizas volantes en las pruebas experimentales realizadas en el vaso de precipitados con agitación magnética; y 1.24 g de cenizas volantes en las pruebas realizadas en el reactor Taylor-Couette.

### 3.2.6 Catalizador

Las cenizas que se utilizaron en este trabajo fueron obtenidas de los desechos de una panificadora, los iones Fe<sup>3+</sup> se impregnaron en este sólido para que funcionará como catalizador.

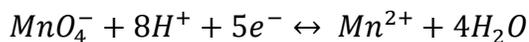
El catalizador se preparó mediante el método de impregnación (Flores et al, 2008) para que soportara el metal y así tener control de la disponibilidad de los iones. En este proceso, se disolvieron 6 g de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O en un vaso de precipitados que contenía 20 mL de agua destilada. Después, se agregaron 10 g de ceniza a la solución con una agitación de 1200 rpm a una temperatura

de 100°C, hasta evaporar el agua. Después, la muestra se secó a 100 °C durante toda la noche y se calcinó a 500 °C durante 4 horas.

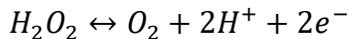
### 3.3 Métodos Analíticos

#### 3.3.1 Método de Permanganato de Potasio

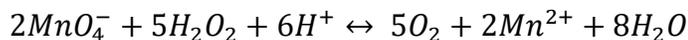
La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se determina mediante el método del permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>). El permanganato de potasio reacciona con el agua oxigenada en medio ácido. El número de oxidación del manganeso en el ión permanganato (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>), es de (VII) y el ión manganeso (MnSO<sub>4</sub>) es de (II). En otras palabras, se precisan 5 electrones para la reducción del ion permanganato, de acuerdo a la siguiente reacción:



El peróxido de hidrógeno se puede comportar como reductor:



Entonces, en presencia de un oxidante fuerte (KMnO<sub>4</sub>) el peróxido de hidrógeno se reduce, de acuerdo a la siguiente ecuación global:



Se preparan 500 mL de una solución de 0.1 N KMnO<sub>4</sub>, pesando 1.5803 g KMnO<sub>4</sub> y se diluye en agua destilada, entonces: 1 mL 0.1 N KMnO<sub>4</sub> contiene 0.00316g KMnO<sub>4</sub> ≡ 0.0017g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En la muestra a valorar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (color transparente) se agrega 2 ml de ácido sulfúrico (1:5) y mediante una bureta de 5 mL se va adicionando gota a gota la solución de 0.1N KMnO<sub>4</sub>, hasta que el color cambie a violeta, indicando un exceso de MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> en la solución.

Con la siguiente fórmula se puede calcular la concentración molar de agua oxigenada producida a lo largo de la electrolisis.

$$M_{H_2O_2} = \frac{(ml_{0.1N KMnO_4})(0.0017 g_{H_2O_2})(1000)}{(ml_{muestra H_2O_2})(34.04)} \quad (3.8)$$

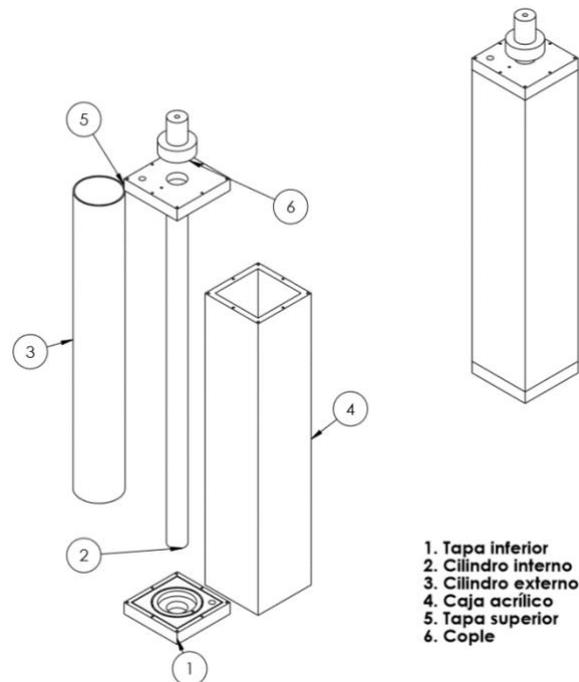
### 3.3.3 Espectrofotometría UV-VIS

La espectrofotometría visible consiste en medir la intensidad del color a una longitud de onda específica. El color es proporcional a la concentración. El procedimiento es el siguiente:

- a) Se toman varias muestras a lo largo de la experimentación.
- b) Se utiliza como blanco una solución la cual puede ser agua destilada o según sea las condiciones del experimento. Se coloca el blanco en una celda de 3 mL y se introduce al espectrofotómetro GENESYS 10UV como “la línea base”. Indicando al equipo un rango de 250 a 800 nm. Una vez ajustado el cero se retira la celda, se enjuaga con agua destilada y se seca cuidadosamente.
- c) Se introduce nuevamente la celda con la muestra de 3 ml a analizar, el equipo realiza un barrido “scan” de longitud de onda comprendido de 250 a 800 nm con un intervalo de 1 nm.
- d) En las lecturas se obtiene gráficas de longitud de onda vs absorbancia.
- e) Por último, se compara todas las gráficas de las muestras para analizar la disminución del pico máximo de absorbancia del compuesto orgánico (color) desde el inicio hasta el final de la electrólisis.

### 3.4 Diseño y construcción del reactor Taylor-Couette

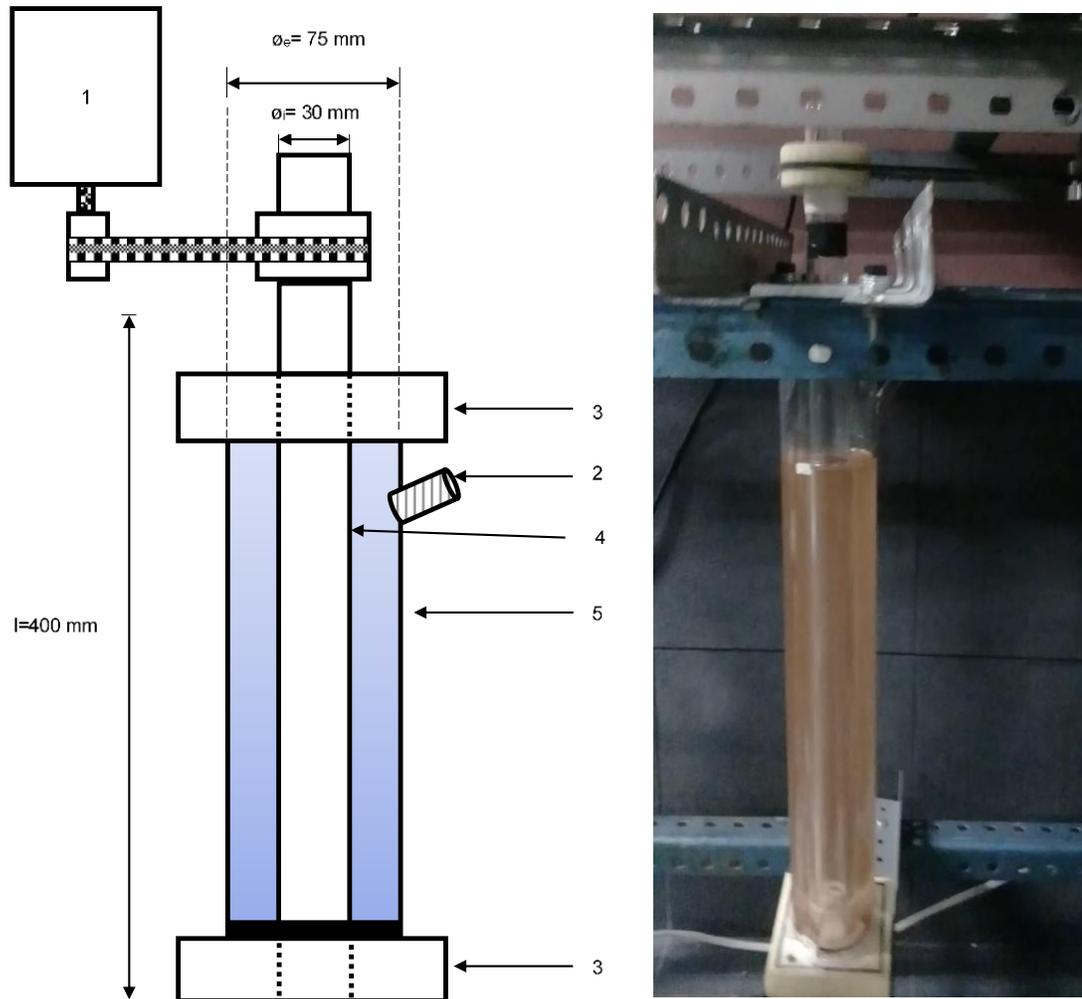
El reactor Taylor-Couette está constituido por dos cilindros concéntricos, el cilindro interno tiene 15 mm de radio mientras que el cilindro externo tiene 37.5 mm; ambos cilindros son de vidrio.



**Figura 3.1 Vista explosiva del diseño del reactor Taylor-Couette con el que se trabajó en el proyecto**

Los cilindros se encuentran soportados por los extremos en placas de nylamid de 105 mm x 105 mm; en el centro se encuentra un balero de plástico de 30 mm de radio interno.

El reactor tiene una longitud de 400 mm y la distancia entre los cilindros es de 22.5 mm, este es el espacio donde se encuentra la solución de trabajo. La entrada del reactor se encuentra a 50 mm del extremo superior derecho del cilindro externo. Hay una banda que va desde el motor hasta el cilindro interno y que permite que éste último gire de 300 a 800 rpm.



**Figura 3.2 Configuración experimental del reactor tipo Taylor-Couette:**  
(1) motor, (2) entrada de fluido, (3) soporte de cilindros, (4) cilindro interno, (5) cilindro externo.

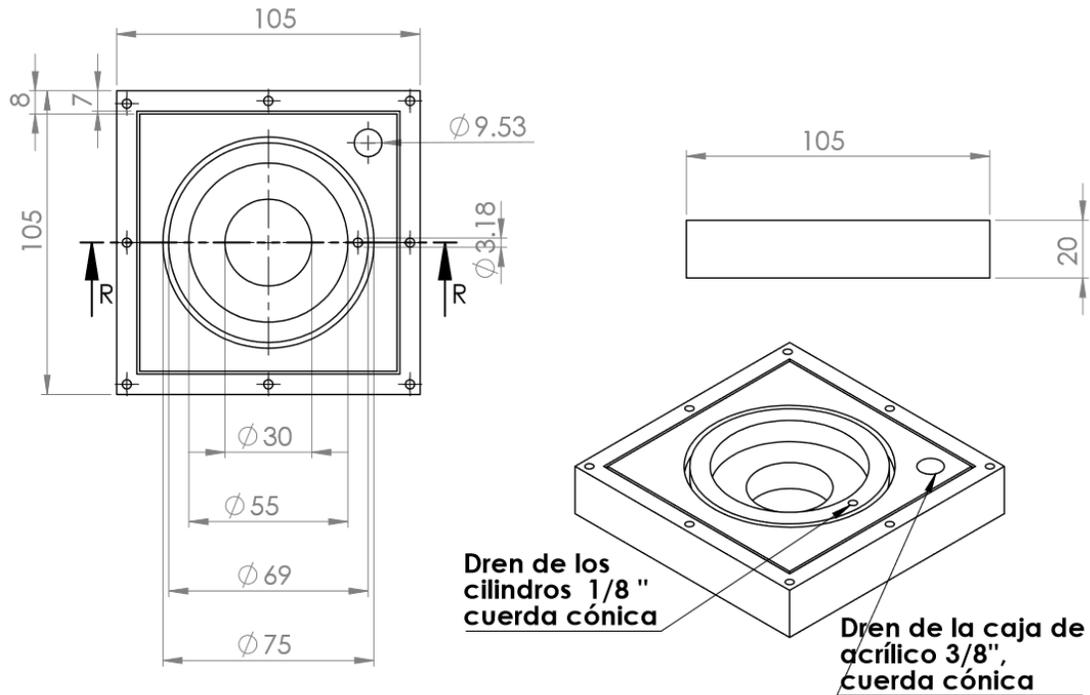


Figura 3.3 Vista frontal, lateral e isométrica de los soportes del reactor.

### 3.5 Degradación del colorante NA7

La degradación de NA7 se realizó en un vaso de precipitados y en el reactor Taylor-Couette.

#### 3.5.1 Vaso de precipitados

Para la degradación de NA7, a la solución de trabajo de 100 ml (ver Tabla 3.4) se agregaron 0.12 g de catalizador (cenizas) en vaso de precipitado de 500 ml, mediante una parrilla magnética se agitó la solución a 1200 rpm durante tres horas. Se tomaron muestras cada 30 minutos para poder medir la absorbancia del NA7 y poder determinar la concentración del colorante.

### **3.5.1.1 Recuperación del catalizador**

Después de que terminó la degradación de NA7 usando la solución de trabajo de 0.05 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y mM de NA7, se calentó la solución a 100 °C hasta que el agua evaporó. Una vez que el sólido restante se enfrió, se agregó en el vaso de precipitados 100 ml de solución de trabajo de 0.05 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y mM de NA7. Se tomaron muestras cada 30 minutos.

### **3.5.2 Reactor Taylor-Couette**

Para la degradación de NA7, a la solución de trabajo de 1 L (ver Tabla 3.4) se agregaron 1.2 g de catalizador (cenizas) en el reactor Taylor-Couette por tres horas. El reactor trabajó a diferentes velocidades 300, 500, 800 rpm. Se tomaron muestras cada 30 minutos para poder medir la absorbancia del NA7 y poder determinar la concentración del colorante.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

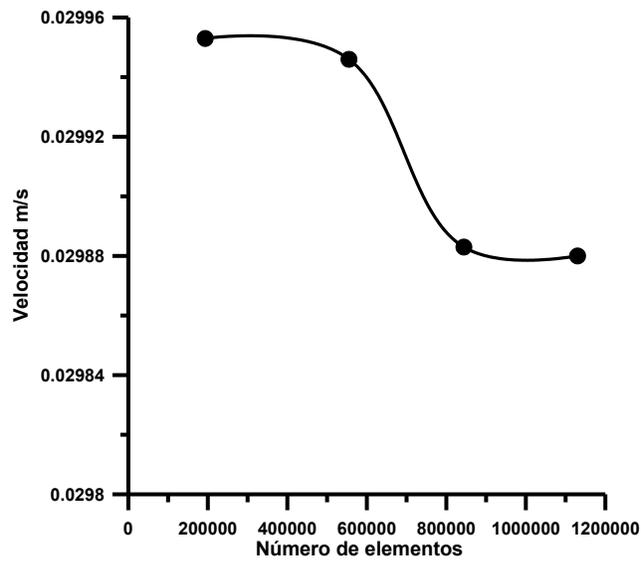
### 4.1 Caracterización de las condiciones de operación del reactor Taylor-Couette mediante el análisis numérico (Fluent).

En este trabajo, se eligió el software ANSYS Fluent 15.0.0 por sus amplias capacidades físicas de modelado como turbulencia. Dentro de las capacidades del software es la simulación en 2 y 3 dimensiones (2D y 3D), la opción del uso de mallado, la simulación de flujos estacionarios o transitorios, el uso de cualquier rango de velocidad y la opción de elegir el modelo de turbulencia que más se aproxime a cada modelo ( $\kappa$ - $\epsilon$ ,  $\kappa$ - $\omega$ , RNG, RSM, DES, LES, entre otros).

ANSYS Fluent incluye dos elementos fundamentales para realizar el trabajo numérico: un pre-procesador y un post-procesador de datos, ambos estructurados alrededor de un algoritmo numérico.

ICEM es el nombre comercial del pre-procesador seleccionado, este software permite al usuario construir la geometría, hacer el mallado, definir las condiciones de frontera y especificar las fases presentes en el modelo que se va a utilizar.

La figura 4.1 muestra la convergencia de malla, en donde se observa un valor repetido de velocidad en las últimas dos mallas, la velocidad que se midió fue en el mismo punto del reactor.



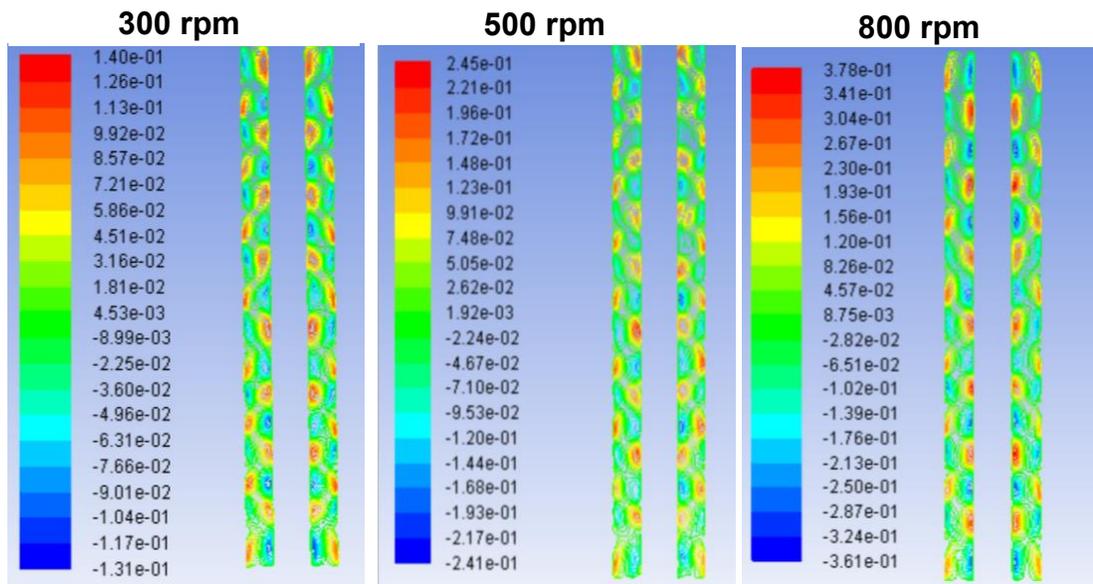
**Figura 4.1. Convergencia de malla del reactor Taylor-Couette**

El mallado de la geometría del reactor se realizó en el software ICEM CFD 15.0, y como lo muestra la tabla 4.1, se calculó el índice de convergencia de malla, obteniendo un GCI de 0.050% para la malla de 1 130 016 elementos. Ésta última fue con la que se llevaron a cabo las simulaciones numéricas a diferentes velocidades.

**Tabla 4.1. Cálculo de Índice de convergencia de malla**

	Número de elementos	Volumen máximo m <sup>3</sup>	Tamaño de volumen m	Velocidad m/s	Relación de tamaño	Error relativo %	GCI %
<b>Malla 1</b>	554876	3.54E-09	0.0015	0.029946			
<b>Malla 2</b>	843936	2.33E-09	0.0013	0.029883	1.15	0.2104	1.964
<b>Malla 3</b>	1130016	1.74E-09	0.0012	0.0298800	1.27	0.0100	0.050

Las simulaciones computacionales que se llevaron a cabo en el software Fluent, se utilizó el modelo LES (Large eddy simulation) debido a que el flujo en el reactor es turbulento. Se obtuvieron datos numéricos para las velocidades de rotación de 300, 500, 800 y 1000 rpm. Como se muestra en la figura 4.2, la formación de vórtices ocurre entre las 300 y 500 rpm, mientras que para en las 800 rpm se presentan vórtices de Taylor pero con movimiento ondulatorio, y a las 1000 rpm ya no hay presencia de vórtices de Taylor.



**Figura 4.2 Velocidad axial de vórtices de Taylor mediante modelo LES en Fluent, a diferentes velocidades de rotación de un reactor Taylor-Couette**

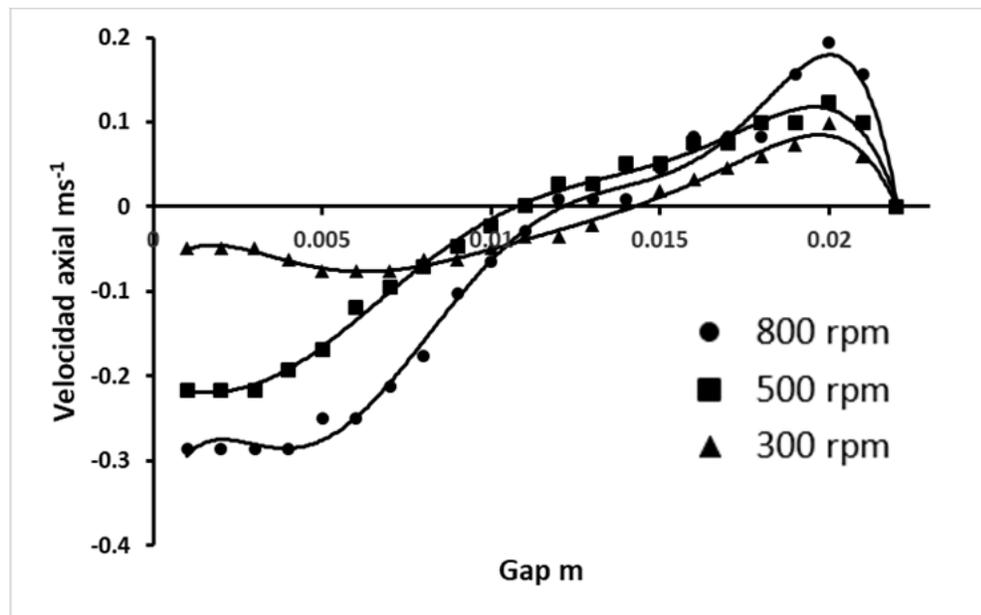


Figura 4.3 Perfiles de velocidad numéricas a velocidades de rotación de 300, 500 y 800 rpm.

#### 4.2 Experimentación de la catálisis heterogénea para tratamiento de aguas de desecho textil

Para lograr la catálisis heterogénea, se impregnaron de  $\text{Fe}^{3+}$  cenizas, que en este caso provenían de una panificadora de CIVAC. La técnica de impregnación que se utilizó fue la de agitación mecánica (Flores et al., 2008). Se realizaron experimentos para la degradación del colorante Naranja Ácido 7, en un inicio, en un vaso de precipitados con agitación magnética, y se prepararon soluciones problema a diferentes concentraciones del colorante.

Posteriormente, con los datos obtenidos de la experimentación en el vaso de precipitados, se realizaron experimentos en un reactor tipo Taylor-Couette para tratar un volumen mayor de solución problema.

En cada uno de los casos, se tomaron muestras cada media hora y se analizaron en el espectrofotómetro Genesys 10uv.

La degradación experimental del NA7 se realizó bajo las siguientes condiciones: se prepararon soluciones de trabajo en donde las concentraciones iniciales de NA7 eran diferentes y por lo tanto la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> también era diferente pero siempre conservando la estequiometría de la reacción, además la solución contenía 0.05 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se acidificó con 1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Para llevar a cabo la catálisis heterogénea se utilizaron 0.12 g de cenizas impregnadas de Fe<sub>3+</sub>, en 100 ml de solución en un vaso de precipitados con agitación magnética.

La figura 4.4 muestra los resultados de las diferentes soluciones, y en todas ellas la degradación ocurre en un 85% a los 180 minutos.

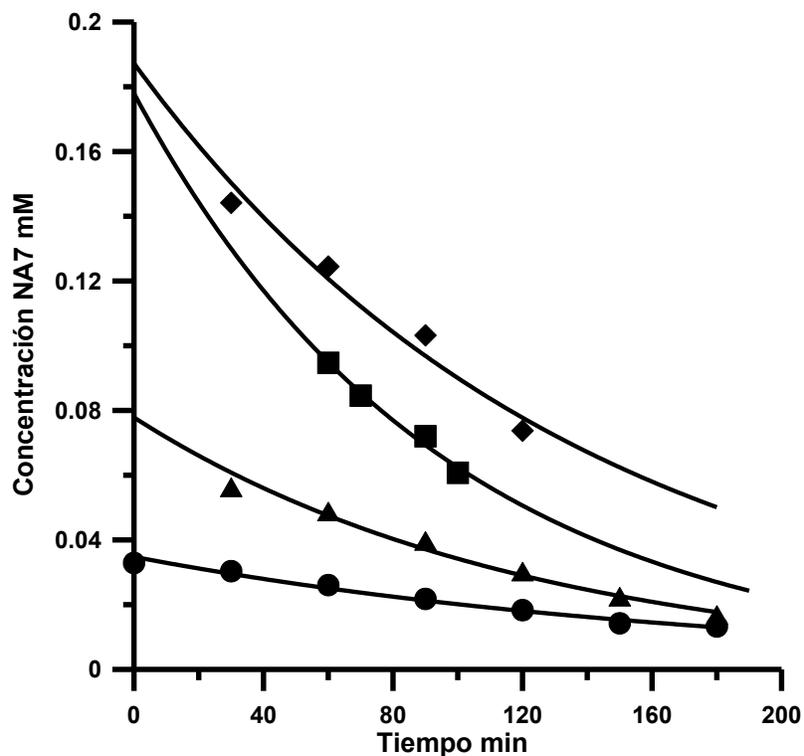


Figura 4.4. Degradación del colorante NA7 a diferentes concentraciones en un vaso de precipitados y agitación magnética. (●) 0.033 mM NA7, (▲) 0.063 mM NA7, (■) 0.105 mM NA7 (◆) 0.144 mM NA7, todas las soluciones contenían 0.05 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se acidificó con 1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y se agregaron 0.12 g de cenizas volantes

En la gráfica de la figura anterior, también se puede observar que el comportamiento de la cinética de la reacción se aproxima más a la de una reacción de primer orden

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (4.1)$$

donde la  $C$  es la concentración del NA7 que se mide de muestras tomadas a diferentes intervalos de tiempo,  $k$  es la constante de velocidad de reacción,  $t$  es el tiempo que se toma la muestra y  $C_0$  es la concentración inicial teórica. Se calcularon la pendiente y la ordenada al origen para cada experimento de degradación de NA7 a diferentes concentraciones iniciales, y se obtuvo la gráfica de la figura 4.5, con el fin de poder predecir los tiempos de degradación de otras concentraciones que aún no se han realizado experimentalmente

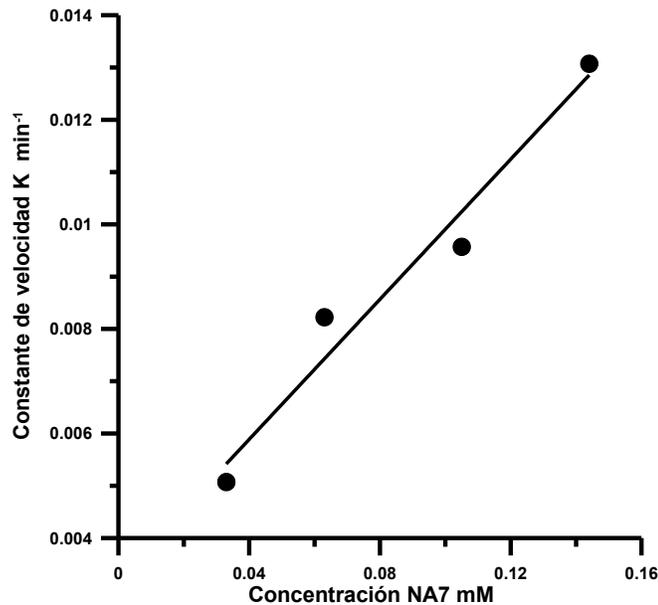


Figura 4.5. Cinética de la reacción, concentración del colorante NA7 vs la constante de velocidad

Se realizaron otras pruebas para evaluar la eficiencia de las cenizas que están impregnadas de  $\text{Fe}_{3+}$ , se preparó una solución de 100 mL que contenía 0.103 mM de NA7, 3.5 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a un  $\text{pH} \approx 2$ , a la cual se agregaron 0.12 g de cenizas y con agitación magnética. La degradación ocurrió a los 180 minutos como en los casos anteriores. Para poder reutilizar las cenizas volantes, al finalizar la degradación se evaporó la solución quedando únicamente el sólido, se agregó 100 mL de solución con la misma composición que la anterior y como lo muestra la figura 4.6, la degradación ocurrió a los 8 minutos, esto debido a que no se dejó enfriar el recipiente y la solución alcanzó una temperatura de  $40^\circ\text{C}$ .

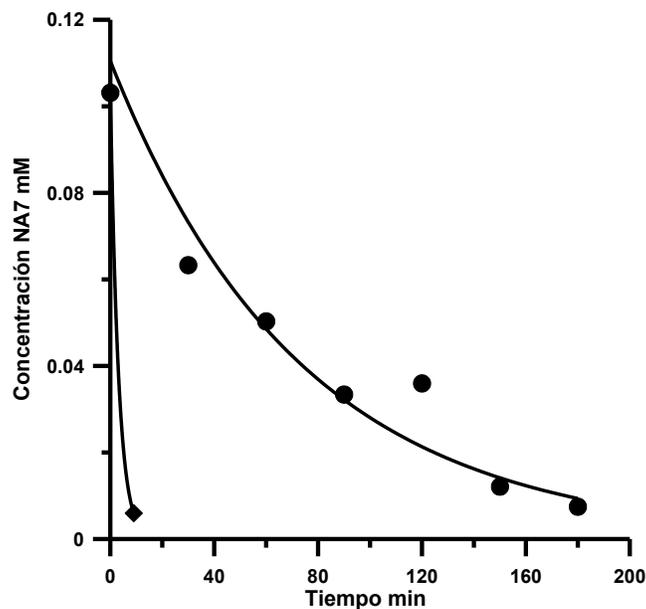


Figura 4.6. Eficiencia de las cenizas volantes en la catálisis heterogénea. (●) Primer experimento con cenizas volantes, (◆) segundo experimento con las mismas cenizas; solución 100mL: 0.103 mM de NA7, 3.5 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a un  $\text{pH} \approx 2$

Nuevamente, se realizó el experimento para evaluar la eficiencia de las cenizas volantes siguiendo el procedimiento que anteriormente se describió; en esta ocasión, se dejó enfriar a temperatura ambiente, el recipiente y después se agregó 100 mL de solución con las mismas características que la primera ocasión, y se obtuvieron los resultados de la gráfica de la figura 4.7, que muestra la tendencia a que las cenizas pierden eficiencia para degradar el colorante, esto puede ser debido a la lixiviación del  $Fe_{3+}$ , por lo que se tendrían que realizar otros experimentos y mediciones para respaldar afirmaciones al respecto.

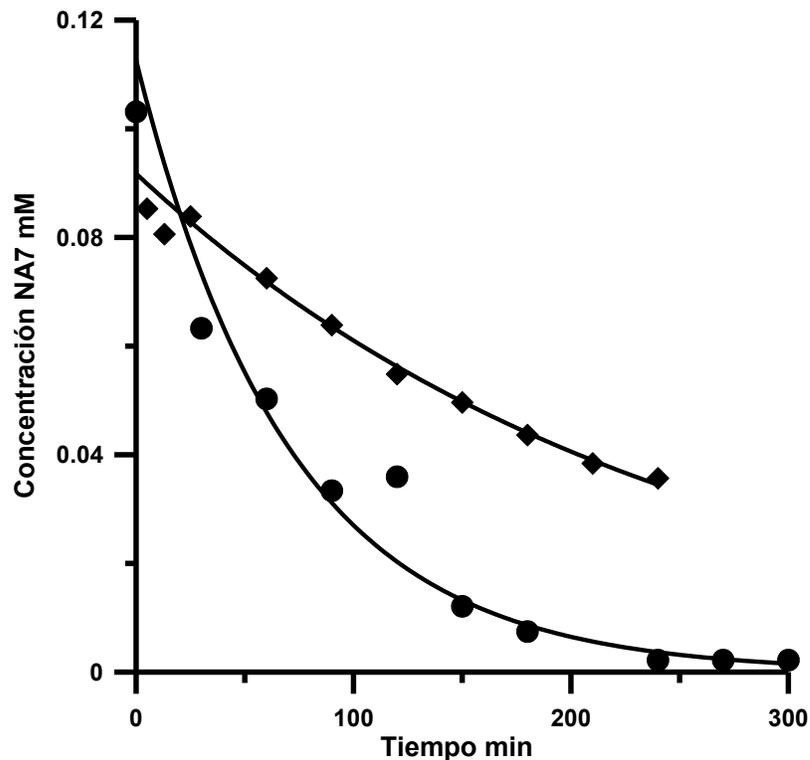


Figura 4.7. Eficiencia de las cenizas volantes en la catálisis heterogénea. (●) primera prueba experimental, (◆) segunda prueba experimental utilizando las mismas cenizas

Con los resultados obtenidos anteriormente, que se realizaron en un vaso de precipitados, se realizaron experimentos en el reactor Taylor-Couette,

se preparó una solución de 1 L que contenía 0.1 mM de NA7, 3.4 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.05 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a un pH≈2, a la cual se agregaron 1.2 g de cenizas. Los experimentos se llevaron a cabo a diferentes velocidades de rotación, y las cuales se encuentran dentro del intervalo de trabajo de acuerdo a los resultados de las simulaciones numéricas. La gráfica de la figura 4.8, muestra los resultados de estos experimentos, en ella se observa que la degradación del NA7 ocurre más rápido en la velocidad máxima, en este caso 800 rpm, mientras que en la velocidad menor, la degradación ocurre más lenta.

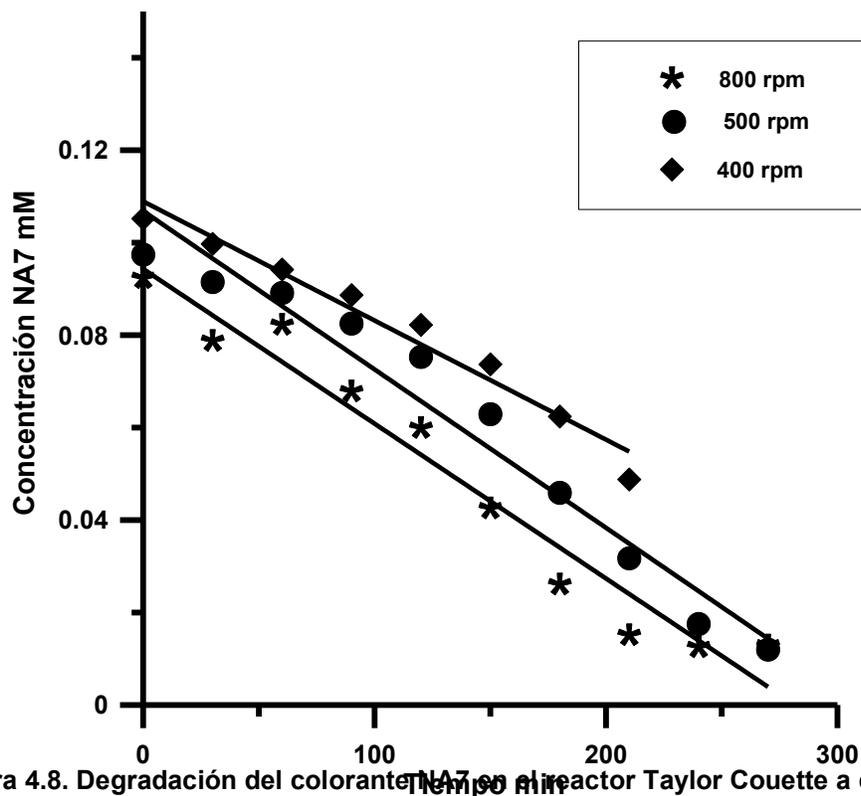


Figura 4.8. Degradación del colorante NA7 en el reactor Taylor Couette a diferentes velocidades de rotación. Solución 1L de 0.1 mM de NA7, 3.4 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.05 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a un pH≈2, a la cual se agregaron 1.2 g de cenizas.

La siguiente gráfica muestra la evolución de los espectros de absorción durante la catálisis heterogénea para la degradación del colorante 0.1 mM

NA7 en el reactor Taylor-Couette. Se puede observar que el color se elimina aproximadamente a los 240 minutos.

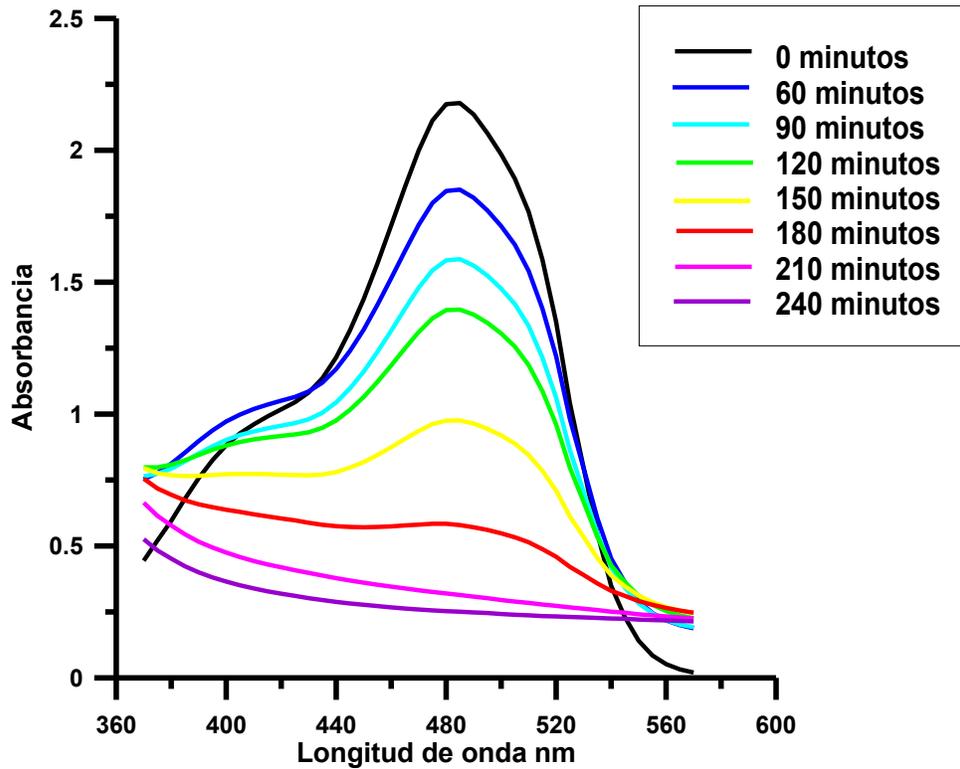
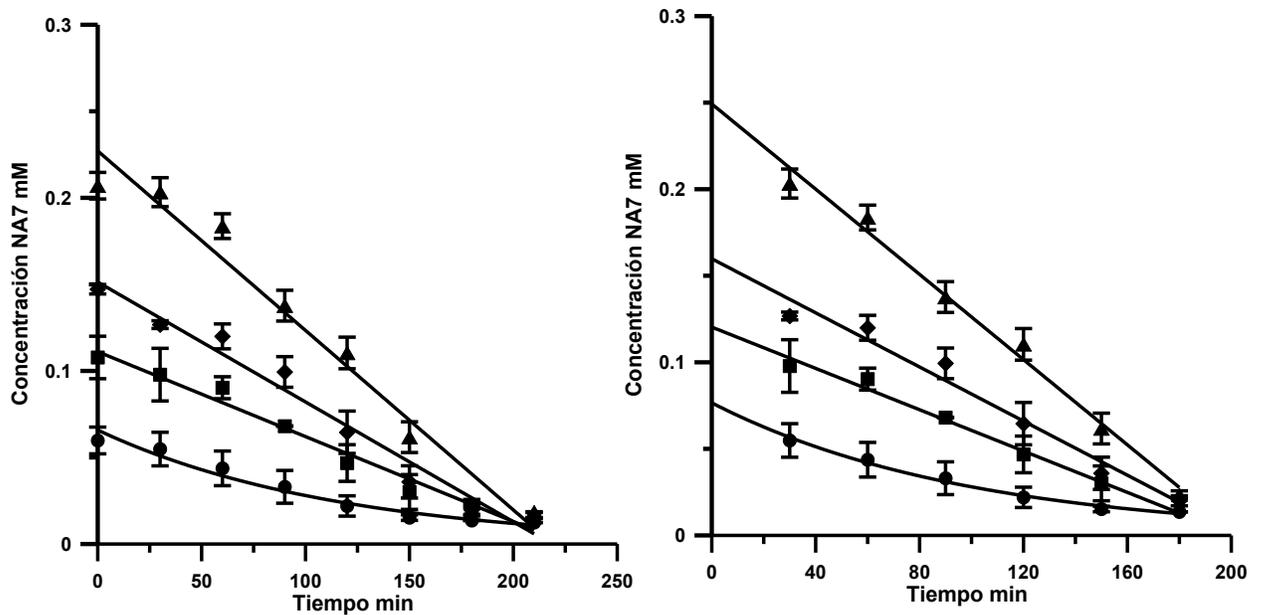


Figura 4.9. Evolución de los espectros de absorción durante la degradación de 0.1 mM de NA7 en el reactor Taylor-Couette a 800 rpm. Solución de 1 L de 0.1 mM de NA7, 3.4 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.05 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a un pH≈2, a la cual se agregaron 1.2 g de cenizas

La degradación experimental del NA7 en el reactor Taylor-Couette se realizó bajo las siguientes condiciones: se prepararon soluciones de trabajo en donde las concentraciones iniciales de NA7 eran diferentes y por lo tanto la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> también era diferente pero siempre conservando la estequiometría de la reacción, además la solución contenía 0.05 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se acidificó con 1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para mantener el pH en 2. Para llevar a cabo la catálisis heterogénea se utilizaron 1.2 g de cenizas impregnadas de Fe<sub>3+</sub>, en

1 L de solución y la rotación del cilindro interno se mantuvo a 830 rpm en promedio. La gráfica 4.10 muestra los resultados obtenidos, la degradación ocurre a los 180 minutos



**Figura 4.10.** Degradación del colorante NA7 a diferentes concentraciones en el reactor Taylor-Couette a 830 rpm. (●) 0.060 mM NA7, (■) 0.108 mM NA7, (◆) 0.147 mM NA7 (▲) 0.207 mM NA7, todas las soluciones contenían 0.05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se acidificó con 1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y se agregaron 1.2 g de cenizas volantes

Utilizando la ecuación 3.2, se calcularon la pendiente y la ordenada al origen para cada experimento de degradación de NA7 en el reactor Taylor-Couette a diferentes concentraciones iniciales, y se obtuvieron las gráficas de la figura 4.11, mediante el cálculo de la constante de velocidad y la concentración inicial se pueden predecir los tiempos de degradación de otras concentraciones que aún no se han realizado experimentalmente

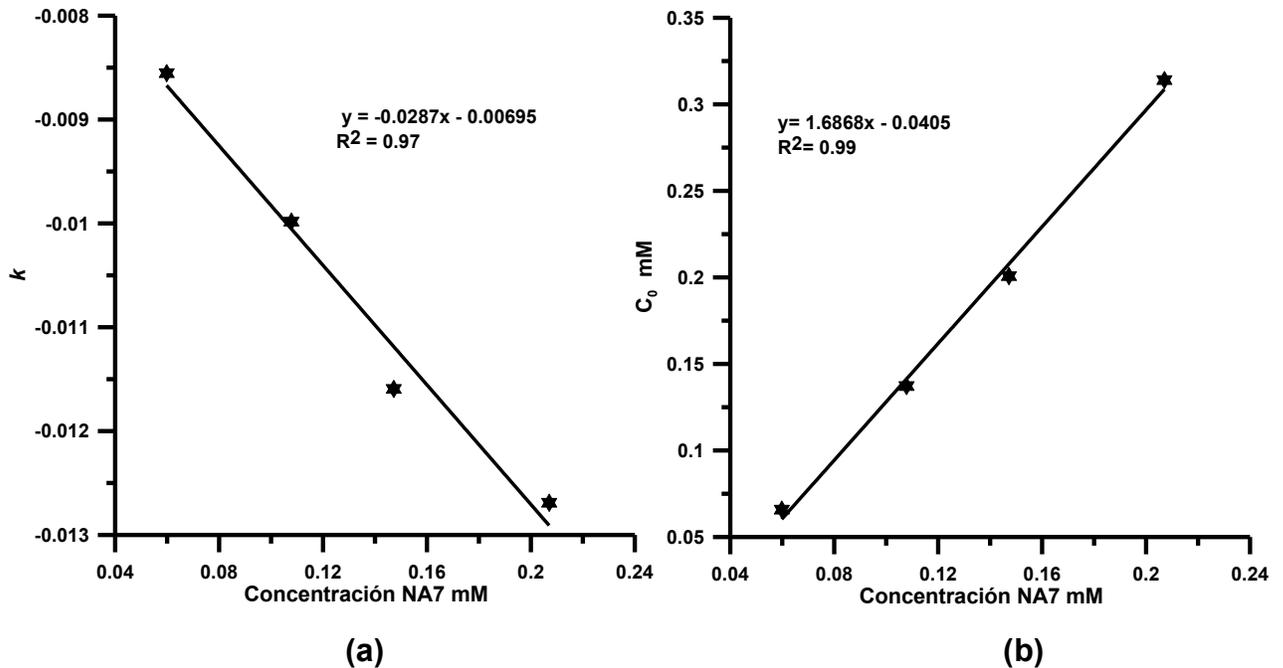


Figura 4.11. (a)Tendencia estadística de la concentración del NA7 con la constante de velocidad de reacción  $k$ . (b) Tendencia estadística de la concentración NA7 con el valor de concentración inicial en la cinética de la reacción.

Finalmente, la gráfica de la figura 4.12, muestra la comparación en la eficiencia de degradación entre los experimentos realizados en el reactor Taylor-Couette así como en el vaso de precipitados. En ambos sistemas el tiempo de degradación fue de 180 minutos; sin embargo, en el reactor Taylor-Couette el volumen de la solución de trabajo fue de 1 L, cuya capacidad era 10 veces mayor que en el sistema del vaso de precipitados, por lo que para comparar las eficiencias se calcularon los mmoles de NA7 en cada sistema. La mayor degradación se obtuvo en el reactor Taylor-Couette, en el cual se degradaron 0.02 mmol/hr.

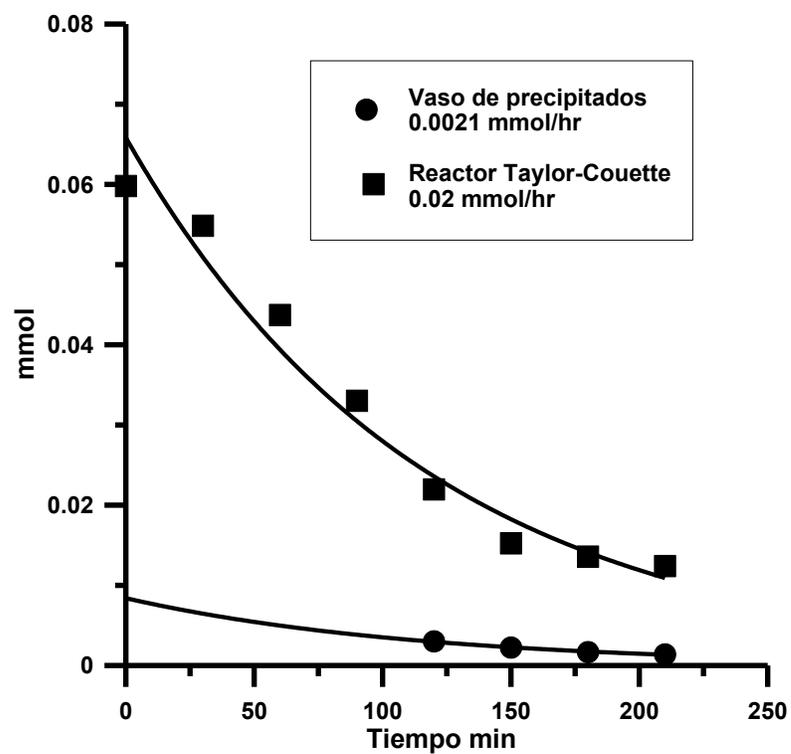


Figura 4.12. Degradación del colorante NA7 en el reactor Taylor Couette a 830 rpm y el vaso de precipitados en una solución de 1 L de 0.05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.060 mM de NA7 2.04 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a un  $\text{ph} \approx 2$  utilizando cenizas como catalizador

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

En este trabajo se logró el diseño y la construcción del reactor tipo Taylor-Couette, utilizando dos cilindros concéntricos de vidrio con una longitud de 400 mm, radio de cilindro interno de 15 mm y radio de cilindro externo de 27.5 cm; en él se llevaron a cabo los experimentos de degradación del colorante Naranja Ácido 7.

La simulación numérica en FLUENT permitió determinar las condiciones de operación del reactor Taylor-Couette. Los resultados mostraron que para el reactor, que se utilizó en este trabajo, los vórtices se forman en el intervalo de velocidades de rotación 300-800 rpm.

La degradación del colorante NA7 se realizó aplicando el proceso Fenton heterogéneo. Se utilizaron cenizas volantes como soporte catalítico, los iones de Fe se impregnaron mediante el método de agitación magnética. Los experimentos se llevaron a cabo, inicialmente en un vaso de precipitados a diferentes concentraciones de NA7, la degradación se logró al 80% en un tiempo de 180 minutos.

Se lograron recuperar las cenizas para evaluar su eficiencia, los resultados arrojaron que los iones hierro se lixivian y las cenizas pierden eficiencia en el proceso Fenton. Curiosamente, en un accidente experimental, se observa que cuando la solución está en caliente, el proceso Fenton es más rápido, la degradación ocurrió en 8 minutos.

En un principio, las pruebas experimentales que se llevaron a cabo en el reactor Taylor-Couette fueron para determinar la velocidad de rotación que tuviera mayor eficiencia en la degradación del NA7, esto se logró cuando el cilindro interno rotaba a 800 rpm. Posteriormente, trabajando con esta velocidad de rotación, se llevó a cabo la degradación del NA7 a diferentes

concentraciones, los resultados muestran que durante 180 minutos se removió el colorante al 80%.

Aunque los resultados de la degradación del NA7 en el vaso de precipitados como en el reactor Taylor-Couette pareciera que son muy similares, no es así. Se compararon los moles en el tiempo para cada sistema, la mayor eficiencia se logra en el reactor Taylor-Couette degradando 0.02 mmol/hr.

Los resultados favorables en la degradación del NA7 utilizando el reactor Taylor-Couette permite ser una alternativa para escalar el proceso a nivel industrial.

## REFERENCIAS

Ahmaruzzaman, M. (2010) A review of the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 327-363.

Alvarez-Gallegos A, Pletcher D. *Electrochim. Acta.* (1998), 44, 853-861.

Alvarez-Gallegos, A., Pletcher, D. (1998) The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 1: The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions *Electrochemical Acta* 44, 853-861.

Alvarez-Gallegos, A., Pletcher, D. (1999) The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents. *Electrochemical Acta* 44, 2483-2492.

Andereck, C.D., Liu, S.S., Swinney, H.L., 1986. Flow regimes in a circular Couette system with independently rotating cylinders. *Journal of Fluid Mechanics* 164, 155—183.

ANSYS, 2011. *Fluent User's Guide*. ANSYS, Inc.

Babuponnusami, A., Muthukumar, K. (2014) A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 557-572.

Barbusinski, K (2009) Fenton reaction- Controversy concerning the chemistry. *Ecological Chemistry and Engineering S.*, 16, 347-358.

Barbusinski, K. (2009) The full-scale treatment plant for decolourisation of dye wastewater. *Architecture-Civil-Engineering-Environment*, N° 2/2009.

Bautista, P., Mohedano, A. F., Casa, J. A. Zazo (2008) An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal Chemical Technology and Biotechnology* 83, 1323-1338.

Baxendale, J. H., Wilson, J. A. (1957) The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Transactions of the Faraday Society* 53, 344-356.

Bernal-Martinez, L. A., Barrera-Díaz, C., Solis-Morelos, C., Reyna, N. (2010) Synergy of electrochemical and ozonation processes in industrial wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, 165, 71-77.

Bin X. y Da-wen S. (2002). Applications of computational fluid dynamics (CFD) in the food industry: a review *Computers and Electronics in Agriculture*. 34, 5-24.

Bossmann, S. H., Oliveros E., Göb, S., Siegwart, S., Dahlen, E. P., Payawan, L., Straub, M., Wörner, M., Braun, A. M. (1998) New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fentons reactions, *Journal of Physical Chemistry*, 102 (28), 5542-5550.

Bozzi, A., Yuranova T., Mielezarski, J., López, A., Kiwi, J. (2002) Abatement of oxalates catalyzed by Fe-silica structured surfaces via cyclic carboxylate intermediates in photo-Fenton reactions. *Chemical Communications* 2202-2203.

Cho, H., Oh, D., Kim, K. (2005) A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash. *Journal Hazards Materials B*, 127, 187-195.

Chung, K.T., Stevens, S. (1993) Degradation azo dyes by environmental microorganisms and helminths. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 11, 2121-2132.

Cliffe K.A, Mullin T, Schaeffer D. *Physics of fluids* (2012), 24, 064102.

Cohen, M., Maron, D.M., 1990. Analysis of a rotating annular reactor in the vortex flow regime. *Chemical Engineering Science* 46, 123--134.

Coles, D., 1965. Transition in circular Couette flow. *Journal of Fluid Mechanics* 21, 385—425

Cortella G., Manzan M., Comini G. (1998). Computation of air velocity and temperature distributions in open display cabinets. In: *Advanced in the Refrigeration Systems, Food Technologies and ColdChain*. International Institute of Refrigeration, Paris, France, 617-625.

Cybulski, A. (2007) Catalytic wet air oxidation: are monolithic catalyst and reactors feasible? *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 4007-4033.

Deng, R., Arifin, Y., Chyn, M. Y., Wang, C.H. (2010) Taylor vortex flow in presence of internal baffles, *Chemical Engineering Science*, 65, 4598-4605.

Dutta, K., Mukhopadhyay S., Bhattacharjee S., Chaudhuri B. (2001) Chemical oxidation of methylen blue using a Fenton-like reaction. *Hazard J. Mater. B* 84, 57.

Dutta, P., Ray, A.K. (2004) Experimental investigation of Taylor vortex photocatalytic reactor for water purification. *Chemical Engineering Science*, 59, 5249-5259.

Feng, J., Hu, X., Yue, P. L., Zhu, H. Y., Lu, G. Q. (2003) Degradation of azo-dye orange II by a photoassisted Fenton reaction using a novel composite of iron oxide and silicate nanoparticles as a catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42(10), 2058-2066.

Fernández, J., Bandara, J., Kiwi, J., López, A., Albers, P. (1998) Efficient photo-assisted Fenton catalysis mediated by Fe ions on Nafion membranes active in the abatement of non-biodegradable azo-dye Chemical Communications, 1493-1494.

Figuroa S., Alvarez-Gallegos, A., Vazquez, L. (2009) Decolorizing textile wastewater with Fenton's reagent electrogenerated with a solar photovoltaic cell. Water Research, 43 (2), 283-294.

Flores Y., Flores, R., Alvarez-Gallegos, A. (2008) Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system reactive black 5/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 281, 184-191.

Garg., A, Mishra, I.M., Chand, S. (2010) Oxidative phenol degradation using non-noble metal based catalysts, CLEAN 38, 27-34.

Gernjak, W. (2006) Solar photo-Fenton treatment of Eu priority substances. Process parameters and control strategies. Tesis doctoral. Universitat für Bodenkultur. Viena, marzo de 2006.

Giordano, R.C., Giordano, R.L.C., Prazeres, D.M.F., Cooney, C.L., 1998. Analysis of a Taylor--Poiseuille vortex flow reactor---I: flow patterns and mass transfer characteristic. Chemical Engineering Science 53, 3635--3652.

Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H. (1987) The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Ozone: Science & Engineering, 9, 335-352.

Grohmann, A., Reiter, M., Wiesmann, U., 1981. New flocculation units with high energy efficiency. Water Science and Technology 13, 567--573.

Guinea E, Arias C, Cabot P.L, Garrido J.A, Rodriguez R.M, Centellas F, Brillas E. Water Research, (2008) 42 (1-2), pp. 499-511.

Haim, D., Pismen, L.M., 1994. Performance of a photochemical reactor in the Taylor--Goertler vortical flow. *Chemical Engineering Science* 49, 1119--1129.

Hoigen, J. (1997) Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters, *Water Science & Technology*, 35, 1-8.

Hsueh Chan-Li, Huang Yao-Hui, Wang Cheng-Chien and Chen Chuh-Yung. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2006). 245, p 78-86.

Ilic, M., Cheeseman, C., Sollars, C., Knight, J. (2003) Mineralogy and microstructure of sintered lignite coal fly ash. *Fuel* 82, 331-336.

Jung, W.M., Kang, S. H., Kim, K.S., Kim, W. S., Choi, C. K. (2010) Precipitation of calcium carbonate particles by gas-liquid reaction: Morphology and size distribution of particles in Couette-Taylor and stirred tank reactors. *Journal of Crystal Growth*, 312, 3331-3339.

Kataoka, K., Ohmura, N., Kouzu, M., Simamura, Y., Okubo, M., (1995). Emulsion polymerization of styrene in a continuous Taylor vortex flow reactor. *Chemical Engineering Science* 50, 1409--1416.

Kieviet F.G., Van R.J., De Moor P.P.E.A., Kerkhof P.J.A.M. (1997). Measurement and modelling of the air flow pattern in a pilot-plant spray dryer. *Chemical Engineering Research and Design* 75 (A3), 321-328.

Kim J.M., Chang, S. M., Chang, J. H., Kim, W. S. (2011) Agglomeration of nickel/cobalt/manganese hydroxide crystals in Couette–Taylor crystallizer. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 384, 31– 39.

Kolaczowski, S.T., Plucinski, P., Beltra, F.J., Rivas, F.J., McLurgh, D.B. (1999) Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design, *Chemical Engineering Journal*, 73, 143-160

Kremer, M.L. (1999) Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1, 3585-3605.

Kritzer, P., Dinjus, E. (2001) An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): existing problems, possible solutions and new reactor concepts, *Chemical Engineering Journal*, 83, 207-214

Lee, S., Lueptow, R.M., 2004. Rotating membrane filtration and rotating reverse osmosis. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 37, 471--482.

Levec, J., Pintar, A. (2007) Catalytic wet air oxidation process. A review, *Catalysis Today*, 124, 172-184.

Lin, S. S., Gurol, M. D. (1998) Catalytic Decomposition of hydrogen peroxide o iron oxide: kinetics, mechanism and implications. *Environmental Science and Technology*, 32, 1417-1423.

Lucas Marco S, and Peres J. A. *Dyes and Pigments*. (2007), 71, 236- 244.

Lueptow, R.M., Docter, A., Min, K., 1992. Stability of axial flow in an annulus with a rotating inner cylinder. *Physics of Fluids A* 4, 2446--2455.

Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Richter, C. (2002) Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, *Applied Catalysis B: Environment*, 37, 1-15.

Mills, D. (1998-1999). Development and validation of a preliminary model for optimization of baking ovens. *The Food and Packaging Cooperative Research Centre Annual Report (1998-1999)*, Australia.

Munter, R. (2001) Advanced oxidation processes-current status and prospects, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry*, 50, 59-80.

Nemri, M., Cazin, S., Charton, S., Climent, E. (2014) Experimental investigation of mixing and axial dispersion in Taylor-Couette flow patterns. *Experiments in Fluids*, 55:1769.

Nemri, M., Charton, S., Climent, E. (2016) Mixing and axial dispersion in Taylor-Couette flows: The effect of the flow regime. *Chemical Engineering Science*, 139, 109-124.

Nemri, M., Climent, E., Charton, S., Lanoë, J. Y., Ode, D. (2013) Experimental and numerical investigation on mixing and axial dispersion in Taylor-Couette flow patterns. *Chemical Engineering Research and Design*, 91, 2346-2354.

Oliver Richter, Heike Hoffmann, Bettina Kraushaar-Czarnetzki. Effect of the rotor shape on the mixing characteristics of a continuous flow Taylor vortex reactor. *Chemical Engineering Science*. 63 (2008) 3504-3513

Oller, I., Malato, S., Sánchez Pérez, J. A. (2011) Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination- A review. *Science of the Total Environment*, 409, 4141-4166.

Parviz M., John K. (1997). Tackling turbulence with supercomputers. *Scientific American* 1, 276.

Rodríguez, J.J., Casas, J. A., Mohedano, A. F. (2010) Aplicación del proceso Fenton a la depuración de efluentes industriales y contaminantes emergentes. En "Tecnologías de tratamiento de aguas para su reutilización". Programa Consolider Tragua. [www.consolider-tragua.com](http://www.consolider-tragua.com)

Sahu A.K., Kumar P., Patwardhan A.W., Joshi J.B. (1999). CFD modelling and mixing in stirred tanks. *Chemical Engineering Science* 54 (13-14), 2285-2293.

Schaldach G., Berger L., Razilov I., Berndt H. (2000). Computer simulation for fundamental studies and optimization of ICP spray chambers. ISAS (Institute of Spectrochemistry and Applied Spectroscopy) Current Research Reports, Berlin, Germany.

Scott G. y Richardson P. (1997). The application of computational fluid in the food industry. Trends Food Science Technology 8, 119-124.

Sengupta, T., Kabir, M. F., Ray, A. K. (2001) A Taylor vortex photocatalytic reactor for water purification. Ind. Eng. Chem. Res., 40, 5268-5281.

Sethian J.A. (1993). Computational fluid dynamics. In: From Desktop to Teraflop. Exploiting The US Lead in High Performance Computing. NSF Publications. National Science Foundation, Washington, DC, USA.

Shaw C.T. (1992). Using Computational Fluid Dynamics. Prentice Hall, New Jersey, USA.

Sirés I, Garrido J.A, Rodriguez R.M, Brillas E, Oturan N, Oturan M.A. Applied Catalysis B: Environmental. 2007, 72, 382-394.

Taylor, G.I. (1923) Stability of viscous liquid contained between two rotating cylinders. Mathematical, Physical & Engineering Sciences, 223, 289-294.

Temimi, M., Camps, J. P., Laquerbe, M. (1996) Valorization of fly ash in the cold stabilization of clay materials. Resources, Conservation & Recycling, 15, 219-234.

US EPA (1998) Handbook. Advanced Photochemical Oxidation Process. EPA/625/R-98/004. United States Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio.

US EPA (2001) Handbook. Advanced Nonphotochemical Oxidation Process. EPA/625/R-01/004. United States Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio.

Wang, S. B. (2008) Application of solid ash based catalysts in heterogenous catalysis. Environmental Science & Technology, 53, 7055-7063.

White F., fluids mechanics, 1999. Mc Graw Hill.

Yao, Z. T., Ji, X. S., Sarker, P. K., Tang, J. H., Ge, L. Q., Xia, M. S., Xi, Y. Q. (2015) A comprehensive review on the applications of coal fly ash. Earth-Sciences Reviews, 141, 105-121.

## ANEXO 1

## Prediction of the Indirect Advanced Oxidation of Acid Orange 7 using a 3D RVC Cathode for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Production in a Divided Electrochemical Reactor

C. Díaz-Flores<sup>1</sup>, M.L. Alvarez<sup>1</sup>, S. Silva-Martínez<sup>2</sup> and A. Alvarez-Gallegos<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas FCQel-CIICAp, UAEM, Morelos and <sup>2</sup>Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, UAEM, Av. Universidad 1001, Cuernavaca Morelos, 62209, México

**Abstract:** A three dimensional reticulate vitreous carbon piece is used to design an electrode for the cathodic O<sub>2</sub> reduction reaction in a divided (by a Nafion<sup>®</sup> 117 membrane) parallel plate reactor. The anode is a commercial stainless steel mesh. This approach allows producing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at low energy (6.85 kWkg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in a low ionic acidic medium (0.05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 2). Under these conditions the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> can be activated, in the presence of 1 mM Fe<sup>2+</sup>, as soon as it is produced to develop the Fenton Reagent. It is found that Acid Orange 7 indirect oxidation (in the concentration range of 0.07 to 0.19 mM) by Fenton process follows a first order kinetic equation. From each experimental AO7 oxidation the main parameters ( $\mu, mM$  and  $k, min^{-1}$ ) of the first order kinetic equation are obtained. These parameters can be correlated with AO7 concentration in the concentration range studied. A semi-empirical chemical model to predict AO7 degradation, in the electrochemical reactor, can be developed taking into account the main equations derived from experimental data. The prediction of the main parameters (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electro-produced, oxidation rate, energy required, electrolysis time) shows good agreement with the experimental data. Therefore, it was found that 1.83 kWhm<sup>-3</sup> are needed to oxidize 0.191 mM AO7 in 3h. The chemical model can be used to predict both time and the energy required to treat a textile effluent with a variable pollutant organic load.

**Keywords:** Reticulated vitreous carbon, O<sub>2</sub> Reduction, Acid Orange 7, Fenton process, Parallel plate reactor.

### 1. INTRODUCTION

The main work in the textile industry is the conversion of fibers into yarns, which are converted into fabrics that are finally pigmented. Each year roughly 9x10<sup>8</sup> kg of 10,000 different dyes are produced and consumed globally in wet processing operations [1-4]. Dye concentrations are in the range from 10 to 10,000 mg/L depending on the process. Approximately, 15% of the dye production is lost during the synthesis and dyeing operations [5-7]. No wonder textile industry is one of the most important sources of colored effluent discharges. As a result, the generation of contaminated wastewater can cause environmental problems unless properly treated before its disposal. In general, industrial wastewater treatments are mainly focused to primary and secondary processes. However, such conventional treatment systems are not very effective in removal of color and other organic pollutant [8].

Indeed, color in wastewater is one of the main problems in textile industry. Dyes are visible to human eyes even at very low concentrations in water, affecting not only the aesthetic perception of the effluents but also altering the photosynthetic activity in aquatic life.

Moreover, dye chemical structures are very stable to sun-light, biological activity and hence not readily removed by conventional treatments (such as physical, chemical and biological processes). Therefore, the advanced oxidation processes (AOP) are among the most promising techniques for the environmental destruction of organic dyes in textile effluents due to the generation of very reactive radicals. In this work the acid orange 7 (AO7) is chosen as model pollutant. AO7 is widely used in wool textile dyeing, paperboard industries and belongs to the azo dye group (characteristic by the chromophore -N=N-) used in textile industries. Recently, several AOP based technologies have been applied to oxidize textile effluents containing different AO7 concentrations. Among them it can be mentioned the synergistic effect of an electrochemical process coupled with peroxydisulfate, activated with ferrous ions as source of radicals (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>), to oxidize 0.1 mM AO7 in 60 minutes [9]. In other study, the kinetics of AO7 discoloration by means of SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> radicals were as well investigated [10]. In the same way, a powerful reduction agent, zero-valent aluminum (2g L<sup>-1</sup>), was coupled with ultrasonic irradiation (20 kHz, 300W), as source of OH<sup>•</sup> radicals, to oxidize 0.057 mM AO7 in 30 minutes [11]. The energy recuperation from 0.6 mM AO7 aqueous solutions, by means of a microbial fuel cell coupled with an aerobic system while the textile effluent was been treated, was as well documented [12].

\*Address correspondence to this author at the Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, UAEM, Av. Universidad 1001, Cuernavaca Morelos, 62209, México; Tel/Fax: (777) 329 7084; E-mail: aalvarez@uaem.mx

However, decolorizing a given AO7 amount requires only a small fraction of  $H_2O_2$ , as indicated by equation (5), because the color of the dyestuff is a function of the conjugated double bonds length in the aromatic molecule. The ring opening process should lead to an early discoloration in the oxidation process. However, the theoretical required amount of  $H_2O_2$  for a discoloration of a given AO7 concentration is not easy to be found. But it can be experimentally determined in the electrochemical reactor by recording the evolution of the spectra (AO7 absorbance vs electrolysis time) at various stages during the oxidation process for a given AO7 concentration. From these experimental data and a calibration curve (AO7 concentration vs AO7 absorbance), it is possible to evaluate the required  $H_2O_2$  concentration for a desired AO7 color abatement (or AO7 concentration). In fact, it is experimentally found that, for a given AO7 concentration the oxidation process lasts the required time to electro-produce the stoichiometric  $H_2O_2$  amount in the electrochemical reactor, according to equation (6). The AO7 abatement follows an apparent first order kinetic equation and can be adjusted to the following linear equation (7):

$$\ln[AO7]_t = -kt + \ln[AO7]_0 \quad (7)$$

Where  $\ln[AO7]_t$  is the natural logarithm of the AO7 concentration (mM) at any time  $t$  during the electrolysis time, except for the first 10 minutes of AO7 oxidation,  $\ln[AO7]_0$  is the logarithm of a constant but it does not represents the initial AO7 concentration and  $k$  ( $min^{-1}$ ) is the velocity constant of the reaction.

From a set of absorbance values vs electrolysis time, measured during the oxidation of different AO7 concentrations in the electrochemical reactor, it is possible to fit each experimental data to an apparent first order kinetic equation. Evidently, the absorbance values were first converted to concentration values by means of the Lambert-Beer law. From each experimental AO7 oxidation a pair of  $\ln[AO7]_0$  and  $k$  ( $min^{-1}$ ) are obtained. These parameters can be correlated with AO7 concentration in the concentration range studied. In this way, for a given unknown AO7 concentration a pair of such parameters is obtained from the previous correlation. If such parameters are substituted in equation (7) and the time starts to increase, a theoretical AO7 oxidation is obtained as a function of the time. Except for the first minutes of the oxidation process, the AO7 concentration (or its absorbance) remaining in the solution can be predicted. Other useful information can be obtained as well, such as  $H_2O_2$  electro-produced and the energy required at any time.

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1. Solutions and Chemicals

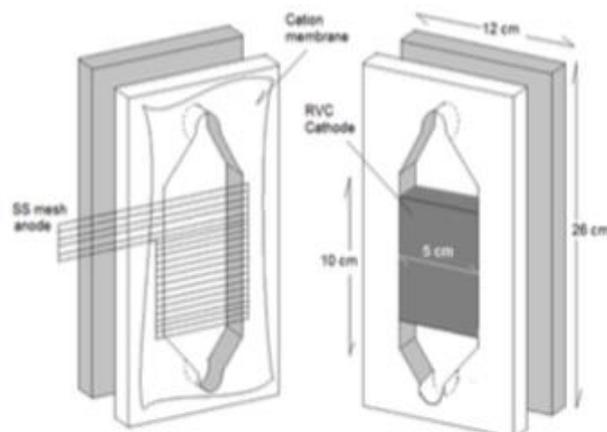
All aqueous solutions are prepared using laboratory tap water. The chemicals used in this work are reagent grade quality and used as received (Aldrich-Sigma or JT Baker). AO7, supplied by Ciba Specialty Chemicals, is used without further purification. The anolyte was 1 L of 0.8 M  $H_2SO_4$ , while the catholyte consisted of 1 L of 0.05 M  $Na_2SO_4$  (pH 2, adjusted with  $H_2SO_4$ ) plus a selected amount of AO7. The  $O_2$  concentration in the catholyte was maintained constant by  $O_2$  bubbling.

#### 3.2. Electrodes and Cell

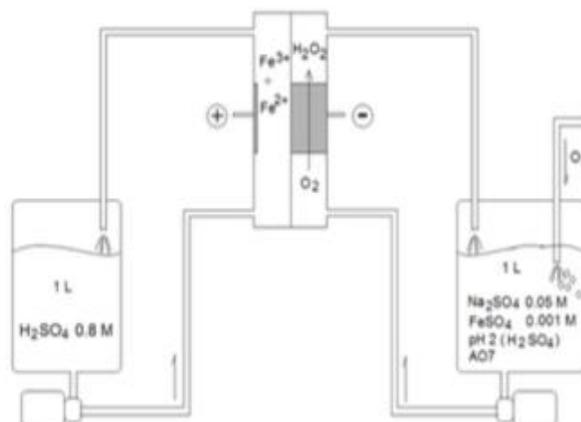
The electrochemical cell is a divided (by a Nafion<sup>®</sup> 117 membrane) parallel plate reactor, which is fully described elsewhere [22, 23]. However, its main features are described here. The cell is built with four acrylic pieces (to avoid leaks sheets of gaskets are collocated between them) and the channel dimensions are 10 cm x 5 cm. The cathode is a RVC (60 pores per inch, supplied by Electrolytica Inc. NY) machined to meet the required size (5 cm x 3.75 cm x 1 cm). The RVC electrode is glued to a stainless steel current collector surface by conductive silver epoxy (supplied by Pelco International) and the rest of the surface is insulated using insulator paint. The anode is a metallic gauze (10 cm x 5 cm) of commercial 304 stainless steel (304 SS). Its position is near the cation membrane, so the anode is placed a few millimeters away from the RVC cathode. Both electrolytes are pumped at a constant rate (7 liters per min). Electrochemical experiments are controlled by a direct current power supply (BK Precision) and the electrical charge, integrated from tabular data (current vs. time), is taken manually from a digital voltage display. Schemes of the reactor and hydraulic circuit are shown in Figures 1 and 2, respectively.

#### 3.3. Procedures

Absorbance spectra of the withdrawn solutions with time are recorded by using a spectrophotometer (HACH<sup>®</sup> DR/4000 UV-Vis). The analysis of the electro-produced  $H_2O_2$  is carried out by the permanganate method [24]. Catholyte samples are periodically taken and immediately analyzed for  $H_2O_2$ . The results are tabulated as: time (min), observed current (A), and concentration (mM) of  $H_2O_2$  produced. The electrical charge is evaluated from a numerical integration of the area under the curve of the recorded current as a function of time. The cumulative current efficiency for  $H_2O_2$  production is evaluated by Faraday's laws. The



**Figure 1:** Divided (by a Nafion<sup>®</sup> 117 membrane) parallel plate reactor constituted of four acrylic pieces, 60 ppi RVC Cathode (5 cm x 3.75 cm x 1 cm). The anode is a 304 SS gauze (10 cm x 5 cm).



**Figure 2:** Experimental set-up of the reactor and hydraulic circuit.

energy consumption ( $E_{sp}$ , in kWhm<sup>-3</sup>) for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electro-production, or AO7 oxidation, can be calculated from equation (8) by taking into account the electrolysis time ( $t$ , in h), assuming an average cell current ( $I_{Cell}$ , in A), cell voltage ( $\Delta E_{Cell}$ , in V) and the volume of catholyte ( $V_{Catholyte}$  in m<sup>3</sup>).

$$EW = \frac{(\Delta E_{Cell}) (I_{Cell}) t}{V_{Catholyte}} \quad (8)$$

## 4. RESULTS AND DISCUSSIONS

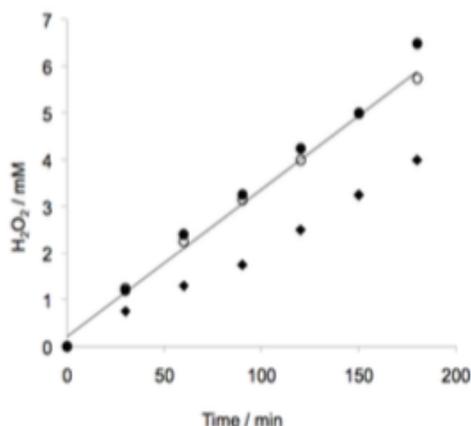
### 4.1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Electro-Production

As soon as the ORR takes place on the RVC surface the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is formed and it can be eliminated

from the electrode surface by three pathways [13]: a) desorption of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and transportation into the bulk solution (accumulation); b) electrochemical reduction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and c) disproportionation of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> forming H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> which can again be involved into the reaction. The first mechanism is the most important for the aim of this work. In general, the first mechanism is expected to occur at low cathode energy, at medium cathode energy a mixture of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O is probable, and finally at high energy a mixture of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> is expected. In this way, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was investigated during 180 minutes in the two-electrode configuration electrochemical flow-cell, as a function of current applied (or cell potential,  $\Delta E_{Cell}$ ).

Figure 3 shows data from three different electrolyzes to reduce O<sub>2</sub> at different cell currents. In the

energy range studied, the  $H_2O_2$  accumulation is always a linear function of the electrolysis time. When the cell current is set to 200 mA ( $\bullet$ ),  $\Delta E_{Cell} = 2.05$  V, the current efficiency for  $H_2O_2$  production ( $\phi$ ) is 35%. Under these conditions the energy needed ( $E_w$ ) to produce 4 mM  $H_2O_2$  after 180 minutes of electrolysis is evaluated (from equation 8) in  $1.23 \text{ kWhm}^{-3}$  ( $9.04 \text{ kWhkg}^{-1} H_2O_2$ ). When the experiment is repeated under the same experimental condition but the cell current is increased to 220 mA (j),  $\Delta E_{Cell} = 2.07$  V, the  $\phi$  increased to 44%. The energy needed ( $E_w$ ) to produce 5.75 mM  $H_2O_2$  after 180 minutes of electrolysis was  $1.34 \text{ kWhm}^{-3}$  ( $6.85 \text{ kWhkg}^{-1} H_2O_2$ ). By increasing again the cell current to 250 mA ( $\blacklozenge$ ),  $\Delta E_{Cell} = 2.11$  V, the  $H_2O_2$  electro-production increased but the  $\phi$  (44%) did not increase further. Under these conditions the energy needed to produce 6.5 mM  $H_2O_2$  after 180 minutes of electrolysis is  $1.58 \text{ kWhm}^{-3}$  ( $7.15 \text{ kWhkg}^{-1} H_2O_2$ ).



**Figure 3:** Three different electrolyzes to reduce  $O_2$  at different cell currents. ( $\bullet$ ): 200 mA,  $\Delta E_{Cell} = 2.05$  V,  $\phi = 35\%$ . (j): 220 mA,  $\Delta E_{Cell} = 2.07$  V,  $\phi = 44\%$ . ( $\blacklozenge$ ): 250 mA,  $\Delta E_{Cell} = 2.11$  V,  $\phi = 44\%$ . Catholyte 0.05M  $Na_2SO_4$  (pH 2), Analyte 0.8 M  $H_2SO_4$ , 60 ppi RVC Cathode (5 cm x 3.75 cm x 1 cm) and anode, 304 SS gauze (10 cm x 5 cm).

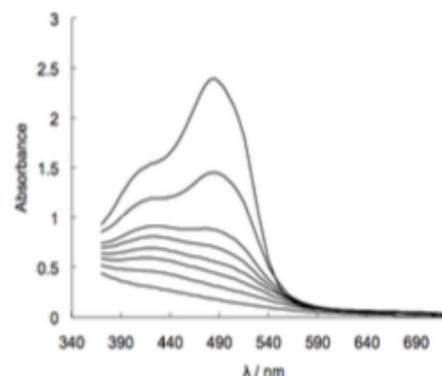
The last two electrolyzes give better results than those obtained previously ( $7.8 \text{ kWhkg}^{-1} H_2O_2$ ) in similar conditions for different authors [25]. Therefore, the best experimental conditions are represented by the electrolysis carried out at 220 mA with  $\Delta E_{Cell} = 2.07$  V (j), which can be fitted to:

$$[H_2O_2] = 0.0315(ET) + 0.218 \quad R^2 = 0.9958 \quad (9)$$

Where  $[H_2O_2]$  is the hydrogen peroxide concentration (mM) and  $ET$  is the electrolysis time (min).

## 4.2. AO7 Oxidation

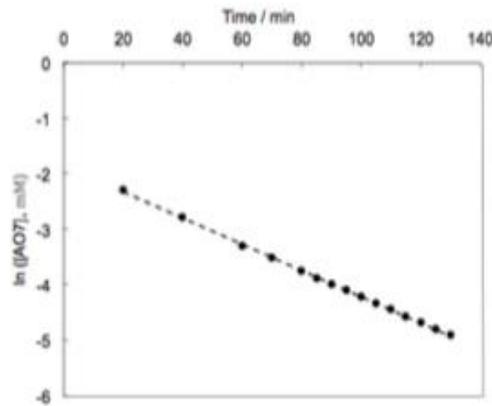
The experimental 1 L 0.1911 mM AO7 (0.05 M  $Na_2SO_4$ , pH 2) degradation was investigated by means of the electro-Fenton process carried out in the electrochemical reactor working at 220 mA (2.50 V). In theory, according to equation (6), 6.5 mM  $H_2O_2$  are needed to oxidize 0.1911 mM AO7 and the required time are 200 minutes (equation 9). Figure 4 shows a set of AO7 spectra (in the range  $370 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$ ) as a function of the electrolysis time. According to the observed absorbance at 130 minutes of the AO7 oxidation process, at least 96% of the initial AO7 concentration was abated (evaluated from a calibration curve absorbance vs AO7 concentration). The quantity of  $H_2O_2$  required for the AO7 discoloration process is evaluated by equation (9), and it is found to be 4.3 mM. The discoloration of 0.1911 mM AO7 requires 1.2  $\text{kWhm}^{-3}$  of energy, according to equation (8). From Figure 4, a set of absorbance data are taken ( $\lambda_{max} = 485 \text{ nm}$ ) during the discoloration process and converted to concentrations. Then, both parameters ( $[AO7]_0$ ,  $t$ ) are fitted to equation (7). Figure 5 shows the  $\ln[AO7]_t$  vs  $t$ ; from such graph both constants ( $\ln[AO7]_0$ ,  $k$ ) are evaluated as -1.8478 and 0.0237, respectively.



**Figure 4:** A set of AO7 spectra recorded during the discoloration process in the electrochemical reactor (220 mA, 2.50 V). Spectra from top to bottom: 20, 40, 60, 70, 80, 90, 105 and 130 minutes of electrolysis. 1 L 0.1911 mM AO7 (0.05 M  $Na_2SO_4$ , pH 2), 60 ppi RVC Cathode (5 cm x 3.75 cm x 1 cm) and anode, 304 SS gauze (10 cm x 5 cm).

Under the same experimental conditions, a similar procedure was applied to investigate the discoloration rate in the electrochemical reactor of the following AO7 concentrations: 0.07, 0.147, 0.176 mM. In each case the discoloration energy was evaluated and a pair of  $\ln[AO7]_0$  and  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) are obtained. Main results are

shown in Table 1. As it is expected, the energy needed for AO7 discoloration is proportional to the AO7 concentration. Table 1 shows the required H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration for the oxidation of a given AO7 amount (according to equation 6), its corresponding required energy (according to equation 8) and the oxidation cost. The electrolysis time can be evaluated from equation (9).



**Figure 5:** AO7 discoloration rate in the electrochemical reactor (220 mA, 2.50 V) as a function of the electrolysis time. 1 L 0.1911 mM AO7 (0.05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 2). Cathode, 60 ppi RVC (5 cm x 3.75 cm x 1 cm) and anode, 304 SS gauze (10 cm x 5 cm).  $\ln[AO7]_t = -1.8478t$ ,  $k = -0.0237 \text{ min}^{-1}$ .

**Table 1:** Main Experimental Parameters, for the Discoloration Process, of Different Concentrations of 1 L AO7 (0.05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 2) in the Electrochemical Reactor. 60 ppi RVC Cathode (5 cm x 3.75 cm x 1 cm). 304 SS Gauze Anode (10 cm x 5 cm). Cell Current 220 mA. 0.10 € kWh<sup>-3</sup>. DT = Discoloration time. RFO = H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Required for AO7 Oxidation

Experimental Parameters	mM AO7			
	0.07	0.147	0.176	0.191
[A] <sub>i</sub>	0.028	0.085	0.128	0.159
k (min <sup>-1</sup> )	0.076	0.0459	0.0266	0.0237
DT / h	0.75	1.1	1.83	2.17
kWhm <sup>-3</sup> discoloration	0.36	0.63	1	1.19
mMH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> RFO	2.4	5.0	6.0	6.5
kWhm <sup>-3</sup> Oxidation	0.56	1.45	1.71	1.83
Oxidation cost / €	0.056	0.145	0.171	0.183
ΔE <sub>cat</sub> / V	2.2	2.6	2.5	2.5

The oxidation cost for treating different AO7 concentrations is calculated based on the kWh price taken as 0.1€ [26]. These costs are advantageous when they are compared against similar AOP, such as Conduc-

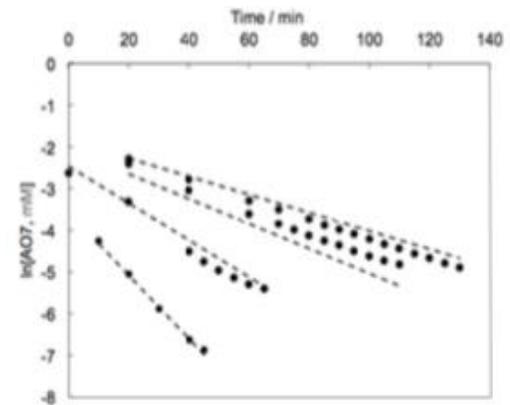
tive-Diamond Electrochemical Oxidation (CDEO), Ozonation and Fenton process (FP). Several pollutants such as Butyric acid, 2-Propanol, 4-Chlorophenol, 2-Naphtol, Eriochrome Black T (EBT) and Olive oil (in the concentration range of 100 < mgL<sup>-1</sup> < 1000) were degraded by these AOP technologies. In particular the EBT treatment cost was 35, 99 and 46 € m<sup>-3</sup> when the following AOP were applied, CDEO, Ozonation and FP, respectively [26].

From the data shown in Table 1 it is possible to correlate the parameters [AO7]<sub>t</sub> and k with AO7 concentration in the concentration range studied. Equations (10) and (11) show the parameter k and [AO7]<sub>t</sub> as a function of AO7 concentration, respectively.

$$k = -0.8105[mM AO7]^2 - 0.2371[mM AO7] + 0.0967; \quad R^2 = 0.9904 \quad (10)$$

$$[AO7]_t = 0.0104e^{14.28[mM AO7]}; \quad R^2 = 9851 \quad (11)$$

Using these equations at a given AO7 concentration (in the concentration range studied) a pair of  $\ln[AO7]_0$  and k (min<sup>-1</sup>) can be obtained. If such parameters are substituted in equation (7) and the time starts to increase, a theoretical AO7 oxidation rate, in the electrochemical reactor, for a wide range of AO7 concentrations can be simulated as a function of time. Figure 6 shows the AO7 abatement simulations (dotted line) for four different AO7 concentrations (0.07, 0.147, 0.176 mM). Simulations are compared against experimental data (•).



**Figure 6:** Abatement simulations of four different AO7 concentrations (0.07, 0.147, 0.176 mM) (dotted lines) in the electrochemical reactor (220 mA, 2.50 V) as function of the electrolysis time. (•): Experimental points. Catholyte 1 L of mM AO7 (0.05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 2). Cathode: 60 ppi RVC (5 cm x 3.75 cm x 1 cm) and anode, 304 SS gauze (10 cm x 5 cm).

## 5. CONCLUSIONS

This work has shown that:

- $H_2O_2$  can be electro-produced with abundant and cheap feedstock (oxygen saturated tap water) in a divided parallel plate reactor. A commercial stainless steel (304 SS) mesh anode allows the  $H_2O_2$  electro-production, in a low ionic acidic catholyte, which is energetically advantageous ( $6.85 \text{ kWkg}^{-1} H_2O_2$ ), and it follows a linear function of the electrical charge passed during the  $O_2$  reduction.
- The  $H_2O_2$  activation by  $Fe^{2+}$  permits the development of Fenton reaction in the catholyte side and oxidizes AO7 at low energy requirements:  $1.83 \text{ kWhm}^{-3}$  are needed to oxidize  $0.191 \text{ mM}$  AO7 in 3h.
- The oxidation of AO7 (in the concentration range of 0.07 to  $0.191 \text{ mM}$ ) follows an apparent first order kinetic equation. The main parameters ( $[AO7]_0$ ,  $k$ ) of the first order kinetic equation can be expressed as functions of the AO7 concentrations.
- A semi-empirical chemical model to predict AO7 degradation, in the electrochemical reactor, can be developed taking into account the main equations derived from experimental data. The prediction of the main parameters ( $H_2O_2$  electro-produced, oxidation rate, energy required, electrolysis time) shows good agreement with the experimental data.
- The chemical model is a useful tool to predict the oxidation rate of unknown concentration of AO7 inside the range studied.

## REFERENCES

- [1] Meriç S, Kaptan D, Olmez T. Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere* 2004; 54: 435-41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.08.010>
- [2] Neamtu M, Siminiceanu I, Yediler A, Ketrup A. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. *Dyes Pigments* 2002; 53: 93-9. [http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00012-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00012-8)
- [3] Yang S, Yang X, Shao X, Niu R, Wang L. Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature. *J Hazard Mater.* 2011; 186: 659-66. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.057>
- [4] Peng Y, Fu D, Liu R, Zhang F, Liang X. NaNO<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub> catalyzed wet oxidation of azo dye orange 7. *Chemosphere* 2008; 71: 990-997. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.10.065>
- [5] Thampi J, Paul R. Azo dye effluent treatment: an environmental challenge - (Part-I). *Colourage* 1997; 44: 47-53.
- [6] Yang S, Wang P, Yang X, Shan L, Zhang W, Shao X, et al. Degradation efficiencies of azo dye acid orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *J Hazard Mater.* 2010; 179: 552-58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.039>
- [7] Liu HN, Li GT, Qu JH, Liu HJ. Degradation of azo dye acid orange 7 in water by Fe0/granular activated carbon system in the presence of ultrasound. *J Hazard Mater.* 2007; 144: 180-86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.009>
- [8] Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. Remediation of dyes in textiles effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technol.* 2001; 77: 247-55. [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8)
- [9] Wu J, Zhang H, Qiu J. Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel Electro/Fe<sup>2+</sup>/peroxydisulfate process. *J Hazard Mater.* 2012; 215-216: 138-45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.047>
- [10] Zhou D, Chen L, Zhang Ch, Yu Y, Zhang Li, Wu F. A novel photochemical system of ferrous sulfite complex: Kinetics and mechanisms of rapid decolorization of Acid Orange 7 in aqueous solutions. *Water Res.* 2014; 57: 87-95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.016>
- [11] Wang A, Guo W, Hao F, Yue X, Leng Y. Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by zero-valent aluminum under ultrasonic irradiation. *Ultrason Sonochem.* 2014; 21: 572-75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ulsonch.2013.10.015>
- [12] Fernando E, Keshavarz T, Kyazze G. Complete degradation of the azo dye Acid Orange-7 and bioelectricity generation in an integrated microbial fuel cell, aerobic two-stage bioreactor system in continuous flow mode at ambient temperature. *Bioresour Technol.* 2014; 156: 155-62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.036>
- [13] Wiesner K, Ohms D. Electrode kinetics and electrocatalysis of hydrogen and oxygen electrode reactions, in: *Wendt H, Ed Electrochemical Hydrogen Technologies. Electrochemical Production and Combustion of Hydrogen.* Amsterdam: Elsevier 1990; pp. 63-103.
- [14] Walling C. Fenton's reagent revisited. *Acc Chem Res.* 1975; 8(4): 125-31. <http://dx.doi.org/10.1021/ar50088a003>
- [15] Haber F, Weiss J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc R Soc A* 1934; 134: 332-51. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1934.0221>
- [16] Bossmann SH, Oliveros E, G6b S, Siegwart S, Dahlen EP, Payawan L Jr, et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemical enhanced Fenton reactions. *J Phys Chem A* 1998; 102: 5542-50. <http://dx.doi.org/10.1021/jp980129j>
- [17] Oturan M, Oturan N, Lahitte C, Trevin S. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent. Application on the mineralization of an organic micro-pollutant, pentachlorophenol. *J Electroanal Chem.* 2002; 507(1-2): 96-102. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00369-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00369-2)
- [18] Kremer ML. Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate. *Phys Chem Chem Phys.* 1999; 1(15): 3595-3605. <http://dx.doi.org/10.1039/a903915e>
- [19] Jiang C, Gao Z, Qu H, Li J, Wang X, Li P, et al. A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment: Part II. Influence of organic compounds on Fe(II)/Fe(III)

- interconversion and the course of reactions. *J Hazard Mater.* 2013; 250: 76-81  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.055>
- [20] Nidheesh PV, Gandhimathi R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination* 2012; 299: 1-15.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.011>
- [21] Davarnejad R, Mohammadi M, Ismail AF. Petrochemical wastewater treatment by electro-Fenton process using aluminum and iron electrodes: Statistical comparison. *J Water Process Eng.* 2014; 3: 18-25  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.08.002>
- [22] Ponce de Leon C, Fletcher D. Removal of formaldehyde from aqueous solutions via oxygen reduction using a reticulated vitreous carbon cathode cell. *J Appl Electrochem.* 1995; 25: 307-14.  
<http://dx.doi.org/10.1007/BF00249648>
- [23] Alvarez-Gallegos A, Pletcher D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 1. The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions. *Electrochim Acta* 1998; 44: 853-61  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00242-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00242-4)
- [24] Kolthoff IM, Belcher R. *Volumetric Analysis. Vol III. Titration Methods: Oxidation Reduction Reaction.* New York: Interscience Publishers Inc. 1957.
- [25] Qiang Z, Chang J-H, Huang Ch-P. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. *Water Res.* 2002; 36: 85-94.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00235-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00235-4)
- [26] Ca-izares P, Paz R, Sáez C, Rodrigo MA. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: a comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. *J Environ Manag.* 2009; 90: 410-20.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.10.010>

---

Received on 28-09-2015

Accepted on 14-10-2015

Published on 03-11-2015

© 2015 Díaz-Flores et al.; Licensee Revotech Press.

This is an open access article licensed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted, non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the work is properly cited.