

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

**DEGRADACIÓN DE EFLUENTES TEXTILES POR MEDIO DE LA
ELECTROGENERACIÓN HOMOGÉNEA DEL REACTIVO FENTON EN UN
FOTO REACTOR ELECTROQUÍMICO**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
CON OPCIÓN TERMINAL EN TECNOLOGÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

LIDIA JIMÉNEZ LIMA

ASESORES: DR. ALBERTO ÁLVAREZ GALLEGOS
DRA. SUSANA SILVA MARTÍNEZ

SINODALES: DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ
DR. ARMANDO HUICOCHEA RODRÍGUEZ
DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ
DRA. MARÍA DEL CARMEN FUENTES ALBARRÁN
DRA. ALINA JUANTORENA UGÁS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
COORDINACIÓN DE POSGRADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



Cuernavaca, Morelos., a 21 de agosto de 2017.

DR. PEDRO ANTONIO MÁRQUEZ AGUILAR
DIRECTOR DEL CIICAp
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "Degradación de efluentes textiles por medio de la electrogeneración homogénea del reactivo fenton en un foto reactor electroquímico" que presenta la alumna **LIDIA JIMÉNEZ LIMA** 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
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	
DR. ARMANDO HUICOCHEA RODRÍGUEZ	Aprobado	
DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ	Aprobado	
DRA. SUSANA SILVA MARTÍNEZ	APROBADO	
DRA. MARÍA DEL CARMEN FUENTES ALBARRÁN	Aprobado	
DRA. ALINA JUANTORENA UGÁS	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

A mis asesores de tesis:

DR. ALBERTO ÁLVAREZ GALLEGOS

DRA. SUSANA SILVA MARTÍNEZ

Ha sido un honor que ustedes hayan sido mis asesores, gracias a su importante colaboración y del equipo del material que me proporcionaron logre alcanzar mis objetivos en el área experimental de mis estudios de posgrado.

A los integrantes de mi jurado:

DR. ARMANDO HUICOCHEA RODRÍGUEZ

DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ

DR. GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

Es un gran orgullo tenerlos como integrantes de mi jurado, les agradezco su interés y su tiempo que invirtieron en revisar mi tesis para mejorarla.

*AL CENTRO DE INVESTIGACION EN INGENIERÍA Y CIENCIAS
APLICADAS (CIICAp)*

Les agradezco al cuerpo académico del CIICAp por su desempeño en mejorar el nivel de todas las especialidades y por darme la oportunidad de estudiar el doctorado.

DEDICATORIA

A DIOS

Por darme la vida, por bendecirme y por derramar el espíritu santo sobre mí para tener la fortaleza y entendimiento para poder lograr alcanzar mis metas.

A MI MADRE

Por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, por cuidar siempre a mis hijas y por todo el apoyo incondicional que me ha brindado.

A MI PADRE

Por todo el cariño que me diste, a pesar de tu partida tus recuerdos permanecen en mi corazón, y sigues siendo parte de mi vida.

A MI ESPOSO

Por ser una persona excepcional, por sus consejos, su comprensión y por motivarme para perseverar lo que deseo.

A MIS HIJAS

Por ser lo más grande que Dios me ha regalado, por su comprensión y cariño y por ser el motivo más grande para continuar preparándome y seguir con la ilusión de vivir.

A MIS HERMANOS

Por ser un ejemplo en mi vida, gracias por sus consejos y por el apoyo que me han brindado.

RESUMEN

En el desarrollo experimental se realizó la electrogeneración de agua oxigenada en una celda electroquímica, mediante electrodos de fibras de carbón con diferentes diseños de área de 30 cm², 180 cm², 195 cm², 230 cm², obteniendo concentraciones de 1.7mM, 2.5 mM, 3 mM y 3.5mM de H₂O₂ en 250 minutos.

Para la activación del agua oxigenada electrogenerada se utilizaron los siguientes catalizadores: Fe²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺/luz U.V, Fe³⁺/luz U.V y luz U.V. Al inicio de cada proceso de electrogeneración de H₂O₂ se utilizó una fibra 195 cm² y un catalizador por proceso, y se agregó el colorante Naranja Acido 7 (Na7), el tiempo de decoloración se realizó en 250 minutos, los mejores resultados con el mayor índice de decoloración fueron con los catalizadores de Fe²⁺/luz U.V y Fe²⁺ con una velocidad de decoloración de 0.018mM min⁻¹ y 0.016 mM min⁻¹.

En los procesos de electro Fenton se utilizaron concentraciones del Na7 de: 0.068 mM, 0.085 mM, 0.1 mM y 0.1147mM, se logró obtener una simulación mediante la ecuación de la ley integrada de primer orden que predice el tiempo de decoloración del Na7. De la concentración estequiométrica de 0.085mM se alcanzó un 99.8% de decoloración.

En los experimentos con efluente textil mediante electro-Fenton se utilizó un electrodo de carbono de 195 cm² y se alcanzó una degradación de 88% y 98.5% de decoloración en 80 minutos y con electro foto-Fenton se utilizó un electrodo de 230 cm² y se obtuvo un resultado de COT (carbono orgánico total) por debajo gama.

En este trabajo se obtuvo una decoloración del 99.4% del Na7 mediante el proceso de electro-adsorción con el electrodo de fibra de carbono, sin catálisis homogénea y sin alimentación de oxígeno industrial.

Se realizó la electro-adsorción del efluente textil con un electrodo de fibra de carbono de 200 cm² en 105 minutos obteniendo como resultados una degradación de 60.5%, el COT de 40% y 99.6% de decoloración.

ABSTRACT

In the experimental development, the electrogeneration of hydrogen peroxide was performed in an electrochemical cell, using carbon fiber electrodes with different designs of area of 30 cm², 180 cm², 195 cm², 230 cm², obtaining concentrations of 1.7 mM, 2.5 mM, 3 mM and 3.5mM H₂O₂ in 250 minutes.

For the activation of the electrogenerated hydrogen peroxide, the following catalysts were used: Fe²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺ / light U.V, Fe³⁺ / light U.V and light U.V. At the beginning of each H₂O₂ electrogeneration process, a 195 cm² fiber and a catalyst per process were used, and the Orange Acido 7 (Na₇) dye was added, the discoloration time was 250 minutes, the best results with the highest index of discoloration were with the catalysts of Fe²⁺ / UV light and Fe²⁺ with a discoloration speed of 0.018mM min⁻¹ and 0.016mM min⁻¹.

In the Fenton electro processes were used Na₇ concentrations of: 0.068 mM, 0.085 mM, 0.1 mM and 0.1147 mM, it was possible to obtain a simulation using the equation of integrated law of first order that predicts the time of discoloration of Na₇. From the stoichiometric concentration of 0.085mM, 99.8% discoloration was achieved.

In the experiments with textile effluent by electro-Fenton a carbon electrode of 195 cm² was used and a degradation of 88% and 98.5% of discoloration was reached in 80 minutes and with electrophoto-Fenton a 230 cm² electrode was used and obtained a result of TOC (total organic carbon) below range.

In this work, a decolorization of 99.4% of Na₇ was obtained through the electro-adsorption process with the carbon fiber electrode, without homogeneous catalysis and without industrial oxygen supply.

The electro-adsorption of the textile effluent was performed with a carbon fiber electrode of 200 cm² in 105 minutes, obtaining as a result a degradation of 60.5%, the TOC of 40% and 99.6% of discoloration.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Reactivos utilizados en el catolito

Tabla 2. Reactivos utilizados en el Anolito

Tabla 3. Características del Colorante NA7 y del Efluente Textil.

Tabla 4. Principales materiales y equipos utilizados

Tabla 5. Concentración de efluente textil patrón

Tabla 6. Concentración de efluente textil inicial

Tabla 4.4 Velocidad de decoloración y regresión lineal del Naranja Acido 7 (NA7)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectrofotometro Genesys 10 Uv scanning

Figura 2. a) Reactor Hach, b) Espectrofotometro Hach

Figura 3. Celda electroquímica

Figura 4. a) Cátodo de fibra de carbono b) Ánodo de malla de acero inoxidable

Figura 4.1. Electrogenación de agua oxigenada sobre un cátodo de fibra de carbono en 250 minutos. (□) 3.5 mM de H₂O₂, A_{total}=230 cm², φ= 72%. (▲) 3 mM de H₂O₂ A_{total}=195 cm², φ= 62%. (□) 1.7mM de H₂O₂ A_{total}=30 cm², φ= 82%.

Figura 4.2. (●) Electrogenación de agua oxigenada sobre un cátodo de fibra de carbono, A_{total}=180 cm², obteniendo 2.5 mM de H₂O₂ durante 250 minutos, φ= 52%. (○) Electrogenación de agua oxigenada sobre un cátodo de fibra de carbono, A_{total}: 180 cm² y luz U.V, alcanzando una concentración de 1.125 mM de H₂O₂ durante 250 minutos.

Figura 4.3. Electrolisis sobre un cátodo de fibra de carbono de área: 180 cm² y activación del agua oxigenada mediante los siguientes catalizadores: (▲) FeSO₄ y (□) FeCl₃, durante 280 minutos. (■) FeSO₄ con luz U.V y (Δ) FeCl₃ con luz U.V, durante 200 minutos.

Fig. 4.4 Cinética de los procesos de decoloración del Naranja Acido 7 (NA7): (■) Luz U.V, (○) FeCl₃, (◆) FeCl₃ + U.V, (□) FeSO₄ + FeCl₃ + U.V, (●) FeSO₄, (▲) FeSO₄ + Luz U.V.

Figura 4.5. Decoloración de las concentraciones del NA7 mediante el reactivo Electro-Fenton, sobre un cátodo de fibra de carbono de 195 cm² y 1 mM de FeSO₄, pH 2 (H₂ SO₄), 0.05 M de Na₂SO₄. (■) 0.1147 mM de NA7, (▲) 0.1 mM de NA7, (●) 0.085 mM de NA7, (□) 0.068 mM de NA7, (○) 0.055 mM de NA7.

Figura 4.5.1 (●) Decoloración de una concentración de 0.055 mM de NA7 mediante el reactivo Electro-Fenton, sobre un cátodo de fibra de carbono de 195 cm², se ajusta a R= 0.967. (—) Simulación de la decoloración del NA7.

Figura 4.5.2 (●) Decoloración de una concentración de 0.068 mM de NA7 mediante el reactivo Electro-Fenton, sobre un cátodo de fibra de carbono de 195 cm², se ajusta a R= 0.989. (—) Simulación de la decoloración del NA7.

Figura 4.5.3 (●) Decoloración de una concentración de 0.085 mM de NA7 mediante el reactivo Electro-Fenton, sobre un cátodo de fibra de carbono de 195 cm², se ajusta a R= 0.98. (—) Simulación de la decoloración del NA7.

Figura 4.5.4 (●) Decoloración de una concentración de 0.1 mM de NA7 mediante el reactivo Electro-Fenton, sobre un cátodo de fibra de carbono de 195 cm², se ajusta a R= 0.992. (—) Simulación de la decoloración del NA7.

Figura 4.6.5 (●) Decoloración de una concentración de 0.1147 mM de NA7 mediante el reactivo Electro-Fenton, sobre un cátodo de fibra de carbono de 195 cm², se ajusta a R= 0.996. (—) Simulación de la decoloración del NA7.

Figura 4.6 Naranja Acido 7, PM 350.3, 85% contenido de colorante,
 $\lambda_{\max}=483\text{nm}$

ÍNDICE

Agradecimientos	I
Dedicatoria	II
Resumen	III
Abstract	IV
Lista de tablas	V
Lista de figuras	VI

Capítulo 1. Introducción

- 1.1 Objetivo General
- 1.2 Objetivos Específicos
- 1.3 Justificación

Capítulo 2. Marco Teórico

- 2.1 Electrogenación de agua oxigenada
- 2.2 Modelación de la electroproducción de H_2O_2
- 2.3 Corriente Límite
- 2.4 Química Fenton

Capítulo 3. Metodología Experimental

- 3.1 Reactivos utilizados en el proceso de electrolisis
- 3.2 Material de cristal y Equipos
- 3.3 Determinación del espectrofotómetro
- 3.4 Análisis de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)
- 3.5 Análisis del Carbono Orgánico Total (COT)

3.6 Reactor Electroquímico

3.7 Cátodo y Ánodo

3.8 Electrogenación de H_2O_2 y degradación del NA

Capítulo 4. Resultados

4.1 Electrogenación del agua oxigenada (H_2O_2)

4.2 Activación del Agua Oxigenada (H_2O_2) electrogenerada con luz ultravioleta.

4.3 Activación del Agua Oxigenada (H_2O_2) electrogenerada con $FeSO_4$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ con luz U.V, $FeCl_3$ con luz U.V.

4.4 Cinética de la degradación del Naranja Acido 7 (NA7)

4.5 Simulación de las concentraciones del Naranja Acido 7 (NA7)

4.6 Degradación del Naranja Acido 7 (NA7)

Capítulo 5

5.1 Conclusiones

5.2 Recomendaciones

REFERENCIAS

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La situación ambiental actual exige la disminución de la emisión de contaminantes residuales provenientes de las diversas actividades de los procesos industriales, principalmente para proteger los recursos naturales no renovables como el agua que se encuentra en el mar, ríos, lagos, de esta manera se puede evitar la extinción de algunas especies de animales y cuidar la salud del ser humano, por ello existe un interés creciente en seguir innovando procesos eficientes para degradar moléculas orgánicas complejas.

En el caso de la industria textil se usan colorantes sintéticos que generalmente están diseñados para resistir la biodegradación por lo que causan severos problemas ecológicos y ambientales (Ali Özcan, 2009; S.J. Allen, 1995). La industria textil consume grandes volúmenes de agua y productos químicos para sus procesos. Estos productos químicos se utilizan para la limpieza, el blanqueado, el teñido, la impresión y el acabado. Existen más de 100000 colorantes disponibles comercialmente con más de 7×10^5 toneladas métricas de colorante producido anualmente (I.M. Banat, et al., 1996). Estos colorantes tienen varios tipos estructurales como: ácidos, reactivos, básicos, dispersos, azoicos, diazoicos, a base de antraquinona y complejos metálicos. El color es el primer contaminante que se reconoce en las aguas residuales y debe eliminarse antes de descargarlo en los cuerpos de agua o en la tierra.

Los colorantes sintéticos se utilizan para colorear muchos productos diferentes, como los textiles, el papel, los cosméticos y las drogas (Zollinger, 1987). Los colorantes azo representan más del 50% de todos los colorantes utilizados en la industria textil (Atenas et al., 2005). Se caracterizan por la presencia de grupos azo ($-N = N-$) en asociación con sistemas aromáticos y auxocromos ($-OH$, $-SO_3$, etc.). Debido a su gran grado de aromaticidad, se sabe que la mayoría de los colorantes azoicos son en gran parte no biodegradables en condiciones aeróbicas (Pagga y Brown, 1986). La presencia de cantidades muy

pequeñas en el agua (menos de 1 ppm para algunos colorantes) es altamente visible y su intenso color interfiere el paso de la luz natural y afecta la estética y la transparencia del agua y aumentando la solubilidad en lagos, ríos y otros cuerpos receptores de agua rompiendo el equilibrio natural y pueden reducirse a intermedios más peligrosos en condiciones anaeróbicas (Baughman y Weber, 1994), formando aminas aromáticas, que son tóxicos para la vida acuática (Chung y Stevens, 1993 cancerígenos (Ince et al, 1997) y mutagénicos (Chung et al. 1992) para los humanos.

Los procesos biológicos que generalmente son ineficaces en el tratamiento de aguas residuales de efluentes de colorantes sintéticos son los procesos fisicoquímicos convencionales como la adsorción en carbón activado (Pignon et al., 2003), la floculación / coagulación por un agente químico o la precipitación se aplicaron al tratamiento de dichos efluentes (Bes - Pia et al., 2003). Sin embargo, estos métodos no son destructivos ya que generan grandes volúmenes de lodo, causando la carga secundaria de contaminantes ambientales (Herrera et al., 2001; Forgacs et al., 2004). Como resultado de las desventajas que se han encontrado en los tratamientos convencionales, se utilizan los nuevos Procesos de Oxidación Avanzada (POA) se han empleado con éxito por su rapidez en el tratamiento de contaminantes orgánicos persistentes, los más comunes son: el reactivo de Fenton, el proceso foto-Fenton, la ozonización, la descarga electroquímica de alto voltaje (corona, plasma), fotocatalisis heterogénea, sonólisis, irradiación ultrasónica, degradación fotolítica de microondas, y diversas combinaciones de estos métodos.

Una tecnología que tiene gran interés y eficiencia en la degradación de efluentes textiles es el proceso electro-Fenton, en donde se realiza la electroproducción de agua oxigenada que es activada mediante la presencia del reactivo Fenton (iones de Fe^{2+}) que se basa en la generación in situ del radical Hidroxilo (OH^\bullet), que se caracteriza por ser un agente altamente oxidante y no selectivo, permitiendo alcanzar la mineralización de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas, obteniendo al final agua (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2). En la tabla 1.1 se muestra que el radical hidroxilo tiene un alto potencial de oxidación después del flúor y esto muestra la

importancia que tiene para que se utilice en el desarrollo de tecnologías de tratamientos de remoción de color de aguas residuales textiles.

Tabla 1.1 Potenciales estándar de reducción de los oxidantes más fuertes usados en la destrucción de orgánicos contaminantes, en solución acuosa.

Oxidante	Potencial de oxidación / V vs. Electrodo normal de H ₂
Fluoruro	3.05
Radical hidroxilo (OH [•])	2.8
Radical sulfato	2.6
Ion ferrato	2.2
Ozono	2.1
Ion peroxodisulfato	2.0
Agua oxigenada	1.76
Ion permanganato	1.67
Hidroperoxilo	1.65
Ion permanganato	1.51
Ion dicromato	1.36
Cloro	1.35
Dióxido de manganeso	1.23
Oxígeno	1.23
Bromuro	1.07

El colorante Naranja Acido 7 (NA7) es uno de los más utilizados en las operaciones de teñido de tejidos de lana. La molécula NA7 es compleja presenta un grupo fenólico, un grupo naftalénico y una unión azo, se ha utilizado ampliamente como un compuesto modelo para estudiar la biodegradación de los colorantes azoicos. Este colorante es considerado como una sustancia toxica, no biodegradable y resistente a tratamientos fisicoquímicos convencionales por consecuencia lo convierte en un en una amenaza para el medio ambiente.

Se han realizado importantes estudios para obtener la degradación del NA7, algunos grupos de investigación emplearon una electrocoagulación (Daneshvar et al), reacciones de foto-Fenton en presencia de luz solar natural (Bandara et al.), un sistema catalítico de asistencia fotográfica, Fe³⁺ / nafion / fibras de vidrio (Kiwi et al), realizaron oxidación fotocatalítica en presencia de TiO₂ (Ray et al).

En el presente trabajo experimental se muestran los resultados obtenidos del proceso electro-Fenton que se utilizó para la degradación del colorante Naranja Acido 7 (NA7), que se realizó en la celda del catolito, usando un electrodo de fibra de carbono para la electrogeneración de agua oxigenada en presencia del catalizador Fe^{2+} para la formación de los radicales OH^\bullet que son los que producen la decoloración del NA7.

1.2 Objetivo General

Diseñar/modificar un circuito hidráulico y probar en un reactor fotoelectroquímico para desarrollar el reactivo Fenton por medio de una catálisis homogénea.

1.3 Objetivos Específicos:

- Diseñar y construir un reactor foto-electroquímico en un circuito hidráulico
- Electrogeneración de H_2O_2 (carbón de fibra)
- Activación de H_2O_2 sin luz UV.
- Activación de H_2O_2 con luz UV.
- Evaluación de la activación de H_2O_2 por medio de catalizadores homogéneos.
- Degradación del Naranja Acido 7 (NA7)
- Generar correlaciones matemáticas a través de resultados experimentales para la simulación del tiempo de decoloración a diferentes concentraciones del NA7.
- Decoloración del NA7 mediante la adsorción con electrolisis.
- Degradación del efluente textil real mediante Electro-Fenton

- Decoloración del efluente textil real mediante la adsorción con electrolisis.

1.4 Justificación

El desarrollo científico permite aportar nuevas alternativas para mejorar las condiciones del medio ambiente disminuyendo la emisión de contaminantes. Una aportación relevante se enfoca en cuidar que el agua se encuentre limpia, sobre todo porque es un recurso natural y vital para los seres vivos. Con el alto incremento poblacional este líquido se ha escaseado y además considerando que una de las industrias que genera mayor daño al ambiente es la industria textil por utilizar colorantes sintéticos en su procesos de teñido que contaminan principalmente el agua. Estos se clasifican en compuestos azoicos que tiene un cromóforo en su estructura, son no biodegradables y al final del proceso se vierten en los cuerpos receptores de aguas, ocasionando el impedimento de la penetración de los rayos de la luz solar, produciendo alteraciones al ecosistema.

Para disminuir la concentración de contaminantes químicos en los efluentes textiles se han realizado diferentes tipos de experimentos para lograr eliminar el alto contenido de materia orgánica antes de ser descargada en los ríos lagos y mares, para evitar daños irreversibles a la vida acuática y al ser humano. Se evaluó mediante un reactor electroquímico el proceso de electro-Fenton y se obtuvo la degradación del colorante naranja ácido 7 y del efluente textil de la industria Burlington de Yecapixtla Morelos.

La importancia de los avances científicos es encontrar resultados que sean eficientes para minimizar los contaminantes que se emiten al medio ambiente, y promoverlos para lograr que las industrias adquieran las patentes para acelerar el desarrollo de las tecnologías en sus procesos.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Electrogeneración de agua oxigenada

En este proceso se diseña un modelo electroquímico teórico que existe para predecir la electrogeneración y acumulación de H_2O_2 en el compartimiento catódico de un reactor electroquímico y resultados experimentales de la decoloración de efluentes sintéticos. Los detalles y desarrollo del modelo electroquímico teórico para predecir la generación de H_2O_2 se pueden encontrar en trabajos llevados a cabo dentro del grupo de investigación en el que está insertada esta investigación (Acevedo, 2013).

2.2 Modelación de la electroproducción de H_2O_2

El modelo electroquímico teórico para predecir la generación de H_2O_2 existente está basado en varios supuestos:

- El reactor electroquímico trabaja en estado estacionario.
- Las especies presentes en el sistema son las involucradas en las dos principales reacciones electroquímicas que tienen lugar.
- La energía suministrada al reactor asegura que el mismo trabaje a la corriente límite.

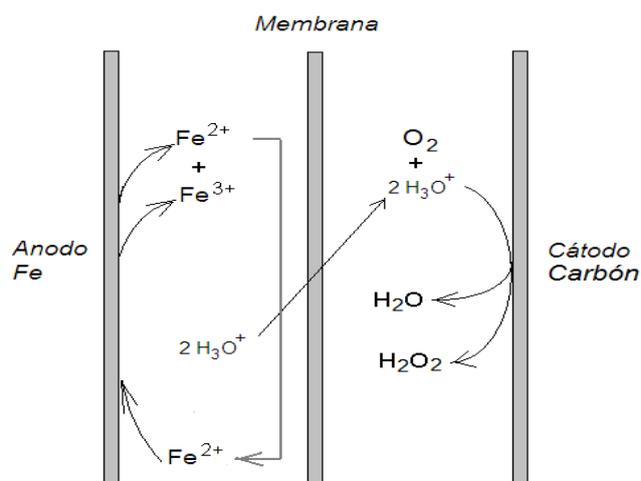


Figura Principales reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en la celda electroquímica. En el lado del cátodo es donde se desarrolla el proceso Fenton al entrar en contacto el H_2O_2 electrogenerada con la materia orgánica tóxica en la presencia de iones $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y medio ácido, que se agregan como catalizador. Las reacciones electroquímicas descritas en la figura 2.1, se realizan teniendo en cuenta, a su vez, las siguientes condiciones: 1) la diferencia de potencial aplicado corresponde a la corriente límite observada y 2) las reacciones electroquímicas seleccionadas (y mostradas en la figura 2.1) son la únicas que ocurren, por lo tanto, la transformación electroquímica más importante (reducción catódica del oxígeno disuelto para formar agua oxigenada) puede ser evaluado por medio de la ley de Faraday.

2.3 Corriente Límite.

En un reactor electroquímico, la máxima transformación se obtiene a la corriente máxima en la que una reacción electroquímica puede realizarse, llamada también corriente límite (i_L). La i_L depende de varios parámetros experimentales que están relacionados entre sí. Entre ellos se puede mencionar a los más importantes: la geometría y material del electrodo, el electrólito, la hidrodinámica, la geometría del reactor, la concentración de la especie electroactiva, el transporte de masa de la materia electroactiva, la reacción electroquímica considerada y la constante de Faraday, entre otros. Para el caso de una reacción de reducción, la corriente límite puede ser representada en un eje cartesiano: corriente observable (i en amperes) vs. potencial aplicado (E en volts), ver la figura 2.2.

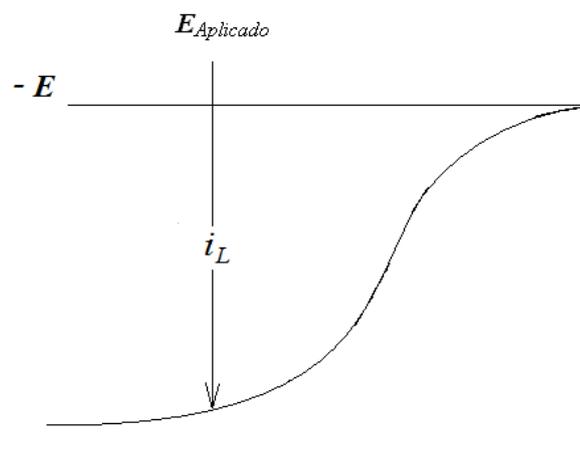


Figura 2 Voltamograma para una reacción de reducción idealizada. El E_{Aplicado} corresponde a la corriente límite.

Se puede observar que el potencial aplicado es el que asegura una máxima transformación electroquímica, (i_L) electroquímica, aumentando más la energía (E_{Aplicado}) al electrodo, no incrementa la transformación electroquímica. Cuando un electrodo está operando en la corriente límite (i_L), el transporte de masa (km) hacia el electrodo se relaciona con ella por medio de la siguiente ecuación (Landau, 1981):

$$i_L = nFAk_m c \quad 2.1$$

Donde:

i_L : corriente límite (A)

n : número de electrones involucrados en la reacción

F : constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹)

A : área del electrodo (m²)

km : coeficiente de transferencia de masa (m.s⁻¹)

c : concentración de la especie electroactiva (mol.m⁻³)

La i_L puede ser conocida teóricamente si se conocen los parámetros de los cuales depende. Para los dos primeros (ver ecuación 2.1) no hay ningún problema en su evaluación teórica. Sin embargo, el cálculo del área del cátodo empieza a ser ya un problema, porque el material es un carbón vítreo reticulado. El área específica (A_e) del material (4000 m².m⁻³) se calculó por medio de microfotografías y los detalles se han discutido en otras investigaciones (Friedrich *et al.*, 2004). De esta forma, el área geométrica del

cátodo resulta de multiplicar el área específica por el volumen del electrodo, así la ecuación 2.1 se transforma en la ecuación 2.2.

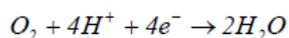
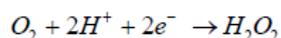
$$i_L = nFA V k c_m \quad (2.2)$$

Donde:

Ae: área específica del electrodo (m^{-1})

Ve: volumen del electrodo (m^3)

El coeficiente de transferencia de masa es un parámetro que se determina experimentalmente (Enciso et al., 2009) cuando se trazan los voltamogramas de la reacción electroquímica seleccionada. Una vez corrido el voltamograma (ver ejemplo la figura 2.2) se determina experimentalmente la corriente límite y de la ecuación (2.2) se despeja el k_m . En el caso de la reducción catódica del O_2 sobre una superficie de carbón, las reacciones esperadas simultáneamente son dos (Brillas et al., 2009):



Además, la reducción del O_2 es una reacción extremadamente lenta y en otros procesos electroquímicos se ha estudiado cambiarla por otra más rápida (Navarro et al., 2010). Sin embargo, en este estudio, no es posible cambiarla, porque es la reacción principal que da origen al reactivo Fenton. Como una consecuencia, los voltamogramas registrados, para la reducción del oxígeno sobre una superficie de carbón en condiciones favorables para desarrollar el proceso Fenton, se parece a la curva idealizada de la figura 2.3a. La curva 2.3b es una reacción modelo hipotética y solamente se presenta para fines comparativos. Es evidente que la curva 2.3a no presenta una corriente límite en todo el ámbito de energía (voltaje aplicado) estudiado. La corriente aumenta como una consecuencia del voltaje aplicado y cuando éste deviene muy grande, la corriente crece rápidamente, en forma exponencial, indicando la generación de H_2 . El caso de la curva 2.3b, es dramáticamente diferente. En

este caso, sí es posible observar una corriente límite y si el potencial continúa aumentando, también se observa un aumento exponencial de la corriente, indicando la generación de H_2 .

2.4 Química Fenton

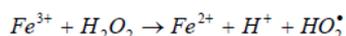
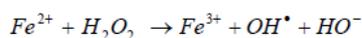
Desde que se documentó (Fenton 1894) que la oxidación del ácido tartárico por medio del agua oxigenada podía ser catalizada por los iones Fe_{2+} , una gran cantidad de trabajo se realizó sobre este tema. Rápidamente se entendió que H_2O_2 es usado como el principal oxidante y que por medio de interacciones químicas con el ión Fe_{2+} libera un poderoso oxidante que es capaz de oxidar, de una forma no selectiva, moléculas orgánicas. Este hecho, despertó un enorme interés, principalmente en los medios académicos, porque bajo este enfoque, la oxidación controlada de la materia orgánica podría tecnológicamente orientarse a procesos bioquímicos (Sawyer *et al*, 1993), ambientales (Sedlak y Hoigne, 1994), en los que intervienen aguas naturales (Voelker *et al*, 1996), síntesis orgánica (Tomat y Rigo, 1970) y tratamiento de efluentes industriales (Boye *et al* 2006; Sirés *et al*, 2007).

Al inicio, se pensó que era muy sencillo documentar las simples interacciones químicas de iones Fe_{2+} con el H_2O_2 para describir un marco teórico consistente que pudiera explicar y controlar cuidadosamente la oxidación de la materia orgánica. De esta forma, en 1932 se propuso (Bray y Gorin 1932) por primera vez la hipótesis de que el ion Fe_{IV} era el oxidante resultante de las interacciones Fe_{2+} - H_2O_2 y responsable de la oxidación de los orgánicos.

Sin embargo, el mecanismo propuesto no pudo explicar las observaciones experimentales durante la oxidación de la materia orgánica y rápidamente se abandonó esta propuesta.

2.2 Radicales Libres. Pocos años después una hipótesis mejor fue propuesta (Haber y Weiss 1934) y se propuso al radical OH como el responsable de la oxidación de los orgánicos. Durante los siguientes años, varios autores (Baxendale 1946; Merz y Waters 1947; Uri 1951; Barb et al, 1951; Baxendale 1957) propusieron los primeros mecanismos cinéticos y estequiométricos que explicaban la formación de los radicales libres, OH, a partir de las interacciones $Fe^{2+}/Fe^{3+}-H_2O_2$.

Aunque este enfoque no será discutido en detalle en esta tesis, la principal idea puede representarse, de una forma simple, mediante el siguiente par de ecuaciones:



La primera ecuación describe la formación del radical libre (OH) y la segunda explica el mecanismo de regeneración del catalizador (Fe^{2+}) con la formación simultánea de otro radical HO_2^{\bullet} (con un poder oxidante mucho menos fuerte) que participa también en la oxidación de la materia orgánica.

De esta forma, el agua oxigenada se consume en su totalidad casi estequiometricamente para producir ambos radicales mediante una cadena redox (oxidación/reducción de los iones hierro). Este mecanismo, detallado en otra parte (Lucas y Peres, 2006) puede representarse, en forma simplificada, por medio de la figura 2.1.

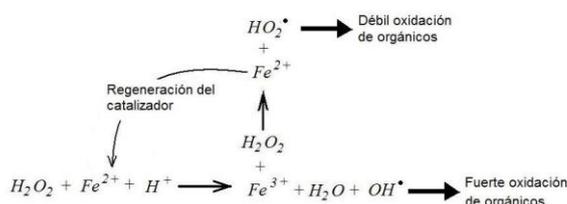


Figura 2. Formación de oxidantes (radicales libres) mediante la activación del agua oxigenada en presencia de una cadena redox (Fe^{2+}/Fe^{3+}) que se mantiene.

CAPÍTULO 3

Metodología experimental

En este capítulo se mencionan todos los reactivos, el material, el equipo y la metodología que se realizó en los procesos de Electrogeneración de H₂O₂, Electro-Fenton con luz UV, Electro-Fenton, para la degradación de NA7 y del Efluente Textil, y los procesos de Adsorción y Electro-Adsorción del NA7 y del efluente Textil.

Se explica experimentalmente la desorción del NA7 y del efluente textil que se adsorbió en el electrodo de fibra de carbón que se evaluó en el proceso de electrolisis.

3.1 Reactivos utilizados en el proceso de electrolisis

Reactivos del catolito	Concentración Molar en 450 ml	Solución Stock (Molar)	Volumen (ml)
Ácido Sulfúrico en el catolito (H ₂ SO ₄)	0.01	1	4.5
Sulfato de Sodio (NaSO ₄)	0.05	0.5	45
Sulfato Ferroso (FeSO ₄)	0.001	0.02	22.5

Cloruro Férrico (FeCl ₃)	0.001	0.02	22.5
Cloruro Férrico (FeCl ₃)	0.001	0.02	22.5

Tabla 1. Reactivos utilizados en el catolito

Reactivos del catolito	Concentración Molar en 200 ml	Solución Stock (Molar)	Volumen (ml)
Ácido Sulfúrico en el Anolito (H ₂ SO ₄)	0.8	18	8

Tabla 2. Reactivos utilizados en el Anolito

Materia Orgánica	Concentración	Solución Stock	Longitud de onda Máxima (nm)
Colorante Naranja Acido 7 (NA7)	(0.1147, 0.1, 0.085, 0.068, 0.055) mM	2.5 mM	483
Efluente Textil	71 ppm	1275 ppm	670

Tabla 3. Características del Colorante NA7 y del Efluente Textil.

3.2 Material de cristal y Equipos

Material	Equipos
Celda electroquímica tipo H	Espectrofotómetro HACH DR/4000

Reactor tubular (DI:32mm, DE:44mm, L:129mm)	Reactor HACH de digestión para DQO
Vaso de precipitado	Espectrofotómetro Genesys 10 Uv scanning
Mangueras cristal	Lámpara de luz U.V., de 15W
Bureta	Fuente de alimentación
Matraz erlenmeyer	Multímetro
Pipetas	pH metro

Tabla 4. Principales materiales y equipos utilizados

3.3 Determinación del espectrofotómetro

Un espectrofotómetro es un instrumento utilizado para cuantificar y determinar a qué longitud de onda la muestra absorbe la luz y la intensidad de la absorción. La absorbancia de una solución es directamente proporcional a su concentración.

El espectrofotómetro utilizado en laboratorio es marca Genesys 10 Uv scanning, (figura 1). Se lleva un procedimiento para analizar la absorbancia de las muestras, inicialmente se calibra con el blanco que está compuesto por agua destilada y se corre la línea base, después se coloca el colorante NA7 y se hace un barrido de longitud de onda en un intervalo de 300 nm a 800 nm. Con el efluente textil también se calibra con agua destilada y se hace un barrido de potencial de 190 nm a 1100 nm.

Las muestras se analizaron durante 250 minutos, es el tiempo en que duran los procesos de electrolisis. La absorbancia que se obtiene a partir de la longitud de onda máxima, determina la cantidad de decoloración del NA7 y del efluente textil.



Figura 1. Espectrofotometro Genesys 10 Uv scanning

3.4 Análisis de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo.

Las sustancias orgánicas e inorgánicas oxidables presentes en la muestra, se oxidan mediante reflujo cerrado en solución fuertemente ácida (H_2SO_4) con un exceso de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en presencia de sulfato de plata (Ag_2SO_4) que actúa como agente catalizador, y de sulfato mercurico (HgSO_4) adicionado para eliminar la interferencia de los cloruros.

Para el análisis de DQO del Naranja Acido 7 (NA7), se toma como referencia el DQO teórico del NA7, es un parámetro que ayuda a seleccionar el vial indicado para las muestras obtenidas en los experimentos, que puede ser 150ppm o 1500ppm. Con las muestras obtenidas en la degradación del NA7 se utilizaron viales de 150 ppm, como se indica en el siguiente procedimiento:

- Se prepara un blanco: se agregan 2 ml de agua destilada al vial de 150 ppm.
- Se agregan 2ml de la muestra obtenida del NA7 al vial de 150ppm.
- Los viales del blanco y de muestra del NA7 se colocan en el reactor Hach de digestión, (figura 2 a) durante 2 horas a una temperatura de 150°C.

- El vial se saca del reactor y se enfría hasta alcanzar la temperatura ambiente.
- El valor de DQO se determina en el espectrofotómetro Hach (figura 2 b), el vial que contiene el blanco se coloca en el espectrofotómetro y se calibra a cero, después se coloca la muestra del NA7 y se obtiene el valor de DQO en mgL^{-1} (ppm).



Figura 2. a) Reactor Hach, b) Espectrofotómetro Hach

En el análisis de DQO del efluente textil, se realiza experimentalmente la caracterización de la concentración inicial de la muestra patrón del efluente textil, utilizando un vial de 1500 ppm, y en el factor de dilución de 10 y de 5 de la muestra patrón del efluente textil se utilizaron viales de 150 ppm. Los valores obtenidos de las concentraciones del efluente en ppm como se muestra en la tabla 3, se toman de referencia para obtener un DQO teórico aproximado de la concentración inicial en los procesos de electrolisis de degradación del efluente textil. Las muestras obtenidas durante la electrolisis en la degradación del efluente textil, se analizan en viales de 150 ppm, y se realiza el mismo procedimiento anterior.

Efluente Textil	Concentración DQO (ppm)
Muestra patrón	1266
Factor de dilución = 10	1286
Factor de dilución = 5	1250

Tabla 5. Concentración de efluente textil patrón

3.5 Análisis del Carbono Orgánico Total (COT)

Indica la cantidad total de carbono orgánico presente de una muestra, expresándolo en mg/L (ppm). El COT se cuantifico empleando el método de oxidación con persulfato de potasio.

Para el análisis de TOC del Naranja Acido 7 (NA7), se toma como referencia el COT teórico del NA7, es un parámetro que indica una aproximación de la concentración experimental inicial, el vial que se utiliza es de 20 ppm, como se indica en el siguiente procedimiento:

- Se prepara un blanco: se agregan 0.2 mL de ácido buffer en un volumen de 5 ml de agua destilada y se agita la solución durante 10 minutos.
- Se extraen 5 ml de la muestra del NA7 y se agregan en la muestra 0.20 mL de ácido buffer, se agita la solución durante 10 minutos.
- Se vacían dos sobres de persulfato en los viales del COT uno para el blanco y el otro para la muestra del NA7, y se agita durante 10 minutos.
- Se agregan 3 ml de la muestra que contiene agua destilada y buffer a un vial del COT que contiene persulfato, y 3 ml de la otra muestra que contiene NA7 y buffer al otro vial del COT.
- En el interior de cada vial se introduce una ampolla que tiene un indicador de pH.
- Los dos viales de COT se colocan en el reactor Hach de digestión, (figura 3.3 a) durante 2 horas a una temperatura de 105°C.
- El vial se saca del reactor y se enfría hasta alcanzar la temperatura ambiente.
- El valor del COT se determina en el espectrofotómetro Hach (figura 2 b), el vial que contiene el blanco se coloca en el espectrofotómetro y se calibra a cero, después se coloca la muestra del NA7 y se obtiene el valor de COT en mgL^{-1} (ppm).

La muestra inicial en el proceso de electro-Adsorción del efluente textil se caracterizó mediante el análisis del COT en un vial de 20 ppm, se utilizó un factor de dilución de 2, como se indica en la tabla 6. La muestra final que se

obtuvo en este proceso se analizó sin diluirse, y se cuantificó la mineralización mediante el COT, siguiendo el mismo procedimiento del análisis del COT.

Efluente Textil	Concentración COT (ppm)
Muestra inicial Factor de dilución= 2	21.8

Tabla 6. Concentración de efluente textil inicial

3.6 Reactor Electroquímico

En este proceso se utilizaron celdas electroquímicas de tipo H. Estas celdas contienen soluciones, que corresponden al catolito (se realiza la reducción) que tiene un volumen de 450 ml y al anolito (se realiza la oxidación) con un volumen de 180 ml, estas celdas se encuentran separadas por una membrana permeable de tipo nafion ® 117, que permite el transporte por migración de protones desde el seno de la solución del anolito hasta el compartimiento del catolito.

En el catolito se encuentra el electrodo de fibra de carbono y en el anolito una malla de acero inoxidable que se encuentran conectados a una fuente de alimentación en donde se aplica una energía potencial, el flujo de electrones viaja del ánodo hacia el cátodo. El catolito tiene una entrada de oxígeno industrial que lo mantiene saturado dentro de la solución que tiene entradas y salidas del fluido que se transporta a un reactor tubular mediante un sistema hidráulico. En la figura 3, se muestra la celda electroquímica.

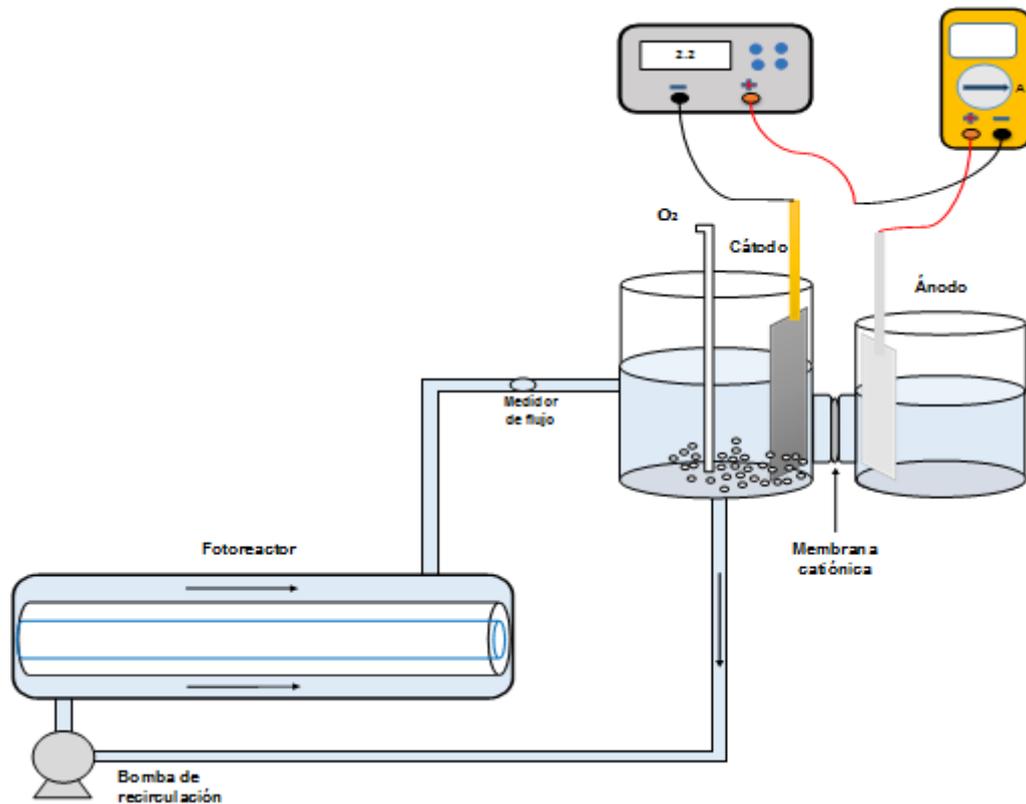


Figura 3. Celda electroquímica

3.7 Cátodo y Ánodo

Se diseñaron diferentes áreas de cátodos de fibra de carbono (30 cm^2 , 180 cm^2 , 195 cm^2 , 230 cm^2) para mejorar el incremento de la concentración de H_2O_2 , durante 250 minutos. El cátodo está cubierto por una placa de cobre que se reviste por resina epóxica, y alambre de cobre que sale por la superficie de la resina, permitiendo la conductividad que asegura el paso de la corriente eléctrica, (figura 4 a).

Se diseñó un ánodo que está formado por una malla de acero inoxidable, tiene de área 29 cm^2 . Tiene una superficie extra que se conecta a la fuente de alimentación, (figura 4 b).



Figura 4. a) Cátodo de fibra de carbono b) Ánodo de malla de acero inoxidable

3.8 Electrogeneracion de H_2O_2 y degradación del NA7

La electrogeneracion de H_2O_2 se genera en el catolito mediante la reducción de oxígeno que se produce cuando el oxígeno disuelto entra en contacto con el electrodo de fibra de carbono, que al reaccionar con los protones que atraviesan la membrana catiónica, forman como producto agua oxigenada, durante 250 minutos. Los reactivos utilizados para preparar la solución del anolito fueron, Sulfato de Sodio y ácido sulfúrico, las concentraciones se mencionan en la tabla 1.

La degradación del NA7

CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Electrogenación del Agua Oxigenada (H_2O_2).

La acumulación de agua oxigenada se obtuvo mediante el arreglo de tres áreas ajustadas de electrodos de fibras de carbono de 230cm^2 , 200cm^2 y 195cm^2 , se evaluaron en el reactor electroquímico mostrado en la figura 3.

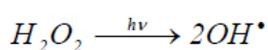
Los procesos de electrolisis para electrogeneración de H_2O_2 se realizaron en el catolito utilizando como electrodo una fibra de carbono, con una solución acida (pH 2, con H_2SO_4) de 450 ml conteniendo: 0.05 M Na_2SO_4 , y entrada de oxígeno constante. Esta solución se encuentra separada mediante una membrana Nafion® 117 permeable que transporta los cationes del anolito hacia el catolito. En el anolito se utiliza un electrodo de malla de acero inoxidable con área de 29 cm^2 , está formado por una solución de 0.8M de H_2SO_4 . La energía de potencial aplicada fue de 2.2 Voltios, durante 250 min. En la figura 4.1 se muestra que en los círculos negros se alcanzan los mejores resultados utilizando un electrodo de 230 cm^2 obteniendo una concentración de 3.5mM de H_2O_2 con una ϕ (eficiencia) de 72%, durante 250 minutos.

4.2 Activación del Agua Oxigenada (H_2O_2) electrogenerada con luz ultravioleta.

La activación de agua oxigenada electrogenerada mediante luz ultravioleta se evaluó en un fotoreactor electroquímico mostrado en la fig.3.7. En el proceso electrolítico se utilizó en el catolito un electrodo de 180 cm^2 para la electrogeneración de H_2O_2 durante 250 minutos, activándose desde el inicio de la electrolisis con la irradiación de luz ultravioleta ($\lambda=352\text{nm}$). Con una solución acida (pH 2, con H_2SO_4) de 450 ml conteniendo: 0.05 M Na_2SO_4 .

En la fig. 4.2 se presentan dos procesos de electrolisis diferentes, el círculo negro muestra la acumulación de H₂O₂ sin luz ultravioleta obteniendo una concentración final de 2.5 mM y el círculo blanco presenta una acumulación y activación de H₂O₂ con luz ultravioleta, con una concentración final de 1.125mM.

Comparando los dos procesos se concluye que la Luz Ultravioleta está formando radicales OH, que están activando el agua oxigenada que se está electrogenerando, (ecuación 4.2) es más lenta la activación del agua oxigenada que se está electrogenerado, que la activación con agua comercial.



Ecuación 4.2

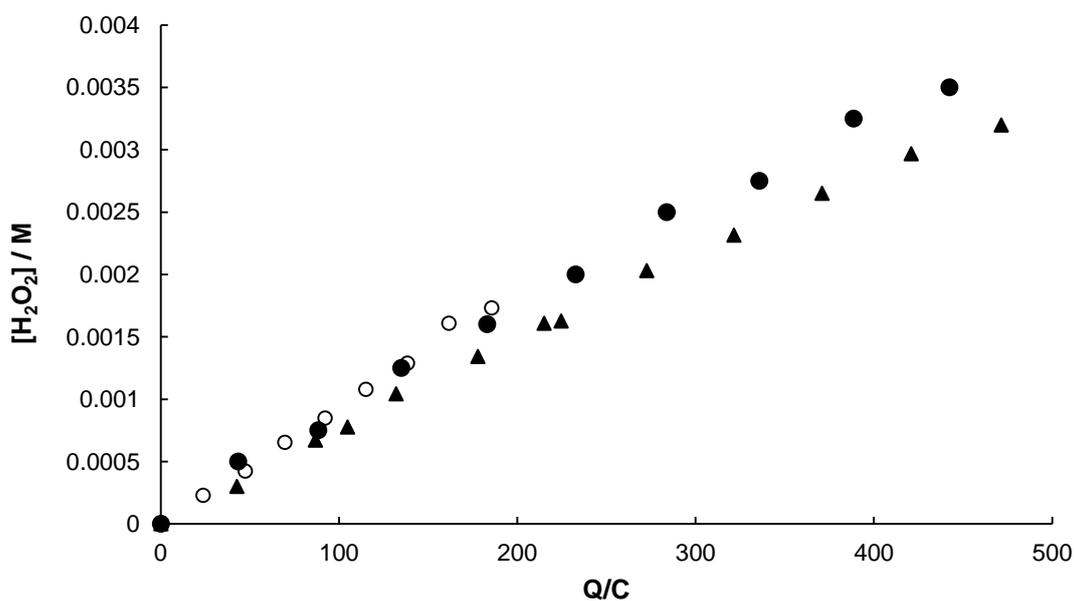


Figura 4.1. Electrogeneración de agua oxigenada sobre un cátodo de fibra de carbono en 250 minutos. (●) 3.5 mM de H₂O₂, A_{total}=230 cm², φ= 72%. (▲) 3 mM de H₂O₂ A_{total}=195 cm², φ= 62%. (○) 1.7mM de H₂O₂ A_{total}=30 cm², φ= 82%.

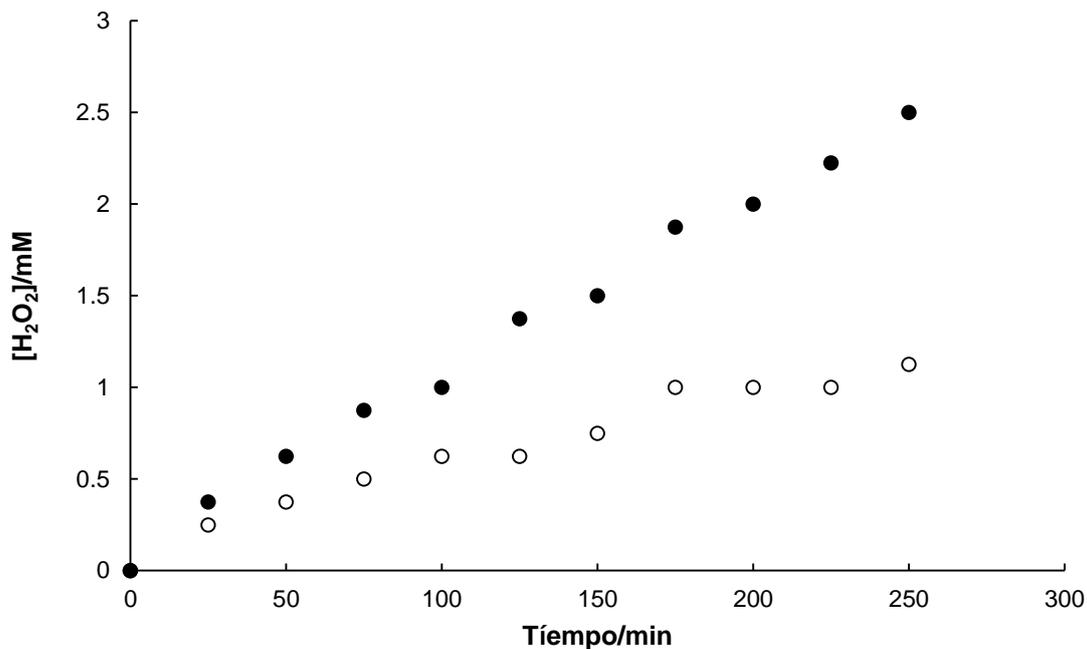


Figura 4.2. (●) Electrogeneración de agua oxigenada sobre un cátodo de fibra de carbono, $A_{\text{total}}=180 \text{ cm}^2$, obteniendo 2.5 mM de H_2O_2 durante 250 minutos, $\varphi= 52\%$. (○) Electrogeneración de agua oxigenada sobre un cátodo de fibra de carbono, $A_{\text{total}}: 180 \text{ cm}^2$ y luz U.V, alcanzando una concentración de 1.125 mM de H_2O_2 durante 250 minutos.

4.3 Activación del Agua Oxigenada (H_2O_2) electrogenerada con FeSO_4 , FeCl_3 , FeSO_4 con luz U.V, FeCl_3 con luz U.V.

En los cuatro procesos de electrolisis se inició la electrogeneración de agua oxigenada al mismo tiempo que la activación del agua oxigenada mediante los catalizadores con FeSO_4 , FeCl_3 , FeSO_4 con luz U.V y FeCl_3 con luz U.V. Se utilizó un electrodo de 180 cm^2 durante 200 y 280 minutos. En la fig. 4.3 se muestran los resultados en donde se analizaron las cuatro diferentes pruebas experimentales para la activación de H_2O_2 , se observa que el agua oxigenada se activa en todos los procesos.

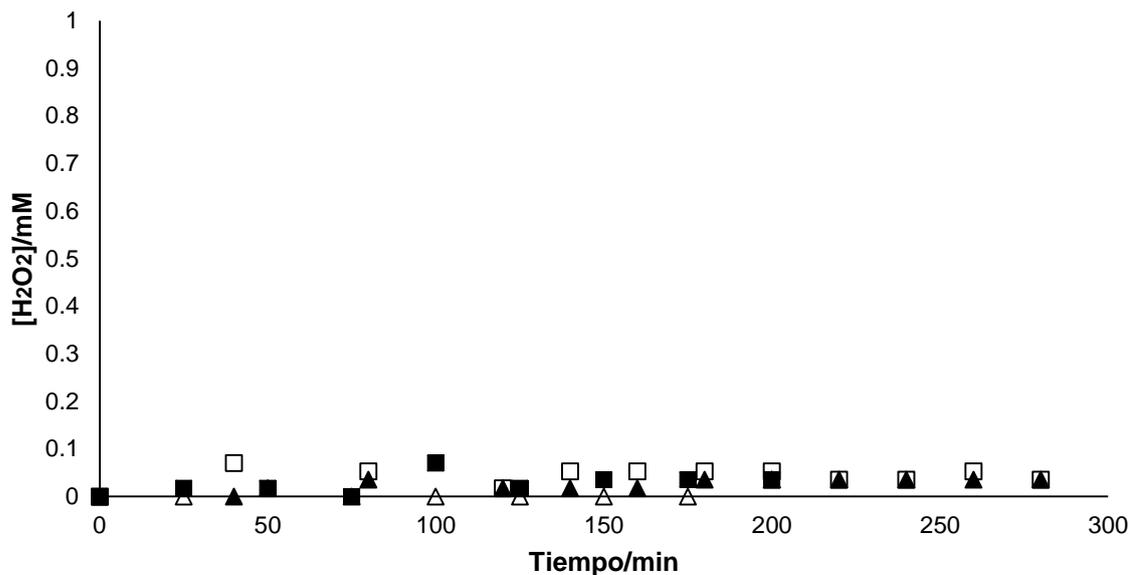


Figura 4.3. Electrolisis sobre un cátodo de fibra de carbono de área: 180 cm² y activación del agua oxigenada mediante los siguientes catalizadores: (▲) FeSO₄ y (□) FeCl₃, durante 280 minutos. (■) FeSO₄ con luz U.V y (Δ) FeCl₃ con luz U.V, durante 200 minutos.

4.4 Cinética de la degradación del Naranja Acido 7 (NA7)

Los procesos de decoloración de 0.085 mM de NA7 se evaluaron con diferentes catalizadores que se muestran en la figura 4.5, se realizaron mediante la activación del agua oxigenada electrogenerada sobre un cátodo de carbono de 230cm², con un potencial de 2.2 voltios, cada proceso se analiza mediante la aplicación de la cinética para determinar el comportamiento de la velocidad de remoción del color, los resultados experimentales se comparan en la tabla 4.4.

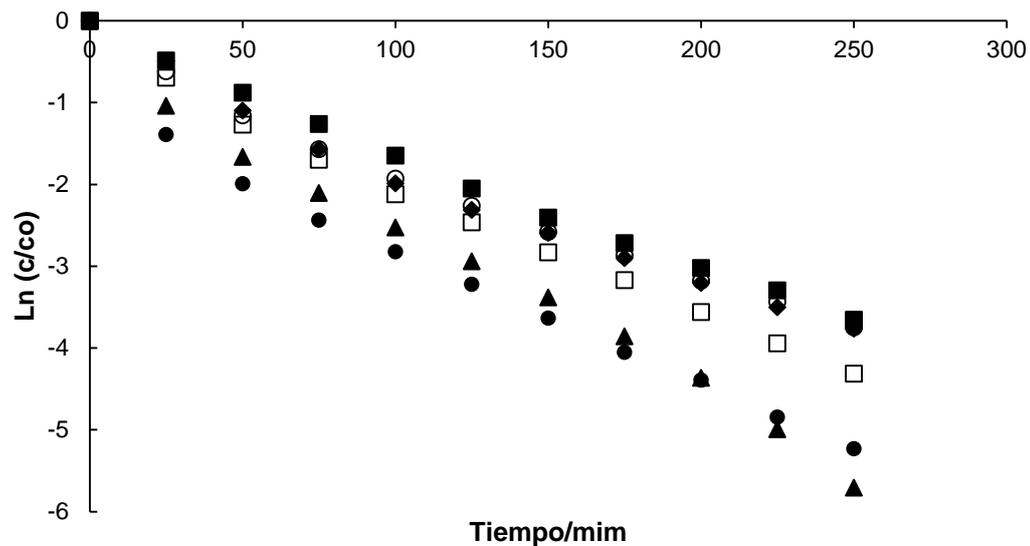


Fig. 4.4 Cinética de los procesos de decoloración del Naranja Acido 7 (NA7): (■) Luz U.V, (○) FeCl₃, (◆) FeCl₃ + U.V, (□) FeSO₄ + FeCl₃ + U.V, (●) FeSO₄, (▲) FeSO₄ + Luz U.V.

PROCESO	K (min ⁻¹)	R ²
FeCl ₃	0.0143	0.9824
LUZ UV	0.0144	0.9954
FeCl ₃ + LUZ UV	0.0147	0.9806
FeSO ₄ + FeCl ₃ + LUZ UV	0.0164	0.9895
FeSO ₄	0.0186	0.964
FeSO ₄ + LUZ UV	0.0207	0.9885

Tabla 4.4 Velocidad de decoloración y regresión lineal del Naranja Acido 7 (NA7)

4.5 Simulación de las concentraciones del Naranja Acido 7 (NA7)

La simulación del Naranja Acido 7 (NA7) se estudió siguiendo los resultados experimentales de las concentraciones de: 0.055 mM, 0.068 mM, 0.085 mM, 0.1 mM y 0.1147 mM del Na7 (figura 4.6). La velocidad de decoloración del Naranja Acido 7 se ajusta a la ecuación de pseudo primer orden que se expresa mediante las siguientes ecuaciones a partir de la ley integrada:

$$-\frac{dC}{dt} = k * C_0 \quad \text{Ecuación 4.5}$$

Al integrar la ecuación 4.6 se obtiene:

$$\ln \frac{C_1}{C_0} = -kt \quad \text{Ecuación 4.5.1}$$

$$C_1 = C_0 e^{-kt} \quad \text{Ecuación 4.5.2}$$

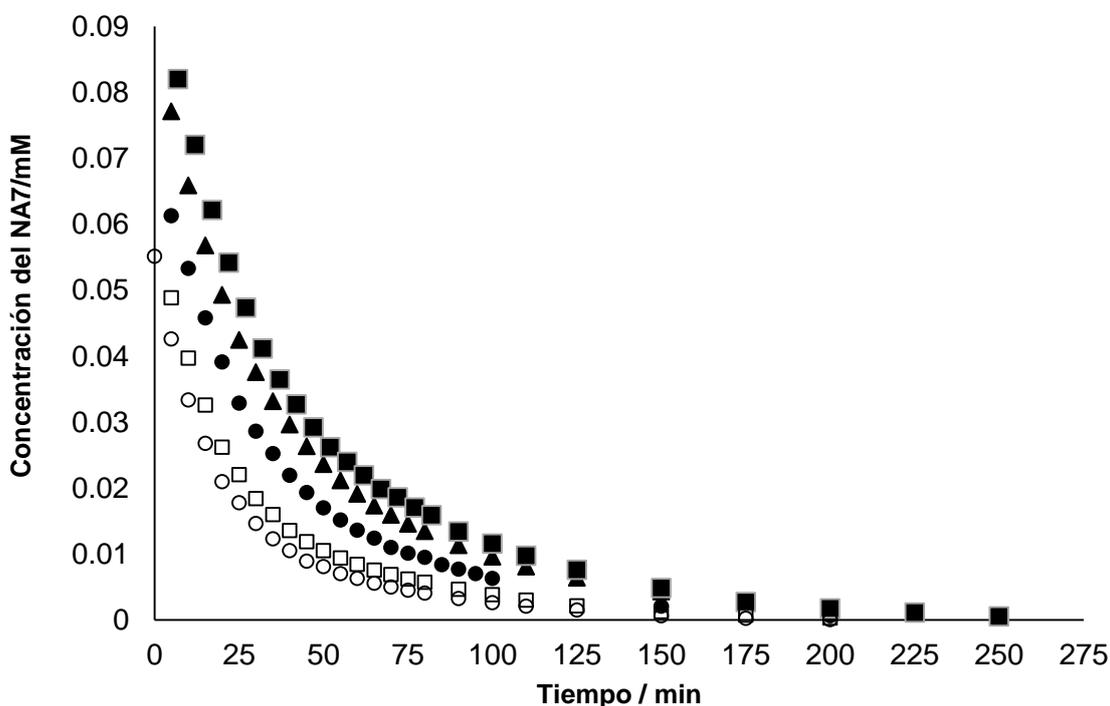


Figura 4.5. Decoloración de las concentraciones del NA7 mediante el reactivo Electro-Fenton, sobre un cátodo de fibra de carbono de 195 cm² y 1 mM de FeSO₄, pH 2 (H₂ SO₄), 0.05 M de Na₂SO₄.

(■) 0.1147 mM de NA7, (▲) 0.1 mM de NA7, (●) 0.085 mM de NA7, (□) 0.068 mM de NA7, (○) 0.055 mM de NA7.

La concentración inicial del NA7 se grafica vs los resultados obtenidos experimentalmente de la concentración (C_0) y la constante cinética (K), se expresan matemáticamente a partir de las ecuaciones cuadráticas:

$$C_0 \text{ (mM NA7)} = 6.4465 \text{ (mM NA7)}^2 - 0.4675 \text{ (mM NA7)} + 0.0482 \quad \text{Ecuación 4.6.3}$$

$$K \text{ (min}^{-1}\text{)} = 3.9049 \text{ (mM NA7)}^2 - 0.8541 \text{ (mM NA7)} + 0.0658 \quad \text{Ecuación 4.6.4}$$

Para la predicción de la destrucción de materia orgánica se utilizan las ecuaciones experimentales, como es el caso del análisis de la simulación de la decoloración del NA7 al sustituir las dos ecuaciones anteriores de C_0 y K en la ecuación 4.6.2

En las siguientes figuras se muestran los círculos que son los resultados experimentales y la línea continua que representan los datos simulados. Esto implica un éxito en la simulación de la decoloración del Naranja Acido 7 por la similitud que presenta comparándolo con los resultados reales.

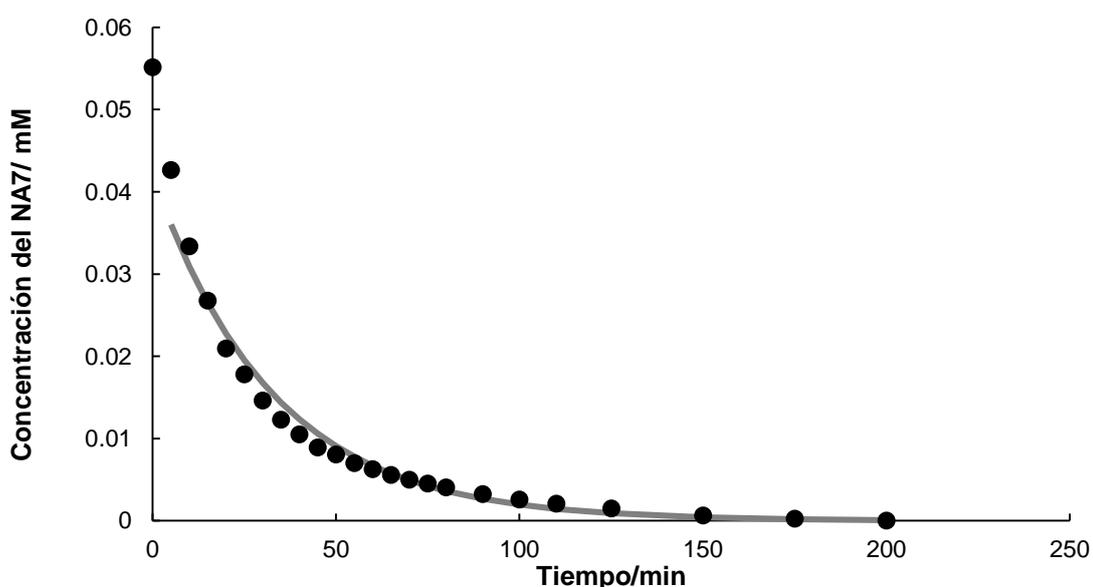


Figura 4.5.1 (●) Decoloración de una concentración de 0.055 mM de NA7 mediante el reactivo Electro-Fenton, sobre un cátodo de fibra de carbono de 195 cm², se ajusta a R= 0.967. (—) Simulación de la decoloración del NA7.

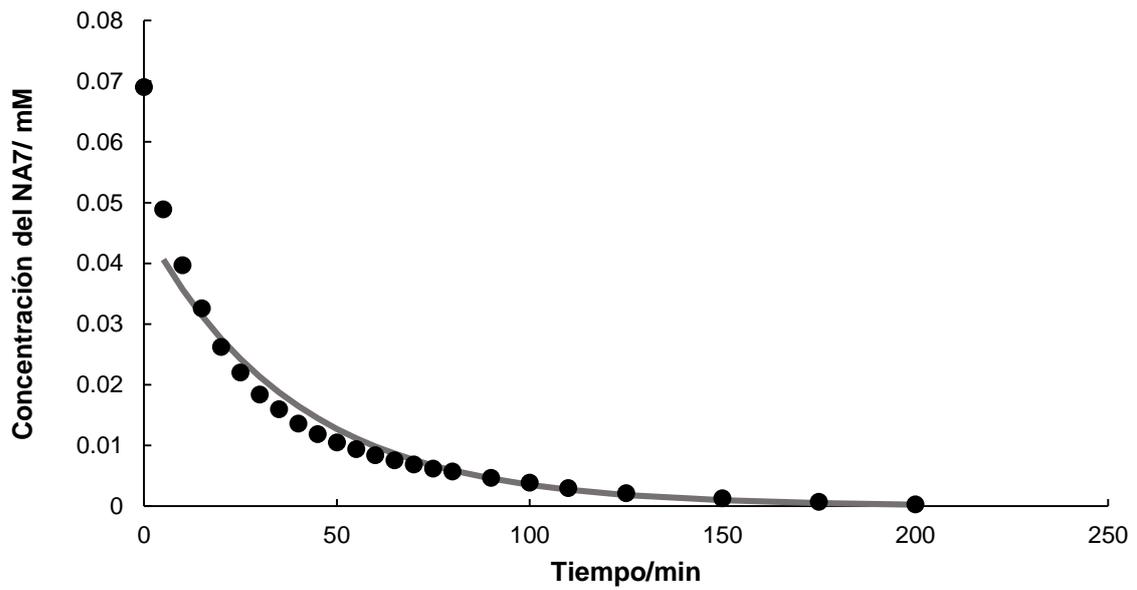


Figura 4.5.2 (●) Decoloración de una concentración de 0.068 mM de NA7 mediante el reactivo Electro-Fenton, sobre un cátodo de fibra de carbono de 195 cm², se ajusta a R= 0.989. (—) Simulación de la decoloración del NA7.

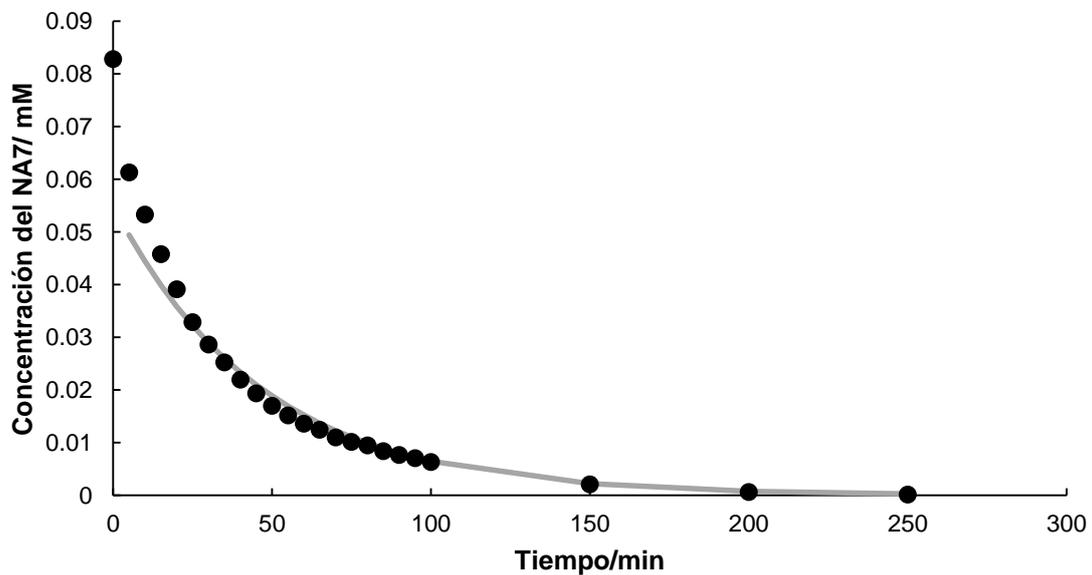


Figura 4.5.3 (●) Decoloración de una concentración de 0.085 mM de NA7 mediante el reactivo Electro-Fenton, sobre un cátodo de fibra de carbono de 195 cm², se ajusta a R= 0.98. (—) Simulación de la decoloración del NA7.

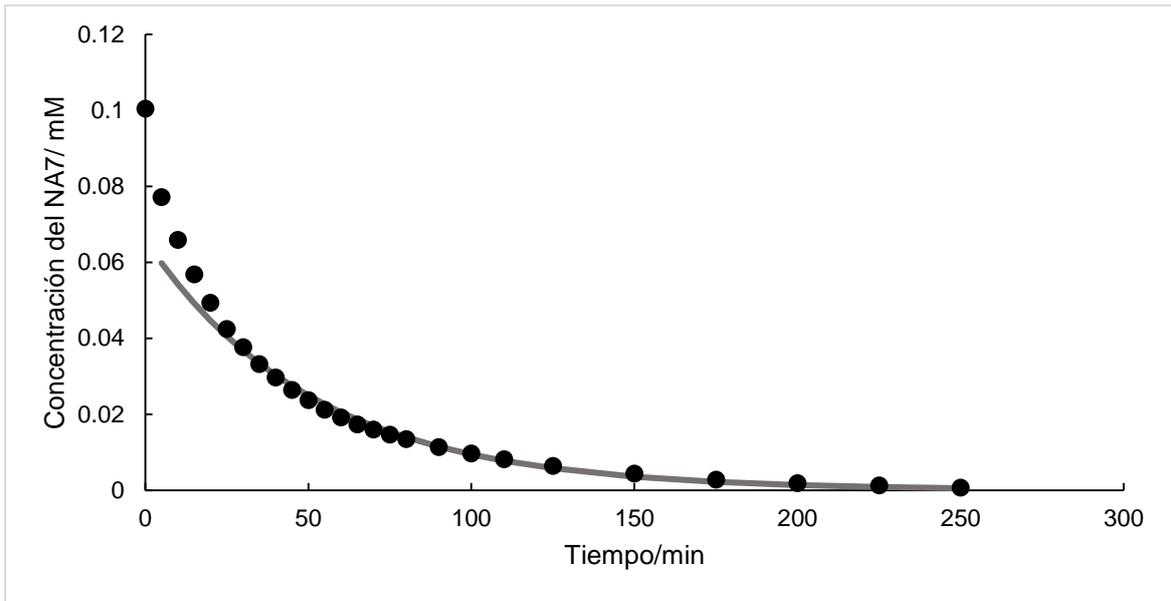


Figura 4.5.4 (●) Decoloración de una concentración de 0.1 mM de NA7 mediante el reactivo Electro-Fenton, sobre un cátodo de fibra de carbono de 195 cm², se ajusta a R= 0.992.
 (—) Simulación de la decoloración del NA7.

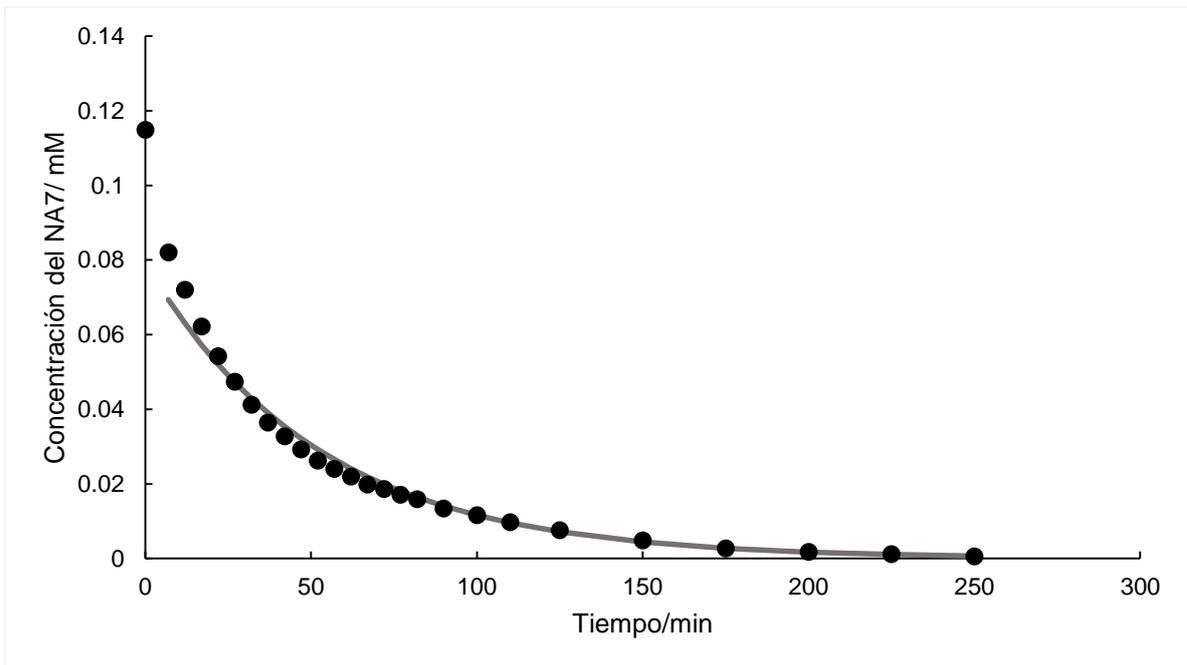


Figura 4.6.5 (●) Decoloración de una concentración de 0.1147 mM de NA7 mediante el reactivo Electro-Fenton, sobre un cátodo de fibra de carbono de 195 cm², se ajusta a R= 0.996.
 (—) Simulación de la decoloración del NA7.

4.6 Degradación del Naranja Acido 7 (NA7)

El colorante azoico Naranja Acido 7 (NA7), es un colorante sintético ampliamente utilizado en las industrias de cartón, para la coloración, y en el teñido de lana textil, no se descompone biológicamente, y se resiste a la irradiación de la luz y la oxidación química. Se utiliza generalmente como un sustrato modelo para los colorantes azo aromáticos (figura 4.4), está constituido de carbono, hidrogeno, nitrógeno, hidrogeno, sodio, oxígeno y azufre.

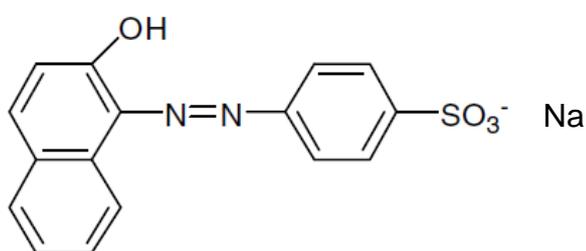
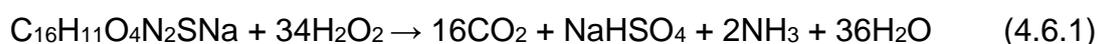


Figura 4.6 Naranja Acido 7, PM 350.3, 85% contenido de colorante, $\lambda_{\max}=483\text{nm}$

La representación de la mineralización teórica del NA7 es complicada, porque aparte del nitrógeno, contiene también azufre, todas estas especies químicas tienen varios estados de oxidación, una buena aproximación es considerar que el nitrógeno, el azufre, terminan en los siguientes estados de oxidación: NH_3 SO_4 . Esto implica que el NA7 pierde 68 electrones durante la mineralización, de acuerdo a la siguiente reacción:



La cantidad estequiométrica de agua oxigenada para la mineralización se representa por medio de la ecuación (4.2):



La demanda química de oxígeno teórica se representa mediante la siguiente ecuación:



En la figura 4.6.1 se observan los resultados experimentales de la degradación de las concentraciones del NA7, en una solución ácida (pH 2, H₂SO₄) de 0.05 M N₂SO₄ en el fotoreactor electroquímico (450 ml). La demanda química de oxígeno teórica se evaluó por medio de la reacción (4.6.2).

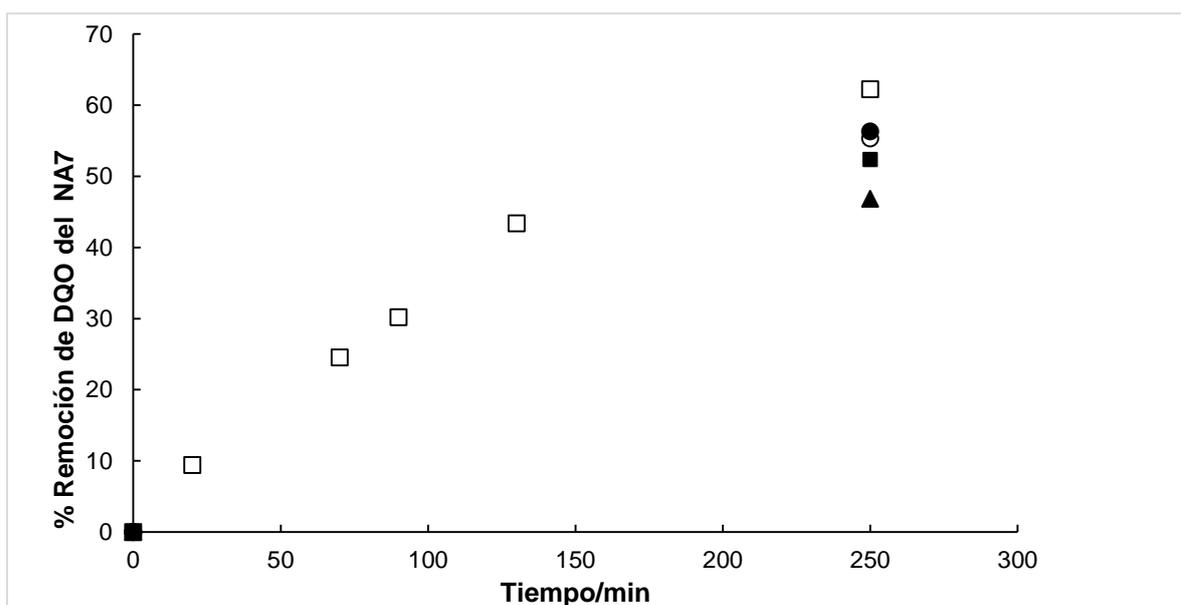


Figura 4.6.1. Porcentajes de degradación de las concentraciones del NA7: (□) 0.085 mM, (●) 0.1147 mM, (○) 0.1 mM, (■) 0.068 mM y (▲) 0.055 mM

En la electrogeneración de agua oxigenada sobre un cátodo de 195 cm² se obtiene una concentración de 3 Mm, se determina que es la cantidad estequiométrica necesaria para la degradación de las concentraciones utilizadas del NA7.

El porcentaje de remoción de color más alto es de 62.26% que corresponde a la concentración de 0.085 mM de NA7.

CAPÍTULO 5

5.1 Conclusiones

- El arreglo del electrodo de fibra de carbono con el área de 185 cm^2 incremento su eficiencia en la electrogeneración de agua oxigenada.
- La activación del Agua Oxigenada (H_2O_2) electrogenerada es un éxito utilizando los catalizadores: FeSO_4 , FeCl_3 , FeSO_4 con luz U.V, FeCl_3 con luz U.V.
- Se logró encontrar una correlación matemática que predice la simulación de la decoloración del Naranja Acido 7.
- El electrodo de fibra de carbono mediante la electrolisis absorbe por completo color del Naranja Acido 7 y del efluente textil.
- El efluente textil se degrada al 100% mediante el proceso Electro-Foto Fenton y alcanza a degradarse un 83%.

5.2 RECOMENDACIONES

En este trabajo se evaluó la electrogeneración de agua oxigenada y la degradación del Naranja Acido 7 (NA7) mediante Electro- Fenton y la decoloración del NA7 en presencia de Fe^{2+} , Fe^{3+} y luz UV. Así como también la degradación del efluente textil real a través de Electro-Fenton y Electro-Adsorción, es importante lo siguiente:

- Realizar correlaciones matemáticas para predecir el tiempo de oxidación y decoloración del NA7.
- Utilizar un electrodo de carbono con mayor área para los procesos de electrolisis en la degradación del NA7 y el efluente textil.
- Asegurarse en desorber completamente el colorante o el efluente textil que se encuentra en el electrodo de fibra de carbono.

REFERENCIAS

Ali Özcana, Mehmet A. Oturanb, Nihal Oturanb, Yücel Şahina. (2009).

Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent. 1213-1220.

Alvarez Gallegos A.; Pletcher, D. (1998). *Electrochim Acta.*, 44, 679–685.

Alvarez Gallegos A., Silva Martínez S., Flores Velázquez R. (2008).

Heterogeneous Catalysis Research Progress. Chap Heterogeneous Fenton catalysis for the degradation of azo textile dyes. Editor: Mathias B. Gunther. Nova Science Publishers, Inc.

Atenas, G. M., Mielczarski, E., Mielczarski, J.A., 2005. Remarkable influence of

surface composition and structure of oxidized iron layer on Orange I decomposition mechanisms. *J. Colloid Interf. Sci.* 289, 171–183.

Baughman, G. L., Weber, E. J., 1994. Transformation of dyes and related compounds in anoxic sediment: kinetics and products. *Environ. Sci. Technol.* 28, 267–276.

Bes-Pia, A., Mendoza-Rota, J.A., Roig-Alcover, L., Iborra-Clar, A., Iborra-Clar, M.I., Alcaina-Miranda, M.I., 2003. Comparison between nanofiltration and ozonation of biologically treated textile wastewater for its reuse in the industry. *Desalination* 157, 81–86.

Brillas, E.; Oturan, M. A. In *Pesticides: Impacts Environnementaux,*

Gestion et Traitements; Oturan, M. A., Mouchel, J. M., Eds.; Presses

de l'École Nationale des Ponts et Chaussées: Paris, France, 2007; pp 61-73

Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-Fenton Process and Related

Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews*, 109(12), 6570–6631.

Chung K.T., and Stevens S.E.J. (1992). Degradation of azo dyes by

environmental microorganisms and helminths. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, p 2121- 2132.

Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30, 953–971.

Herrera, F., Lopez, A., Mascolo, G., Albers, P., Kiwi, J., 2001. Catalytic

decomposition of the reactive dye UNIBLUE a on hematite modelling of the reactive surface. *Water Res.* 35, 750–760.

I.M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. (1996). Marchant, Microbial decolourisation of

textiledye-containing effluents: a review, *Biores. Technol.* 58 (3) 217–227.

Ince N.H., Stefan M.I., Bolton J.R. (1997). UV/H₂O₂ degradation and toxicity

reduction of textil azo dyes: remazol Black-B, a case study. *J. Adv. Oxid Technol.* 2, p 442-448.

J. Bandara, C. Morrison, J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, Degradation/

decoloration of concentrated solutions of orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 99 (1) (1996) 57–66.

Bhadusha N., Ananthabaskaran T. (2011). Adsorptive Removal of Methylene Blue onto ZnCl Activated Carbon from Wood Apple Outer Shell: Kinetics and Equilibrium Studies. E Journal of chemistry.8 (4), 1696-1707.

Bossmann, S.H.; Oliveros, E.; Göb, S.; Siegwart, S.; Dahlen, E.P.; Payawan L, Jr.; Straub, M.; Wörner, M.; Braun. (1998). "Camel through the Eye of a Needle": Direct Introduction of the TPP⁺ Ion inside Y - Zeolites by Formal Ion Exchange in Aqueous Medium. A.M J. Phys. Chem. A. 102, 5542-5550.

Boye B. Brillas E. Buso A. Farina G. Flox C. Giomo M. Sandona G. (2006). Electrochemical removal of gallic acid from aqueous solution. Electrochimica Acta. 52 256-262.

Brillas, E., Sires, I., Oturan, M.A., (2009). Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. Chemical Reviews. 109, 6570-6631

Cahill A. E. and Taube H. (1952). The Use of Heavy Oxygen in the Study of Reactions of Hydrogen Peroxide. J. Am. Chem. Soc. Vol. 74, p 2312.

Chung K.T., and Stevens S.E.J. (1992). Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminths. Environ. Toxicol. Chem. 12, p 2121- 2132.

Fenton, H.J.H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. J.

Chem. Soc. 65, 899-910.

Figuroa Ramírez Sandra. (2007). Electrogenación del Reactivo Fenton con Energía Solar para Degradar Colorantes. Tesis de maestría, FCQel-CIICAp. UAEM.

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

Genders J. D. and N. L. Weinberg. (1992). *Electrochemistry for a Cleaner Environment*. Edited. Electrosynthesis Co. East Amherst, New York. USA.

Gozzo, F. (2001). Radical and non-radical chemistry of the Fenton-like systems in the presence of organic substrates. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 171, 1- 22.

Groves, J. T.; Watanabe, Y. (1986). Oxygen activation by metalloporphyrins related to peroxidase and cytochrome. *J. Am. Chem. Soc.* 108, 7834- 7836.

Haber. F.; Weiss. J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* 147, 332- 351.

Huston, P.L.; Pignatello, J.J. (1999). Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Wat. Res.* 33, 1238-1246.

Ince N.H., Stefan M.I., Bolton J.R. (1997). UV/H₂O₂ degradation and toxicity reduction of textil azo dyes: remazol Black-B, a case study. *J. Adv. Oxid Technol.* 2, p 442-448.

Jones Craig, W. (1999). *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*. RSC Clean Technology Monographs. Series Editor: J.H. Clark. The Royal Society of Chemistry.

J. Kiwi, M. R. Dhananjeyan, J. Albers, O. Enea, Photo-assisted immobilized

Fenton degradation up to pH 8 of azo dye orange II mediated by Fe³⁺/nafion/glass fibers, *Helv. Chim. Acta* 84 (11) (2001) 3433–3445.

Kean, R.T.; Oertling, A.; Babcock, G.T. (1987), Characterization of six-coordinate

ferryl protoheme by resonance Raman and optical absorption spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 2185-2187.

Kobayashi D, Honma C, Suzuki A, Takahashi T, Matsumoto H, Kuroda C, Otake K, Shono A. (2012). Comparison of ultrasonic degradation rates constants of methylene blue at 22.8 kHz, 127 kHz, and 490 kHz. *Ultrasonics Sonochemistry*. 19, 745–749.

Kremer, M.L. (1999). Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new Intermediate *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 3595-3605.

Kuehni R.G. (1979). *Kirk-Othmer Encycl Chem Technol* 3rd ed NY. John Wiley & Sons.

Meyer U (1981). Biodegradation of synthetic organic colorants. In: Leisinger T, Cook AM, Hutter R, Nuesch J (eds) *Microbial degradation of xenobiotic and recalcitrant compounds*. FEMS Symposium 12, Academic, London, pp 371–385.

M.B. Ray, A. Bhattacharya, S. Kawi, Photocatalytic degradation of orange II by

TiO₂ catalysts supported on adsorbents, *Catal. Today* 98 (3) (2004) 431–439.

N. Daneshvar, H. Ashassi-Sorkhabi, A. Tizpar, Decolorization of orange II by electrocoagulation method, *Sep. Purif. Technol.* 31 (2) (2003) 153–162.

Pagga, U., Brown, D., 1986. The degradation of dyestuffs: part II. Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere* 15, 479–491.

Pignon, H. M., Brasquet, C. F., Cloirec, P. L., 2003. Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat coloured wastewaters. *Sep. Purif. Technol.* 31, 3–11.

S.J. Allen, K.Y.H. Khader, M. Bino. (1995). Electrooxidation of dyestuffs in waste waters, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 62 (1) 111–117.

Zollinger, H. (1987) *Colour chemistry – synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments.* VCH, New York, pp 92–100.