CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO



EN ELECTROQUIMICA



"HIERRO SOPORTADO EN SÓLIDOS COMO FUENTE DE HIERRO PARA EL PROCESO FENTON, ELECTRO-FENTON Y FOTO-ELECTROFENTON: ¿UNA VERDADERA GENERACIÓN HETEROGÉNEA DEL REACTIVO FENTON O SIMPLEMENTE UN PROCESO HOMOGÉNEO?

TESIS PRESENTADA POR:

M. en C. ORLANDO GARCÍA RODRÍGUEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA

Febrero, 2016

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

ORLANDO GARCÍA RODRÍGUEZ

DIRIGIDA POR

FRANCISCO J. RODRÍGUEZ VALADEZ

SINODALES

Presidente	Firma
Secretario	Firma
Vocal	Firma

RESUMEN

El reactivo Fenton es una alternativa competitiva en la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes, por lo que lograr un mejor entendimiento de este proceso es de particular interés para el futuro desarrollo e implementación eficiente del mismo.

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos para la generación del reactivo Fenton heterogéneo, utilizando tres soportes diferentes de hierro: la resina Amberlite IR-120, fieltro de carbón y un electrodo de disco-anillo rotatorio.

En el estudio realizado con la resina Amberlite-120, se encontró que durante la preparación de la resina el intercambio iónico es más eficiente cuando se utiliza un pH 3, además la energía libre de Gibbs negativa indicó que el proceso de adsorción de hierro en la resina ocurrió de forma espontánea, por otro lado, la degradación del colorante modelo se llevó a cabo de forma más eficiente cuando se utilizó un pH 3, lo cual probablemente fue debido a la mayor desorción de hierro de la resina.

Posteriormente, se llevó a cabo la generación del reactivo electro-Fenton, donde se utilizó un material más económico y duradero que la resina, el fieltro de carbón. En este estudio se muestra la síntesis de un electrodo de fieltro de carbón con hierro electrodepositado, su caracterización y uso en la degradación de un contaminante modelo, donde se obtuvieron remociones de color del 100% y altas eficiencias de degradación.

Por último, se utilizó un electrodo de disco anillo rotatorio, en el cual se obtuvo el potencial óptimo para la reducción de oxígeno vía dos electrones, lo que permitió la generación controlada de peróxido de hidrógeno. Posteriormente, se electrodepositó hierro en el anillo y se reguló la desorción del mismo mediante la aplicación de distintos potenciales, pudiendo controlar la combinación del proceso homogéneo y heterogéneo para la generación del reactivo Fenton utilizado en la degradación del contaminante modelo.

ABSTRACT

The Fenton reagent is a competitive alternative in the degradation of recalcitrant organic compounds, so a better understanding of this process is of particular interest for the future development and efficient implementation thereof.

In this research the results obtained for the heterogeneous Fenton reagent generation are shown, using three different iron supporting materials: Amberlite IR-120 resin, carbon felt and a rotating disc-ring electrode.

In the study with Amberlite-120 resin, it was found that during the preparation of the resin, ion exchange is more efficient when a pH 3 is used, besides the negative free energy of Gibbs indicated that the adsorption process of iron in the resin occurred spontaneously, on the other hand, the degradation of the dye model was performed more efficiently with a pH 3, which was probably due to the increased in iron desorption from the resin.

Subsequently, the electro-Fenton reagent generation was conducted, where a more economical and durable material than the resin was used: the carbon felt. In this study, the synthesis of a carbon felt electrode with iron electrodeposited, their characterization and use in degrading a model pollutant were shown. A color removal of 100% and high degradation efficiencies were obtained.

Finally, a rotating ring disc electrode was used, in which, the optimum potential for the oxygen reduction via two electrons was obtained, allowing to controlled the generation of hydrogen peroxide. Subsequently, iron was electrodeposited in the ring and the iron desorption was regulated by applying different potentials, controlling the combination of homogeneous and heterogeneous processes for the Fenton reagent generation used in the degradation of the model pollutant. Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Francisco Javier Rodríguez Valadez y la colaboración del Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi asesor el Dr. Francisco Rodríguez Valadez por todo el apoyo otorgado, su paciencia, orientación y motivación fueron fundamentales, para poder cumplir esta meta.

Al Dr. Luis Godínez Mora-Tovar, mi coasesor, por compartir sus conocimientos los cuales no estuvieron limitados al ámbito científico.

Al Dr. Enric Brillas, quien me asesoró durante mi estancia en Barcelona.

A mis revisores de tesis, el Dr. Luis Antonio Ortiz, Dr. Gabriel Trejo, Dr. Alfonso Durán y Dr. Ricardo Guerra, por su buena disposición y atinados comentarios.

A todos los compañeros y trabajadores que hicieron de mi estancia en CIDETEQ una experiencia inolvidable: Cata, Marcos, Alma, Saac, Polett, Gerardo, Euth, Walter, Flor, Mayra, Irma, Blanca, Ricardo, Prior, Chuy, Gus, Dr. Raúl, Gina, Tessy, Q. Luzma, Juanita, Juan D, Vane, Arely, Yuri, Abi, Flavio, Jaime, Leydis, Dennis, Itzel, Alessandro y especialmente a mi amor prohibido Jenny por la infinidad de momentos compartidos en México y el mundo.

A mi familia, por nunca dejar de creer en mí e impulsarme a ser mejor ser humano.

Muy especialmente gracias a ti Fer, por acompañarme en las buenas y en las malas a lo largo de todos estos años.

_		
-		
_		

R E S U M E NI
A B S T R A C T II
AGRADECIMIENTOSIV
ÍNDICE DE FIGURAS
ÍNDICE DE TABLASXIII
NOMENCLATURA XIV
INTRODUCCIÓN1
ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO6
JUSTIFICACIÓN
HIPÓTESIS
OBJETIVOS
OBJETIVO GENERAL
OBJETIVOS PARTICULARES
CAPÍTULO 1 15
1.1. Introducción 16
1.2. Materiales y métodos18
1.2.1. Estudios de adsorción19
1.2.2. Generación del reactivo Fenton21
1.2.3. Estudios de desorción21
1.3. Resultados y discusiones22
1.3.1. Efecto del pH en la adsorción de hierro22
1.3.2. Efecto de la concentración inicial de hierro.
1.3.3. Isotermas de adsorción24

1.3.4. Análisis Termodinámico del proceso de adsorción del hierro	27
1.3.5. Análisis cinético del proceso de adsorción de hierro	30
1.3.6. Decoloración del Naranja II a través del reactivo Fenton	34
1.3.7. Estudios del proceso de desorción de hierro de la resina	36
1.3.8. Cinética de desorción de hierro de la resina.	39
1.3.9. Cinética de decoloración	44
1.3.10. Reutilización de la resina en el proceso Fenton	45
1.4. Conclusiones	47
CAPÍTULO 2	48
2.1. Introducción	49
2.2. Materiales y métodos	52
2.2.1. Reactivos	52
2.2.2. Preparación y análisis de la superficie del cátodo	53
2.2.3. Arreglo experimental	54
2.2.4. Determinaciones analíticas	55
2.3. Resultados y discusiones	57
2.3.1. Caracterización del electrodo de fieltro de carbón con hierro	
electrodepositado	57
2.3.2. Producción de H ₂ O ₂ por el cátodo de fieltro de carbón con hierro	60
2.3.3. Degradación de las soluciones de Verde de Malaquita utilizando lo procesos EF y PEF	s 62
2.3.4. Cinética y eficiencia de la corriente de mineralización de los proces EF y PEF	sos 67
2.3.5. Estabilidad del electrodo de fieltro de carbón hierro durante el proc EF.	;eso 70
2.4. Conclusiones	73

CAPÍTULO 3	74
3.1. Introducción	75
3.2. Materiales y métodos	78
3.2.1. Eficiencia de Colección	79
3.2.2. Generación y detección del H2O2	79
3.2.3. Generación del reactivo Fenton	79
3.3. Resultados	80
3.3.1. Eficiencia de colección	80
3.3.2. Generación y detección del H2O2	83
3.3.3. Generación del reactivo Fenton	90
3.4. Conclusiones	97
CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS	98
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 1	101
ANEXOS 1	116
Anexo 1. Espectroscopía UV-Visible 1	117
Anexo 2. Determinación de hierro por método espectrofotométrico 1	120
Anexo 3. Carbón Orgánico Total (COT) 1	123
Anexo 4. Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) y Espectroscopía de	
Dispersión de Rayos X (EDS)1	24
Anexo 5. Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X (XRF) 1	126
Anexo 6. Difracción de Rayos-X (XRD) 1	27
Anexo 7. Productividad científica1	130

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I. a) Caudal de aguas residuales municipales tratadas (m ³ /s). b) Caudal de
aguas industriales tratadas (m ³ /s) [3]3
Figura II. Principales procesos de oxidación avanzada utilizados para la
degradación de contaminantes en aguas residuales8
Figura1.1. Resumen gráfico del objetivo del capítulo 1
Figura 1.2. a) Amberlite activada y b) Amberlite intercambiada con una solución
1.8 mM de hierro
Figura 1.3. Soluciones de hierro a pH a) 3, b) 4, c) 5, d) 6 y e) 7
Figura 1.4. Efecto del pH en la adsorción de hierro por la resina
Amberlite IR-120
Figura 1.5. Efecto de la concentración inicial de hierro en la adsorción por la
resina Amberlite IR-120. Masa de la resina = 500 mg, temperatura = 298 K y pH 3.
Figura 1.6. Isoterma de adsorción de Langmuir (cantidad de resina = 500 mg,
velocidad de agitación = 150 rpm, temperatura = 298 K y pH 3)25
Figura 1.7. Isoterma de adsorción de Freundlich (cantidad de resina = 500 mg,
velocidad de agitación = 150 rpm, temperatura = 298 K y pH 3)26
Figura 1.8. Gráfico de ln K _D versus 1/T para la adsorción de Fe sobre Amberlite
IR120. La masa de la resina = 500 mg y pH = 3
Figura 1.9. Cinética de Pseudo-primer orden para la adsorción de hierro en la
resina Amberlite IR-120. pH = 3, T = 298 K, y la masa de la resina = 500 mg.
Concentraciones iniciales de hierro: (■) 0.18 mM,(♥) 0.36 mM, (▲) 0.54 mM, (▼)
0.72 mM, (<) 0.89 mM, (>) 1.07 mM, (>) 1.25 mM,(=) 1.43 mM, (=) 1.61 mM,
and (★) 1.80 mM
Figura 1.10. Gráficos de Pseudo-segundo orden para la adsorción de hierro sobre
Amberlite IR-120. pH = 3, T = 298 K y masa de la resina = 500 mg.

Concentraciones iniciales de hierro: (■) 0.18 mM, (◆) 0.36 mM, (▲) 0.54 mM, (▼)
0.72 mM, (<) 0.89 mM, (>) 1.07 mM, (>) 1.25 mM, (=) 1.43 mM, (=) 1.61 mM,
and (★) 1.80 mM
Figura 1.11. Remoción de color del Naranja II utilizando el reactivo Fenton a pH 3
(■) y 7 (●)
Figura 1.12. Desorción de hierro a) pH 3 and b) pH 7
Ion férrico (•) Ion ferroso (■)
Figura 1.13. Remoción de color del Naranja II por el reactivo Fenton homogéneo a
pH 3 (∎) and 7 (●)
Figura 1.14. Modelo cinético de pseudo-primer orden basado en la concentración
de hierro en la fase líquida a a) pH 3 y b) pH 7 para el ion férrico ($ullet$) y el ion
ferroso (∎)
Figura 1.15. Modelo cinético de pseudo-segundo orden basado en la
concentración de hierro en la fase líquida a a) pH 3 y b) pH 7 para el ion férrico (•)
y el ion ferroso (∎)
Figura 1.16. Gráficos lineales del modelo de pseudo-primer orden para la
decoloración del Naranja II a pH 3 (∎) y pH 7 (●)44
Figura 1.17. Reducción del colorante azoico Naranja II por el proceso de Fenton
como función del ciclo de tratamiento 46
Figura 1.18. Imágenes SEM obtenidas para la resina Amberlite IR-120 a) antes de
la generación del reactivo Fenton, b) después de 3 ciclos de generación del
reactivo Fenton
Figura 2.1. Proceso electro-Fenton
Figura 2.2. Esquema de la celda electroquímica utilizada para el tratamiento del
Verde de Malaquita con los procesos EF y PEF (a) Cátodo de Fieltro de
Carbón/hierro con alimentación de aire, (b) Ánodo de BDD, (c) Cable de Ni/Cr, (d)
Flujo de aire, (e) Agitador magnético, (f) Agua del termostato a 25° C, (g) Agua
hacia el termostato, (h) Solución, (i) Lámpara UV en experimentos con PEF 55
Figura 2.3. Gráficos de la difracción de Rayos X del electrodo de fieltro de carbón
con hierro (a) antes y (b) después del tratamiento EF heterogéneo de 100 mL de
una solución con 50 mgL ⁻¹ de Verde de Malaquita en Na₂SO₄ 0.050 M a pH 3,

25°C y 21.7 mA cm⁻² por 360 min. (c) Difracción de Rayos X para el fieltro de Figura 2.4. Electrodo con hierro electrodepositado a) antes del proceso EF y b) Figura 2.5. Imágenes SEM del fieltro de carbón con hierro (a) antes y (b) después de la degradación con EF heterogéneo. Mapeo elemental a partir del EDS para Fe Figura 2.6. Concentración acumulada de H₂O₂ vs tiempo de electrólisis encontrada para 100 mL de Na₂SO₄ 0.050 M a pH 3 y 25 °C, utilizando un reactor con agitación y un ánodo de BDD, aplicando una densidad de corriente de 21.7 **Figura 2.7.** Decoloración de una solución de 150 mg L⁻¹ de verde de malaguita en el a) minuto cero y b) después de 60 minutos......63 Figura 2.8. Variación en el porcentaje de remoción de color en función del tiempo de electrólisis para el proceso (a) EF y (b) PEF de 100 mL de soluciones de Verde de Malaquita en Na₂SO₄ 0.050 M a pH 3 y 25 °C utilizando una celda con BDD/Fieltro de carbón con hierro a una densidad de corriente de 21.7 mA cm⁻². Concentraciones del colorante: (\blacktriangle) 50 mg L⁻¹, (\bullet) 100 mg L⁻¹ y (\blacksquare) 150 mg L⁻¹. 65 Figura 2.9. Cambio del COT normalizado con respecto al tiempo de electrólisis para los procesos de (a) EF y (b) PEF a 21.7 mA cm⁻². Concentración del Verde de Malaquita: (▲) 50 mg L⁻¹, (●) 100 mg L⁻¹ y (■) 150 mg L⁻¹......67 Figura 2.10. Eficiencia en la corriente de mineralización versus tiempo de electrólisis para el proceso (a) EF y (b) PEF. Concentración del Verde de **Figura 2.11.** (a) Porcentaje de remoción de COT después de cada ciclo utilizando EF para la degradación de 100 mL de una solución de Verde de Malaquita a pH3 y 25 °C utilizando el mismo BDD/Fieltro de carbón con hierro a 21.7 mA cm⁻² durante 360 minutos. (b) constante aparente de velocidad para la remoción de COT en cada una de las pruebas......72 Figura 3.1. Modelo mecanístico de Damjanovic para la reducción de oxígeno.... 75

Figura 3.2. Gráficas de i _D /i _A vs ω -1/2 utilizadas para determinar el mecanismo de
la reacción de reducción de oxígeno según Damjanovic
Figura 3.3. Medidas del electrodo de disco-anillo (mm) utilizado en los
experimentos
Figura 3.5. Curvas corriente-potencial para el electrodo disco-anillo rotatorio en
una solución 0.1 M de KCI saturada con oxígeno. a) Corrientes del anillo de oro b)
Corrientes del disco de carbón vítreo. v = 5 mVs ⁻¹ E_A = 1.2 V
Figura 3.6. Gráficas de i _D /i _A vs ω -1/2 en la región de potencial del disco entre -0.1
V y -0.6 V
Figura 3.7. Gráficas de i _D /i _A vs ω -1/2 en la región de potencial del disco entre -0.7
V y -1.0 V
Figura 3.8. Dependencia del potencial en disco con la
intersección de las curvas87
Figura 3.9. Constantes de velocidad k₁ (—▲—) y k₂ (—■—) para los pasos
intermediarios en la reducción de O ₂ y k ₃ (\rightarrow) para la oxidación de H ₂ O ₂ según el
modelo de Damjanovic
Figura 3.11. Número aparente de electrones intercambiados durante la RRO 89
Figura 3.12. Porcentaje de H2O2 producido durante la reducción de O2 sobre el
disco
Figura 3.13. Remoción de color de una solución de Naranja II con una
concentración de 10 ppm, utilizando un potencial constante en el disco de carbón
vítreo de -0.70 V y distintos potenciales en el anillo con hierro electrodepositado.91
Figura 3.14. Gráficos lineales del modelo de pseudo-primer orden para la
decoloración del Naranja II aplicando distintos potenciales en el anillo y un
potencial fijo en el disco de -700 mV vs Ag/AgCl
Figura 3.15. Voltamperometría de redisolución en el anillo del electrodo, en una
ventana de potencial de -1.0 V a -0.1 V con una velocidad de barrido de de – 2
mV/s
Figura 3.16. Gráfico de superficie de respuesta (vista lateral y superior), donde la
variable de respuesta es el porcentaje de remoción de color y los factores de
influencia fueron el hierro homogéneo (en solución) y heterogéneo

Figura A.1. Molécula del colorante azoico Naranja II 118
Figura A.2. Espectros de absorbancia para Naranja II a distintas concentraciones
para obtención de curva de calibración118
Figura A.3. Molécula del colorante Verde de Malaquita
Figura A.4. Espectro de absorbancia durante la degradación del Verde de
Malaquita utilizando el proceso electro-Fenton
Figura A.5. Reacción del ion ferroso con la 1,10 fenantrolina 120
Figura A.6. Curva de Calibración para la determinación de hierro por método
colorimétrico
Figura A.7. Analizador de Carbono Orgánico Total (Shimadzu COT-V) 123
Figura A.8. Microscopio electrónico de barrido modelo JEOL-5400 LV, utilizado en
la obtención de imágenes de la Resina Amberlite y el Fieltro de Carbón 125
Figura A.9. Espectrómetro SHIMADZU XRF-1800 utilizado en las mediciones de
XRF
Figura A.10. Difracción de rayos X por medio de un cristal 128
Figura A.11. Patrones de difracción: a) Material monocristalino [179], b) material
policristalino [180] y c) material amorfo [181] 129

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.2. Parámetros obtenidos para los modelos de	
las isotermas de adsorción2	25
Tabla 1.3. Parámetros termodinámicos para la adsorción de	
Fe (II) en la resina	30
Tabla 1.4. Parámetros cinéticos y sus coeficientes de correlación para la	
adsorción de hierro en la resina Amberlite IR-120	33
Tabla 1.5. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación	
obtenidos para la desorción de Fe (II) y Fe (III) de la resina Amberlite IR-120 a pl	Н
3 y 7, a 298 K	43
Tabla 3.1. Constantes de velocidad para la remoción de color aplicando	
distintos potenciales en el anillo, manteniendo un potencial fijo	
de -700 mV en el disco	92

###

b	Constante de equilibrio de Langmuir
BDD	Electrodo de diamante dopado con Boro
Co	Concentración inicial
Ce	Concentración en equilibrio en solución
CF	Fieltro de carbón
COT	Carbón orgánico total
C_t	Concentración en tiempo t
ΔG°	Energía libre de Gibbs estándar
ΔH°	Entalpía estándar
ΔS°	Entropía estándar
EDAR	Electrodo de disco-anillo rotatorio
EDS	Espectroscopía de rayos X de energía-dispersiva
EF	Electro-Fenton
GDE	Electrodo de difusión de gas
hv	Radiación UV
F	Constante de Faraday
İD	Corriente del disco
İA	Corriente del anillo
k_1	Constante de velocidad de pseudo-primer orden
<i>k</i> ₂	Constante de velocidad de pseudo-segundo orden.
k _D	Coeficiente de distribución
K _F	Constante de Freundlich
т	Masa
MCE	Eficiencia en la corriente de mineralización
Ν	Eficiencia de colección
PEF	Fotoelectro-Fenton
pKa	Logaritmo negativo de la constante de disociación ácida

POAs	Procesos de oxidación avanzada
<i>q</i> _e	Cantidad de hierro en la resina en equilibrio
q e,exp	Valores experimentales de qe
q _{e,teo}	Valores teóricos calculados de q _e
q_t	Cantidad de metal adsorbido en el tiempo t
Q^{0}	Capacidad de saturación de adsorción (mmol/g)
RRO	Reacción de reducción de oxígeno
SEM	Microscopio electrónico de barrido
V	Voltaje
Vs	Volumen de la solución
ω	Velocidad angular
XRD	Difracción de rayos X
XRF	Fluorescencia de rayos X

INTRODUCCIÓN

###

INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los elementos básicos para que pueda existir la vida, ya que gracias a ella es posible que se realicen todos los procesos biológicos. No se puede llevar a cabo ninguna actividad humana sin prescindir de esta. Durante mucho tiempo el agua fue considerada como un recurso inagotable y no fue administrado con cuidado, sin embargo, en la actualidad comienza a ser un bien escaso en zonas donde no lo era, aunado a esto, los cambios socioeconómicos en la última mitad del siglo XX, el acelerado crecimiento demográfico, el desarrollo de la industria, la intensificación en el uso de los recursos naturales y los requerimientos energéticos, han propiciado una grave problemática en lo referente a su contaminación.

En México se generan 440.46 m³/s de aguas residuales, de las cuales 230.20 m³/s corresponden a descargas municipales y 210.26 m³/s a industriales, de estas solamente se trata el 46.41 y 28.08 %, respectivamente (Figura I), sin embargo, este tratamiento generalmente sólo es primario o secundario, por lo que el agua tratada mantiene una gran cantidad de materia orgánica, además, se puede observar que en los últimos años ha habido un retroceso en la cantidad de aguas industriales tratadas. La industria es uno de los principales motores de crecimiento y desarrollo económico, entre los mayores consumidores de agua bajo este rubro se encuentran las plantas petroleras, industria metálica, papelera, maderas, procesamiento de alimentos y la industria manufacturera [1]. Las cuales generan aguas residuales que en ocasiones no pueden ser tratadas por procesos convencionales como lodos activados, lagunas de estabilización, entre otros, debido a la alta toxicidad de los efluentes para los microorganismos y/o a su no biodegradabilidad por lo que se han buscado alternativas que puedan dar solución a este problema [2].



Figura I. a) Caudal de aguas residuales municipales tratadas (m³/s). b) Caudal de aguas industriales tratadas (m³/s) [3].

Recientemente se ha ido incrementando el interés en los procesos de oxidación avanzada (POAs) como métodos eficientes en el tratamiento de contaminantes recalcitrantes. Estos procesos son amigables con el medio ambiente y los métodos tanto químicos, fotoquímicos y electroquímicos, comparten el mismo principio, la generación de radicales hidroxilo como su principal agente oxidante [4-7].

El método Fenton es uno de los POAs más populares, donde una mezcla de Fe²⁺ y H_2O_2 genera radicales ·OH utilizados para mineralizar compuestos orgánicos [8-11].

Aunque el proceso Fenton tiene varias ventajas tales como altas velocidades de reacción y baja toxicidad, requiere de un pH óptimo alrededor de 3, lo que implica

que al final del tratamiento el efluente debe ser neutralizado, generando abundantes lodos debido al hierro utilizado en la reacción [12-15]. Para superar estos inconvenientes, diversos grupos de investigación han propuesto el Fenton heterogéneo, donde el Fe²⁺ soluble, es reemplazado por sólidos con hierro inmovilizado en su superficie demostrando que es posible tratar distintos contaminantes recalcitrantes en un amplio intervalo de pH y con baja o nula generación de lodos [16-21], tradicionalmente, los estudios sobre Fenton heterogéneo que se encuentran en la literatura se concentran en determinar las eficiencias de degradación, bajo una infinidad de condiciones experimentales, tales como pH, materiales, contaminantes, diseños de reactores, etc. En la mayoría de estos estudios a menudo es especulada la oxidación del contaminante en la superficie de la fuente de hierro[22-24], sin embargo, son muy escasos los estudios que tratan de explicar la contribución del hierro desorbido para la generación del reactivo Fenton en este tipo de sistemas, y por lo tanto donde se lleva a cabo la oxidación del contaminante. Dado que los mecanismos que subyacen este proceso aún no han sido establecidos de forma completa y satisfactoria es indudable que cualquier investigación orientada a lograr un mejor entendimiento de los mismos es de particular interés para el futuro desarrollo e implementación eficiente de este proceso. Por esta razón el presente proyecto está planteado en el sentido de profundizar en el conocimiento acerca del rol que tiene el hierro en la generación del reactivo Fenton cuando se encuentra sobre un soporte sólido. El objetivo principal del proyecto es establecer si existe una contribución homogénea al proceso de degradación de un contaminante modelo mediante reacciones tipo Fenton cuando se utiliza hierro soportado en un sólido. Para ello en la primera parte del proyecto se propuso utilizar distintos tipos de materiales como soporte (resina Amberlite y fieltro de carbón) y fuente de hierro para el proceso Fenton heterogéneo, donde se estudió la cinética y termodinámica de degradación de un contaminante modelo y si tuvo relación con la desorción de los iones Fe²⁺ y Fe³⁺ del material, esto con el fin de saber si el proceso de generación del reactivo Fenton se lleva a cabo sobre la superficie del material o en el seno de la solución y que influencia tiene cada ion de hierro durante el proceso. En la segunda parte del proyecto se utilizó la

técnica de electrodo de disco-anillo rotatorio (EDAR) donde se llevó a cabo la generación de los iones hidroxilo por medio del proceso electro-Fenton, durante este estudio se investigó la cinética de degradación del contaminante modelo, analizando la relación que existe entre el potencial aplicado durante el proceso y la generación de peróxido de hidrógeno y desorción de iones de hierro del material soporte (utilizando el anillo como soporte del hierro). Consideramos que esta estrategia pudo representar un medio eficaz para avanzar en el entendimiento de los procesos tipo Fenton heterogéneos y su consecuente mejora.

ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

La remoción efectiva de contaminantes recalcitrantes presentes en aguas residuales generadas por procesos industriales, se ha convertido en un desafío debido a que no pueden ser tratadas por tecnologías convencionales [25,26]. Los procesos de oxidación avanzada han surgido como una alternativa interesante para la destrucción de contaminantes orgánicos en aguas residuales industriales, estos se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo (•OH)[27,28]. Este radical puede ser generado por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable[29].

La Tabla I muestra el potencial de oxidación de varias especies oxidantes, se observa que el radical hidroxilo (•OH) es el oxidante más fuerte superado solamente por el Flúor el cual no es utilizado debido a su alto poder de corrosión [13,30,31].

Especie	Potencial de oxidación (V)
Flúor (F⁻)	3.03
Radical Hidroxilo (·OH)	2.80
Oxígeno atómico (O)	2.42
Ozono (O ₃)	2.07
Peróxido de Hidrógeno (H2O2)	1.78
Radical perhidroxilo (HO ₂ .)	1.70
Permanganato potásico (KMnO4)	1.68
Ácido hipobromoso (HBrO)	1.59

Tabla I. Potencial de oxida	ción de especies	oxidantes comunes	[13,32].
-----------------------------	------------------	-------------------	----------

Dióxido de Cloro (CLO2)	1.57
Ácido hipocloroso (HClO)	1.49
Cloro (Cl ₂)	1.36

Los radicales 'OH son muy reactivos, atacan la mayoría de las moléculas orgánicas y tienen una baja selectividad por lo que pueden mineralizar gran variedad de compuestos, es decir, convertir los constituyentes orgánicos de un contaminante, en moléculas orgánicas simples y relativamente inofensivas (ecuación 1) [32-34].

·OH + contaminante \rightarrow CO₂ + H₂O + iones inorgánicos (ec. 1)

Existe en la actualidad una gran variedad de POAs [35], algunos de los cuales se muestran en la Figura II.



Figura II. Principales procesos de oxidación avanzada utilizados para la degradación de contaminantes en aguas residuales.

Las principales ventajas de las AOPs respecto a los métodos tradicionales son:

• Transforman y destruyen químicamente el contaminante hasta la mineralización.

• Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.

• Operan en condiciones donde los sistemas convencionales no son factibles, por ejemplo condiciones ácidas.

• Son ideales para preparar las corrientes a tratamientos convencionales. Aumentan la biodegradabilidad.

En particular, la oxidación utilizando el reactivo Fenton ha probado ser un tratamiento prometedor y atractivo para la destrucción de un gran número de contaminantes orgánicos y peligrosos [36-38].

La primera vez que se reportó el uso del reactivo Fenton fue en 1876 cuando H. J. H. Fenton sugirió que el ión ferroso promueve fuertemente la oxidación del ácido málico a través del peróxido de hidrógeno, sin embargo, no fue hasta 1894 cuando mostró que la combinación de H₂O₂ y una sal ferrosa, "Reactivo Fenton", es un efectivo oxidante de una amplia variedad de sustratos orgánicos [39]. En los años 30 's Haber y Weiss [40] sugirieron el mecanismo de reacción para la descomposición del H₂O₂ de forma catalítica por medio de sales de hierro. Desde entonces se han realizado gran variedad de estudios y discusiones acerca de esta reacción química y su gran potencial como tratamiento de efluentes contaminados [8,41].

El reactivo Fenton consiste en una mezcla de H₂O₂ y iones ferrosos, lo cual produce radicales hidroxilo y iones férricos como se muestra a continuación (ecuación 2 y 3) [42]:

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + \cdot OH$	(ec. 2)
$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+$	(ec. 3)

Donde el Fe²⁺ se puede regenerar por medio de las ecuaciones 4 y 5 [43,44]:

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow H^+ + FeOOH^{2+}$$
 (ec. 4)

$$FeOOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet}$$
 (ec. 5)

La lenta regeneración de Fe^{3+} a Fe^{2+} es el paso limitante de velocidad de todo el proceso Fenton. Esto se manifiesta en una alta velocidad inicial de degradación, la cual disminuye después en etapas posteriores debido a la menor concentración de iones ferrosos y a su baja velocidad de regeneración [45].

Cuando el reactivo Fenton es utilizado con radiación UV (hv) el sistema es conocido como Foto-Fenton. Esto proporciona un entorno oxidante muy potente debido a la generación adicional de radicales hidroxilo por medio de la fotólisis del peróxido de hidrógeno, descrita por la ecuación 6. Además, los iones férricos y el Fe³⁺ hidroxilado son fotoreducidos a Fe²⁺ a través de las reacción 7 [46].

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO^{\bullet}$$
 (ec. 6)

$$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\bullet}$$
(ec. 7)

Otra de las variantes del proceso Fenton es el proceso electro-Fenton, en este el peróxido de hidrógeno es generado in situ mediante la reducción del oxígeno en el cátodo, a través de la siguiente reacción (ecuación 8)[47,48]:

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$$
 (ec. 8)

El proceso Fenton en cualquiera de sus variantes puede degradar una gran cantidad de compuestos recalcitrantes, por ejemplo: compuestos alifáticos y aromáticos clorados [49,50], bifeniles policlorados [51], nitroaromáticos [52,53], colorantes azoicos [54,55], pentaclorofenol [56,57], fenoles [58], fenoles clorados [59], formaldehidos [60,61], entre muchos otros [62]. Son pocos los compuestos que no pueden ser atacados por el reactivo Fenton entre los que se encuentran la acetona, ácido acético, ácido oxálico y parafinas [8].

En la Tabla II se muestra la secuencia de reacciones así como las constantes de velocidad involucradas en el clásico proceso Fenton.

	Constante de	
Reacción	velocidad k (M ⁻¹ s ⁻¹)	Referencia
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH+OH^{-}$	41.7–76	[63,13,64,65]
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2 \cdot + H^+$	0.001 - 0.01	[13,64-66]
$H_2O_2 + \text{`OH} \rightarrow HO_2\text{`+}H_2O$	1.2 – 4.5 x 10 ⁷	[63,13,64-66]
$Fe^{3+} + HO_2^{\text{\tiny \bullet}} \to Fe^{2+} + O_2 + H^{\text{\tiny \bullet}}$	0.1 – 7.8 x 10 ⁵	[13,64,66]
$Fe^{2+} + OH \rightarrow OH^{-} + Fe^{3+}$	3.0 – 4.3 x 10 ⁸	[63,13,64,66]
$Fe^{2+} + HO_2^* + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	1.2 x 10 ⁶	[13,65,66]
$HO_2 \text{`} + HO_2 \text{`} \to H_2O_2 + O_2$	8.3 x 10 ⁵	[64,65]
$OH + OH \rightarrow H_2O_2$	4.2 – 5.3 x 10 ⁹	[63,64,66]

Tabla II. Reacciones y constantes de velocidad del proceso Fenton.

En particular, la remoción de colorantes en aguas residuales textiles ha atraído gran interés, debido a la creciente preocupación acerca del color residual el cual está asociado con toxicidad y estética del efluente descargado. Los colorantes exhiben una alta resistencia a la degradación microbiana, porque retienen el color y la integridad de su estructura aún bajo exposición a la luz solar y bacterias[67,68]. En particular, los colorantes azoicos son fácilmente convertidos a aminas aromáticas peligrosas bajo condiciones anóxicas [69].

El clásico mecanismo generalmente aceptado para el proceso Fenton homogéneo (donde los iones de hierro se encuentran en solución) es llevado a cabo en soluciones ácidas, donde el pH óptimo está entre 2.8 y 3.0. Este proceso tiene desventajas significantes tales como un limitado intervalo de pH de trabajo, generación y necesidad de tratamiento de lodos con hierro, desactivación y pérdida de iones de hierro [13]. Para superar estos inconvenientes, se han desarrollado diferentes promotores heterogéneos de hierro, la mayoría de las fuentes de hierro estudiadas incluyen óxidos de hierro sintetizados y encontrados de forma natural, tales como goetita, lepidocrocita, magnetita, hematita, nanocables núcleo coraza de Fe@Fe2O3 y otras diferentes especies de hierro soportadas en sólidos inertes [70,17,71]. Las mayores ventajas de utilizar el hierro sobre soportes sólidos son que funcionan en un amplio intervalo de pH y que además pueden ser fácilmente separados del agua tratada.

Huang y colaboradores[16] realizaron un estudio cinético de la degradación del colorante azoico negro reactivo B utilizando un catalizador heterogéneo de óxido de hierro inmovilizado en arena de sílice (SiG2), parte de este estudio se centra en la descomposición del peróxido de hidrógeno debido a que este reactivo es utilizado como fuente de radicales hidroxilo, demostraron que la descomposición del H₂O₂ fue proporcional a la cantidad de SiG2 añadida, concluyendo que la degradación del H₂O₂ se debe a la actividad catalítica del óxido de hierro inmovilizado. Sin embargo, los autores no reportan pruebas de desorción del hierro o la identificación de otras especies de hierro presentes en el sistema, que pudieran enmascarar la actividad real del hierro soportado en el sólido (SiG2) debido a que pueden contribuir a la actividad general del proceso. Por otro lado, existen trabajos de investigación, donde reportan la desorción de hierro del soporte sólido [72-78], sin embargo, no se explica el aporte que tiene este hierro en la degradación de su contaminante modelo. Sería deseable que se reportaran los datos de la contribución de la catálisis homogénea debido al lixiviado de hierro y la actividad catalítica total, con el propósito de comparar y ver cuáles son las atribuciones de cada variable.

En nuestro grupo de trabajo, Ramírez y colaboradores [18] utilizaron distintos soportes de hierro (nafion, purolite y amberlite) para la degradación del colorante azoico naranja II, pudiendo obtener remociones de carbón orgánico total cercanas al 60%, sin embargo, no se ha propuesto un mecanismo de reacción para el ion férrico inmovilizado en el soporte, ni la aportación que tiene el hierro desorbido en el proceso.

JUSTIFICACIÓN

Las especies de hierro son importantes en la actividad del proceso Fenton, debido a que el reactivo Fenton se origina por la reacción entre el ión ferroso y peróxido de hidrógeno, sin embargo, como se explica anteriormente, cuando se trata de Fenton heterogéneo existen óxidos de hierro en los cuales el hierro también se encuentra como ión férrico y con los cuales también se obtienen buenos resultados.

El mecanismo de descomposición del H₂O₂ tiene como consecuencia la generación de los radicales \cdot OH en el proceso Fenton homogéneo, esto también incluye la generación de varios agentes oxidantes además de los radicales \cdot OH, tales como el anión superóxido (O₂⁻) y el radical hidroperóxido (HO₂ \cdot), los cuales también están involucrados en las reacciones de oxidación. En los sistemas heterogéneos el proceso no es muy claro, siendo motivo de controversia. Algunos autores sugieren un paso inicial de rápida adsorción de la molécula de H₂O₂ en la superficie del sólido[79], sin embargo, otros autores sugieren una desorción de los iones de hierro al seno de la solución donde se lleva a cabo la generación del reactivo Fenton [80].

Por lo tanto el estudio del Fenton heterogéneo (hierro sobre soporte) así como de los iones de hierro desorbidos en solución es de suma importancia para determinar la aportación de cada especie al proceso Fenton y su efecto en la actividad del reactivo.

HIPÓTESIS

La reactividad del proceso Fenton heterogéneo, podría deberse principalmente a las especies de hierro desorbidas del sólido y no a la reacción del hierro anclado en la superficie del sólido.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

El objetivo del proyecto es establecer si existe una contribución del hierro desorbido en el proceso de degradación de un contaminante modelo mediante reacciones tipo Fenton cuando se utiliza hierro soportado en un sólido.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Estudio de la cinética y termodinámica de adsorción del hierro en la resina Amberlite.
- Estudio de la cinética de desorción del hierro de la resina Amberlite.
- Degradación de un contaminante modelo a través del proceso Fenton heterogéneo cuando se utiliza la resina de intercambio iónico Amberlite como soporte y fuente de hierro para la reacción.
- Fabricación y caracterización de un electrodo de fieltro de carbón con hierro electrodepositado.
- Estudio cinético de la degradación de un contaminante modelo a través del proceso electro-Fenton utilizando un electrodo de difusión de aire utilizando fieltro con hierro electrodepositado.
- Estudio cinético de la generación del H₂O₂ en un electrodo de carbón vítreo.
- Degradación de un contaminante modelo a través de la generación del reactivo electro-Fenton utilizando un electrodo de disco-anillo rotatorio (EDAR) con hierro electrodepositado en un anillo de oro.

CAPÍTULO 1

Estudio y optimización del proceso de adsorción de hierro en Amberlite IR-120 y su potencial uso como fuente de hierro para el proceso Fenton.

1.1. Introducción

El proceso Fenton Heterogéneo ha sido realizado utilizando distintos materiales como soporte de hierro; por ejemplo, fibras de carbón activado preparadas por métodos de impregnación para la oxidación de varios colorantes[81]. Otros grupos de investigación han utilizado óxidos de hierro nanoestructurados tales como FeOOH, Fe₂O₃ and Fe₃O₄ soportados en fieltro de grafito [82], iones de hierro encapsulados en películas delgadas de Nafion [83] y zeolitas intercambiadas con hierro [84,85] [86].

En nuestro grupo de trabajo, varios experimentos exitosos han utilizado resinas de intercambio iónico de bajo costo como soporte de hierro.

El intercambio iónico es un proceso reversible y rápido, en el cual los iones (generalmente metales) presentes en efluentes acuosos, son reemplazados por iones que se liberan de un intercambiador iónico. Los intercambiadores iónicos (por ejemplo las resinas de intercambio) son matrices que contienen sitios activos con carga electrostática positiva o negativa, la cual es neutralizada por un ion de carga opuesta que la retiene y se le llama contraión. Precisamente es en los sitios activos en donde se da lugar la reacción de intercambio iónico [87].

Las resinas de intercambio iónico son materiales en forma de esferas o perlas de 0.3 a 1.2 mm de tamaño, sintéticos, sólidos e insolubles en agua. Están constituidas en una alta concentración por grupos polares, ácidos o básicos que se encuentran incorporados en una matriz polimérica, y funcionan tomando iones de las soluciones y cediendo cantidades equivalentes de otros iones. Es sabido que existen básicamente 2 tipos de resinas; resinas de intercambio catiónico y resinas de intercambio aniónico. Las resinas catiónicas liberan iones hidrógeno H⁺ u otros iones para el intercambio por cationes que por lo general son metales pesados presentes en agua en nuestro caso hierro. Las resinas aniónicas liberan iones ⁻OH u otros iones con cargas negativa[88].

Ramírez et al. [89] demostraron que fue posible obtener una completa decoloración y una remoción del carbón orgánico total (COT) del 60% y 45% del colorante azoico Naranja II utilizando las resinas Amberlite y Purolite, respectivamente. Sin embargo, muy poco es conocido acerca del efecto de las condiciones experimentales en el proceso adsorción y como afecta la actividad catalítica de la resina. A pesar de los buenos resultados obtenidos, existe una duda razonable acerca de si verdaderamente se trata de un proceso heterogéneo o si existe una contribución del hierro disuelto de la resina como catalizador homogéneo. Por lo que el estudio de los iones de hierro desorbidos en solución es crítica para determinar si verdaderamente ocurre una reacción heterogénea o si los iones disueltos son los que generan los radicales hidroxilo.

En vista de lo anterior, se realizaron estudios del intercambio iónico para la adsorción de hierro en la resina de intercambio catiónico Amberlite IR-120. Utilizando como variables la concentración inicial del pH de la solución, concentración inicial de hierro y temperatura de intercambio, para entender el fenómeno de adsorción, capacidad de intercambio de la resina, termodinámica y cinética del fenómeno de adsorción. Es importante destacar que dos importantes aspectos fisicoquímicos para la evaluación del proceso de adsorción son la adsorción en el equilibrio y la cinética de adsorción. La adsorción en el equilibrio es establecida cuando la concentración del adsorbato en el seno de la solución está en balance con la concentración en la interfase. Los estudios de equilibrio nos dan la capacidad del adsorbente y describe la isoterma de adsorción por constantes cuyos valores expresan las propiedades y afinidad del adsorbente.

Además, se investigó el uso de la resina como fuente de hierro para generar el reactivo Fenton y tratar el colorante azoico Naranja II a pH 3 y 7, también se realizó el estudio de la desorción de hierro de la resina para determinar la contribución homogénea y heterogénea del proceso (Figura 1.1.).



Figura1.1. Resumen gráfico del objetivo del capítulo 1.

1.2. Materiales y métodos

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. La resina de intercambio catiónico fue utilizada como el intercambiador de iones; sus propiedades físicas y especificaciones reportadas por sus proveedores se muestran en la Tabla 1.1. La resina fue activada colocándola en una solución de ácido sulfúrico al 5% y puesta en agitación durante una hora, al finalizar se enjuagó la resina con agua destilada hasta que el pH del efluente no cambiara (Ramalho [90]).

Forma física	Perlas esféricas ambar
Matriz	Copolímero de estireno divinilbenzeno
Grupo funcional	Ácido sulfónico
Forma iónica	H⁺
Capacidad total de	≥ 1.80 eq/L (Forma H⁺)
intercambio	
Capacidad de retención	53 to 58 % (Forma H ⁺)
de humedad	
Peso de empaque	800 g/L
Tamaño de partícula	

Coeficiente	de	≤ 1.8
uniformidad		
Tamaño promedio		0.620 - 0.830 mm

1.2.1. Estudios de adsorción

Para realizar los estudios de adsorción de hierro en la resina se utilizó una solución stock 10 mM de hierro fue preparada disolviendo 1.39 g de FeSO₄·7H₂O en 500 mL de agua desionizada; el agua se purgó previamente con nitrógeno durante 20 minutos para prevenir la oxidación del hierro. Esta solución fue diluida para obtener soluciones estándar con concentraciones de 0.18 a 1.8 mM de hierro. Se agregaron 100 mL de la solución de hierro con la concentración deseada junto 500 mg de la resina a un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Los matraces fueron agitados a 150 rpm durante 2 horas a la temperatura y pH deseados, en una incubadora de agitación con control de temperatura (MaxQ[™] 7000, Barnstead|Lab-Line). Las resinas fueron separadas (Figura 1.2.) y el contenido de hierro en la solución fue medido por el método de fenantrolina [91] (Anexo 1).



Figura 1.2. a) Amberlite activada y b) Amberlite intercambiada con una solución 1.8 mM de hierro.
El pH de las muestras líquidas es un parámetro importante en el proceso de adsorción. El pH afecta la carga superficial del adsorbente, el grado de ionización y la especificidad del adsorbato [92]. Para determinar los valores óptimos de pH durante la adsorción de hierro, se realizaron estudios utilizando soluciones conteniendo 1.5 mM de hierro a temperatura ambiente (298 K) con valores de pH entre 1.5 y 3.5. Mayores valores de pH se evitaron para prevenir la precipitación del hierro como hidróxidos ya que como se muestra en la Figura 1.3. a partir de un pH 4 se empieza a observar la precipitación de hierro.



Figura 1.3. Soluciones de hierro a pH a) 3, b) 4, c) 5, d) 6 y e) 7.

Para investigar el efecto de la concentración inicial de hierro y su adsorción en la resina, se realizaron experimentos con 100 mL de solución teniendo una concentración inicial de hierro entre 0.18 mM y 1.8 mM. Los estudios de las isotermas de adsorción se manteniendo la dosis de la resina y la temperatura constantes. Los parámetros termodinámicos se obtuvieron utilizando una concentración inicial de hierro de 1.5 mM y una cantidad fija de adsorbente de 500 mg, mientras de varió la temperatura en un intervalo de 296 a 304 K. Para corregir cualquier adsorción de hierro en la superficie de los matraces, se realizaron experimentos de control sin la resina. Además, todos los matraces fueron sellados

durante el experimento para minimizar la evaporación de la solución y prevenir la incorporación de oxígeno a la solución.

1.2.2. Generación del reactivo Fenton

La generación del reactivo Fenton fue llevaba a cabo para lograr la degradación del colorante azoico Naranja II. Todos los experimentos fueron llevados a cabo en matraces Erlenmeyer de 250 mL, los cuales fueron agitados a 150 rpm y mantenidos a 298 K utilizando una incubadora de agitación. Se utilizó una concentración del contaminante modelo de 10 mg/L, la generación del reactivo Fenton comenzó cuando 500 mg de resina previamente intercambiada con una solución 1.5 mM de Fe²⁺ y una concentración fija de peróxido de hidrógeno (10 mM) fueron añadidos a la solución contaminada. El proceso Fenton heterogéneo fue evaluado a pH 3 y pH 7.

1.2.3. Estudios de desorción

La resina intercambiada con soluciones de hierro 1.5 mM, fue separada, enjuagada con agua destilada y secada a 333 K por 2 horas. Con el fin de evaluar la desorción de hierro de la resina a pH 3 y 7 (el pH fue ajustado con soluciones de H₂SO₄ o NaOH), 500 mg de la resina fue añadido a un matraz Erlenmeyer de 250 mL con 100 mL de agua desionizada a pH 3 o 7 y agitado a 150 rpm durante 1 hora a 298 K en la agitadora. Los iones de hierro II y III fueron cuantificados a diferentes intervalos de tiempo utilizando el método espectrofotométrico de fenantrolina para ion ferroso y hierro total [91].

1.3. Resultados y discusiones

1.3.1. Efecto del pH en la adsorción de hierro

La gráfica que muestra la cantidad de hierro en la resina en equilibrio (q_e) vs tiempo como función del pH se muestra en la Figura 1.4. La máxima adsorción de hierro fue 1.72 y 1.73 mmol/g a pH 3 y 3.5, respectivamente, en este intervalo de pH (3 – 3.5) no se observó un cambio significativo en la adsorción de hierro. De acuerdo con los resultados, los iones de hidrógeno se adsorben preferencialmente por la resina a los pHs más bajos en comparación con los iones de hierro, esta adsorción preferencial resulta de la mayor concentración de iones hidrógeno. Para obtener las mayores concentraciones de hierro en la resina se deben evitar condiciones ácidas extremas en la solución de intercambio por lo que el pH fue fijado a un valor de 3 en los subsecuentes experimentos.



Figura 1.4. Efecto del pH en la adsorción de hierro por la resina

Amberlite IR-120.

1.3.2. Efecto de la concentración inicial de hierro.

La relación entre la cantidad adsorbida de hierro y la concentración en equilibrio en la fase acuosa es importante para optimizar el proceso de sorción y entender su comportamiento. La Figura 1.5. muestra la cantidad de hierro adsorbido después de alcanzar el equilibrio vs la concentración inicial de hierro. Como se esperaba, la capacidad de adsorción aumentó de manera exponencial conforme se incrementó la concentración del metal entre 0 y 1 mM. A concentraciones más altas (a partir de 1.2 mmol/g), la capacidad de adsorción alcanzó un límite, indicando la saturación de la resina manteniéndose en valores entre 1.6 y 1.75 mmol/g.



Figura 1.5. Efecto de la concentración inicial de hierro en la adsorción por la resina Amberlite IR-120. Masa de la resina = 500 mg, temperatura = 298 K y pH 3.

1.3.3. Isotermas de adsorción.

Los datos obtenidos de la adsorción en equilibrio fueron ajustados a los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich. La isoterma de Langmuir es utilizada para describir la adsorción de un soluto disuelto en una solución líquida [93] por la ecuación 1:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{bQ^0} \frac{1}{C_e}$$
(ec. 1)

Donde C_e es la concentración de hierro en equilibrio (mmol/L), q_e es la cantidad de hierro en la resina al alcanzar el equilibrio (mmol/g), Q^o es la capacidad de saturación de adsorción (mmol/g) y *b* es la constante de equilibrio de Langmuir [94]. La concentración de hierro en la resina fue calculada por la diferencia entre la concentración inicial en la solución y la concentración en la solución después del contacto. El balance de masa puede ser expresado como se indica a continuación (ecuación 2):

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m}$$
 (ec. 2)

Donde q_e y C_{e} , son la concentración de hierro en la fase adsorbente (mmol/g) y la concentración de hierro al equilibrio en la solución (mmol/L), respectivamente, C_{o} es la concentración inicial del metal (mmol/L), V es el volumen de la solución (L), y *m* es la masa del adsorbente (g). Utilizando el método descrito por Rawat et al. [95], se calcularon los valores de q_e en mmol/L.

La gráfica linear de $1/q_e$ vs $1/C_e$, de acuerdo a la ecuación 1, muestra que los resultados experimentales obedecen el modelo de isoterma de Langmuir (Figura 1.6.) debido a que los datos muestran un buen ajuste a la línea de tendencia y el coeficiente de correlación es relativamente alto (0.984, ver Tabla 1.2.). Los valores de *b* y Q^0 fueron determinados a partir de la pendiente e intercepto de la línea obteniéndose 1.78 mmol/gr y 1.02 1/mmol, respectivamente) (Tabla 1.2.)



Figura 1.6. Isoterma de adsorción de Langmuir (cantidad de resina = 500 mg, velocidad de agitación = 150 rpm, temperatura = 298 K y pH 3).

La isoterma de Langmuir, asume una monocapa de adsorción sobre una superficie uniforme con un número finito de sitios de adsorción. Una vez que es ocupado un sitio, no puede ocurrir una adsorción adicional en dicho sitio [96]. Entonces, la superficie alcanzará un punto de saturación al cual se obtendrá la máxima adsorción sobre la superficie.

La isoterma de Freundlich también puede ser utilizada para explicar el fenómeno de adsorción de hierro sobre la resina (ecuación 3).

$$Log q_e = log K_F + n log C_e$$
 (ec. 3)

Donde K_F (mmol/g) es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción, n es una constante que indica la intensidad de adsorción, C_e es la concentración de hierro en equilibrio (mmol/L), q_e es la cantidad de hierro adsorbido por gramo de resina [97], K_F y n son constantes que incorporan los factores que afectan el proceso de adsorción tales como la capacidad de adsorción y la intensidad. Del gráfico de log q_e vs. log C_e (Figura 1.7.), los valores de K_F y n fueron

calculados utilizando el intercepto y la pendiente de la línea obteniéndose 2.12 mmol/g y 0.25, respectivamente (Tabla 1. 2.).



Figura 1.7. Isoterma de adsorción de Freundlich (cantidad de resina = 500 mg, velocidad de agitación = 150 rpm, temperatura = 298 K y pH 3).

Claramente se aprecia la falta de linealidad en la Figura 1.7., a partir de los resultados en la Tabla 1.2., el bajo valor del ajuste a una línea recta (0.823) muestra que los valores obtenidos de K_F y *n* no se ajustan al modelo de Freundlich, a diferencia del alto valor del coeficiente de correlación de la isoterma de Langmuir. Por lo tanto, el modelo de la isoterma de Langmuir explica de una mejor forma el proceso de intercambio de hierro con la resina.

Las características fundamentales de la isoterma de Langmuir pueden ser expresadas por una constante adimensional de factor de separación, R_L, definida por la siguiente ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$
 (ec. 4)

Los valores de R_L indican que la adsorción puede ser no favorable (R_L> 1), favorable ($0 < R_L < 1$), linear (R_L=1) o irreversible (R_L=0) [98]. Los valores de R_L para todas las concentraciones iniciales de hierro utilizadas en este trabajo desde 0.18 a 1.8 mM estuvieron entre 0.84 y 0.35, respectivamente, indicando que el proceso de adsorción es favorable en las condiciones estudiadas. Además, el valor de R_L disminuyó conforme se incrementó C₀, indicando un incremento en la afinidad entre el hierro y la resina.

Debido a que la isoterma de Langmuir se ajustó a los datos experimentales esto se debió probablemente a la distribución homogénea de los sitios activos en la superficie de la resina Amberlite IR-120; la ecuación de Langmuir asume que la superficie es homogénea. Además, esta ecuación considera que las moléculas del adsorbato son adsorbidas solo en la superficie del adsorbente (formando una monocapa) y que son independientes de otras moléculas adsorbidas. Debido al buen ajuste, estas condiciones probablemente se apliquen al caso del hierro intercambiado en los grupos sulfónicos de la resina.

Langmuir	
Q ⁰ (mmol/g)	1.78
b (1/mmol)	1.02
R ²	0.984
Freundlich	
Freundlich K _F (mmol/g)	2.12
Freundlich K _F (mmol/g) N	2.12 0.25

 Tabla 1.2. Parámetros obtenidos para los modelos de las isotermas de adsorción.

1.3.4. Análisis Termodinámico del proceso de adsorción del hierro

La dependencia del intercambio iónico con la temperatura está asociado con varios parámetros termodinámicos. Las consideraciones termodinámicas del proceso de

adsorción son necesarias para concluir si el proceso es espontáneo o no, el cambio en la energía libre de Gibbs, ΔG° , es un indicador de la espontaneidad de una reacción química y por lo tanto es un criterio importante que tiene que ser tomado en cuenta. Además, la entalpía como la entropía son factores que deben ser considerados con el fin de determinar la energía libre de Gibbs del proceso.

La entalpía de adsorción (ΔH°) y la entropía (ΔS°) pueden ser calculados graficando el logaritmo natural del coeficiente de distribución (lnk_D) versus el inverso de la temperatura (1/T) (ecuación 5).

$$lnk_{\rm D} = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT}$$
 (ec. 5)

Donde k_D es el coeficiente de distribución (L/g) definido como:

$$k_{\rm D} = \frac{q_e}{c_e} \tag{ec. 6}$$

Donde q_e y C_e son ambos descritos en la ec. 2. El parámetro del cambio en la energía libre (ΔG°) puede ser evaluado por la siguiente ecuación (ec. 7):

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$
 (ec. 7)

La Figura 1.8. muestra el gráfico de 1/T vs ln K_D, se observa que la línea recta obtenida muestra un buen ajuste. Calculando los parámetros termodinámicos ΔH° y a partir de la pendiente y ΔS° del intercepto, se obtuvieron los valores de 143 kJ/mol y 496 J/molK, respectivamente (tabla 1.3.). El valor positivo de ΔH° refleja que la interacción entre el hierro y la resina es endotérmico, mientras que los valores positivos de ΔS° indican un incremento en la aleatoriedad en la interfase sólido-líquida. Cuando se tiene un valor negativo en la entalpía es indicativo de un proceso de unión, por lo que el valor positivo obtenido en la entalpía resultó de la energía requerida para romper enlaces [99].



Figura 1.8. Gráfico de ln K_D versus 1/T para la adsorción de Fe sobre Amberlite IR120. La masa de la resina = 500 mg y pH = 3.

La entalpía positiva obtenida implica que más energía es requerida en general en todo el proceso para romper enlaces que la energía liberada en la formación de enlaces. Si nuestro proceso es definido como hierro en solución hacia hierro en la resina, la energía requerida para romper enlaces en la primera esfera de solvatación fue mayor que la energía liberada por la formación de enlaces entre el hierro y la resina. Además, debido a que el producto de la temperatura y la entropía (Tabla 1.3.) fue mayor que la entalpía, nos encontramos ante un proceso controlado entrópicamente. Por otro lado, se esperaba que la adsorción de hierro en la resina diera como resultado una entropía negativa. Sin embargo, cuando los iones se adsorben en la superficie del adsorbente, moléculas de agua previamente unidas al ion metálico, así como protones que se encontraban en la resina son liberados y dispersados en la solución. Esta liberación resulta en un incremento en la entropía. Por lo tanto, el valor positivo obtenido de la entropía probablemente se debió al solvente utilizado.

Se utilizó la ecuación 7 para calcular los valores de ΔG° , se obtuvieron valores entre -3.81 y -7.78 KJ/mol (Tabla 1.3.), indicando que el proceso es espontáneo. La

disminución en el valor de ΔG° con el incremento de la temperatura muestra que la adsorción es más favorable a temperaturas más altas, lo cual es esperado debido al valor positivo de la entropía.

Т (К)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (KJ/mol)	ΔS * T (kJ/mol)
296	143	496	-3.81	146
298	143	496	-4.80	147
300	143	496	-5.80	149
304	143	496	-7.78	151

Tabla 1.3. Parámetros termodinámicos para la adsorción de Fe (II) en la resinaAmberlite IR120.

Entonces, una posible explicación del sistema es que la energía libre de Gibbs negativa indicó que el proceso de adsorción de hierro en la resina ocurrió, pero la adsorción es entrópicamente controlada. Por lo tanto, la adsorción no fue gobernada por la interacción del hierro con la resina sino por la interacción de ambos, hierro y resina, con el solvente.

1.3.5. Análisis cinético del proceso de adsorción de hierro.

Para evaluar la cinética de adsorción del hierro en Amberlite IR-120, los datos experimentales fueron analizados utilizando modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden. Estos son modelos cinéticos macroscópicos comúnmente utilizados para describir sistemas similares al nuestro y sugieren que la adsorción puede ser considerada como una reacción química ya sea de primero o segundo orden, en la cual el proceso de adsorción es el paso limitante de velocidad. La forma linear del modelo de pseudo-primer orden puede ser representada como la ecuación 8 [100]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \cdot t$$
 (ec. 8)

Donde k_1 es la constante de velocidad de pseudo-primer orden (min⁻¹) del proceso de adsorción, q_e es la cantidad de hierro en la resina en el equilibrio (mmol/g) y q_t es la cantidad de metal adsorbido en el tiempo t (mmol/g). A partir del gráfico de la línea recta de $\log(q_e - q_t)$ contra t (Figura 1.9.) se obtiene la pendiente y la ordenada al origen correspondientes a los valores teóricos de $k_1 y q_e$, respectivamente. Los valores calculados de k_1 , q_e y su correspondiente coeficiente de correlación linear se muestran en la Tabla 1.4.



Figura 1.9. Cinética de Pseudo-primer orden para la adsorción de hierro en la resina Amberlite IR-120. pH = 3, T = 298 K, y la masa de la resina = 500 mg.
Concentraciones iniciales de hierro: (■) 0.18 mM,(●) 0.36 mM, (▲) 0.54 mM, (▼) 0.72 mM, (◄) 0.89 mM, (▶) 1.07 mM, (◆) 1.25 mM,(●) 1.43 mM, (●) 1.61 mM, and (★) 1.80 mM.

La reacción de velocidad de pseudo-segundo orden también fue analizada ajustando los mismos datos para la adsorción de hierro. Este modelo es descrito por la ecuación 9 [101]:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{h}\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \tag{ec. 9}$$

Donde $h = k_2 q_e^2$ es la velocidad inicial de sorción y k_2 es la constante de velocidad de la ecuación de pseudo-segundo orden. Este modelo considera que el paso de velocidad limitante es la formación de un enlace que involucra compartir o intercambiar electrones entre el adsorbato y el adsorbente. La línea recta del gráfico de t/qt contra t (Figura 1.10.) fue utilizada para obtener los parámetros cinéticos mostrados en la Tabla 1.4. La pendiente corresponde al recíproco del valor teórico de la concentración en equilibrio q_e y la ordenada al origen a 1/*h*.



Figura 1.10. Gráficos de Pseudo-segundo orden para la adsorción de hierro sobre Amberlite IR-120. pH = 3, T = 298 K y masa de la resina = 500 mg.
Concentraciones iniciales de hierro: (■) 0.18 mM, (♦) 0.36 mM, (▲) 0.54 mM, (▼) 0.72 mM, (◄) 0.89 mM, (►) 1.07 mM, (♦) 1.25 mM, (●) 1.43 mM, (●) 1.61 mM, and (★) 1.80 mM.

Como se muestra en la Tabla 1.4., los valores experimentales (q_{e,exp}) para el modelo de pseudo-primer orden, no concuerdan del todo con los valores teóricos calculados (q_{e,teo}) a partir de la ecuación 8. Además, los coeficientes de correlación para las concentraciones iniciales estudiadas estuvieron entre 0.908 y 0.989, indicando que el modelo de pseudo-primer orden no se ajusta a la cinética de adsorción del hierro en la resina Amberlite-IR120. Sin embargo, se observó una mejor correlación entre

los resultados experimentales y el ajuste linear del modelo de pseudo-segundo orden (Figura 1.10.). El análisis de los datos en la Tabla 1.4. indica que la cinética de adsorción del hierro puede ser explicada más adecuadamente por un modelo cinético de pseudo-segundo orden, para el cual los valores de los coeficientes de correlación obtenidos estuvieron entre 0.998 y 0.999 (mayores que en el modelo de pseudo-primer orden). Además, los valores teóricos de la capacidad de adsorción en equilibrio muestran una mejor concordancia con los valores experimentales obtenidos. Entonces, la expresión de velocidad de pseudo-segundo orden se ajusta a los datos y el paso de velocidad limitante en el proceso podría ser la adsorción química.

Tabla 1.4. Parámetros cinéticos y sus coeficientes de correlación para laadsorción de hierro en la resina Amberlite IR-120.

Concentración										
inicial de	0.18	0.36	0.54	0.72	0.90	1.10	1.25	1.43	1.61	1.80
hierro (mM)										
qе										
experimental	0.349	0.691	1.043	1.286	1.552	1.652	1.701	1.718	1.760	1.693
(mmol/g)										
		M	lodelo d	le Pseu	do-nrim	er orde	n			
				01000		01 01 00	•			
q₌ Teórica (mmol/g)	0.501	0.904	1.080	1.256	1.807	1.072	1.095	1.254	1.369	0.769
k 1 (min ⁻¹)	0.072	0.062	0.056	0.054	0.071	0.056	0.055	0.070	0.071	0.052
R ²	0.955	0.967	0.988	0.989	0.965	0.960	0.976	0.981	0.972	0.908
Modelo de Pseudo-segundo orden										
q₌ Teórica (mmol/g)	0.396	0.799	1.161	1.413	1.670	1.728	1.773	1.786	1.830	1.736

h (mmol (g∙min)⁻¹)	0.029	0.051	0.101	0.138	0.214	0.365	0.397	0.463	0.462	0.623
k₂ (g/mmol∙min)	0.188	0.080	0.074	0.069	0.076	0.122	0.126	0.145	0.138	0.206
R ²	0.999	0.998	0.999	0.998	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999

1.3.6. Decoloración del Naranja II a través del reactivo Fenton.

Después de que fue estudiado la factibilidad del intercambio de hierro en la resina, se llevó a cabo la generación del reactivo Fenton, utilizando la resina intercambiada con una solución 1.25 mM de Fe²⁺. La reacción fue realizada a pH 3 y pH 7. La Figura 1.11. muestra los resultados de la remoción de color del colorante azoico Naranja II. Se alcanzó casi una completa decoloración en 10 minutos a pH 3 (92%) llegando hasta un 99% después de 60 minutos, mientras que a pH 7 tomó 60 minutos para alcanzar solamente un 49% de decoloración. De acuerdo con esto, el proceso Fenton heterogéneo opera en un intervalo amplio de pH, sin embargo, el pH es un factor importante en la eficiencia del proceso.



Figura 1.11. Remoción de color del Naranja II utilizando el reactivo Fenton a pH 3 (■) y 7 (●).

Resultados con tendencias similares han sido reportados por otros autores, Neppolian et al. [102] obtuvo una degradación de 65% del ácido para-clorobenzoico a pH 3, mientras que a pH 7 y pH 9 las degradaciones fueron del 12% y 5%, respectivamente. De la misma forma, He et al. [103] mostró que la velocidad de degradación del colorante azoico Mordan Yellow 10 (MY10), fue más rápida en medio ácido (pH 5), siendo degradado totalmente en 120 minutos, mientras que en soluciones alcalinas a pH 8 y pH 9, tomó alrededor de 250 y 337 minutos, respectivamente. Los resultados con respecto a la remoción de color en nuestro estudio podrían deberse al hecho de que el pH pudiera llegar a afectar la disociación del compuesto haciéndolo más o menos estable y por lo tanto afectando la degradación del mismo, sin embargo, nuestro contaminante (Naranja II), tiene dos valores de pKa (10.6 y 1) [104], por lo que en el intervalo de pH que se trabajó solamente existe la forma mono protonada del compuesto. Otra posible razón podría estar relacionada con la disponibilidad de hierro, un bajo pH podría ser la causa de una mayor desorción de hierro de la resina, por lo que la generación del reactivo Fenton podría llevarse a cabo de una mejor forma.

1.3.7. Estudios del proceso de desorción de hierro de la resina.

Para sustentar la suposición de que la decoloración está relacionada con la desorción de hierro, se llevaron a cabo mediciones de la concentración de hierro en solución por el método de fenantrolina [91], utilizando la resina intercambiada con hierro y colocándola en una solución de Naranja II con una concentración de 10 mg/L, con el pH ajustado a 3 y 7, adicionalmente, también se realizó la determinación del estado de oxidación del hierro (Figura 1.12.).



Figura 1.12. Desorción de hierro a) pH 3 and b) pH 7.

lon férrico (●) lon ferroso (■).

Como se muestra en la Figura 1.12., la cantidad de hierro desorbido fue mayor a pH 3 que a pH 7, además la cantidad de ion férrico desorbido fue mayor a la del ion ferroso en ambos valores de pH. Después de 60 minutos, a pH 3 la concentración del ion férrico en la solución fue de 1.49 mg/L mientras que el ion ferroso alcanzó 0.31 mg/L; a pH 7, la concentración fue de 1.08 mg/L y 0.11 mg/L para el ion férrico y ferroso, respectivamente. Las diferencias en la solubilidad del hierro pueden estar relacionadas con la protonación de la superficie del adsorbente lo cual está asociado al pH. A pH 3, hay una mayor cantidad de H⁺, por lo que es de esperarse que se libere una mayor cantidad de hierro a la solución por la presencia de protones que ocupan los sitios en los grupos sulfónicos de la resina. Además, la cantidad desorbida de hierro de la resina fue pequeña por lo que existe la posibilidad de que óxidos de hierro se formen en la resina, los cuales no son fácilmente desorbidos.

Aunque, sólo una cantidad pequeña de hierro es la desorbida (menos de 1.5mg/L), la cual no es significativa con respecto al contenido total de hierro en la resina (menos de 0.5%), esto probablemente tuvo una contribución a la generación del reactivo Fenton y en consecuencia a la degradación del colorante. Para evaluar la contribución del hierro desorbido de la resina al proceso Fenton, la misma concentración que se determinó de hierro en los experimentos anteriores fue utilizada en un proceso homogéneo sin resina. Una concentración de 1.5 mg/L de Fe (III) y 0.30 mg/L de Fe (II) fueron colocados en el mismo arreglo experimental a pH 3; de la misma forma que 1 mg/L de Fe(III) y 0.11 mg/L Fe(II) a pH 7 (Figura 1.13.). Como se puede observar, después de una hora de tratamiento 45% del color fue removido a pH 3 y 10% a pH 7, mostrando que estas pequeñas concentraciones de hierro fueron suficientes para funcionar como un proceso Fenton homogéneo.



Figura 1.13. Remoción de color del Naranja II por el reactivo Fenton homogéneo a pH 3 (■) and 7 (●).

Comparando la Figura 1.11. y 1.13., se puede observar que la remoción del color probablemente está asociada con dos mecanismos diferentes. El primero relacionado con la generación de radicales •OH a través del H₂O₂ y el hierro en solución desorbido de la resina. Esta suposición está soportada por el hecho de que la desorción de hierro y la decoloración de la solución son mejores a bajo pH, indicando que hay una correlación entre ambas variables. El segundo mecanismo, se debe probablemente a los radicales •OH producidos por el H₂O₂ en solución y el hierro soportado en la resina Amberlite. Esta suposición puede ser soportada por el hecho de que la degradación del colorante utilizando las concentraciones de hierro equivalentes a los valores obtenidos durante la desorción, son menores que en los experimentos con la resina.

1.3.8. Cinética de desorción de hierro de la resina.

El objetivo de esta sección fue identificar el modelo cinético que se ajustara mejor a nuestro proceso de desorción y obtener las constantes cinéticas de dicho proceso. El modelo de Lagergren de pseudo 1er orden y el modelo de segundo orden son comúnmente utilizados en adsorción, asumiendo que la velocidad de adsorción está relacionada con la diferencia entre la cantidad de metal unido en cualquier tiempo dado versus el metal unido cuando se alcanza el equilibrio. Para proveer un modelo para la cinética de desorción, el presente trabajo propone utilizar un modelo cinético modificado de pseudo-primer orden de Lagergren y de segundo orden para adsorción adaptado a la desorción por Fakour et al. [105]. Este modelo modificado considera a la reacción de desorción del hierro de la resina como el paso limitante de velocidad, mientras que los sitios saturados de metal en la superficie de la resina son el reactivo.

El modelo de pseudo-primer orden asume que la velocidad de desorción es proporcional al número de sitios llenos de hierro y puede ser expresada como [106,107] (ec.10):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{ec. 10}$$

Donde q_t (mg/L) es la concentración de Fe desorbido en cualquier tiempo *t*, q_e (mg/L) es la concentración de Fe en equilibrio y k_1 es la constante de velocidad de desorción (min⁻¹). Después de integrar aplicando los límites t = 0 a t = t y q_t = 0 a q_t = q_t la forma integrada de la ec. 11 se convierte en:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \cdot t$$
 (ec. 11)

La velocidad de la constante de desorción k_1 puede ser determinada experimentalmente graficando log ($q_e - q_t$) versus *t* (Figura 1.14). La pendiente de la ecuación de velocidad de pseudo-primer orden linealizada da la constante de velocidad k_1 . Los parámetros obtenidos se muestran en la Tabla 1.5.



Figura 1.14. Modelo cinético de pseudo-primer orden basado en la concentración de hierro en la fase líquida a a) pH 3 y b) pH 7 para el ion férrico (●) y el ion ferroso (■).

El modelo modificado de pseudo-segundo orden asume que la velocidad de desorción es proporcional al cuadrado del número de sitios llenos con hierro y puede ser expresado como (ec. 12) [106]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$
 (ec. 12)

Después de reordenar, la forma integrada de la ecuación 12 se convierte en:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$
(ec.13)

Los valores de las constantes cinéticas k_2 (g/(mg min)) y q_e , pueden ser calculados del gráfico de t/qt contra t (Figura 1.15.), q_e y k_2 pueden determinarse de la pendiente y del intercepto de la ecuación de velocidad de pseudo-segundo orden linealizada, contrario a otros modelos no existe la necesidad de conocer ningún parámetro de antemano. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 1.5.



Figura 1.15. Modelo cinético de pseudo-segundo orden basado en la concentración de hierro en la fase líquida a a) pH 3 y b) pH 7 para el ion férrico (●) y el ion ferroso (■).

A partir de la aplicación del modelo es posible observar que los coeficientes de correlación para la línea recta del gráfico de t/qt contra t de la ley de velocidad de

pseudo-segundo orden dieron el mejor ajuste para ambos iones de hierro a pH 3 a diferencia del coeficiente de correlación del modelo cinético de pseudo-primer orden. Como consecuencia, se tuvo una mayor discrepancia entre los valores de q_e obtenidos teóricamente a partir de la ecuación de pseudo-primer orden y los valores experimentales, por el contrario, en el caso del modelo de pseudo-segundo orden, los valores de q_e calculados tuvieron mejor concordancia con los valores experimentales. Esto sugiere que la desorción de los iones ferrosos y férricos de la resina Amberlite a pH 3 es una reacción de pseudo-segundo orden. Cuando el pH es elevado a 7, la desorción tuvo un mejor ajuste con el modelo de pseudo-primer orden, a pesar, de que el coeficiente de correlación para el ion férrico fue alto en ambos modelos ($R^2 > 0.99$), los valores calculados de q_e, concordaron mejor con el modelo de pseudo-primer orden apH 7 puede ser explicada con mayor precisión por una reacción de pseudo-primer orden.

Tabla 1.5. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación obtenidos para la
desorción de Fe (II) y Fe (III) de la resina Amberlite IR-120 a pH 3 y 7, a 298 K.

		Cinétic	a de pse	udo-primer ord	en	Cinética de pseudo-segundo orden					
lon	рН	k₁ (min⁻ ¹)	q _e (mg/L) teórica	q _e (mg/L) experimental	R²	k₂ (g·mg ⁻ ¹·min ⁻ ¹)	q _e (mg/L) teórica	q _e (mg/L) experimental	R²		
Fe (II)	3	0.081	0.1465	0.2915	0.906	1.408	0.2801	0.2915	0.988		
Fe (III)	3	0.067	1.2793	1.4663	0.991	0.0757	1.4925	1.4663	0.997		
Fe (II)	7	0.049	0.1401	0.1098	0.996	0.0642	0.2237	0.1098	0.928		
Fe (III)	7	0.073	1.0675	1.0763	0.992	0.0708	1.2820	1.0763	0.998		

1.3.9. Cinética de decoloración

La cinética de decoloración del proceso Fenton puede llegar a ser muy compleja debido a un gran número de pasos realizados simultáneamente durante el proceso. Un modelo de pseudo-primer orden fue utilizado para probar el ajuste de los datos experimentales obtenidos en la Figura 1.11. del proceso de decoloración utilizando la resina.

La forma lineal de la ecuación de pseudo primer orden está dada por la ec. 14 [108]:

$$ln\frac{c_o}{c_t} = k_1 \cdot t \tag{ec. 14}$$

Donde C_0 (mg/L) y C_t (mg/L) son las concentraciones del Naranja II al tiempo 0 y tiempo *t*, respectivamente y k_1 es la constante de velocidad de pseudo-primer orden.

La constante de velocidad del modelo de pseudo-primer orden para la decoloración del Naranja II fue calculada aplicando un análisis de regresión lineal a los datos del gráfico de $ln(C_0/C_t)$ versus *t* (Figura 1.16.)



Figura 1.16. Gráficos lineales del modelo de pseudo-primer orden para la decoloración del Naranja II a pH 3 (■) y pH 7 (●).

La decoloración del Naranja II por el reactivo Fenton estuvo en acuerdo con la cinética de pseudo-primer orden, el coeficiente de correlación para ambos pH fue mayor que 0.99 indicando que el modelo describe adecuadamente a los datos experimentales. La constante de velocidad para pH 3 y 7 fue 2.33 x 10⁻¹ min⁻¹ y 1.17 x 10⁻² min⁻¹, respectivamente, indicando que la decoloración a pH 3 es mucho más rápida y eficiente que a pH 7, lo cual era de esperarse. Una tendencia similar fue observada por Cheng et al. [109] mostrando que la velocidad de degradación de sus contaminantes disminuyó con el incremento en el pH.

Comparando las constantes de velocidad cinéticas de la desorción del hierro (Tabla 1.5.) y la decoloración del Naranja II, se puede observar que la velocidad de desorción del ion ferroso (1.408 g/mgmin) es mayor que la del ion férrico (0.075 g/mgmin) a pH 3, mientras que a pH 7 la mayor velocidad de desorción fue para el ion férrico. Por otro lado, la velocidad de decoloración a pH 3 fue mayor que a pH 7, indicando que la decoloración puede ser controlada por la desorción del Fe, predominando el efecto del ion ferroso en la decoloración del Naranja II.

1.3.10. Reutilización de la resina en el proceso Fenton.

Repetidos experimentos se realizaron bajo las condiciones de pH 3, concentración inicial de colorante de 10 mgL⁻¹ y 10 mM de H₂O₂ para examinar la reusabilidad de la resina Amberlite IR-120 como fuente de hierro para generar el reactivo Fenton y mineralizar el colorante azoico Naranja II. De acuerdo a estas pruebas, la resina fue capaz de llevar a cabo la remoción de color durante 3 ciclos del proceso y su actividad catalítica fue muy cercana a la inicial (Figura 1.17.). Sin embargo, como se puede ver en la Figura 1.18., la resina también sufrió el ataque de los radicales •OH y para el tercer ciclo, hubo una considerable perdida de la cantidad de resina, por lo que la vida útil de la resina se consideró de tres ciclos.



Figura 1.17. Reducción del colorante azoico Naranja II por el proceso de Fenton como función del ciclo de tratamiento.



Figura 1.18. Imágenes SEM obtenidas para la resina Amberlite IR-120 a) antes de la generación del reactivo Fenton, b) después de 3 ciclos de generación del reactivo Fenton.

De acuerdo con los últimos resultados obtenidos, la resina de intercambio iónico puede reutilizarse para llevar a cabo el proceso Fenton, sin embargo, después de algunos ciclos perderá su integridad.

1.4. Conclusiones

Se reportaron las capacidades de adsorción del hierro con la resina de intercambio Amberlite IR-120. La isoterma de Langmuir mostró un mejor ajuste de los datos de adsorción del hierro en la resina, indicando que el hierro es adsorbido como una monocapa en la cual no ocurre interacción entre las partículas de hierro. De los parámetros termodinámicos obtenidos para adsorción, se comprobó la factibilidad del uso de la resina de intercambio para adsorber al hierro. Esta adsorción es un proceso controlado entrópicamente. La cinética de adsorción se describió como un proceso de pseudo-segundo orden, indicando que la adsorción química fue el paso limitante de la velocidad. Además, la resina también pudo ser utilizada como un soporte de hierro para llevar a cabo la decoloración de una solución de Naranja II por el proceso de Fenton, alcanzando hasta un 99% de eliminación del color a pH 3 y un 49% a pH 7 en una hora de tratamiento. Por otra parte, evaluando la desorción de hierro de la resina Amberlite, se puede observar que este fenómeno está fuertemente influenciado por el pH, mostrando que a pH 3 hay una mayor desorción de hierro que a pH 7. Tomando como referencia la concentración de hierro que se consigue en la solución por la desorción de hierro de la resina, se realizó un Fenton homogéneo con estas concentraciones mostrando que el hierro desorbido puede estar actuando para llevar a cabo un proceso Fenton homogéneo. Sin embargo, en estas condiciones se eliminó sólo el 45% y el 10% del color de la solución de Naranja II, por lo que el proceso homogéneo contribuye en un 45% a pH 3 y en un 20% a pH 7 en la eliminación total de color obtenida, lo que indica que el proceso de Fenton con la resina Amberlite como un soporte de hierro puede ser la combinación de un proceso heterogéneo y homogéneo. Ajustando los valores de desorción de hierro a una cinética se encontró que a pH 3 los resultados experimentales se ajustan mejor a una cinética de pseudo-segundo orden, mientras que a pH 7 a una cinética de pseudo-primer orden. En el caso de la decoloración de la solución de Naranja II, los resultados experimentales se ajustan a una cinética de pseudo-primer orden.



Estudio de un novedoso cátodo de fieltro de carbón con hierro electrodepositado con una configuración de difusión de aire para la mineralización del verde de malaquita a través de los procesos electro-Fenton y fotoelectro-Fenton.

2.1. Introducción

Debido a los altos costos y difícil manejo del peróxido de hidrógeno (necesario para llevar a cabo la reacción Fenton) generalmente se combinan reacciones electroquímicas con el reactivo Fenton. Esto permite la continua electrogeneración y/o regeneración de los reactantes (H₂O₂ y Fe²⁺), lo cual permite aumentar la eficiencia del proceso. Por lo que en este capítulo se decidió generar el reactivo Fenton en un electrodo de difusión de aire, debido a la naturaleza de la técnica es posible generar in-situ el H₂O₂ que en presencia de una fuente de hierro permite la generación del reactivo Fenton.

En el capítulo anterior se estudió la generación del reactivo Fenton de forma química utilizando a la resina Amberlite como fuente de hierro, sin embargo, como se mostró en los últimos resultados esta tiene un ciclo de vida útil de sólo tres ciclos, ya que comienza a ser degradada por el mismo reactivo Fenton. Por lo tanto, para continuar con el estudio de la generación in-situ del H₂O₂ en un proceso Fenton Heterogéneo, se propuso utilizar fieltro de carbón el cual es un material que no se degrada fácilmente y que además puede servir tanto para la producción de H₂O₂ así como soporte de hierro.

Se ha demostrado que las tecnologías electroquímicas son una buena alternativa para llevar a cabo la generación del radical hidroxilo in-situ [110-112]. La producción del •OH se puede alcanzar a través de un proceso catódico y/o anódico, en el primero la reducción electroquímica del oxígeno produce peróxido de hidrógeno (Ecuación 1) el cual puede reaccionar con iones de hierro a través de la Ecuación 2 para producir el radical hidroxilo[113,114]. En el proceso anódico, se pueden obtener radicales •OH como un intermediario por medio de la oxidación electroquímica del agua a O₂ a través de la reacción 3 [115,116].

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \to H_2O_2$$
 (ec. 1)

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \to Fe^{3+} + {}^{\bullet}OH + HO^-$$
 (ec. 2)

$$M + H_2 O \to M(^{\bullet}OH) + H^+ + e^-$$
 (ec. 3)

Con respecto a la producción electroquímica del peróxido de hidrógeno, la búsqueda de nuevos materiales de electrodo para obtener mayores velocidades de producción de peróxido de hidrógeno se ha convertido en un punto de interés de varios grupos de investigación [117,118]. La reacción 1 usualmente se lleva a cabo en cátodos de fieltro de carbón (CF) [119,120], electrodos de difusión de gas (GDE) [121,122], carbón activado granular [123,124] y grafito [125,126]. Entre estos cátodos, se ha encontrado que los electrodos de difusión de gas alimentados ya sea con aire u oxígeno permiten la mayor generación de H₂O₂ en medio ácido. Además, el CF emerge como un material de cátodo prometedor para la producción de peróxido de hidrógeno en altas concentraciones [127,128,47,129,130], debido a que este material presenta mayor área que otros electrodos hechos de carbón tales como la tela de carbón o el grafito, además el costo del CF es aproximadamente de \$0.02 por cm² (Grupo Rooe) siendo más barato que la tela de carbón-PTFE (\$0.11 por cm², ETEK) la cual generalmente se utiliza como material de electrodo en los GDE.

Una vez que es electroquímicamente producido el peróxido de hidrógeno en el cátodo de una celda electroquímica, su poder oxidante es fuertemente mejorado por la adición de pequeñas cantidades de Fe²⁺ como catalizador en solución ácida, este sistema es bien conocido como proceso electro-Fenton (EF) (Figura 2.1.).



Figura 2.1. Proceso electro-Fenton.

Sin embargo, debido a su naturaleza homogénea, el proceso EF produce altas cantidades de hierro en el efluente final. La requerida eliminación del hierro de la solución acuosa produce lodos, cuya disposición es cara y complicada[131]. Esta desventaja puede ser eliminada por diferentes catalizadores de hierro heterogéneos, debido a que los soportes sólidos además de tener la ventaja de operar en un amplio intervalo de pH se pueden separar más fácilmente del agua. La electro-deposición de hierro en un cátodo de CF para soportar las especies de hierro así como la producción paralela de H₂O₂ en el mismo electrodo podría ser una alternativa novedosa para promover un proceso heterogéneo. Además, la síntesis electroquímica ha surgido como un método verde que podría producir material con hierro bien dispersado [132].

Por otro lado, los electrodos de diamante dopados con Boro (BDD) o los electrodos de Pt han sido utilizados como ánodos en el proceso EF [133-135]. El alto poder de oxidación del electrodo BDD se origina de su habilidad para oxidar los contaminantes por la combinación de la directa reacción transferencia de electrones en la superficie del electrodo y una oxidación indirecta a través del 'OH producido a partir de la oxidación del agua. Además, el electrodo BDD tiene varias ventajas como una amplia ventana de potencial, propiedades mecánicas estables, es altamente inerte y tiene un largo período de vida. Como se mencionó anteriormente también el platino puede ser utilizado, sin embargo, se producen mayores cantidades de reactivo BDD(•OH) que de Pt(•OH) a partir de la ecuación 3 bajo condiciones similares, debido a que la interacción del •OH es menor con el BDD, causando un mayor potencial de evolución de O₂ lo que evita esa reacción parásita, resultando en una degradación más rápida de los contaminantes recalcitrantes [115,136-138].

Otra forma de acelerar el proceso de degradación es la aplicación del proceso Fotoelectro-Fenton (PEF) [122,139-141]. En este sistema, la solución tratada bajo las condiciones del proceso EF es expuesta a irradiación UVA, la cual produce: (i) mayor generación de radicales •OH y regeneración de Fe²⁺ por fotólisis del Fe(OH)²⁺ (especie predominante de Fe³⁺ en los sistemas Fenton) como se muestra en la ecuación 4 [22,23], y (ii) la fotólisis de complejos de Fe(III) con la generación de ácidos carboxílicos.

$$Fe(OH)^{2+} + hv \to Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH$$
 (ec. 4)

Con estos antecedentes, el principal objetivo de este capítulo fue evaluar la eficiencia de una celda electroquímica compuesta por los mejores materiales reportados para la degradación de compuestos orgánicos a través de los procesos electro-Fenton y Fotoelectro-Fenton, con la novedad del uso de hierro electro-depositado en un cátodo de fieltro de carbón, utilizando una configuración de electrodo con difusión de aire y un ánodo de BDD, para la mineralización del verde de malaquita el cual es tóxico para las células humanas y puede causar la formación de tumores en el hígado, además de poseer un serio riesgo a la vida acuática [142].

2.2. Materiales y métodos

2.2.1. Reactivos

El Verde de Malaquita fue de grado analítico, suministrada por Sigma-Aldrich y utilizada como se recibió. El Sulfato de Sodio Anhidro de grado analítico y proporcionado por Fluka, fue utilizado como electrolito soporte en los experimentos para la generación del reactivo Fenton. El Sulfato de Hierro heptahidratado y el Cloruro Férrico hexahidratado también fueron de grado analítico y comprados en Merck. Todas las soluciones fueron preparadas con agua de alta pureza producida por un sistema Millipore® Direct-Q (Resistividad de 18.2 M Ω cm a 25 °C) con el pH ajustado ya sea con ácido sulfúrico o hidróxido de sodio (Merck). El fieltro de carbón fue suministrado por Grupo Rooe (México). El gas Nitrógeno utilizado fue proporcionado por Abelló Linde 3.0 (pureza \geq 99.9%, Barcelona, España).

2.2.2. Preparación y análisis de la superficie del cátodo.

El fieltro de carbón fue sonicado durante 2 h en una solución de 0.1 M de H₂SO₄, este paso fue realizado para incrementar los grupos funcionales de oxígeno en el carbón [143]. Los experimentos para la electro-deposición del hierro, fueron realizados a través de un potenciostato-galvanostato Ecochemie Autolab PGSTAT100, controlado por el software NOVA 1.5 (Metrohm Autolab). El electrodo de referencia y auxiliar fueron Ag|AgCl|KCl(sat) (0.199 V vs. SHE a 25 °C) de doble unión y una barra de platino, respectivamente. El electrodo de trabajo fue fieltro de carbón con un área de 3 cm².

El fieltro de carbón junto con el electrodo de referencia y el electrodo auxiliar fueron colocados en la celda electroquímica, la cual contenía el electrolito soporte (0.1 M de H₂SO₄) el cual fue previamente purgado burbujeando gas nitrógeno puro por 60 minutos antes de su uso. Finalmente, 2 mL de precursor de hierro (FeCl₃ a 5 mM) fueron añadidos a la solución. La electrodeposición se llevó a cabo cuando se aplicó un potencial constante de -1.1 V por 3 horas, añadiendo 2 mL del precursor de hierro cada hora.

La morfología de la superficie del CF con el hierro electrodepositado fue examinada a través de un Microscopio electrónico de barrido (SEM, JEOL-5400LV), se aplicó un voltaje de aceleración de 15 keV para las mediciones SEM y la espectroscopía de rayos X de energía-dispersiva (EDS), barrido y mapeo. El análisis de difracción de rayos X (XRD) fue realizado utilizando un sistema difractómetro de rayos X avanzado X Bruker-AXS D8 y radiación Cu K α (λ = 1.5406 Å). Los barridos fueron realizados en un ángulo 20 entre un intervalo de 20 y 70° con un tamaño de paso de 0.040° y una potencia de 40 KV y 30 mA. Con el propósito de cuantificar las concentraciones de hierro como porcentajes de masa se realizaron medidas de fluorescencia de rayos X (XRF) al fieltro de carbón modificado con hierro utilizando un equipo SHIMADZU XRF-1800.

2.2.3. Arreglo experimental

Los experimentos electroquímicos fueron realizados en una celda cilíndrica de un compartimento con volumen de 150 cm³ y una chaqueta externa para la circulación de agua, con la temperatura ajustada a 25° C. Se utilizaron 100 mL de solución, la cual estuvo en agitación a través de una barra magnética a 800 rpm para asegurar la homogenización y transporte de reactivos hacia los electrodos.

Los experimentos de EF y PEF fueron hechos bajo condiciones de operación de corriente constante suminstrada por un potenciostato-galvanostato Amel 2053. La celda electroquímica consistió en un electrodo de difusión de gas de 3 cm² de fieltro de carbón con hierro electrodepositado (preparado como se describe en la sección anterior), alimentado con aire a una velocidad de 20 mL min⁻¹ como cátodo y un electrodo de diamante dopado con boro de 3 cm² comprado a Adamant Technologies (La-Chaux-de- Fonds, Suiza) como ánodo. Antes de su uso, el ánodo fue polarizado en una solución 0.05 M de Na₂SO₄ a pH 3 con 100 mA cm⁻² por 240 min, para remover las impurezas de la superficie del BDD. El cátodo fue colocado en el fondo de un cilindro de polipropileno (ver Figura 2.2.) con una lámina interna de Níquel de malla 125 como colector de corriente en contacto con un cable de Ni/Cr como conexión eléctrica. En el proceso PEF los experimentos se realizaron con iluminación suministrada por una lámpara de luz negra Philips TL 6-W colocada en la parte superior de la celda abierta sobre 5 cm de la solución. La lámpara proporcionó radiación UV-A con un pico máximo de emisión centrada a 360 nm.



Figura 2.2. Esquema de la celda electroquímica utilizada para el tratamiento del Verde de Malaquita con los procesos EF y PEF (a) Cátodo de Fieltro de
Carbón/hierro con alimentación de aire, (b) Ánodo de BDD, (c) Cable de Ni/Cr, (d) Flujo de aire, (e) Agitador magnético, (f) Agua del termostato a 25° C, (g) Agua hacia el termostato, (h) Solución, (i) Lámpara UV en experimentos con PEF.

2.2.4. Determinaciones analíticas.

El pH de la solución fue medido utilizando un potenciómetro Crison GLP 22. La concentración de peróxido de hidrógeno fue determinada por la medición de absorción de luz del complejo de hidrógeno-titanio a λ = 408 nm con un espectrofotómetro Unicam 1800. La mineralización de las soluciones de verde de Malaquita fue monitoreada a través de la disminución del carbón orgánico total
(COT), utilizando alícuotas de 10 mL como muestras las cuales fueron filtradas utilizando papeles filtro PTFE de 0.45 mm obtenidos de Whatman, posteriormente las mediciones se llevaron a cabo en un analizador de carbón orgánico total Shimadzu VCSN. Valores reproducibles de COT con una precisión de of $\pm 1\%$ fueron obtenidos al inyectar alícuotas de 50 µL al analizador.

La comparación del poder de oxidación de los procesos EF y PEF también fueron explicados desde el punto de vista de la eficiencia en la corriente de mineralización (MCE), calculada para cada solución tratada en un tiempo de electrólisis dado t (h) por la ecuación 5 [144,145].

MCE (%)=
$$\frac{nFV_s \Delta TOC_{exp}}{4.32 \times 10^7 mIt} \times 100$$
 (ec. 5)

Donde *n* es el número de electrones consumidos durante el proceso de mineralización, F es la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), *V_s* es el volumen de la solución (L), ΔTOC_{exp} es la disminución del COT experimental (mg L⁻¹), 4.32 × 10⁷ es un factor de conversión (3600 s h⁻¹ x 12000 mg mol⁻¹), *m* es el número de átomos de carbón del colorante e *I* es la corriente (A). El número de electrones consumidos fue tomado como 226 asumiendo que la mineralización total del verde malaquita corresponde a la ecuación 6 [146]:

$$C_{52}H_{54}N_4O_{12} + 92H_2O \rightarrow 52CO_2 + 4 NH_4^+ + 222 H^+ + 226 e^-$$
 (ec. 6)

El proceso de decoloración del colorante azoico fue monitoreado a partir del decaimiento en la absorbancia (A) a la máxima longitud de onda del verde de Malaquita (λmax = 616 nm), a través de un espectrofotómetro Shimadzu 1800 UVvis. Las muestras siempre fueron diluidas en una proporción 1:10 y el porcentaje en la remoción del color (CR) o la eficiencia de decoloración fue calculada por medio de la siguiente ecuación:

$$CR\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} 100$$
 (ec. 7)

En la ecuación 7, A_0 y A_t corresponden a la absorbancia inicial en el tiempo 0 y en el tiempo t a la λ max del colorante azoico, respectivamente.

2.3. Resultados y discusiones

2.3.1. Caracterización del electrodo de fieltro de carbón con hierro electrodepositado.

La electrodeposición del hierro sobre el material de fieltro de carbón fue primero corroborada por los análisis de XRF. Estas medidas confirmaron la presencia de hierro de 1.525 g de Fe por Kg de C en el electrodo recién preparado. Las mediciones se llevaron a cabo nuevamente después de 360 minutos del tratamiento EF heterogéneo de una solución de Verde de Malaquita con una concentración de 50 mg L⁻¹ en Na₂SO₄ 0.050 M a pH 3, 25 °C y 21.7 mA cm⁻², así como después de 10 ciclos del mismo proceso de degradación, siempre utilizando el mismo electrodo con la configuración de cátodo difusor de aire. Después del primer ciclo de tratamiento, se obtuvieron cerca de 1.372 g de Fe por kg de C, mientras que este valor fue fuertemente reducido a 0.399 g de Fe por kg de C después de 10 ciclos. Esto significa que cada tratamiento involucró en promedio una pérdida de 0.12 g de Fe por kg de C, indicando que en los procesos heterogéneos EF y PEF, se espera que la producción de •OH tome lugar tanto en el seno de la solución como en la superficie del cátodo vía una reacción Fenton homogénea y heterogénea, respectivamente [147,82].

Los patrones de difracción de rayos X para el cátodo de fieltro de carbón con hierro antes y después de su uso en el tratamiento EF heterogéneo de 50 mgL⁻¹ de Verde de Malaquita a 21.7 mA cm⁻² están representados en los gráficos a y b de la Figura 2.3., respectivamente. En ambos casos, hay evidencia de la presencia de óxidos de hierro tales como magnetita, cuyos planos cristalográficos característicos (311), (511) y (400) en 35.2°, 56.9° y 43.1°, respectivamente, y magemita, con un marcado plano cristalográfico (220) a 30°, según lo reportado en otros trabajos [148-151]. Nótese que en el electrodo recién preparado, fue encontrado un pico a 44.8° atribuido al Fe⁰ con plano (110) [152], el cual desaparece después de llevar a cabo el proceso EF para la degradación del colorante (ver gráfico b Figura 2.3.).



Figura 2.3. Gráficos de la difracción de Rayos X del electrodo de fieltro de carbón con hierro (a) antes y (b) después del tratamiento EF heterogéneo de 100 mL de una solución con 50 mgL⁻¹ de Verde de Malaquita en Na₂SO₄ 0.050 M a pH 3, 25°C y 21.7 mA cm⁻² por 360 min. (c) Difracción de Rayos X para el fieltro de carbón.

La presencia de Fe metálico en el fieltro de carbón sugiere la formación de óxidos de hierro como principal producto de la corrosión de las partículas de hierro depositadas como se puede observar en la Figura 2.4. Por otro lado, un pequeño pero amplio pico en 25° también aparece en el patrón del XRD del cátodo usado (Figura 2.3.b), el cual puede ser atribuido al plano (002) de un estructura grafítica hexagonal del material de carbón[153,143]. El hecho de que este pico a 25° no fuera detectado ni el electrodo recién preparado, ni en el fieltro de carbón sin hierro (Figura 2.3.a y 2.3.c), sugiere que la estructura de la capa relacionada a este pico en los dos últimos casos probablemente estaba cubierta con impurezas y que los radicales hidroxilo producidos durante el proceso EF heterogéneo limpiaron la superficie del cátodo, recuperando la estructura grafítica cristalina ordenada.



Figura 2.4. Electrodo con hierro electrodepositado a) antes del proceso EF y b) después del EF.

Los análisis SEM del mismo fieltro de carbón con hierro recién preparado fueron hechos para estudiar las propiedades morfológicas del depósito. La Figura 2.5.a corresponde a la imagen SEM obtenida para un electrodo recién preparado. Se puede observar que los óxidos de hierro forman aglomerados distribuidos uniformemente sobre el fieltro de carbón. Se puede ver la misma morfología en la Figura 2.5.b para el mismo electrodo después de 360 minutos de uso. En este caso, se ve una disminución de los óxidos de hierro, como se mencionó anteriormente en las mediciones de XRF.

Los perfiles del mapeo elemental para hierro en los mismos electrodos, registrados por EDS y presentados en las Figuras 2.5.c y 2.5.d, corroboran la presencia de hierro sobre el fieltro de carbón así como sus patrones de distribución. Así, una mejor distribución con grandes aglomerados de hierro se puede observar en electrodo recién preparado (Figura 2.5.c), mientras que la atenuación de las áreas rojas en el cátodo usado (Figura 2.5.d) es indicativo de una caída en la concentración de hierro debido a su pérdida durante el proceso EF heterogéneo.



Figura 2.5. Imágenes SEM del fieltro de carbón con hierro (a) antes y (b) después de la degradación con EF heterogéneo. Mapeo elemental a partir del EDS para Fe (c) antes y (d) después del proceso EF heterogéneo.

2.3.2. Producción de H₂O₂ por el cátodo de fieltro de carbón con hierro.

Para evaluar la producción de H₂O₂ en el sistema electrolítico, se hicieron pruebas previas con 100 mL de una solución de Na₂SO₄ 0.050 M a pH3 y 25 °C utilizando la celda equipada con el ánodo de BDD y el fieltro de carbón sin hierro como cátodo con la configuración de electrodo de difusión y aplicando una densidad de corriente entre 11.7 y 33.3 mA cm⁻² por 240 min. En estos experimentos, se observó una acumulación gradual de H₂O₂, donde siempre se llegó a un estado estacionario en el contenido de H₂O₂ de la solución, sin cambiar el pH de la solución, lo cual es un comportamiento común en las celdas electrolíticas con cátodos de difusión de aire

[154,120]. La Figura 2.6. ilustra esta tendencia con el mejor desempeño obtenido a 21.7 mA cm⁻², alcanzando una máxima concentración de H₂O₂ en estado estacionario de 94 mgL⁻¹. El estado estacionario para la acumulación del H₂O₂ fue alcanzado justo cuando su velocidad de electrogeneración se volvió igual que su destrucción, la cual toma lugar principalmente en el ánodo de BDD por su oxidación a O₂ con la generación de HO₂• como intermediario a través de las reacciones 8 y 9 [155]:

$$H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H^+ + e^-$$
 (ec. 8)

$$HO_2^{\bullet} \rightarrow O_{2(g)} + H^+ + e^-$$
 (ec. 9)

A partir de los resultados anteriores, una densidad de corriente de 21.7 mA cm⁻² fue utilizada para las pruebas subsecuentes, utilizando la misma celda con un cátodo de fieltro de carbón con hierro electrodepositado y la configuración de electrodo de difusión de gas.

Bajo estas condiciones, la Figura 2.6. muestra una menor acumulación de H_2O_2 , de sólo 4.3 mgL⁻¹, por la electrolisis de Na₂SO₄ 0.050 M a pH3. La alta disminución en la acumulación de H_2O_2 cuando se utiliza un electrodo recién preparado con hierro, en comparación con el mismo electrodo sin hierro, puede ser explicada por el rápido consumo de estas especies por el Fe²⁺ en la reacción Fenton, la cual puede ocurrir ya sea de forma heterogénea en el hierro depositado sobre la superficie del cátodo o de forma homogénea en el seno de la solución con el hierro soluble liberado del cátodo durante la electrólisis [147,154]. El rápido estado estacionario alcanzado para la concentración de H₂O₂ en el medio sugiere la existencia de una constante generación de **•**OH a partir de la reacción Fenton tanto homogénea como heterogénea.



Figura 2.6. Concentración acumulada de H₂O₂ vs tiempo de electrólisis encontrada para 100 mL de Na₂SO₄ 0.050 M a pH 3 y 25 °C, utilizando un reactor con agitación y un ánodo de BDD, aplicando una densidad de corriente de 21.7 mA cm². Cátodo con difusión de oxígeno sin hierro (●) y con hierro (■).

2.3.3. Degradación de las soluciones de Verde de Malaquita utilizando los procesos EF y PEF

El poder oxidativo de los métodos EF y PEF, así como el rol de los radicales hidroxilo generados y la luz UVA, fue comprobado por el estudio de la decoloración y mineralización de soluciones de Verde de Malaquita con 50 a 150 mg L⁻¹ tratadas con el BDD/Fieltro de carbón con hierro a una densidad de corriente de 21.7 mA cm⁻ ² por 360 min (Figura 2.7.).



Figura 2.7. Decoloración de una solución de 150 mg L⁻¹ de verde de malaquita en el a) minuto cero y b) después de 60 minutos.

En estas pruebas, un cátodo recién preparado siempre fue utilizado y también se encontró que el pH inicial de 3 permaneció prácticamente sin cambiar durante todos los tratamientos.

La Figura 2.8a y b evidencia una pérdida más lenta en el color de la solución conforme se incrementa la concentración del colorante, además la remoción de color siempre fue más rápida en el proceso PEF que en el EF bajo condiciones comparables. Así, la decoloración total se alcanzó después de 60, 75 y 90 minutos para el proceso PEF, mientras que para el EF fue de 75, 90 y 105 minutos de las crecientes concentraciones de Verde de Malaquita de 50, 100 y 150 mg L⁻¹, respectivamente. La más rápida pérdida de color para cada tratamiento mientras disminuyó la concentración, puede ser simplemente asociada con la destrucción de una mayor proporción de carga orgánica con una cantidad similar de BDD(•OH) y •OH generados a la misma densidad de corriente de 21.7 mA cm⁻² [120]. La superioridad del PEF heterogéneo para la decoloración puede ser explicada por la carga del oxalato presente en el colorante comercial. Este puede formar especies Fe(III)-oxalato en el seno de la solución que puede ser rápidamente fotodescarboxilado a través de la reacción 10 regenerando más Fe²⁺ con el

consecuente incremento en la producción de •OH a través de la reacción Fenton, por lo tanto mejorando la oxidación del Verde de Malaquita.

 $Fe(OOCR)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + R^{\bullet}$ (ec. 10)

También vale la pena notar que la mayoría del color (74-95%) se perdió en los primeros 15 minutos de electrólisis (Figura 2.8a y b), mientras que la velocidad de decoloración tuvo una fuerte desaceleración a tiempos mayores. Esto sugiere que la formación de productos aromáticos con color que absorben longitudes de onda cercanas al colorante inicial ($\lambda_{max} = 616$ nm) y que son más lentamente destruidos por los radicales hidroxilo, como se había reportado previamente para degradaciones de colorantes azoicos a través de los procesos EF y PEF [156,157,111].



Figura 2.8. Variación en el porcentaje de remoción de color en función del tiempo de electrólisis para el proceso (a) EF y (b) PEF de 100 mL de soluciones de Verde de Malaquita en Na₂SO₄ 0.050 M a pH 3 y 25 °C utilizando una celda con BDD/Fieltro de carbón con hierro a una densidad de corriente de 21.7 mA cm⁻². Concentraciones del colorante: (▲) 50 mg L⁻¹, (●) 100 mg L⁻¹ y (■) 150 mg L⁻¹.

La mineralización de los productos formados durante la degradación del Verde de Malaquita fue monitoreada a través de la reducción en el COT normalizado a través del tiempo y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2.9.a y b para los procesos EF y PEF, respectivamente. Mientras la velocidad de mineralización siempre disminuyó conforme se incrementó la concentración inicial del colorante, el

poder de oxidación de los EAOPs incrementó en el orden EF < PEF para todos los casos. Para el proceso EF, el COT fue reducido en un 85, 76 y 69% después de 360 minutos para la electrólisis de 50, 100 y 150 mgL⁻¹ de Verde de Malaquita (Figura 2.9.a), mientras que para el PEF, las mismas pruebas arrojaron remociones de COT de 98, 87 y 77% (Figura 2.9.b). La progresiva disminución de la reducción del COT normalizado mientras se incrementó la carga orgánica puede ser atribuida una vez más a la baja velocidad de reacción de cantidades similares de radicales (BDD(•OH) y •OH) para oxidar mayores cantidades de intermediarios formados. El alto poder de mineralización del PEF puede estar relacionado con la aceleración adicional de la destrucción de varios productos en solución bajo la foto-oxidación por radiación UVA. Este es el caso, por ejemplo, de los complejos de Fe(III) de ácidos carboxílicos formados por la degradación del Verde de Malaquita[119], los cuales pueden ser rápidamente fotolizados por la reacción (10) , pero muy difícilmente removidos por los radicales hidroxilo bajo las condiciones del proceso EF [114].





Figura 2.9. Cambio del COT normalizado con respecto al tiempo de electrólisis para los procesos de (a) EF y (b) PEF a 21.7 mA cm⁻². Concentración del Verde de Malaquita: (▲) 50 mg L⁻¹, (●) 100 mg L⁻¹ y (■) 150 mg L⁻¹.

2.3.4. Cinética y eficiencia de la corriente de mineralización de los procesos EF y PEF.

La disminución exponencial del COT normalizado para todas las curvas de las Figuras 2.9.a y b se ajustaron bien a un modelo cinético de pseudo-primer orden graficando ln(COT₀/COT) vs tiempo, donde COT₀ y COT representan el COT de la solución antes de la electrólisis y después de un tiempo *t*, respectivamente. Este comportamiento presupone que una cantidad constante de BDD(•OH) y •OH está disponible para atacar los compuestos orgánicos durante cada corrida, limitando la cinética en la reducción del COT en ambos tratamientos [120]. De este análisis, la constante aparente de velocidad para la remoción de COT (*k*_{COT}), con su correspondiente coeficiente de determinación (R²), fueron determinados para cada prueba. Para 50, 100 y 150 mg L⁻¹ de Verde de Malaquita, se obtuvieron valores decrecientes de *k*_{COT} para el proceso EF de 6.1 × 10⁻³ min⁻¹ (*R*² = 0.995) y 4.4 × 10⁻³ min⁻¹ (*R*² = 0.981), respectivamente. Mientras que,

como era esperado, mayores valores de k_{COT} fueron encontrados en las pruebas análogas del proceso PEF: $8.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0.987$), $5.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0.981$) y $4.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2=0.987$). Tomando en cuenta que el cociente de k_{COT} entre el proceso PEF y EF disminuyó de 1.36 para 50 mg L⁻¹ a 1.09 para 150 mg L⁻¹, se puede concluir que la fotólisis de la luz UVA en el proceso PEF se vuelve más efectiva en soluciones más diluidas, probablemente porque la radiación destruye más rápidamente cantidades bajas de los productos fotoactivos formados.

La habilidad de oxidación de los EAOPs se puede explicar de mejor forma a partir de los valores de MCE de las pruebas anteriores a partir de la Ecuación 5 y presentados en la Figura 2.10.a y b. Debe tomarse en cuenta que en el proceso EF, una máxima eficiencia de corriente de 200% se puede alcanzar, 100% debido a la contribución anódica por la formación de BDD(•OH) y otro 100% como resultado de la producción de OH a partir del H₂O₂ generado catódicamente. Sin embargo, para el proceso PEF, valores mucho mayores de MCE pueden ser obtenidos debido a la acción de luz UVA en el proceso de degradación. La Figura 2.10.a y b muestra que las máximas eficiencias de corriente siempre fueron alcanzadas al principio de ambos EAOPs, con valores desde 154% a 179% para el proceso EF y mucho mayores, desde 230% a 360%, para el proceso PEF. Estos valores de MCE son superiores a aquellos usualmente determinados para procesos análogos de EAOPs de colorantes azoicos[156,157,111], sugiriendo una destrucción eficiente de los compuestos orgánicos por radicales hidroxilo en la superficie de los óxidos de hierro del cátodo de fieltro de carbón. Una inspección de la Figura 2.10.a y b remarca un crecimiento gradual en la MCE conforme se incrementa la concentración de colorante en ambos procesos. Esta tendencia no es sorprendente debido a que mayor cantidad de COT fue reducida con mayores cantidades de Verde de Malaquita, aunque la caída del COT normalizado fue menor (Figura 2.9.). A pesar de que las mismas cantidades de BDD(•OH) y •OH son generados a la misma densidad de corriente aplicada, la presencia de una mayor carga orgánica mejora la reacción de estos radicales ya que se evitan reacciones parásitas que disminuyen la eficiencia del proceso. Este es un fenómeno típico también observado en procesos homogéneos EF y PEF [154]. Estas reacciones parásitas incluyen la oxidación de BDD(•OH) a O₂ a través de la reacción 11 y el consumo de •OH con H_2O_2 y Fe²⁺ por las reacciones 12 y 13, respectivamente[114,120]:

$$2 \text{ BDD}(^{\bullet}\text{OH}) \rightarrow 2 \text{ BDD} + \text{O}_2 + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^-$$
 (ec. 11)

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HO_2{}^{\bullet} + H_2O \qquad (ec. 12)$$

$$Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-}$$
 (ec. 13)

Además, el valor de la MCE para cada tratamiento de la Figura 2.10., tuvo una dramática caída conforme se prolongó el tiempo de electrólisis. Esta tendencia general puede relacionarse con la disminución progresiva de la carga orgánica del medio en conjunto con la formación de productos recalcitrantes [115].

Estos resultados obtenidos ponen en evidencia que el proceso PEF es capaz de realizar una mineralización casi total con una remoción del 98% del COT para una solución de Verde de Malaquita de 50 mg L⁻¹ tratada a 21.7 mA cm⁻². Sin embargo, este EAOP es capaz de mineralizar soluciones de colorante más concentradas aunque en menor medida, pero con mayor eficiencia de corriente.



Figura 2.10. Eficiencia en la corriente de mineralización versus tiempo de electrólisis para el proceso (a) EF y (b) PEF. Concentración del Verde de Malaquita: (▲) 50 mg L⁻¹, (●) 100 mg L⁻¹ y (■) 150 mg L⁻¹.

2.3.5. Estabilidad del electrodo de fieltro de carbón hierro durante el proceso EF.

La estabilidad y actividad de los óxidos de hierro en el electrodo son un parámetro clave para la reusabilidad del electrodo en los procesos EAOPs heterogéneos. Análisis de XRF del cátodo después de 360 minutos del proceso heterogéneo con una solución de Verde de Malaquita de 50 mg L⁻¹ a 21.7 mA cm⁻² revelaron una

pérdida parcial del hierro depositado. Para una mejor evaluación de la estabilidad del electrodo, la misma prueba se repitió diez veces utilizando el mismo cátodo. La Figura 2.11.a muestra que el porcentaje de remoción de COT al final del proceso EF disminuyó de un 85% en el primer ciclo a un 68% para el décimo ciclo. La disminución en COT en las electrólisis consecutivas siempre obedeció una cinética de pseudo-primer orden y sus correspondientes valores de k_{COT} , son presentados en la Figura 2.11.b, los cuales también disminuyeron gradualmente conforme se incrementaron los ciclos de tratamiento. Esta pérdida en la actividad del electrodo sugiere una significante desaceleración en la producción de •OH a partir del Fenton heterogéneo en la superficie del electrodo después de su uso repetido. Esta hipótesis concuerda con la cantidad de hierro perdida después de 10 ciclos de tratamiento, como se detectó por XRF. En cada ciclo, se espera la disolución de una cantidad similar de óxidos de hierro hacia la solución con pH 3, por lo tanto la generación análoga de cantidades de •OH a partir de un Fenton homogéneo, pero la presencia de menos hierro en el fieltro de carbón inhibe la producción de estos radicales en la superficie del cátodo. A pesar de esto, nuestros resultados evidencian que la degradación consecutiva del colorante ocurre casi tan rápido como en el primer ciclo de oxidación. Mayores esfuerzos son necesarios para preparar un electrodo de fieltro de carbón con hierro más estable, para poder mantener su actividad y mejorar su reusabilidad en procesos EAOPs heterogéneos.



Figura 2.11. (a) Porcentaje de remoción de COT después de cada ciclo utilizando EF para la degradación de 100 mL de una solución de Verde de Malaquita a pH3 y 25 °C utilizando el mismo BDD/Fieltro de carbón con hierro a 21.7 mA cm⁻² durante 360 minutos. (b) constante aparente de velocidad para la remoción de COT en cada una de las pruebas.

2.4. Conclusiones

Se ha mostrado la viabilidad de la utilización de un electrodo de fieltro de carbón cubierto con hierro con la configuración de difusión de oxígeno para los procesos heterogéneos EF y PEF en la degradación de soluciones de Verde de Malaquita a pH 3. En estos EAOPs, los compuestos orgánicos son oxidados por BDD(•OH) junto con •OH formados a partir de la reacción Fenton en la superficie del cátodo y en el seno de la solución a partir del hierro desorbido y/o por la acción fotolítica de la radiación UVA. La decoloración y mineralización de las soluciones de colorante fueron mucho más rápidas para el proceso PEF bajo condiciones comparables. La superioridad de este EAOP fue explicada por la formación de complejos de Fe(III) en solución con el oxalato presente en el colorante comercial así como con los ácidos carboxílicos de cadena corta producidos durante la degradación del colorante. La rápida fotólisis de estas especies por la luz UVA en el proceso PEF regeneró más Fe²⁺ soluble, acelerando la producción de radicales hidroxilo en un proceso Fenton homogéneo y mejorando el proceso de oxidación. Un incremento en la concentración de colorante en ambos EAOPs provocó una menor eficiencia en la decoloración y la disminución del COT, pero una mayor eficiencia en la corriente de mineralización debido a la desaceleración de reacciones parásitas de los radicales hidroxilo. La reducción del COT siempre obedeció una cinética del pseudo-primer orden. Se obtuvo una mineralización casi total con una remoción del 98% del COT a través del proceso PEF con una solución de Verde de Malaquita de 50 mg L⁻¹ a 21.7 mA cm⁻². Diez ciclos consecutivos de tratamiento de esta solución bajo condiciones de un proceso EF, revelaron una pérdida gradual en la habilidad de oxidación como resultado de una continua desorción de hierro del cátodo, lo cual desacelero principalmente la contribución heterogénea al proceso de oxidación. Esto fue confirmado con los análisis de XRF, XRD, SEM y EDS del cátodo antes y después de su uso. Mayores esfuerzos son necesarios para mejorar la estabilidad del electrodo y mejorar su reusabilidad en un proceso heterogéneo.

CAPÍTULO 3

Estudio electroquímico de la generación del reactivo Fenton a través de un Electrodo de Disco-Anillo Rotatorio.

3.1. Introducción

En los dos capítulos anteriores se pudo concluir que la generación del reactivo Fenton tuvo una contribución tanto homogénea como heterogénea en los sistemas utilizados. Sin embargo, no fue posible controlar la procedencia de la fuente de hierro, ya que se generó el reactivo Fenton tanto del hierro en el soporte sólido como del hierro en solución. En este capítulo, se buscó controlar la generación del peróxido de hidrógeno así como del reactivo Fenton tanto de forma homogénea como heterogénea, a través del uso de un electrodo de disco-anillo rotatorio.

La técnica de Electrodo de Disco-Anillo Rotatorio (EDAR) ha sido utilizada para la investigación del mecanismo de reducción del O₂, reacción en la cual el H₂O₂ es formado como un intermediario[158-160]. En este método, la reducción del O₂ se lleva a cabo en un disco central y el H₂O₂ es detectado en un electrodo anillo concéntrico de mayor radio. Damjanovic y colaboradores [161,162] propusieron un criterio para distinguir dos posibles mecanismos de reacción de la reducción del O₂ utilizando el gráfico del cociente de la corriente del disco (i_D) y del anillo (i_A) vs el reciproco de la raíz cuadrada de la velocidad angular (ω).

Damjanovic et. al [161,163] propusieron un modelo para la reducción de oxígeno donde el primer mecanismo es una ruta de reducción directa en la cual el O_2 se reduce a H₂O a través de un paso de transferencia de 4 electrones. El segundo mecanismo es una serie de rutas de reacción en donde el O_2 es primero reducido a H₂O₂ seguido de la reducción del H₂O₂ a H₂O. Estas dos rutas de reacción se presentan en la Figura 3.1.



Figura 3.1. Modelo mecanístico de Damjanovic para la reducción de oxígeno.

El análisis mecanístico de Damjanovic modificado por Hsueh[164], propone como criterios para identificar la ruta de reducción del oxígeno, varias curvas que relacionan las corrientes del disco y del anillo con la frecuencia angular de rotación, a fin de conocer no sólo el número aparente de electrones intercambiados en todo el intervalo de potencial sino también el porcentaje de O₂ disuelto que se está reduciendo por cada ruta y el valor de las constantes cinéticas. Además, permite la construcción de varias gráficas que aportan argumentos matemáticos para validar la ruta electroquímica seguida por la reacción de reducción de oxígeno. Dichas gráficas se pueden construir con la ecuación 1, en la que se relaciona la corriente del disco y del anillo con el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad angular [165,164].

$$\frac{i_D}{i_A} = \frac{1}{N} \left[1 + 2\frac{k_1}{k_2} \right] + \left[\frac{2\left(\frac{k_1}{k_2} + 1\right)}{NZ_2} k_3 \right] \omega^{-1/2}$$
(ec. 1)

Donde i_D e i_A son las corrientes del disco y del anillo, N es la eficiencia de colección, k₁, k₂ y k₃ son las constantes de velocidad correspondientes a la Figura 3.1., ω la velocidad angular de rotación y $Z_2 = 0.62D_{H_2O_2}^{2/3}v^{-1/6}$, donde $D_{H_2O_2}$ es el coeficiente de difusión del H₂O₂ en solución[166,167] (1.71 x 10⁻⁵ cm²s⁻¹) y v es la viscosidad cinemática del solvente (~0.01 cm²s⁻¹).

Las constantes de velocidad de todo el modelo considerado (k₁, k₂ y k₃) pueden ser evaluadas a partir de la pendiente e intersección de i_D/i_A vs $\omega^{-1/2}$ y de la pendiente de i_{D,Lim} / (i_{D,Lim}-i_D) vs $\omega^{-1/2}$ (ecuación 2) [164,168].

$$\frac{i_{D,Lim}}{i_{D,Lim}-i_D} = 1 + \frac{k_1 + k_2}{Z_1} \omega^{-1/2}$$
(ec. 2)

Donde i_{D,Lim} representa la corriente límite del disco. Sí los datos experimentales de las curvas corriente vs potencial del EDAR son analizados utilizando la ecuación 1, sería posible construir varias curvas dependiendo de los eventos que suceden a nivel molecular durante la reacción de reducción de oxígeno (Figura 3.2.)



Figura 3.2. Gráficas de i_D/i_A vs $\omega^{-1/2}$ utilizadas para determinar el mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno según Damjanovic.

Caso I el intermediario (H₂O₂) no es producido, por lo tanto no existe corriente en el anillo y no es posible realizar un gráfico.

Caso II sólo ocurre la reacción que genera el intermediario (H₂O₂) pero este no reacciona electroquímicamente es decir $k_1 = 0$ y $k_3 = 0$, en este caso la ecuación 1 se reduce a:

$$\frac{i_D}{i_A} = \frac{1}{N}$$
(ec. 3)

El cociente i_D/i_A es independiente de ω lo que produce una recta paralela a lo largo del eje $\omega^{-1/2}$.

Caso III sólo ocurren las reacciones que producen el H₂O₂ y el H₂O a través del segundo mecanismo de Damjanovic, esto quiere decir que no existe la reacción paralela (primer mecanismo de Damjanovic) y por lo tanto la ecuación 1 se reduce a:

$$\frac{i_D}{i_A} = \frac{1}{N} + \left[\frac{2(k_3)}{NZ_2}\right] \omega^{-1/2}$$
(ec. 4)

Al graficar se obtiene una familia de rectas con diferentes pendientes (en función de E_D) e intercepción en N⁻¹.

Caso IV Cuando ocurre el primer mecanismo de Damjanovic y la producción del intermediario sin que este llegue a reducirse a agua, por lo que sugiere una acumulación del mismo en el seno del electrolito. Bajo estas condiciones, la ecuación 1 se simplifica a:

$$\frac{i_D}{i_A} = \frac{1}{N} \left[1 + 2\frac{k_1}{k_2} \right]$$
(ec. 5)

Al igual que en el Caso II el cociente $\frac{i_D}{i_A}$ sería independiente de ω , sin embargo, en este caso el valor de la intercepción sería mayor a N⁻¹ y dependería del potencial del disco ya que las reacciones involucradas son dependientes del potencial.

Caso V se llevan a cabo tanto el primer como segundo mecanismo propuesto por Damjanovic, por lo tanto la ecuación 1 se mantiene sin simplificaciones y la pendiente e intercepción de las curvas id/ia vs $\omega^{-1/2}$ serían funciones del potencial.

Utilizando las ecuaciones anteriores se profundizó en el estudio de las constantes cinéticas de velocidad así como en el mecanismo de generación de H₂O₂ generado in-situ, posteriormente se utilizó este mismo electrodo para llevar a cabo la reacción Fenton. Consideramos que esta estrategia podría representar un medio eficaz para avanzar en el entendimiento de los procesos tipo Fenton heterogéneos y su consecuente mejoría.

3.2. Materiales y métodos

Para todos los experimentos electroquímicos se utilizó una celda electroquímica con configuración de tres electrodos. El electrolito soporte utilizado fue una solución 0.1 M de KCI (J.T. Baker) con pH 3 ajustado con HCI concentrado (J.T. Baker). El electrodo de trabajo fue un EDAR con disco de carbón vítreo y anillo de oro, el electrodo de referencia fue de Ag/AgCI y como contra electrodo se utilizó platino.

Los experimentos fueron realizados a través de un bipotenciostato - galvanostato Basi-Epsilon, controlado por el software EpsilonEC y un rotor Marca Basi modelo RRDE-3A.

3.2.1. Eficiencia de Colección

Se realizó un barrido de potenciales a una solución 0.1 M de cloruro de hexamín rutenio. Aplicando un potencial en el disco de 0 a -0.6 V con velocidad de barrido de 5 mV s-¹, mientras en el anillo se aplicó un potencial constante de 0.2 V, las velocidades de rotación utilizadas estuvieron entre 300 y 2700 rpm.

3.2.2. Generación y detección del H₂O₂

Para los experimentos de generación y detección de peróxido de hidrógeno, antes de cada experimentó se saturó de oxígeno durante 30 minutos la solución de KCI. Se realizó un barrido de potenciales comenzando en el potencial a circuito abierto (OCP) hasta -1.2 V, con velocidad de barrido de 5 mV s-¹, mientras en el anillo se aplicó un potencial constante de 1.2 V, las velocidades de rotación utilizadas estuvieron entre 600 y 1900 rpm.

3.2.3. Generación del reactivo Fenton

Para la generación del reactivo Fenton primero se realizó un electrodepósito de hierro en el anillo de oro, utilizando una solución 0.1 M de FeSO₄ previamente purgada con Nitrógeno, aplicando un potencial constante al anillo de -1.15 V durante 15 minutos.

Posteriormente se llevó a cabo la generación del reactivo Fenton en una solución de 10 ppm de Naranja II (Sigma-Aldrich), aplicando un potencial constante de -0.70

V en el disco para generar el H₂O₂ mientras en anillo se aplicaron potenciales constantes desde -1.15 V hasta -0.5 V durante una hora, y utilizando una velocidad de rotación de 500 rpm. Al final de cada experimento se cuantificó la cantidad de hierro en el anillo utilizando una voltamperometría de redisolución, así como la remoción de color en la solución a través de un espectrofotómetro UV-visible Agilent Cary 8454.

3.3. Resultados

3.3.1. Eficiencia de colección

Para estimar las características cuantitativas del EDAR (Figura 3.3.) primero se debe calcular o determinar empíricamente su eficiencia de colección (N), es decir la fracción de la sustancia estable generada en el disco que puede ser colectada en el electrodo anillo para un radio determinado del disco y del anillo.



Figura 3.3. Medidas del electrodo de disco-anillo (mm) utilizado en los experimentos.

La eficiencia de colección del EDAR está definida como la razón entre la corriente medida en el anillo i_A y la corriente media en el disco i_D (valores absolutos).

$$N = \frac{i_A}{i_D}$$
(ec. 6)

En este trabajo se utilizó el siguiente modelo [169] para el cálculo teórico de N, en el cual se muestra claramente la dependencia geométrica de este factor con respecto a los radios de los electrodos (ecuación 7)

$$N_o = \left(\frac{r_3^3 - r_2^3}{r_2^3 - r_1^3}\right)^{2/3} \left[\frac{1}{2.44 + \left(\frac{r_1^3}{r_2^3 - r_1^3}\right)^{2/3}} + \frac{1}{2.44 + \left(\frac{r_3^3 - r_2^3}{r_2^3 - r_1^3}\right)^{2/3}} - \frac{1}{2.44 + \left(\frac{r_1^3 r_3^3 - r_2^3}{r_3^3 r_2^3 - r_1^3}\right)^{2/3}}\right]$$
(ec. 7)

 $r_1 = 2 \text{ mm}$

 $r_2 = 2.5 \text{ mm}$

 $r_3 = 3.5 \text{ mm}$

La desviación en los valores obtenidos por esta expresión es comúnmente del orden del 5% e incluso mayor (~30%) dependiendo de la geometría del EDAR, debido a esto también se obtuvo la eficiencia de colección de forma experimental (Figura 3.4.).



Figura 3.4. Eficiencia de colección experimental con cloruro de hexamín rutenio. A) corriente de anillo B) Corriente de disco C) i_A/i_D a distintas velocidades de rotación. v = 5 mVs⁻¹ E_A = 0.2 V.

$$N = \frac{|i_A|}{|i_D|} = 32\%$$

Debido a que esta N es medida de forma experimental, se le llama eficiencia de colección empírica. El promedio de las eficiencias de colección experimental utilizando 6 distintas velocidades de rotación fue de 32%, hay que aclarar que esta eficiencia de colección es porcentaje en moles no en peso.

3.3.2. Generación y detección del H₂O₂

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) es uno de los procesos más ampliamente estudiados debido a sus importantes aplicaciones. Debido a que este proceso es fuertemente dependiente de las condiciones experimentales específicas, tales como composición de la solución, pH, potencial aplicado, etc. Fue necesario estudiar este proceso con nuestras condiciones experimentales. En esta sección se presentan los resultados del estudio de la reducción de oxígeno en el disco de carbón vítreo y su detección en el anillo de oro, utilizando las condiciones experimentales mencionadas en la metodología.

La Figura 3.5. muestra las mediciones del EDAR para la reducción de oxígeno a diferentes velocidades de rotación en la región de potencial de OCP a -1.2 V. Las corrientes del disco fueron medidas en función del potencial en tanto que las corrientes debidas a la oxidación del H₂O₂ fueron detectadas en el anillo de oro a 1.2 V vs Ag/AgCl.



Figura 3.5. Curvas corriente-potencial para el electrodo disco-anillo rotatorio en una solución 0.1 M de KCl saturada con oxígeno. a) Corrientes del anillo de oro b) Corrientes del disco de carbón vítreo. $v = 5 \text{ mVs}^{-1} E_A = 1.2 \text{ V}$

En la Figura 3.5. se observa que el potencial donde se obtiene la mayor cantidad de peróxido de hidrógeno fue aplicando un potencial 0.6 V en el disco de carbón vítreo. A partir de este gráfico se obtuvieron los datos necesarios para construir la Figura 3.6. y 3.7, debido a que la reducción es distinta según el potencial aplicado en el disco se dividió la ventana de potencial aplicado en el disco en dos intervalos, en el primero que corresponde a la figura 3.6. se muestran las curvas de id_D/i_A vs ω ^{-1/2} correspondientes a la región de potenciales entre -0.1 y -0.6 V, la linealidad que se

presenta en esta zona de datos sugiere que la reacción de reducción de oxígeno obedece una ley cinética de primer orden y que los datos experimentales si se ajustan adecuadamente al análisis mecanístico de Damjanovic-Hsueh. La intersección de estas curvas es aproximadamente igual a N⁻¹ lo cual confirma que la ruta de reducción de oxígeno disuelto sobre el material de carbón empleado concuerda con el Caso III que se mencionó anteriormente y por lo tanto a estos potenciales, la reacción de reducción de oxígeno se lleva a cabo solamente a través del 2do mecanismo de Damjanovic.



Figura 3.6. Gráficas de i_D/i_A vs $\omega^{-1/2}$ en la región de potencial del disco entre -0.1 V y -0.6 V.

La Figura 3.7. muestra las curvas de i_D/i_A vs $\omega^{-1/2}$ correspondientes a la región de potenciales entre -0.7 y -1.0 V. La linealidad y la característica de que la intercepción de las curvas mostradas es mayor a N⁻¹ además de tener distintas pendientes, confirma que las rutas de reducción del oxígeno disuelto sobre el grafito concuerda con el Caso V en donde se lleva a cabo el proceso de reducción de O₂ vía 2 y vía 4 electrones. A partir de un potencial en el disco de -1.0 V y mientras se vuelve más catódico, la linealidad de la gráfica de i_D/i_A vs $\omega^{-1/2}$ se pierde lo que sugiere que en esta región de potencial, la RRO no obedece una cinética de primer orden por lo

que los datos experimentales no se ajustan adecuadamente al análisis mecanístico de Damjanovic-Hsueh.



Figura 3.7. Gráficas de i_D/i_A vs $\omega^{-1/2}$ en la región de potencial del disco entre -0.7 V y -1.0 V.

En la Figura 3.8. se muestra el comportamiento de la intersección de las curvas con respecto al potencial aplicado en el disco. Se puede observar que la intersección es igual a N⁻¹ y permanece constante desde un potencial de -0.1 hasta -0.6 V a partir de -0.7 V conforme el potencial se vuelve más catódico hay un incremento en la intersección. Esto indica cambios en el mecanismo de reacción debido a que el valor de k₁ se va incrementando, por lo que la reducción de O₂ vía 2 electrones comienza a ceder predominancia para la reducción del oxígeno vía 4 electrones.



Figura 3.8. Dependencia del potencial en disco con la

intersección de las curvas.

Utilizando las pendientes e intersecciones de las Figuras 3.6. y 3.7., la pendiente de la ecuación 2, y las ecuaciones 1 y 4, se obtuvieron las constantes cinéticas (k₁, k₂ y k₃) del modelo de Damjanovic para la región de potencial comprendida entre 0 y - 0.95 V (Figura 3.9.). Debido a que en la región de potencial entre 0 y -0.6 V se lleva a cabo la reducción de oxígeno vía dos electrones k₁ es cero, a partir de -0.7 el valor de k₁ comienza a aumentar hasta llegar a un máximo de 0.0102 cms⁻¹, en cambio se observa que k₂ tuvo un valor entre 3.74 * 10⁻⁴ cms⁻¹ y 6.63 * 10⁻⁴ cms⁻¹ entre los 0 V y -0.5 V alcanzando un valor máximo de 3.93 * 10⁻³ en -0.7 V posteriormente comenzó a disminuir en -0.8 lo que nos indica que la oxidación vía dos electrones la cual es mayor a partir de -0.9, por otro lado, k₃ tuvo una tendencia similar a k₂, sin embargo, en todos los potenciales k₃ fue mayor que k₂ esto indica que el H₂O₂ se oxida a agua a una velocidad más rápida de lo que se reduce el O₂ vía 2 electrones.



Figura 3.9. Constantes de velocidad $k_1 (--) y k_2 (--)$ para los pasos intermediarios en la reducción de O₂ y $k_3 (--)$ para la oxidación de H₂O₂ según el modelo de Damjanovic.

El número aparente de electrones intercambiados para la reducción de una molécula de O₂ puede ser calculado a partir de balances de transferencia de carga y materia. Las corrientes de disco (i_D) debidas a las transferencias de 2 e⁻ y 4 e⁻ son $i_{2e-} \rightarrow H_2O_2$ e $i_{4e-} \rightarrow H_2O$, respectivamente, entonces[170]:

$$i_{2e} = i_A N^{-1}$$
 (ec. 8)

 $i_D = i_{2e} + i_{4e}$ (ec. 9)

$$\frac{i_D}{n_{e^-}} = \frac{i_{4e^-}}{4} + \frac{i_{2e^-}}{2}$$
(ec. 10)

Utilizando las ecuaciones 8 y 9 en 10:

$$n_{e^-} = \frac{4i_D}{i_D + i_A/N}$$
 (ec. 11)

La Figura 3.10. muestra el número aparente de electrones intercambiados en toda la región de potencial E_D. Como se puede observar el número aparente de

electrones intercambiados se incrementa conforme el potencial se vuelve más catódico hasta ser llegar a 4 a partir de un potencial de -0.9 V.



Figura 3.11. Número aparente de electrones intercambiados durante la RRO.

También es posible conocer el porcentaje de H_2O_2 que está siendo formado durante la reducción del O_2 , para esto se utiliza la ecuación 12 la cual permite conocer la cantidad relativa de O_2 que se está reduciendo a H_2O_2 en todo el intervalo de potencial [170].

$$\% H_2 O_2 = \left[\frac{2i_A/N}{i_D + i_A/N}\right]$$
 (ec. 12)

La Figura 3.12. muestra que el porcentaje de H₂O₂ disminuye conforme el potencial se hace más catódico esto puede ser consecuencia del incremento de k₁



Figura 3.12. Porcentaje de H₂O₂ producido durante la reducción de O₂ sobre el disco.

3.3.3. Generación del reactivo Fenton

Con el propósito de tener un sistema electro-Fenton donde se pudiera controlar tanto la cantidad de hierro en el soporte como en solución, así como la generación constante de peróxido de hidrógeno, se llevó a cabo la generación de reactivo Fenton utilizando un RRDE. Para generar el reactivo y decolorar la solución del colorante azoico naranja II, se aplicó un potencial constante en el disco para generar H₂O₂, mientras que en el anillo con hierro previamente electrodepositado se varió el potencial en cada prueba (como se explica en la metodología), los resultados de la remoción de color se muestran en la Figura 3.13.



Figura 3.13. Remoción de color de una solución de Naranja II con una concentración de 10 ppm, utilizando un potencial constante en el disco de carbón vítreo de -0.70 V y distintos potenciales en el anillo con hierro electrodepositado.

En la Figura 3.13. se observa que aplicando el potencial más negativo (-1.150 V) donde se espera que la generación del reactivo Fenton ocurra sólo de forma heterogénea ya que es el potencial donde todo el hierro es reducido a hierro cero y por lo tanto se mantiene adherido al electrodo, se obtuvo la menor remoción de color alcanzando sólo un 30%, conforme el potencial aplicado en el anillo fue menos negativo hasta llegar a los -0.65 V se incrementó la remoción de color hasta alcanzar un máximo de 53%, en este intervalo de potenciales se espera una contribución tanto homogénea como heterogénea ya que el potencial al dejar de ser tan negativo probablemente permita la desorción parcial de hierro, posteriormente la remoción de color empezó a disminuir con los potenciales de -0.60 V, -0.575 V y -0.50 V, es probable que estos últimos potenciales tuvieran la mayor contribución homogénea para la generación del reactivo Fenton ya que es un potencial donde se lleva a cabo la desorción total del hierro.

Además los valores de la disminución en el color para todas las curvas de la Figura 3.13., se ajustaron bien a un modelo cinético de pseudo-primer orden, graficando $ln(C_0/C)$ vs tiempo (Figura 3.14.), donde C_0 representa la concentración inicial de color y C la concentración en el tiempo t. Este comportamiento presupone que una
cantidad constante de radicales •OH está disponible para atacar los compuestos orgánicos durante cada prueba[120]. De este análisis, se calculó la constante aparente de velocidad para la remoción de color (k_{color}), con su correspondiente coeficiente de determinación (R^2), los que se encuentran en la Tabla 3.1.

Potencial en	Constante de velocidad de	Error	R ²
anillo (mV)	remoción (<i>k</i> color, min ⁻¹)		
-1150	0.00671	1.81151E-4	0.99637
-800	0.01064	2.89182E-4	0.99632
-700	0.01278	4.23405E-4	0.99454
-650	0.01231	5.22424E-4	0.99106
-625	0.01166	3.90364E-4	0.99442
-600	0.00598	4.1071E-4	0.97689
-575	0.00396	2.4848E-4	0.98058
-500	0.00234	1.46361E-4	0.98072

Tabla 3.1. Constantes de velocidad para la remoción de color aplicando distintos potenciales en el anillo, manteniendo un potencial fijo de -0.70 V en el disco.

A partir de los datos de la Tabla 3.1., se puede ver que la máxima velocidad de remoción se obtiene cuando se aplican los potenciales de -650 y -700 mV en el anillo, obteniendo k_{color} de 0.01278 y 0.1231 min⁻¹, la menor constante de velocidad se obtuvo cuando se utilizó un potencial de -500 mV en el anillo (0.00234 min⁻¹) en este potencial todo la generación del reactivo Fenton se lleva a cabo de forma homogénea como se mostrará más adelante.



Figura 3.14. Gráficos lineales del modelo de pseudo-primer orden para la decoloración del Naranja II aplicando distintos potenciales en el anillo y un potencial fijo en el disco de -700 mV vs Ag/AgCl.

Para calcular la contribución homogénea y heterogénea, al final del experimento se cuantificó la cantidad de hierro remanente en el anillo a través de la ecuación de Faraday [171] (ecuación 13).

$$m = \frac{M}{nF}Q \tag{ec. 13}$$

Donde m es la masa del hierro en el electrodo en gramos, Q es la carga en coulombs, n son los electrones necesarios para reducir una molécula de hierro, F es la constante de Faraday, M es la masa de la sustancia en gramos/mol. La carga de cada experimento se obtuvo integrando las curvas de la Figura 3.15.



Figura 3.15. Voltamperometría de redisolución en el anillo del electrodo, en una ventana de potencial de -1.0 V a -0.1 V con una velocidad de barrido de de – 2 mV/s.

En la Figura 3.15 se observa los picos de redisolución de hierro, los cuales nos indican la corriente generada por la redisolución de hierro del anillo, lo cual es proporcional a la cantidad de hierro depositada en el anillo al final del proceso electro-Fenton, la máxima cantidad se obtuvo cuando se aplicó un potencial de - 1.150 V, conforme se hizo menos negativo el potencial aplicado en el anillo se fue desorbiendo una mayor cantidad de hierro y por lo tanto el pico de desorción fue menor. Cuando se aplicó un potencial de -0.50 V en el anillo durante el proceso Fenton, el resultado fue un anillo en el que no se encontró hierro al final del experimento. De los valores de hierro calculados, se obtuvo que la relación que dio un mayor porcentaje de remoción de color fue cuando del 100% de hierro presente en el sistema, un 65% se encontró en solución y un 35% estuvo soportado en el anillo.

A partir del tratamiento de los datos obtenidos de la Figura 3.15. para obtener la cantidad de hierro en anillo y en solución, la Figura 3.13. (Remoción de color) y otros experimentos adicionales donde se varió la cantidad de hierro en el anillo y en solución, se obtuvo un gráfico de superficie de respuesta (Figura 3.16.), donde la variable de respuesta fue el porcentaje de remoción de color y los factores de

influencia fueron la cantidad de hierro en el anillo y en solución durante la reacción. Cada línea de contorno de la figura 3.16. representa un número infinito de combinaciones de las cantidades de hierro en el anillo y en solución, para una remoción de colorante esperada. La remoción de colorante máxima, que fue de 58.4% se localiza en el área roja de la gráfica y corresponde a las cantidades de 1x10⁻¹⁰ g de hierro tanto en el anillo como en solución. La decoloración mínima se da cuando no hay hierro y por lo tanto esta corresponde a la decoloración que se da por la oxidación y reducción del colorante en los electrodos, también se puede observar que cuando lo es puramente heterogéneo, aunque la mayor decoloración se obtuvo cuando se combinan el proceso homogéneo con el heterogéneo, se puede apreciar claramente que el homogéneo tuvo una mayor contribución al proceso de decoloración.



Figura 3.16. Gráfico de superficie de respuesta (vista lateral y superior), donde la variable de respuesta es el porcentaje de remoción de color y los factores de influencia fueron el hierro homogéneo (en solución) y heterogéneo.

3.4. Conclusiones

Se determinaron los parámetros cinéticos para reacción de reducción de oxígeno (RRO) sobre un material de carbón vítreo. El mecanismo seguido durante la RRO estuvo determinado por el potencial aplicado al disco, según el análisis de Damjanovic a los gráficos obtenidos, cuando se aplica un potencial de 0 a -0.6 V le RRO sigue un ruta de 2 e-, mientras que a potenciales más negativos el oxígeno se reduce en su mayoría vía 4 e-, estos resultados fueron importantes para fijar el potencial óptimo para aplicar al electrodo y formar el H₂O₂ el cual fue de -0.70 V y se utilizó posteriormente para llevar a cabo la generación del reactivo Fenton. Durante la generación del reactivo Fenton para la decoloración del Naranja II, se pudo controlar la cantidad de hierro tanto en solución como en un soporte sólido, se observó que tanto un proceso puramente heterogéneo como homogéneo son capaces de decolorar la solución, siendo el proceso homogéneo más eficiente que el heterogéneo, además, la mayor remoción de color se obtuvo cuando estuvieron en combinación el proceso homogéneo con el heterogéneo, donde 35% del hierro estuvo en el anillo mientras 65% estuvo en solución. Es interesante saber que existe una sinergia debido a ambos procesos, lo cual mejora la eficiencia del proceso de decoloración, sin embargo, todavía son necesarios más estudios para poder elucidar algún mecanismo de reacción que pueda explicar dicha sinergia.

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

Conclusiones Generales

A groso modo, el objetivo principal de este trabajó fue determinar si existía una contribución homogénea o no durante los proceso Fenton heterogéneos para la degradación de un contaminante modelo. A partir de lo anterior, se presentan las siguientes conclusiones:

En el estudio con la resina Amberlite IR-120 se demostró la factibilidad del uso de la resina como fuente de hierro para la generación del reactivo Fenton, obteniéndose una remoción de color del 99% a pH 3 y de 49% a pH 7, donde la contribución del proceso homogéneo fue del 45 y 20%, respectivamente. La desorción de hierro se dio a pH3 fue más grande que a pH7 motivo por el cual probablemente fue mayor la remoción de color a pH3.

Por otro lado, también se logró llevar a cabo la generación del reactivo Fenton y degradación del contaminante modelo utilizando el fieltro de carbón como electrodo el cual es un material de bajo costo. Se obtuvo una mineralización casi total con una remoción del 98% del COT a través del proceso PEF con una solución de Verde de Malaquita de 50 mg L⁻¹ a 21.7 mA cm⁻². Además, diez ciclos consecutivos de tratamiento de esta solución bajo condiciones de un proceso EF, revelaron la disolución de una cantidad similar de óxidos de hierro hacia la solución con pH 3, por lo tanto la generación análoga de cantidades de •OH a partir de un Fenton homogéneo, sin embargo, esto ocasionó una disminución gradual en la habilidad de oxidación, debido a la pérdida de la contribución heterogénea al proceso de oxidación.

Por último, el uso del electrodo de disco anillo rotatorio, permitió la generación controlada del reactivo Fenton vía homogénea y heterogénea. Después de realizar el análisis mecanístico de Damjanovic se encontró que la mayor generación de peróxido de hidrógeno se logró cuando se aplica un potencial de 0 a -0.6 V donde la RRO sigue un ruta de 2 e-. Además, la mayor remoción de color se obtuvo cuando estuvieron en combinación el proceso homogéneo con el heterogéneo, donde 35% del hierro estuvo en el anillo mientras 65% estuvo en solución.

Por lo tanto, en los tres sistemas estudiados existe una contribución homogénea, la cual no solamente contribuye a la degradación del contaminante modelo, sino que además, tiene un efecto sinérgico en conjunto con el proceso Fenton heterogéneo, obteniéndose mayores degradaciones cuando se combinan los procesos homogéneo y heterogéneo a diferencia de cuando uno solo es utilizado en la degradación, sin embargo, todavía no resultan claros los mecanismos por los cuales se lleva a cabo esta sinergia.

Perspectivas y recomendaciones.

- Diseñar algún reactor o algún tipo de protección catódica como lo sugieren Bañuelos y colaboradores [112] donde la resina no esté en contacto directo con los radicales 'OH, ya que de otra forma el uso de la resina no es viable debido al poco tiempo de vida que tiene a causa de la oxidación que causada por el radical hidroxilo.
- Controlar la desorción de hierro en el electrodo de fieltro de carbón, para mejorar su estabilidad y su reusabilidad en un proceso heterogéneo.
- Utilizar un pH 7 para la degradación de contaminantes utilizando el electrodo de fieltro de carbón con hierro electrodepositado.
- Probar el fieltro de carbón con hierro electrodepositado en reactores de mayor tamaño y con distintos contaminantes.
- Variar la temperatura en la generación del peróxido de hidrógeno, para obtener los parámetros termodinámicos de dicho proceso.
- Realizar estudios para poder elucidar algún mecanismo de reacción que pueda explicar la sinergia que existe al combinar los procesos homogéneos y heterogéneos durante la generación del reactivo Fenton.



1. CNA (2011) Estadísticas del agua en México.

2. Pliego G, Zazo JA, Blasco S, Casas JA, Rodriguez JJ (2012) Treatment of Highly Polluted Hazardous Industrial Wastewaters by Combined Coagulation–Adsorption and High-Temperature Fenton Oxidation. Industrial & Engineering Chemistry Research 51 (7):2888-2896. doi:10.1021/ie202587b

3. CNA (2014) Estadísticas del agua en México.

4. Brillas E, Sires I, Oturan MA (2009) Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. Chem Rev 109 (12):6570-6631. doi:10.1021/cr900136g [doi]

5. David FO (1993) Comparative Aspects of Advanced Oxidation Processes. In: Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III, vol 518. ACS Symposium Series, vol 518. American Chemical Society, pp 18-34. doi:doi:10.1021/bk-1993-0518.ch002

10.1021/bk-1993-0518.ch002

6. Gary RP (1990) Modeling Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. In: Emerging Technologies in Hazardous Waste Management, vol 422. ACS Symposium Series, vol 422. American Chemical Society, pp 100-118. doi:doi:10.1021/bk-1990-0422.ch007

10.1021/bk-1990-0422.ch007

7. Huang W, Ji Y, Yang Z, Feng X, Liu C, Zhu Y, Lu X (2010) Mineralization of Trace Nitro/Chloro/Methyl/Amino-Aromatic Contaminants in Wastewaters by Advanced Oxidation Processes. Industrial & Engineering Chemistry Research 49 (13):6243-6249. doi:10.1021/ie100116c

8. Litter M (2005) Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment

Environmental Photochemistry Part II. In: Boule P, Bahnemann D, Robertson P (eds), vol 2M. The Handbook of Environmental Chemistry. Springer Berlin / Heidelberg, pp 325-366. doi:10.1007/b138188

9. Lemley AT, Wang Q, Saltmiras DA (2003) Anodic Fenton Degradation of Pesticides. In: Pesticide Decontamination and Detoxification, vol 863. ACS Symposium Series, vol 863. American Chemical Society, pp 65-83. doi:doi:10.1021/bk-2004-0863.ch006

10.1021/bk-2004-0863.ch006

10. Qin Y, Song F, Ai Z, Zhang P, Zhang L (2015) Protocatechuic Acid Promoted Alachlor Degradation in Fe(III)/H2O2 Fenton System. Environmental Science & Technology 49 (13):7948-7956. doi:10.1021/es506110w

11. Gao G, Zhang Q, Hao Z, Vecitis CD (2015) Carbon Nanotube Membrane Stack for Flow-through Sequential Regenerative Electro-Fenton. Environmental Science & Technology 49 (4):2375-2383. doi:10.1021/es505679e

12. Wang Y, Zhao G, Chai S, Zhao H, Wang Y (2012) Three-Dimensional Homogeneous Ferrite-Carbon Aerogel: One Pot Fabrication and Enhanced Electro-Fenton Reactivity. ACS Appl Mater Interfaces 5 (3):842-852. doi:10.1021/am302437a 13. Parsons S (2004) Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment.

14. Duesterberg CK, Mylon SE, Waite TD (2008) pH Effects on Iron-Catalyzed Oxidation using Fenton's Reagent. Environmental Science & Technology 42 (22):8522-8527. doi:10.1021/es801720d

15. Vermilyea AW, Voelker BM (2009) Photo-Fenton Reaction at Near Neutral pH. Environmental Science & Technology 43 (18):6927-6933. doi:10.1021/es900721x

16. Huang CP, Huang YF, Cheng HP, Huang YH (2009) Kinetic study of an immobilized iron oxide for catalytic degradation of azo dye reactive black B with catalytic decomposition of hydrogen peroxide. Catal Commun 10 (5):561-566. doi:10.1016/j.catcom.2008.10.033

17. Zhang G, Wang S, Yang F (2012) Efficient Adsorption and Combined Heterogeneous/Homogeneous Fenton Oxidation of Amaranth Using Supported Nano-FeOOH As Cathodic Catalysts. The Journal of Physical Chemistry C 116 (5):3623-3634. doi:10.1021/jp210167b

18. Ramírez J, Godínez L, Méndez M, Meas Y, Rodríguez F (2010) Heterogeneous photo-electro-Fenton process using different iron supporting materials. J Appl Electrochem 40 (10):1729-1736. doi:10.1007/s10800-010-0157-z

19. Avetta P, Pensato A, Minella M, Malandrino M, Maurino V, Minero C, Hanna K, Vione D (2015) Activation of Persulfate by Irradiated Magnetite: Implications for the Degradation of Phenol under Heterogeneous Photo-Fenton-Like Conditions. Environmental Science & Technology 49 (2):1043-1050. doi:10.1021/es503741d

20. Wang Q, Tian S, Ning P (2014) Ferrocene-Catalyzed Heterogeneous Fenton-like Degradation of Methylene Blue: Influence of Initial Solution pH. Industrial & Engineering Chemistry Research 53 (15):6334-6340. doi:10.1021/ie500115j

21. Luo W, Zhu L, Wang N, Tang H, Cao M, She Y (2010) Efficient Removal of Organic Pollutants with Magnetic Nanoscaled BiFeO3 as a Reusable Heterogeneous Fenton-Like Catalyst. Environmental Science & Technology 44 (5):1786-1791. doi:10.1021/es903390g

22. Chun-Ping H (2009) Catalytic Degradation and Mineralization of Phenol by Immobilized Active Iron Oxides and Their Applications. National Cheng-Kung University, Tainan City

23. Aşçı Y (2013) Decolorization of Direct Orange 26 by heterogeneous Fenton oxidation. Desalination and Water Treatment 51 (40-42):7612-7620. doi:10.1080/19443994.2013.776504

24. Djeffal L, Abderrahmane S, Benzina M, Siffert S, Fourmentin S (2014) Efficiency of natural clay as heterogeneous Fenton and photo-Fenton catalyst for phenol and tyrosol degradation. Desalination and Water Treatment 52 (10-12):2225-2230. doi:10.1080/19443994.2013.799440

25. de Sena RF, Moreira RdFPM, José HJ (2013) ASSESSMENT OF POLYACRYLAMIDE DEGRADATION USING ADVANCED OXIDATION PROCESSES AND FERRATE(VI) OXIDATION. Chemical Engineering Communications 200 (2):235-252. doi:10.1080/00986445.2012.695301

26. Ikehata K, El-Din MG (2004) Degradation of Recalcitrant Surfactants in Wastewater by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. Ozone: Science & Engineering 26 (4):327-343. doi:10.1080/01919510490482160

27. Sharma S, Mukhopadhyay M, Murthy ZVP (2013) Treatment of Chlorophenols from Wastewaters by Advanced Oxidation Processes. Separation & Purification Reviews 42 (4):263-295. doi:10.1080/15422119.2012.669804

28. Wang JL, Xu LJ (2012) Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 42 (3):251-325. doi:10.1080/10643389.2010.507698

29. Akmehmet Balcıoğlu I, Arslan Alaton I, Ötker M, Bahar R, Bakar N, Ikiz M (2003) Application of Advanced Oxidation Processes to Different Industrial Wastewaters. Journal of Environmental Science and Health, Part A 38 (8):1587-1596. doi:10.1081/ESE-120021482

30. X D, WF J, MI L (2004) Advanced oxidation processes for contaminant removal. In: Contaminants removal by heterogeneous photocatalysis. CIEMAT, Madrid, Spain 31. Huang CP, Dong C, Tang Z (1993) Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. Waste Management 13 (5– 7):361-377. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/0956-053X(93)90070-D</u>

32. Poyatos J, Muñio M, Almecija M, Torres J, Hontoria E, Osorio F (2010) Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. Water, Air, Soil Pollut 205 (1):187-204. doi:10.1007/s11270-009-0065-1

33. Amat AM, Arques A, Miranda MA, López F (2005) Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from board paper industry. Chemosphere 60 (8):1111-1117. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.062</u>

34. Martinez-Huitle CA, Ferro S (2006) Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. Chemical Society Reviews 35 (12):1324-1340. doi:10.1039/B517632H

35. Biń AK, Sobera-Madej S (2012) Comparison of the Advanced Oxidation Processes (UV, UV/H2O2 and O3) for the Removal of Antibiotic Substances during Wastewater Treatment. Ozone: Science & Engineering 34 (2):136-139. doi:10.1080/01919512.2012.650130

36. Rosales E, Pazos M, Sanromán MA (2012) Advances in the Electro-Fenton Process for Remediation of Recalcitrant Organic Compounds. Chem Eng Technol 35 (4):609-617. doi:10.1002/ceat.201100321

37. Gong Y, Li J, Zhang Y, Zhang M, Tian X, Wang A (2016) Partial degradation of levofloxacin for biodegradability improvement by electro-Fenton process using an activated carbon fiber felt cathode. Journal of Hazardous Materials 304:320-328. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.064</u>

38. Yu Y, Chen Z, Guo Z, Liao Z, Yang L, Wang J, Chen Z (2015) Removal of refractory contaminants in municipal landfill leachate by hydrogen, oxygen and palladium: A novel approach of hydroxyl radical production. Journal of Hazardous Materials 287:349-355. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.070</u>

39. Walling C (1975) Fenton's reagent revisited. Accounts of Chemical Research 8 (4):125-131. doi:10.1021/ar50088a003

40. Haber F, Weiss J (1934) The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical and Physical Sciences 147 (861):332-351. doi:10.1098/rspa.1934.0221

41. Comninellis C, Kapalka A, Malato S, Parsons SA, Poulios I, Mantzavinos D (2008) Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for

R&D. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 83 (6):769-776. doi:10.1002/jctb.1873

42. Neyens E, Baeyens J (2003) A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. Journal of Hazardous Materials 98 (1–3):33-50. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0

43. Banerjee P, DasGupta S, De S (2007) Removal of dye from aqueous solution using a combination of advanced oxidation process and nanofiltration. Journal of Hazardous Materials 140 (1–2):95-103. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.075

44. Walling C, Goosen A (1973) Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. Journal of the American Chemical Society 95 (9):2987-2991

45. Bielski BHJ, Cabelli DE, Arudi RL, Ross AB (1985) Reactivity of HO2/O-2 Radicals in Aqueous Solution. Journal of Physical and Chemical Reference Data 14 (4):1041-1100. doi:doi:<u>http://dx.doi.org/10.1063/1.555739</u>

46. Javier Benitez F, Acero JL, Real FJ (2002) Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes. Journal of Hazardous Materials 89 (1):51-65. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00300-4</u>

47. Pimentel M, Oturan N, Dezotti M, Oturan MA (2008) Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. Applied Catalysis B: Environmental 83 (1–2):140-149. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.02.011</u>

48. A. Oturan M, Brillas E (2007) Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications. Portugaliae Electrochimica Acta 25:1-18

49. Che H, Lee W (2011) Selective redox degradation of chlorinated aliphatic compounds by Fenton reaction in pyrite suspension. Chemosphere 82 (8):1103-1108. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.12.002</u>

50. Randazzo S, Scialdone O, Brillas E, Sirés I (2011) Comparative electrochemical treatments of two chlorinated aliphatic hydrocarbons. Time course of the main reaction by-products. Journal of Hazardous Materials 192 (3):1555-1564. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.075

51. Lin Z-R, Ma X-H, Zhao L, Dong Y-H (2014) Kinetics and products of PCB28 degradation through a goethite-catalyzed Fenton-like reaction. Chemosphere 101:15-20. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.063</u>

52. Fares AI M, Mo'ayyad S, Ahmad S, Mohammad A-S (2008) Impact of Fenton and ozone on oxidation of wastewater containing nitroaromatic compounds. Journal of Environmental Sciences 20 (6):675-682. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62112-9</u>

53. Liou M-J, Lu M-C (2007) Catalytic degradation of nitroaromatic explosives with Fenton's reagent. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 277 (1–2):155-163. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2007.07.030</u>

54. Lv H, Zhao H, Cao T, Qian L, Wang Y, Zhao G (2015) Efficient degradation of high concentration azo-dye wastewater by heterogeneous Fenton process with ironbased metal-organic framework. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 400:81-89. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2015.02.007</u>

55. Azizi A, Alavi Moghaddam MR, Maknoon R, Kowsari E (2015) Comparison of three combined sequencing batch reactor followed by enhanced Fenton process for

an azo dye degradation: Bio-decolorization kinetics study. Journal of Hazardous Materials 299:343-350. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.044</u>

56. ThanhThuy TT, Feng H, Cai Q (2013) Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on ZnSe/TiO2 supported by photo-Fenton system. Chemical Engineering Journal 223:379-387. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.025

57. Zimbron JA, Reardon KF (2011) Continuous combined Fenton's oxidation and biodegradation for the treatment of pentachlorophenol-contaminated water. Water Research 45 (17):5705-5714. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.08.038</u>

58. Mousset E, Frunzo L, Esposito G, Hullebusch EDv, Oturan N, Oturan MA (2016) A complete phenol oxidation pathway obtained during electro-Fenton treatment and validated by a kinetic model study. Applied Catalysis B: Environmental 180:189-198. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.014

59. Karci A, Arslan-Alaton I, Olmez-Hanci T, Bekbölet M (2012) Transformation of 2,4-dichlorophenol by H2O2/UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation products and toxicity evolution. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 230 (1):65-73. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.01.003</u>

60. Moussavi G, Bagheri A, Khavanin A (2012) The investigation of degradation and mineralization of high concentrations of formaldehyde in an electro-Fenton process combined with the biodegradation. Journal of Hazardous Materials 237–238:147-152. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.022</u>

61. MacDonald MJ, Wu Z, Ruzicka J-Y, Golovko V, Tsang DCW, Yip ACK (2014) Catalytic consequences of charge-balancing cations in zeolite during photo-Fenton oxidation of formaldehyde in alkaline conditions. Separation and Purification Technology 125:269-274. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.02.005</u>

62. Wang N, Zheng T, Zhang G, Wang P (2016) A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering 4 (1):762-787. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016</u>

63. Gu L, Nie J-Y, Zhu N-w, Wang L, Yuan H-P, Shou Z (2012) Enhanced Fenton's degradation of real naphthalene dye intermediate wastewater containing 6-nitro-1-diazo-2-naphthol-4-sulfonic acid: A pilot scale study. Chemical Engineering Journal 189–190 (0):108-116. doi:10.1016/j.cej.2012.02.038

64. Kušić H, Koprivanac N, Božić AL, Selanec I (2006) Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. Journal of Hazardous Materials 136 (3):632-644. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.12.046

65. Umar M, Aziz HA, Yusoff MS (2010) Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. Waste Management 30 (11):2113-2121. doi:10.1016/j.wasman.2010.07.003

66. Duesterberg CK, Cooper WJ, Waite TD (2005) Fenton-mediated oxidation in the presence and absence of oxygen. Environ Sci Technol 39 (13):5052-5058

67. Özcan A, Gençten M (2016) Investigation of acid red 88 oxidation in water by means of electro-Fenton method for water purification. Chemosphere 146:245-252. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.013</u>

68. Youssef NA, Shaban SA, Ibrahim FA, Mahmoud AS (2016) Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction. Egyptian Journal of Petroleum. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.07.017

69. Kim KH, Ihm SK (2011) Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: a review. J Hazard Mater 186 (1):16-34. doi:S0304-3894(10)01420-2 [pii]

10.1016/j.jhazmat.2010.11.011 [doi]

70. Martínez F, Calleja G, Melero JA, Molina R (2007) Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol. Applied Catalysis B: Environmental 70 (1–4):452-460. doi:10.1016/j.apcatb.2005.10.034

71. Feng J, Hu X, Yue PL, Zhu HY, Lu GQ (2003). Ind Eng Chem Res 42:2058 72. Wang Q, Tian S, Ning P (2014) Degradation Mechanism of Methylene Blue in a Heterogeneous Fenton-like Reaction Catalyzed by Ferrocene. Industrial & Engineering Chemistry Research 53 (2):643-649. doi:10.1021/ie403402q

73. De León MA, Sergio M, Bussi J, Ortiz de la Plata G, Cassano AE, Alfano OM (2015) Optical Properties of Iron Pillared Clays as Catalysts for Heterogeneous Photo-Fenton Process. Industrial & Engineering Chemistry Research 54 (4):1228-1235. doi:10.1021/ie504116w

74. Sashkina KA, Polukhin AV, Labko VS, Ayupov AB, Lysikov AI, Parkhomchuk EV (2016) Fe-silicalites as heterogeneous Fenton-type catalysts for radiocobalt removal from EDTA chelates. Applied Catalysis B: Environmental 185:353-361. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.038

75. Khataee A, Gholami P, Sheydaei M (2016) Heterogeneous Fenton process by natural pyrite for removal of a textile dye from water: Effect of parameters and intermediate identification. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 58:366-373. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.015

76. Barros WRP, Steter JR, Lanza MRV, Tavares AC (2016) Catalytic activity of Fe3-xCuxO4 ($0 \le x \le 0.25$) nanoparticles for the degradation of Amaranth food dye by heterogeneous electro-Fenton process. Applied Catalysis B: Environmental 180:434-441. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.048

77. Kurian M, Nair DS (2015) Heterogeneous Fenton behavior of nano nickel zinc ferrite catalysts in the degradation of 4-chlorophenol from water under neutral conditions. Journal of Water Process Engineering 8:e37-e49. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.10.011

78. Esteves BM, Rodrigues CSD, Boaventura RAR, Maldonado-Hódar FJ, Madeira LM (2016) Coupling of acrylic dyeing wastewater treatment by heterogeneous Fenton oxidation in a continuous stirred tank reactor with biological degradation in a sequential batch reactor. Journal of Environmental Management 166:193-203. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.008</u>

79. Dantas TLP, Mendonça VP, José HJ, Rodrigues AE, Moreira RFPM (2006) Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe2O3/carbon. Chem Eng J (Lausanne) 118 (1–2):77-82. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.016

80. Lu M-C, Chen J-N, Huang H-H (2002) Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide. Chemosphere 46 (1):131-136. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00076-5</u>

81. Wang L, Yao Y, Zhang Z, Sun L, Lu W, Chen W, Chen H (2014) Activated carbon fibers as an excellent partner of Fenton catalyst for dyes decolorization by

combination of adsorption and oxidation. Chemical Engineering Journal 251 (0):348-354. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.088</u>

82. Sun M, Ru X-R, Zhai L-F (2015) In-situ fabrication of supported iron oxides from synthetic acid mine drainage: High catalytic activities and good stabilities towards electro-Fenton reaction. Applied Catalysis B: Environmental 165 (0):103-110. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.077

83. Gumy D, Fernández-Ibáñez P, Malato S, Pulgarin C, Enea O, Kiwi J (2005) Supported Fe/C and Fe/Nafion/C catalysts for the photo-Fenton degradation of Orange II under solar irradiation. Catalysis Today 101 (3–4):375-382. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.036</u>

84. Gonzalez-Olmos R, Martin MJ, Georgi A, Kopinke F-D, Oller I, Malato S (2012) Fe-zeolites as heterogeneous catalysts in solar Fenton-like reactions at neutral pH. Applied Catalysis B: Environmental 125 (0):51-58. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.022

85. Sashkina KA, Parkhomchuk EV, Rudina NA, Parmon VN (2014) The role of zeolite Fe-ZSM-5 porous structure for heterogeneous Fenton catalyst activity and stability. Microporous and Mesoporous Materials 189 (0):181-188. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.11.033

86. Cihanoğlu A, Gündüz G, Dükkancı M (2015) Degradation of acetic acid by heterogeneous Fenton-like oxidation over iron-containing ZSM-5 zeolites. Applied Catalysis B: Environmental 165 (0):687-699. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.073</u>

87. Ramírez J (2008) Proceso fotoelectro-Fenton Heterogéneno utilizando distintos materiales como soporte de hierro., Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica,

88. Warren McCabe JS, Peter Harriot (2002) Operaciones unitarias en ingeniería química. sexta edn. Mc Graw Hill,

89. Ramírez J, Godínez LA, Méndez M, Meas Y, Rodríguez FJ (2010) Heterogeneous photo-electro-Fenton process using different iron supporting materials. Journal of Applied Electrochemistry 40 (10):1729-1736. doi:10.1007/s10800-010-0157-z

90. Ramalho RS (1993) Tratamiento de Aguas Residuales. Barcelona

91. APHA, AWWA, WEF (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st edn., Washington, D.C.

92. Dawodu FA, Akpomie KG (2014) Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution unto a Nigerian kaolinite clay. Journal of Materials Research and Technology 3 (2):129-141. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.03.002

93. Yang J, Yu M, Qiu T (2014) Adsorption thermodynamics and kinetics of Cr(VI) on KIP210 resin. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20 (2):480-486. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.05.005</u>

94. Misak NZ (1995) Adsorption isotherms in ion exchange reactions. Further treatments and remarks on the application of the Langmuir isotherm. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 97 (2):129-140. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0927-7757(94)03073-9

95. Rawat JP, Umar Iraqi SM, Singh RP (1996) Sorption equilibria of cobalt(II) on two types of Indian soils — the natural ion exchangers. Colloids and Surfaces A:

Physicochemical and Engineering Aspects 117 (1–2):183-188. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/0927-7757(96)03700-4</u>

96. Langmuir I (1916) THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. Journal of the American Chemical Society 38 (11):2221-2295. doi:10.1021/ja02268a002

97. Wu S, Wang Y, Gong G, Li F, Ren H, Liu Y Adsorption and desorption properties of macroporous resins for flavonoids from the extract of Chinese wolfberry (Lycium barbarum L.). Food and Bioproducts Processing (0). doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2013.12.006</u>

98. Vasiliu S, Bunia I, Racovita S, Neagu V (2011) Adsorption of cefotaxime sodium salt on polymer coated ion exchange resin microparticles: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. Carbohydrate Polymers 85 (2):376-387. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.02.039

99. Clugston M, Flemming R (2000) Advanced Chemistry. Oxford University Press,

100. Yuh-Shan H (2004) Citation review of Lagergren kinetic rate equation on
adsorption reactions. Scientometrics 59 (1):171-177.
doi:10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf

101. Ho YS, McKay G (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry 34 (5):451-465. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5</u>

102. Neppolian B, Park J-S, Choi H (2004) Effect of Fenton-like oxidation on enhanced oxidative degradation of para-chlorobenzoic acid by ultrasonic irradiation. Ultrasonics Sonochemistry 11 (5):273-279. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2003.11.001

doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2003.11.001

103. He J, Ma W, He J, Zhao J, Yu JC (2002) Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of H2O2/α-FeOOH. Applied Catalysis B: Environmental 39 (3):211-220. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00085-1</u>

104. Abramian L, El-Rassy H (2009) Adsorption kinetics and thermodynamics of azodye Orange II onto highly porous titania aerogel. Chemical Engineering Journal 150 (2–3):403-410. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.019</u>

105. Fakour H, Lin T-F (2014) Effect of Humic Acid on As Redox Transformation and Kinetic Adsorption onto Iron Oxide Based Adsorbent (IBA). International Journal of Environmental Research and Public Health 11 (10):10710-10736. doi:10.3390/ijerph111010710

106. Azizian S (2004) Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. J Colloid Interface Sci 276 (1):47-52. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048</u>

107. Aşçi Y, Açikel Ü, Açikel YS (2012) Equilibrium, hysteresis and kinetics of cadmium desorption from sodium-feldspar using rhamnolipid biosurfactant. Environ Technol 33 (16):1857-1868. doi:10.1080/09593330.2011.650219

108. Tunç S, Gürkan T, Duman O (2012) On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. Chem Eng J (Lausanne) 181–182 (0):431-442. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.109

109. Cheng M, Ma W, Li J, Huang Y, Zhao J, Wen Yx, Xu Y (2004) Visible-Light-Assisted Degradation of Dye Pollutants over Fe(III)-Loaded Resin in the Presence of H2O2 at Neutral pH Values. Environmental Science & Technology 38 (5):1569-1575. doi:10.1021/es034442x 110. Peralta-Hernández JM, Meas-Vong Y, Rodríguez FJ, Chapman TW, Maldonado MI, Godínez LA (2006) In situ electrochemical and photo-electrochemical generation of the fenton reagent: A potentially important new water treatment technology. Water Research 40 (9):1754-1762. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2006.03.004</u>

111. Garcia-Segura S, Brillas E (2014) Advances in solar photoelectro-Fenton: Decolorization and mineralization of the Direct Yellow 4 diazo dye using an autonomous solar pre-pilot plant. Electrochimica Acta 140 (0):384-395. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.009

112. Bañuelos JA, García-Rodríguez O, Rodríguez-Valadez FJ, Manríquez J, Bustos E, Rodríguez A, Godínez LA (2015) Cathodic polarization effect on the electro-Fenton regeneration of activated carbon. Journal of Applied Electrochemistry 45 (5):523-531. doi:10.1007/s10800-015-0815-2

113. Peralta-Hernández JM, Meas-Vong Y, Rodríguez FJ, Chapman TW, Maldonado MI, Godínez LA (2008) Comparison of hydrogen peroxide-based processes for treating dye-containing wastewater: Decolorization and destruction of Orange II azo dye in dilute solution. Dyes and Pigments 76 (3):656-662. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.01.001

114. Brillas E, Martínez-Huitle CA (2015) Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. Applied Catalysis B: Environmental 166–167 (0):603-643. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016

115. Panizza M, Cerisola G (2009) Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. Chemical Reviews 109 (12):6541-6569. doi:10.1021/cr9001319

116. Brillas E, Bastida RM, Llosa E, Casado J (1995) Electrochemical Destruction of Aniline and 4-Chloroaniline for Wastewater Treatment Using a Carbon-PTFE O 2 - Fed Cathode. Journal of The Electrochemical Society 142 (6):1733-1741. doi:10.1149/1.2044186

117. Özcan A, Şahin Y, Savaş Koparal A, Oturan MA (2008) Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium. Journal of Electroanalytical Chemistry 616 (1–2):71-78. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.01.002

118. Khataee AR, Safarpour M, Zarei M, Aber S (2011) Electrochemical generation of H2O2 using immobilized carbon nanotubes on graphite electrode fed with air: Investigation of operational parameters. Journal of Electroanalytical Chemistry 659 (1):63-68. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.05.002</u>

119. Sirés I, Guivarch E, Oturan N, Oturan MA (2008) Efficient removal of triphenylmethane dyes from aqueous medium by in situ electrogenerated Fenton's reagent at carbon-felt cathode. Chemosphere 72 (4):592-600. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.03.010

120. Sirés I, Brillas E, Oturan M, Rodrigo M, Panizza M (2014) Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. Environ Sci Pollut Res 21 (14):8336-8367. doi:10.1007/s11356-014-2783-1

121. Anna Da Pozzo LDP, Carlo Merli, Elisabetta Petrucci (2005) An experimental comparison of a graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic production of hydrogen peroxide. Journal of Applied Electrochemistry 35 (4):413-419

122. Brillas E, Baños MÁ, Garrido JA (2003) Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton. Electrochimica Acta 48 (12):1697-1705. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00142-7

123. Bañuelos JA, Rodríguez FJ, Manríquez-Rocha J, Bustos E, Rodríguez A, Cruz JC, Arriaga LG, Godínez LA (2013) Novel Electro-Fenton Approach for Regeneration of Activated Carbon. Environmental Science & Technology 47 (14):7927-7933. doi:10.1021/es401320e

124. Bañuelos JA, El-Ghenymy A, Rodríguez FJ, Manríquez J, Bustos E, Rodríguez A, Brillas E, Godínez LA (2014) Study of an Air Diffusion Activated Carbon Packed Electrode for an Electro-Fenton Wastewater Treatment. Electrochimica Acta 140 (0):412-418. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.078

125. Asghar A, Abdul Raman AA, Wan Daud WMA (2015) Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. Journal of Cleaner Production 87 (0):826-838. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.010

126. Babuponnusami A, Muthukumar K (2014) A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering 2 (1):557-572. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011

127. Panizza M, Barbucci A, Delucchi M, Carpanese MP, Giuliano A, Cataldo-Hernández M, Cerisola G (2013) Electro-Fenton degradation of anionic surfactants. Separation and Purification Technology 118 (0):394-398. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.07.023

128. Panizza M, Oturan MA (2011) Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode. Electrochimica Acta 56 (20):7084-7087. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.05.105</u>

129. Sirés I, Oturan N, Oturan MA (2010) Electrochemical degradation of β-blockers. Studies on single and multicomponent synthetic aqueous solutions. Water Research 44 (10):3109-3120. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.03.005</u>

130. Panizza M, Cerisola G (2009) Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. Water Research 43 (2):339-344. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.028</u>

131. Jonathan Ramírez LAG, Marcela Méndez, Yunny Meas, Francisco J. Rodríguez (2010) Heterogeneous photo-electro-Fenton process using different iron supporting materials. Journal of Applied Electrochemistry 40 (10):1729-1736

132. Santiago D, Rodríguez-Calero GG, Rivera H, Tryk DA, Scibioh MA, Cabrera CR (2010) Platinum Electrodeposition at High Surface Area Carbon Vulcan-XC-72R Material Using a Rotating Disk-Slurry Electrode Technique. Journal of The Electrochemical Society 157 (12):F189-F195. doi:10.1149/1.3489948

133. Skoumal M, Arias C, Cabot PL, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM, Brillas E (2008) Mineralization of the biocide chloroxylenol by electrochemical advanced oxidation processes. Chemosphere 71 (9):1718-1729. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.12.029

134. Guinea E, Arias C, Cabot PL, Garrido JA, Rodríguez RM, Centellas F, Brillas E (2008) Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode

and cathodically generated hydrogen peroxide. Water Research 42 (1–2):499-511. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.046</u>

135. Skoumal M, Rodríguez RM, Cabot PL, Centellas F, Garrido JA, Arias C, Brillas E (2009) Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes. Electrochimica Acta 54 (7):2077-2085. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.07.014

136. Zhang C, Liu L, Wang J, Rong F, Fu D (2013) Electrochemical degradation of ethidium bromide using boron-doped diamond electrode. Separation and Purification Technology 107:91-101. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.01.033</u>

137. Liu L, Zhao G, Wu M, Lei Y, Geng R (2009) Electrochemical degradation of chlorobenzene on boron-doped diamond and platinum electrodes. Journal of Hazardous Materials 168 (1):179-186.

doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.004

138. Zhu X, Tong M, Shi S, Zhao H, Ni J (2008) Essential Explanation of the Strong Mineralization Performance of Boron-Doped Diamond Electrodes. Environmental Science & Technology 42 (13):4914-4920. doi:10.1021/es800298p

139. Brillas E, Calpe JC, Casado J (2000) Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. Water Research 34 (8):2253-2262. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00396-6</u>

140. Mora-Tovar LAG, Rodríguez-Valadez FJ, Peralta-Hernández JM, Ramírez-Coutiño J, Esquivel-Escalante K (2011) System for performed the fentons reaction by a photo-electrochemical-catalytic effect, method for obtaining free radicals (°OH) and regeneration of supported iron (Fe(II)). México Patent,

141. Jennifer A. Bañuelos FJR, J. Manríquez, E. Bustos, A. Rodríguez and Luis A. Godínez (2014) A review on arrangement and reactors for Fenton-based water treatment processes. In: Juan M. Peralta-Hernández MAR-R, Carlos A. Martínez-Huitle (ed) Evaluation of Electrochemical Reactors as a New Way to Environmental Protection, vol 1. Research Signpost, kerala, India, pp 95-135

142. Srivastava S, Sinha R, Roy D (2004) Toxicological effects of malachite green.AquaticToxicology66(3):319-329.doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2003.09.008

143. Bañuelos JA, García-Rodríguez O, Rodríguez-Valadez FJ, Godínez LA (2015) Electrochemically Prepared Iron-Modified Activated Carbon Electrodes for Their Application in Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Processes. Journal of The Electrochemical Society 162 (9):E154-E159. doi:10.1149/2.0581509jes

144. Guinea E, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM, Arias C, Cabot P-L, Brillas E (2009) Solar photoassisted anodic oxidation of carboxylic acids in presence of Fe3+ using a boron-doped diamond electrode. Applied Catalysis B: Environmental 89 (3–4):459-468. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.004</u>

145. Garcia-Segura S, Brillas E (2011) Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a borondoped diamond anode. Water Research 45 (9):2975-2984. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.017

146. Oturan MA, Guivarch E, Oturan N, Sirés I (2008) Oxidation pathways of malachite green by Fe3+-catalyzed electro-Fenton process. Applied Catalysis B: Environmental 82 (3–4):244-254. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.016</u>

147. Li J, Ai Z, Zhang L (2009) Design of a neutral electro-Fenton system with Fe@Fe2O3/ACF composite cathode for wastewater treatment. Journal of Hazardous Materials 164 (1):18-25. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.109

148. Mohd Sharif S, Abu Bakar NF, Naim MN (2015) Deposition of fine iron oxide particles in tap water using electrophoretic deposition (EPD) technique. Journal of Water Process Engineering 7:123-130. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.06.005

149. Xiong H, Moyo M, Motchelaho MA, Tetana ZN, Dube SMA, Jewell LL, Coville NJ (2014) Fischer–Tropsch synthesis: Iron catalysts supported on N-doped carbon spheres prepared by chemical vapor deposition and hydrothermal approaches. Journal of Catalysis 311:80-87. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2013.11.007

150. Shah I, Adnan R, Wan Ngah WS, Mohamed N (2015) Iron impregnated carbon materials with improved physicochemical characteristics. Materials Science and Engineering: B 201:1-12. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2015.07.004</u>

151. Ali K, Sarfraz AK, Mirza IM, Bahadur A, Iqbal S, ul Haq A (2015) Preparation of superparamagnetic maghemite (γ-Fe2O3) nanoparticles by wet chemical route and investigation of their magnetic and dielectric properties. Current Applied Physics 15 (8):925-929. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2015.04.030</u>

152. Cheng R, Cheng C, Liu G-h, Zheng X, Li G, Li J (2015) Removing pentachlorophenol from water using a nanoscale zero-valent iron/H2O2 system. Chemosphere 141:138-143.

doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.087

153. Liu T, Li X, Nie H, Xu C, Zhang H (2015) Investigation on the effect of catalyst on the electrochemical performance of carbon felt and graphite felt for vanadium flow batteries. Journal of Power Sources 286:73-81. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.148

154. Brillas E, Sirés I, Oturan MA (2009) Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. Chemical Reviews 109 (12):6570-6631. doi:10.1021/cr900136g

155. El-Ghenymy A, Oturan N, Oturan MA, Garrido JA, Cabot PL, Centellas F, Rodríguez RM, Brillas E (2013) Comparative electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton degradation of the antibiotic sulfanilamide using a stirred BDD/air-diffusion tank reactor. Chemical Engineering Journal 234 (0):115-123. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.080</u>

156. Garcia-Segura S, El-Ghenymy A, Centellas F, Rodríguez RM, Arias C, Garrido JA, Cabot PL, Brillas E (2012) Comparative degradation of the diazo dye Direct Yellow 4 by electro-Fenton, photoelectro-Fenton and photo-assisted electro-Fenton. Journal of Electroanalytical Chemistry 681 (0):36-43. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.06.002</u>

157. Ruiz EJ, Hernández-Ramírez A, Peralta-Hernández JM, Arias C, Brillas E (2011) Application of solar photoelectro-Fenton technology to azo dyes mineralization: Effect of current density, Fe2+ and dye concentrations. Chemical Engineering Journal 171 (2):385-392. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.004

158. Beyhan S, Şahin NE, Pronier S, Léger J-M, Kadırgan F (2015) Comparison of oxygen reduction reaction on Pt/C, Pt-Sn/C, Pt-Ni/C, and Pt-Sn-Ni/C catalysts

prepared by Bönnemann method: A rotating ring disk electrode study. Electrochimica Acta 151:565-573.

doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.053

159. Zhang L, Li H, Zhang J (2014) Kinetics of oxygen reduction reaction on three different Pt surfaces of Pt/C catalyst analyzed by rotating ring-disk electrode in acidic solution. Journal of Power Sources 255:242-250. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.042

160. Jia Z, Yin G, Zhang J (2014) 6 - Rotating Ring-Disk Electrode Method. In: Zhang WXY (ed) Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts. Elsevier, Amsterdam, pp 199-229. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00006-9</u>

161. Damjanovic A, Genshaw MA, Bockris JO, apos, M. (1966) Distinction between Intermediates Produced in Main and Side Electrodic Reactions. The Journal of Chemical Physics 45 (11):4057-4059. doi:doi:<u>http://dx.doi.org/10.1063/1.1727457</u>

162. Ahlberg E, Elfström Broo A (1996) Oxygen reduction at sulphide minerals. 1. A rotating ring disc electrode (RRDE) study at galena and pyrite. International Journal of Mineral Processing 46 (1–2):73-89. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/0301-7516(95)00058-5</u>

163. Maruyama J, Inaba M, Ogumi Z (1998) Rotating ring-disk electrode study on the cathodic oxygen reduction at Nafion®-coated gold electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry 458 (1–2):175-182. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00362-3</u>

164. Hsueh KL, Chin DT, Srinivasan S (1983) Electrode kinetics of oxygen reduction: A theoretical and experimental analysis of the rotating ring-disc electrode method. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 153 (1–2):79-95. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80007-2</u>

165. Amirfakhri SJ, Meunier J-L, Berk D (2013) A comprehensive study of the kinetics of hydrogen peroxide reduction reaction by rotating disk electrode. Electrochimica Acta 114:551-559. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.094</u>

166. Peña RC, Gamboa JCM, Bertotti M, Paixao TRL (2011) Studies on the Electrocatalytic Reduction of Hydrogen Peroxide on a Glassy Carbon Electrode Modified With a Ruthenium Oxide Hexacyanoferrate Film. Int J Electrochem Sci 6:394-403

167. Kern DMH (1954) The Polarography and Standard Potential of the Oxygen-Hydrogen Peroxide Couple. J Am Chem Soc 76 (16):4208-4214. doi:10.1021/ja01645a059

168. Hsueh KL, Gonzalez ER, Srinivasan S (1983) Electrolyte effects on oxygen reduction kinetics at platinum: A rotating ring-disc electrode analysis. Electrochimica Acta 28 (5):691-697. doi:<u>http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(83)85066-X</u>

169. Albery WJ, Bruckenstein S (1966) Ring-disc electrodes. Part 2.-Theoretical and experimental collection effciencies. Transactions of the Faraday Society 62 (0):1920-1931. doi:10.1039/TF9666201920

170. Mejía Gomez S (2005) Tratamiento de efluentes liquidos a través de procesos acoplados de electrofloculación y generación in situ del reactivo Fenton. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Querétaro, México

171. Bard AJ, Faulkner LR (2001) Electrochemical Methods. John Wiley & Sons, Inc., New York

172. Skoog DA, Holler JF, Crouch SR (2008) Principios de Análisis Instrumental. Sexta edn. Cengage Learning Editores, México, D.F.

173. Burriel Martí J, Lucena Conde F, Arribas Jimeno S, Hernández Méndez J (2008) Química Analítica Cualitativa. España

174. Apha, AWWA, Wef (2012) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd edn., USA

175. Ramalho RS (2003) Introduction to wastewater treatment processes. 2nd edn. Reverté, España

176. Vázquez Nin G, Echeverría O (2000) Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas. 1st edn. Facultad de ciencias de la UNAM Fondo de cultura económica de México, México

177. Goldstein J, Newbury DE, Joy D, Lyman CE, Echlin P, Sawyer L, Michael KR (2003) Scanning Electron Microscopy and X-Ray Micoanalysis. 3rd edn. Springer,

178. Nguyen TH, Boman J, Leermakers M (1998) EDXRF and ICP-MS analysis of environmental samples. X-Ray Spectrometry 27 (4):265-276. doi:10.1002/(SICI)1097-4539(199807/08)27:4<265::AID-XRS296>3.0.CO;2-3

179. Taabouche A, Bouabellou A, Kermiche F, Hanini F, Menakh S, Bouachiba Y, Kerdja T, Benazzouz C, Bouafia M, Amara S (2013) Effect of Substrates on the Properties of ZnO Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition. Advances in Materials Physics and Chemistry Vol.03No.04:5. doi:10.4236/ampc.2013.34031

180. Pashchanka M, Hoffmann RC, Gurlo A, Schneider JJ (2010) Molecular based, chimie douce approach to 0D and 1D indium oxide nanostructures. Evaluation of their sensing properties towards CO and H2. Journal of Materials Chemistry 20 (38):8311-8319. doi:10.1039/C0JM01490G

181. Bremen Uo (1998) Properties of the Catalysts. <u>http://www-user.uni-bremen.de/~iapc/cluster/mkoch/properties.html</u>.



Anexo 1. Espectroscopía UV-Visible

La espectroscopía por absorción molecular se basa en la medición de la transmitancia T o de la absorbancia A de soluciones que están en celdas transparentes que tienen una longitud de trayectoria de b cm. Normalmente, la concentración de un analito absorbente se relaciona en forma lineal con la absorbancia según la ley de Beer (Ecuación A.1) [172]:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \varepsilon bc \tag{ec. A.1}$$

Donde P₀ es la potencia radiante incidente, P la potencia radiante transmitida, A la absorbancia, T la transmitancia, ε la absortividad molar, *b* longitud de trayectoria de la muestra y *c* la concentración del adsorbente.

Por lo general, la absorción de radiación ultravioleta o visible es resultado de la excitación de los electrones de enlace. Debido a esto, las longitudes de onda de las bandas de absorción se pueden correlacionar con los tipos de enlaces de la especie en estudio. Por tanto, la espectroscopía de absorción molecular es valiosa para identificar grupos funcionales en una molécula. Pero lo más importante son las aplicaciones de la espectroscopía de absorción ultravioleta y visible en la determinación cuantitativa de compuestos que contienen grupos absorbentes [172].

Todos los compuestos orgánicos son capaces de absorber radiación electromagnética porque contienen electrones de valencia que pueden ser excitados para llegar a niveles de energía superiores.

La mayoría de las aplicaciones de espectroscopía de absorción en compuestos orgánicos se basan en transiciones de los electrones n y p al estado excitado p* porque la energía requerida para estos procesos lleva las bandas de absorción hacia dentro de la región ultravioleta-visible (200 a 700 nm). Ambas transiciones

 $n \rightarrow \pi * y \pi \rightarrow \pi * y$ requieren la presencia de un grupo funcional no saturado que aporte los orbitales p. A las moléculas que contienen dichos grupos funcionales y son capaces de absorber la radiación UV-visible se les denomina cromóforos.

El colorante *naranja II (Figura A.1)* es una colorante sintético *azoico* cuyo *cromóforo* principal es el grupo azo -N=N- que imparte un color brillante [173] y se detecta a una longitud de onda de 485 nm, en la Figura A.2 se muestra el espectro de absorbancia utilizado para la curva de calibración con la que se determinó la ecuación A.2 utilizada para calcular la concentración del colorante en los experimentos realizados.



Figura A.1. Molécula del colorante azoico Naranja II.



Figura A.2. Espectros de absorbancia para Naranja II a distintas concentraciones para obtención de curva de calibración.

Absorbancia = 0.0769 ([Naranja II(ppm)]) + 0.0162 (ec. A.2)

 $R^2 = 0.9996$

Por otro lado, en el verde de malaquita (Figura A.3) el cromóforo es el trifenil metilo que en conjunto con dos grupos –N(CH3)2 (auxócromo) le dan su color característico a una longitud de onda de 618 nm[173]. En la Figura A.4 se muestra un espectro de absorbancia de la decoloración de una solución de verde de malaquita (Capítulo 2) utilizando el proceso electro-Fenton.



Figura A.3. Molécula del colorante Verde de Malaquita.



Figura A.4. Espectro de absorbancia durante la degradación del Verde de Malaquita utilizando el proceso electro-Fenton.

Anexo 2. Determinación de hierro por método espectrofotométrico

El hierro presente se disuelve y se reduce al estado ferroso sometiendo la muestra a ebullición en medio ácido y en presencia de clorhidrato de hidroxilamina. Posteriormente el Fe²⁺ reacciona con 1,10 fenantrolina (Figura A.5) a un pH comprendido entre 3,2 y 3,3 formándose un complejo rojo-anaranjado. Este complejo es un quelato conformado por 3 moléculas de fenantrolina por cada ión Fe²⁺. Un pH entre 2,9 y 3,5 asegura un rápido desarrollo de color en presencia de exceso de fenantrolina [174].



1,10—Fenantrolina

Tris(1,10-fenantrolina) hierro (II)

Figura A.5. Reacción del ion ferroso con la 1,10 fenantrolina.

Reactivos utilizados:

- 1. Agua destilada libre de hierro
- 2. HCl concentrado (menos de 0,00005 % de hierro)
- Solución de clorhidrato de hidroxilamina 10% (Preparar 20 mL: 20mL agua + 2 g hidroxilamina)
- Solución buffer de acetato de amonio (Preparar 1000 mL): Disolver 250 g de NH₄(C₂H₃O₂) en 150 mL de agua destilada, agregar 700 mL de ácido acético glacial.
- Solución de o-fenantrolina 1 mg/mL (Preparar 100 mL): 100mL agua + 100 mg 1.10 fenantrolina monohidrato, calentar a 80 °C con agitación constante hasta disolver.

Procedimiento Fe total:

- 1. Homogeneizar la muestra.
- 2. Colocar 50 mL de muestra en un Erlenmeyer de 125 mL.

Nota: Si este volumen de muestra contiene una cantidad de hierro superior a 200 ug, utilizar una alícuota menor y diluír a 50 mL con agua destilada.

- 3. Preparar en paralelo un blanco con agua destilada.
- 4. Agregar 2 mL de HCl concentrado. Homogeneizar.
- 5. Agregar 1 mL de solución de clorhidrato de hidroxilamina. Homogeneizar.
- 6. Agregar perlas de vidrio y calentar a ebullición hasta que el volumen se reduzca a 15 20 mL para asegurar la completa disolución de todo el hierro.
- 7. Enfriar a temperatura ambiente.
- 8. Trasvasar a un matraz aforado de 50mL.
- 9. Agregar 10 mL de solución buffer de acetato de amonio. Homogeneizar.
- Agregar 8 mL de solución de o-fenantrolina y aforar con agua destilada a 50 mL.
- 11. Homogeneizar y dejar desarrollar el color durante 10 a 15 minutos.
- 12. Leer la absorbancia de la muestra y del blanco de reactivos a 510 nm de longitud de onda.

Procedimiento para determinación de Fe²⁺:

- 1. Tomar la muestra y acidificar inmediatamente con 2 mL de HCl concentrado por cada 100 mL de muestra. Homogeneizar.
- Tomar 50 mL de la muestra y añadir 20 mL de la solución de 1,10-Fenantrolina y 10 mL del buffer de acetato de amonio. Homogeneizar vigorosamente.
- 3. Aforar a 100 mL y medir la intensidad de color después de 5 a 10 minutos.

La Figura A.6 muestra la curva de calibración obtenida para las mediciones de hierro y la ecuación A.3 obtenida a partir de la pendiente y ordenada al origen fue la utilizada para calcular la concentración de hierro.



Figura A.6. Curva de Calibración para la determinación de hierro por método colorimétrico.

Absorbancia = 0.0051 [Hierro] + 0.0072

(ec. A.3)

 $R^2 = 0.9992$

Anexo 3. Carbón Orgánico Total (COT).

Desde comienzo de los años 1970, se ha reconocido la medida del COT como una técnica analítica para comprobar la calidad del agua .El análisis mediante COT surgió como una alternativa a las técnicas como la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO). Mediante este análisis se determina el Carbono Total (TC), todo el carbón presente en la muestra, incluyendo tanto el inorgánico como el orgánico. Cuando hablamos de carbón inorgánico (IC) nos referimos a carbonatos, bicarbonatos, dióxido de carbono disuelto. Carbón orgánico Total, resultado de la oxidación de la materia mediante compuestos químicos, material en descomposición (derivado de la vegetación), etc.

El principal operativo fundamental de los analizadores de carbono orgánico total es la combustión de la materia orgánica para finalmente obtener dióxido de carbono y agua en presencia de un catalizador de baja o alta sensibilidad (Platino soportado sobre esferas de alúmina), y el análisis del CO₂ resultante se lleva a cabo mediante un analizador de infrarrojos no dispersivo. La señal de salida del detector de infrarrojos genera un perfil y el procesador calcula su área. Esta área es proporcional a la concentración del TC o IC de la muestra analizada. Las ppm de COT se calcula restando del Carbono Total el Carbón inorgánico (COT= TC-IC). En la *Figura A.7* se muestra el analizador de Carbono Orgánico Total empleado para determinar el porcentaje de mineralización del contaminante modelo[175].



Figura A.7. Analizador de Carbono Orgánico Total (Shimadzu COT-V)

Anexo 4. Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) y Espectroscopía de Dispersión de Rayos X (EDS).

El SEM (Figura A.8) es una herramienta que permitió observar la resina (capítulo 1) así como el fieltro de carbón (capítulo 2). El SEM proporciona imágenes y datos físico-químicos de la superficie de cuerpos generalmente opacos a los electrones, por medio de un delgadísimo haz de electrones que recorre dicha superficie y de detectores que traducen las señales que de ella emanan, transformándolas en corrientes eléctricas que se emplean en formar una imagen [176].

Un detector mide la cantidad de electrones que produce la intensidad de la zona de la muestra, siendo capaz de mostrar una imagen tridimensional del material analizado. Para facilitar la emisión de electrones se recubre la muestra con una capa de un material conductor (Carbón). El haz de electrones se puede concentrar en una zona diminuta que puede barrer la superficie de la muestra por medio de unas bobinas deflectoras.

Haciendo uso del Microscopio Electrónico es posible llevar a cabo un microanálisis de la muestra conocida como Espectroscopia de Dispersión de Rayos X (EDS). Esta es una técnica analítica utilizada para el análisis elemental o caracterización química de una muestra. Este estudio se lleva a cabo por medio de un microanalizador de rayos X que captura y analiza la radiación X emitida por la muestra, resultado de un bombardeo de la misma con electrones.

El principio de la técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra, lo que ocasiona la excitación de los electrones de un nivel interno y expulsándolos de ese nivel creando un hueco-electrón donde estaba el electrón. Después un electrón de mayores niveles de energía exteriores llena el espacio vacante, desprendiendo cierta energía. La diferencia de energía se emite en forma de rayos X.

La energía de los rayos X es característica de la diferencia de energía entre los 2 niveles y de la estructura atómica del elemento de los que fueron emitidos, esto

permite que la composición elemental de la muestra pueda ser medida y los resultados se presentan en forma de un espectro [177].



Figura A.8. Microscopio electrónico de barrido modelo JEOL-5400 LV, utilizado en la obtención de imágenes de la Resina Amberlite y el Fieltro de Carbón.

Anexo 5. Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X (XRF)

El método más importante de emisión de rayos X es la espectroscopia de fluorescencia de rayos X (Figura A.9). En este método la excitación se consigue irradiando la muestra con un haz de rayos X procedente de un tubo de rayos X o de una fuente radiactiva. Con esta técnica, los elementos de la muestra se excitan como consecuencia de la absorción del haz primario y emiten sus propios rayos X fluorescentes característicos. Por esta razón, este procedimiento se denomina correctamente método de fluorescencia de rayos X o método de emisión de rayos X. Se trata de una herramienta eficaz para las determinaciones cuantitativas rápidas de todos los elementos, excepto los más ligeros. Una ventaja particular de este método es que no se tiene que destruir la muestra, en comparación con la mayoría de las otras técnicas de análisis elemental

La fluorescencia de rayos X ofrece extraordinarias ventajas. Los espectros son relativamente sencillos. En general, el método no es destructivo y, por tanto, puede utilizarse para analizar pinturas, muestras arqueológicas, joyas, monedas y otros objetos de valor sin dañar la muestra. Además, los análisis se pueden llevar a cabo en muestras que van desde partículas apenas visibles hasta objetos enormes. Otras ventajas son la velocidad y la comodidad del procedimiento, que permite realizar un análisis de varios elementos en pocos minutos. Por último, la exactitud y la precisión son iguales o superiores a las de otros métodos [178].



Figura A.9. Espectrómetro SHIMADZU XRF-1800 utilizado en las mediciones de XRF.

Anexo 6. Difracción de Rayos-X (XRD)

La difracción de rayos-X es una técnica analítica no destructiva y de las más importantes en la caracterización de materiales cristalinos, tales como los metales, cerámicos, polímeros, intermetálicos, minerales, u otros compuestos orgánicos e inorgánicos.

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, cuando la radiación X atraviesa una muestra de materia, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión. Cuando los rayos-X son difundidos por el entorno ordenado de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, lo cual resulta en la difracción. Por lo que la difracción de rayos-X tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se satisface la Ley de Bragg.

Ley de Bragg

Cuando un haz de rayos-X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es difundida y la restante pasa a la tercera capa (Figura A.10), y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión. Los requisitos para la difracción de rayos-X son: 1) que la separación entre las capas de átomos sea aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación y 2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

En 1912, W. L. Bragg estudió la difracción de rayos-X por medio de cristales, como muestra la Figura A.10. En este caso, un haz angosto de radiación choca contra la superficie del cristal a un ángulo θ ; la difusión tiene lugar como consecuencia de la
interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Si es el caso donde la distancia es igual a la ecuación A.4

$$AP + PC = n\lambda \tag{ec. A.4}$$

donde n es un número entero que corresponde al orden de la difracción y λ la longitud de onda, la radiación difundida está en fase en OCD, y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero sujeta a la ecuación A.5:

$$AP = PC = dsen\theta \tag{ec. A.5}$$

Donde d es la distancia entre los planos del cristal y θ es el ángulo entre el haz incidente y la superficie del cristal. Por consiguiente, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo θ son (ecuación A.6):

$$n\lambda = 2dsen\theta$$
 (ec. A.6)

La ecuación A.6 es la ecuación de Bragg y es fundamental. Hay que señalar que los rayos-X parecen ser reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia cumple con la condición de la ecuación A.7:

$$sen\theta = \frac{n\lambda}{2d}$$
 (ec. A.7)

En todos los demás ángulos se producen interferencias destructivas.



Figura A.10. Difracción de rayos X por medio de un cristal

Un patrón de difracción de rayos-X es obtenido cuando se hace un barrido en el ángulo 2θ y se mide la intensidad de la radiación mediante un contador eléctrico.

Cuando el máximo es un pico angosto indica la presencia de un alto grado de cristalinidad (material monocristalino), con más de un pico el material es policristalino, por otro lado, un pico muy ancho, indica que el material es amorfo (Figura A.11).



Figura A.11. Patrones de difracción: a) Material monocristalino [179], b) material policristalino [180] y c) material amorfo [181]

Anexo 7. Productividad científica

Artículos indexados

- Use of a carbon felt-iron oxide air-diffusion cathode for the mineralization of malachite green dye by heterogeneous electro-Fenton and uva photoelectro-Fenton processes, Orlando García-Rodríguez, Jennifer A. Bañuelos, Abdellatif El-Ghenymy, Luis A. Godínez, Enric Brillas, Francisco J. Rodríguez-Valadez. J. Electroanal. Chem. In Press.
- Electrocatalytic activity of three carbon materials for the in-situ production of hydrogen peroxide and its application to the electro-Fenton heterogeneous process. Orlando García-Rodríguez, Jennifer A. Bañuelos, Arturo Rico-Zavala, Luis A. Godínez, and Francisco J. Rodríguez-Valadez. Int J Chem React Eng. In Press.
- Advanced Oxidation Treatment of Malachite Green Dye Using a Low Cost Carbon-Felt Air-Diffusion Cathode. Jennifer A. Bañuelos, Orlando García-Rodríguez, Abdellatif El-Ghenymy, Francisco J. Rodríguez, Luis A. Godínez and Enric Brillas. Submitted.
- Iron supported on Ion Exchange Resin as source of Iron for Fenton reagent: A real Heterogeneous or just a Homogeneous Fenton reagent generation? O. García-Rodríguez, Jennifer A. Bañuelos, Hortensia C. Arredondo-Valdez, Luis A. Godínez and Francisco J. Rodríguez-Valadez. Submitted.
- Optimization of the adsorption process of iron onto Amberlite IR-120 resin and its potential use as an iron source alternative for the Fenton process. O. García-Rodríguez, Jennifer A. Bañuelos, Luis A. Godínez, E. Bustos, J. Manriquez, A. Rodríguez and Francisco J. Rodríguez-Valadez. Submitted.

- Cathodic polarization effect on the electro-Fenton regeneration of activated carbon, Jennifer A. Bañuelos, O. García-Rodríguez, Francisco J. Rodríguez-Valadez, J. Manríquez, E. Bustos, A. Rodríguez, Luis A. Godínez, J Appl Electrochem, Vol.45, Pag.523-531.
- Electrochemically prepared iron-modified activated carbon electrodes for their application in electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes, Jennifer A. Bañuelos, O. García-Rodríguez, Francisco J. Rodríguez-Valadez and Luis A. Godínez, Journal of The Electrochemical Society, Vol.162, Pag. E154-E159.

Reconocimientos

- **Mejor exposición del seminario de estudiantes CIDETEQ 2013**, Enero 2013, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica.
- Mejor Cartel Área Ciencias Biológicas, 4to Congreso Internacional la Investigación en el Posgrado, Octubre 2013, Universidad Autónoma de Aguascalientes y Consejo Mexicano de Estudios de Posgrado.

Congresos y Cursos:

- Amberlite ir-120 intercambiada con hierro y su uso como promotor para el proceso Fenton heterogéneo, V Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales, 2014, Villahermosa, Tabasco, México.
- First summer school in molecular electrochemistry, 30/junio- 02/julio 2014, San Juan del Río, Querétaro.
- Cinética y termodinámica de adsorción de hierro en amberlite ir-120 y uso en el proceso Fenton heterogéneo. 4to Congreso Internacional la Investigación en el Posgrado, 2014, Aguascalientes, Aguascalientes, México.
- Heterogeneous Fenton oxidation using Amberlite as iron supporting material. Microechem 2013 New Processes and Materials based on Electrochemical Concepts at the Microscopic Level, Amealco, Querétaro, México.

- Voltammetric determination of iron using a glassy carbon and gold electrodes, 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Querétaro, México.
- Curso de Electroquímica Ambiental. CIDETEQ. Noviembre 2013, Querétaro, México.
- **3er Curso de Alternativas Tecnológicas para el Tratamiento de Suelo.** CIDETEQ. 14 al 16 de noviembre del 2012, Querétaro, México.

Divulgación Científica

- Conferencia. "Celdas de combustible microbianas: una aplicación novedosa para la generación de energía", Marzo 2014. Universidad Politécnica Francisco I. Madero. Tepatepec, Hidalgo.
- Expositor. Primera Feria Nacional de Ciencias e Ingenierías del Estado de Querétaro 2015. Diciembre 2015. Querétaro, Querétaro.

Propiedad Intelectual

 Solicitud de Patente: Método para la remoción de cianuro en agua mediante proceso Fenton químico en medio alcalino con Sulfato de Fierro (FeSo₄) depositado en una resina de intercambio iónico. (Presentada en el IMPI el 1 de diciembre de 2015).

Journal of Electroanalytical Chemistry 767 (2016) 40-48



Contents lists available at ScienceDirect Journal of Electroanalytical Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jelechem



Use of a carbon felt-iron oxide air-diffusion cathode for the mineralization of Malachite Green dye by heterogeneous electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton processes



Orlando García-Rodríguez ^a, Jennifer A. Bañuelos ^b, Abdellatif El-Ghenymy ^c, Luis A. Godínez ^a, Enric Brillas ^{c,*}, Francisco J. Rodríguez-Valadez ^{a,*}

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Qro Sanfandila, P.O. Box 76703, Pedro Escobedo, Querétaro, Mexico

Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, Departamento de Investigación y Posgrado, Omega 201, Fraccionamiento Industrial Delta, P.O. Box 37545, León, Guanajuato, Mexico ^c Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient, Departament de Química Física, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Article history: Received 20 November 2015 Received in revised form 17 January 2016 Accepted 19 January 2016 Available online 1 February 2016

Keywords Carbon felt-iron oxide cathode Heterogeneous electro-Fenton Heterogeneous photoelectro-Fenton Malachite Green Water treatment

A novel carbon felt cathode coated with iron oxides has been prepared by Fe³⁺ electrodeposition. The deposited iron content was analyzed by X-ray fluorescence, the composition of iron oxides formed by X-ray diffraction and the morphology of deposits by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Freshly prepared electrodes were used as air-diffusion cathodes in a stirred tank reactor with a boron-doped diamond (BDD) anode to degrade solutions of Malachite Green dye at pH 3.0 by heterogeneous electro-Fenton (EF) and photoelectro-Fenton (PEF) processes. Oxidizing agents were hydroxyl radicals formed at the BDD surface from water oxidation and at the cathode surface or in the bulk from Fenton's reaction between deposited or leached Fe^{2+} and electrogenerated H_2O_2 in both treatments, along with the photo-oxidation by UVA light in heterogeneous PEF. The decolorization and mineralization of dye solutions were faster for the latter process due to the photolysis of Fe(III) complexes with initial oxalate and generated carboxylic acids. TOC decay always obeyed a pseudo-first-order kinetics. The increase in dye concentration decelerated the decolorization efficiency and mineralization rate, but enhanced the mineralization current efficiency. A test of 10 consecutive cycles of heterogeneous EF treatment of 50 mg L⁻¹ of Malachite Green at 21.7 mA cm⁻² showed a gradual loss of iron oxides from the cathode with decreasing dye mineralization rate. An improvement of the stability of the novel cathode is then necessary for its reuse with a better keeping of the oxidation power of heterogeneous EF and PEF treatments of organic pollutants in waters

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Recently, there is a growing interest in the remediation of wastewaters contaminated with biorecalcitrant and/or toxic organics, like dyes, by advanced oxidation processes (AOPs). These methods include a large variety of environmentally friendly methods with the common feature of the in situ generation of hydroxyl radical (•OH) [1-3]. This radical is the second strongest oxidant known after fluorine and its great standard reduction potential ($E^{\circ}(\text{-OH/H}_2\text{O}) = 2.80 \text{ V/SHE}$) allows its non-selective reaction with most organics until total mineralization, i.e., overall transformation into carbon dioxide and inorganic ions. In this context, electrochemical AOPs (EAOPs) emerge as a good alternative to carry out the on-site generation of this radical for wastewater treatment [4-6]. The electrochemical methods for the treatment of

* Corresponding authors

E-mail addresses: brillas@ub.edu (E. Brillas), frodriguez@cideteq.mx (F.J. Rodríguez-Valadez). URL: http://www.cideteq.mx (F.J. Rodríguez-Valadez).

http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.01.035 1572-6657/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

wastewaters have several advantages such as their high efficiency, mild operating conditions, ease of automation, versatility, and low cost, especially when they are powered by renewable energy from wind and solar sources [7].

The most common EAOP is anodic oxidation (AO), also known as electrochemical oxidation. In AO, an undivided cell is utilized with a high O2-overvoltage anode (M) having the ability of generating oxidizing physisorbed hydroxyl radical (M(•OH)) as intermediate from water discharge to O_2 at high enough current density (j) via reaction (1) [8-11]:

 $M+H_2 O \rightarrow M(\bullet OH)+H^++e^-.$

The preferred anode for AO is the boron doped diamond (BDD) thinfilm electrode, since it has much greater overvoltage for O₂ release than other conventional anodes like Pt and PbO₂ [8,12,13]. This is feasible because of the very weak interaction between •OH and BDD surface that promotes the mineralization of organics in waters [14-16]. An

(1)

DE GRUYTER

Orlando García-Rodríguez, Jennifer A. Bañuelos, Arturo Rico-Zavala, Luis A. Godínez and Francisco J. Rodríguez-Valadez*

Electrocatalytic Activity of Three Carbon Materials for the In-situ Production of Hydrogen Peroxide and Its Application to the Electro-Fenton Heterogeneous Process

DOI 10.1515/ijcre-2015-0115

Abstract: The in-situ generation of hydrogen peroxide in the electro-Fenton process is paramount. For this reason, in this research the electrocatalytic activity of three carbon materials was evaluated in the reaction of oxygen reduction via two electrons. Furthermore, in order to eliminate the use of iron salts in solution (homogeneous process), the iron was electrodeposited on the surface of the carbon material and was applied in a heterogeneous electro-Fenton process for the degradation of methyl orange dye. The largest amount of generated H2O2 was achieved with the Carbon Felt (CF) electrode (460 mg L-1) without iron after 60 minutes. The electrodes with electrodeposited iron were characterized by SEM and EDS, which showed that the surface of the Carbon Sponge (CS) electrode had the largest amount of iron (23.84%). However, the CF electrode showed a greater and faster degradation of the dye (98%) after 30 minutes of treatment. The CF material was the best and most-viable

Arturo Rico-Zavala, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Lomas del Estadio S/N Edificio A Piso 3, Zona Universitaria, P.O. Box 91090, Xalapa, Veracruz, México, E-mail: arturorz292@gmail.com choice of material compared to the CS and Carbon Cloth (CC) for industrial application in electro-Fenton processes, due to its greater catalytic activity in the production of H_2O_2 , uniform distribution of iron, more efficient TOC removal and lower cost per cm² of material.

Keywords: iron electro-deposition, electro-catalytic activity, carbon material, water treatment, electro-Fenton process

1 Introduction

In the past decade, the increasing demands of society for decontaminating water from various sources, coupled with increasingly stringent environmental regulations, have driven the development of new purification technologies to complement the existing physical-chemical and biological methods for those cases in which these treatment methods are not sufficient to achieve the desired levels of decontamination (Zhao et al. 2010). In these cases, the use of so-called technologies or advanced oxidation processes (AOPs), are being used recurrently in industrialized countries (Garcia-Segura et al. 2012; Bañuelos et al., 2014a and 2014b; Thiam et al. 2016).

In these processes, organic contaminants are removed from water by hydroxyl free radicals (*OH). Among the AOPs, Fenton reagent is one of the mostwidely used. In this process, *OH can be generated by the addition of small amounts of H_2O_2 in the presence of iron salts. This approach offers numerous benefits in terms of energy consumption, reliability, and nonproduction of toxic byproducts (Brillas, Sirés, and Oturan 2009b; Isarain-Chávez et al. 2011). However, it is well known that the Fenton technology presents as its main disadvantages, the complicated transport and storage of H_2O_2 , which make it an impractical solution for treatment systems at the industrial level. The H_2O_2 production from O_2 by electrochemical methods is an attractive alternative from the perspective that it may be generated

Authenticated | ogrodriguez@cideteq.mx author's copy Download Date | 2/2/16 5:57 AM

^{*}Corresponding author: Francisco J. Rodríguez-Valadez, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. Parque Tecnológico Qro Sanfandila, P.O. Box 76703, Pedro Escobedo, Querétaro, México, E-mail: frodriguez@cideteq.mx

Orlando García-Rodríguez, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. Parque Tecnológico Qro Sanfandila, P.O. Box 76703, Pedro Escobedo, Querétaro, México, E-mail: ogrodríguez@cideteq.mx

Jennifer A. Bañuelos, Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, Departamento de Investigación y Posgrado, Omega 201, Fraccionamiento Industrial Delta, P.O. Box 37545, León, Guanajuato, México, E-mail: ibanuelos@ciatec.mx

Luis A. Godínez, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. Parque Tecnológico Qro Sanfandila, P.O. Box 76703, Pedro Escobedo, Querétaro, México, E-mail: Igodinez@cideteq.mx



Electrochemically Prepared Iron-Modified Activated Carbon Electrodes for Their Application in Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Processes

Jennifer A. Bañuelos, O. García-Rodríguez, Francisco J. Rodríguez-Valadez,* and Luis A. Godínez*,^z

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Qro Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, México

The presence of Ferrous ions is essential in Electro-Fenton (EF) and Photoelectro-Fenton (PEF) processes. To avoid the use of iron salts as precursors for the homogeneous Fenton process, iron was electrochemically deposited on a high surface area activated carbon (AC) material as previously peopret dby Santiago et al. for Pt-C particles. In this study, a novel rotating disk-shurry electrode (RoDSE) technique is employed to electrochemically prepare bulk iron/carbon (Fe/AC) material as vertices and electrochemical experiments were performed to examine its performance as a cathode material for Electro- and Photoelectro-Fenton processes using a typical dye aqueous solution as a model effluent. The Fe/AC material exhibited a more complete (98%) and faster degradation performance, demonstrating that the use of the novel RoDSE technique is an effective method for preparing bulk quantities of activated carbon-supported iron for heterogeneous EF and PEF applications via an effectivochemical route. © The Author(s) 2015. Published by ECS. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License (CC BY, http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted reuse of the work in any medium, provided the original work is properly cited. [DOI: 10.1149/2.0581509jes] All rights reserved.

Manuscript submitted April 29, 2015; revised manuscript received June 10, 2015. Published June 26, 2015.

Textile, paint, paper and plastic industries release huge quantities of dyes into the environment. These dyes, are highly toxic and relatively stable in the environment, which makes the treatment of dye wastewater a difficult task.^{1,2} Several physical and chemical processes have been developed for dye effluent treatment and among them, the electro-Fenton process (EF) has been demonstrated to be an effective and attractive method for the decolorization of dye waste water.^{3–5} This promising process involves the in-situ production of H_2O_2 by two-electron reduction of O_2 at a carbonaceous cathode material such as graphite, carbon felt, reticulated vitreous carbon or, more recently, activated carbon (AC) electrodes.^{5–9} The H_2O_2 generated in the presence of ferrous ions results in the production of \bullet OH radicals according to Fenton's reaction (Eq. 1), which are a strong oxidant species (2.8 V vs HRE) capable of mineralizing a wide variety of organic compounds.¹⁰

$$\operatorname{Fe}^{2+} + \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2 \to \operatorname{Fe}^{3+} + {}^{\bullet}\operatorname{OH} + \operatorname{OH}^{-}$$
 [1]

Furthermore, it has been shown that the application of UV light to this system, i.e., in the photoelectro-Fenton processes (PEF), accelerate the mineralization rate of the dye by the quicker Fe²⁺ regeneration, the higher generation of homogeneous ***OH** from photo-reduction of Fe(OH)²⁺, the pre-eminent Fe³⁺ species at pH near 3, by photo-Fenton reaction or the photolysis of Fe(III) complexes with generated carboxylic acids and the hemolytic breakdown of the peroxide molecule according to reaction 2:^{11–13}

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2^{\bullet}OH$$
 [2]

Due to its homogeneous nature, however, a Fenton based process produces a high concentration of iron ions in the final effluent. The required elimination of iron from the resulting aqueous solutions produces waste sludge which is expensive and difficult to dispose of.¹⁴ This disadvantage can be eliminated by utilizing solid materials to support the iron species. Using this approach, different materials have been studied such as Nafion membranes,¹⁵ ion-exchange resins¹⁶ and zeolitic materials.¹⁷ Supported zero valent iron can be prepared by chemical synthesis,^{18,19} but the use of sodium borohydride as a reducing agent has the disadvantage of being a corrosive and flammable reagent.²⁰

Electrochemical synthesis on the other hand is evolving as a green method that can produce well-dispersed iron material on different

*Electrochemical Society Active Member. ^zE-mail: lgodinez@cideteq.mx support materials. Recently, Santiago et al.²¹ reported a novel electrochemical technique for platinum electrodeposition at carbon Vulcan material using a rotating disk-slurry electrode (RoDSE). The results showed that the use of the RoDSE technique is an effective method for preparing bulk quantities of carbon-supported platinum nanocatalysts via an electrochemical route, without complicated cleaning processes and avoiding agglomerations of the nanoparticles. The electrodeposition on the carbon support is carried out in a carbon slurry that is not attached or supported to an electrical contact or electrode, and the potential is applied through a glassy carbon RDE.

The purpose of this paper is, first, to apply the novel method for iron electrodeposition of Santiago et al.²¹ on AC support and, second, to evaluate the prepared material as a cathode electrode for the degradation of a dye using EF and PEF processes. A study of the color and total organic carbon (TOC) removal percentage of methyl orange (MO) dye has been carried out to compare the degradation activity of the prepared materials using the RoDSE technique with that of homogenous EF and PEF processes. The RoDSE technique represents a step forward in the effort to produce supported iron (Fe/AC) via a cleaner electrochemical technique in bulk quantities, thereby reducing the cost and time involved in the preparation of cathode electrodes for water treatment applications.

Experimental

Materials.-- Commercial granular AC was provided by Clarimex with an 8 \times 30 mesh. The textural properties of this AC are: (i) a Brunauer–Emmett–Teller (BET) (N₂) specific surface area of 405 m²/g, (ii) a pore volume of 0.767 cm³/g, and (iii) an average particle size of 1 mm.

Before the electrochemical synthesis, the AC was washed several times with distilled water to eliminate all impurities, and dried in an oven at 110°C for 1 day.

The supporting electrolyte employed in the electrochemical synthesis was 0.1 M of H_2SO_4 . The iron precursor added to the slurry solution was FeCl₃ at 1, 3 and 5 mM. For the EF and PEF process, the supporting electrolyte employed was 0.05 M of Na₂SO₄ adjusted to pH 3 with sulfuric acid. A cationic resin (Amberlite IR-120) was used as an iron source for comparison purposes. The ion-exchange resin is characterized by a total exchange capacity of ≥ 1.80 eq/L (H⁺ form), a matrix of styrene divinylbenzene copolymer and a functional sulfonic acid group. Dye solutions were prepared using

Downloaded on 2015-06-27 to IP 187.237.14.245 address. Redistribution subject to ECS terms of use (see ecsd.org/site/terms_use) unless CC License in place (see abstract).

RESEARCH ARTICLE

Cathodic polarization effect on the electro-Fenton regeneration of activated carbon

Jennifer A. Bañuelos¹ · O. García-Rodríguez¹ · Francisco J. Rodríguez-Valadez¹ · J. Manríquez¹ · E. Bustos¹ · A. Rodríguez¹ · Luis A. Godínez¹

Received: 11 December 2014/Accepted: 9 March 2015/Published online: 17 March 2015 © Springer Science+Business Media Dordrecht 2015

Abstract The regeneration of dye-adsorbed activated carbon (AC) using an electro-Fenton approach was studied and compared with typical regeneration methodologies (thermal, solvent extraction, and Fenton). The cathodic polarization effect of the electro-Fenton process on the AC surface was compared based on the textural and structural properties surface via physicochemical characterization techniques. The total organic carbon decay and color removal of a dyecontaminated model solution were also studied using the different methodologies, and several regeneration cycles were employed for each methodology in order to assess the regeneration efficiency and correlate it with AC structural changes. The results show that the electrochemical process is the best method to regenerate AC because it maximizes the adsorption efficiency (approximately 80-90 %) compared to other methods of regeneration (<20 %) after 10 working cycles. These results led us to conclude that cathodic polarization regenerates the AC more efficiently than conventional methods.

Keywords Cathodic polarization · Activated carbon · Electro-Fenton regeneration

1 Introduction

Adsorption on activated carbon (AC) has undoubtedly become a widely employed technology to treat contaminated water. In fact, this approach is the most frequently used adsorption method for the removal of toxic, refractory, and non-biodegradable compounds from aqueous solutions [1].

When AC is used in any given process, the pores of the adsorbent eventually become saturated, and the material needs to be regenerated [2]. Despite the considerable amount of published data on this subject [3–14], the development of simple and efficient procedures to regenerate AC remains a challenge. These methods should provide significant cost improvement, enhance the operation life of the adsorbents, and decrease the amount of waste.

Due to its simplicity, thermal regeneration is the most widely used regeneration method [15–17]. However, this approach has some important disadvantages: (i) it requires ex situ operation (because the exhausted AC must be transported to a reactivation center); (ii) it may produce changes in the AC surface, which modifies its properties; (iii) it involves high energy costs to maintain the regeneration temperature at approximately 800-900 °C; and finally, (iv) the loss of AC in each regeneration cycle is considerable (approximately 10-20 % w) [4].

Chemical regeneration is another important method that involves desorption of adsorbed pollutants via the use of appropriate solvents. Although this technique is simple, it is expensive (compared to AC disposal and replacement). In addition, the solvent blocks 10-15 % of the AC pores, which results in a regeneration efficiency of approximately 60-70 % after one cycle [18]. Moreover, chemical regeneration also requires an additional step to destroy the pollutant, which further increases the overall cost.

The Fenton reaction $(Fe + H_2O_2)$ has recently been employed as a regeneration method. In this case, a generated oxidizing agent (•OH) destroys the adsorbed pollutants while also oxidizing the adsorbent, which changes the AC texture and original surface chemistry [19]. In addition, the

🖉 Springer

Luis A. Godínez lgodinez@cideteq.mx; http://www.cideteq.mx

¹ Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Qro Sanfandila, P.O. Box 76703, Pedro Escobedo, Querétaro, Mexico