(11) **MX 348945 B**

IMPI
INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

(12) **PATENTE**

(43) Fecha de publicación: **01/06/2017**

(22) Fecha de presentación: **29/07/2009**
(21) Número de solicitud: **2009008053**

(51) Int. Cl:

| | |
|---|---|
| ***H01M 8/0612*** | *(2016.01)* |
| ***H01M 8/0656*** | *(2016.01)* |
| **B01J 19/12** | (2006.01) |
| **B01J 19/24** | (2006.01) |
| **C02F 1/46** | (2006.01) |
| **H01M 14/00** | (2006.01) |
| **H01M 8/10** | (2006.01) |
| **H01M 8/06** | (2006.01) |


(71) Solicidante:
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.**
**Parque Tecnológico Querétaro s/n 76703 PEDRO ESCOBEDO Queretaro MX**

(72) Inventor(es):
**LUIS ARTURO GODINEZ MORA-TOVAR**
**Parque Tecnológico Querétaro s/n Queretaro 76703 MX**
**FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ VALADEZ**
**JUAN MANUEL PERALTA HERNÁNDEZ**
**JONATHAN RAMÍREZ COUTIÑO**
**KAREN ESQUIVEL ESCALANTE**

(74) Representante:
**FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ VALADEZ**
**Parque Tecnológico Querétaro s/n PEDRO ESCOBEDO Queretaro 76703 MX**

(54) Título: **SISTEMA PARA LA REACCION DE FENTON POR EFECTO FOTO-ELECTROQUIMICO-CATALITICO, METODO DE OBTENCION DE RADICALES LIBRES (°OH) Y REGENERACION DE HIERRO (FE(II)) SOPORTADO.**

(54) Title: **SYSTEM FOR PERFORMED THE FENTON#S REACTION BY A PHOTO-ELECTROCHEMICAL-CATALYTIC EFFECT, METHOD FOR OBTAINING FREE RADICALS (°OH) AND REGENERATION OF SUPPORTED IRON (FE(II)).**

## (57) Resumen

**La presente invención se refiere a un sistema para llevar a cabo la reacción de Fenton por efecto foto-electro-químico-catalítico y un método de obtención de radicales libres (°OH) y regeneración de hierro (Fe (II)) soportado, en donde se pretende que el hierro residual cumpla con la norma establecida para la presencia de dicho metal en agua potable; de igual forma el método provee la generación de radicales libre (°OH) indispensables para la degradación de materia orgánica tal como pesticidas, insecticidas colorantes y otros compuestos peligrosos, que se encuentran disueltos en el agua residual, en donde sea mayor la cantidad de radicales libres (°OH) presentes en un mismo volumen de disolución, con lo cual se acelere la velocidad de degradación de la materia orgánica identificado por la velocidad de decoloración y la eliminación de Carbono Orgánico Total; dichos radicales libres (°OH) son generados a partir del peróxido de hidrógeno (H2O2) generado "in situ" en un reactor de Fenton que emplea hierro soportado en resinas de intercambio iónico de bajo nivel de desorción, así como procesos foto asistidos y el uso de un ánodo recubierto con un semiconductor nanocristalino.**

## (57) Abstract

**The present invention refers to a system to conduct the Fenton#s reaction by a photo-electro-chemical-catalytic effect and method for obtaining free radicals (°OH) and regenerating supported iron (Fe(II)), where the residual iron intends to comply with the standard established for the presence of said metal in potable water; in such a manner, the method provides the generation of free radicals °(OH) required for the degradation of organic matter like pesticides, insecticides,**

**dyes and further harmful compounds that are dissolved in residual water, where the amount of free radicals (°OH) be higher in the same dissolution volume, so as to accelerate the degradation speed of the organic matter as well as the discoloration speed and the removal of the total organic carbon; said free radicals (°OH) are generated by hydrogen peroxide (H2O2) generated in situ in a Fenton#s reactor, which uses supported iron in ionic exchange resins of low desorption level, as well as photo assisted processes and an anode coated with a nano-crystalline semiconductor.**

# TÍTULO DE PATENTE No. 348945

**Titular(es):** CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.

**Domicilio:** Parque Tecnológico Querétaro s/n, Sanfandila, 76703, Municipio de Pedro Escobedo, Querétaro, MÉXICO

**Denominación:** SISTEMA PARA LA REACCIÓN DE FENTON POR EFECTO FOTOELECTRO-QUÍMICO-CATALÍTICO, MÉTODO DE OBTENCIÓN DE RADICALES LIBRES (•OH) Y REGENERACIÓN DE HIERRO (Fe(II)) SOPORTADO.

**Clasificación:**
**CIP:** H01M8/0612; B01J19/12; B01J19/24; C02F1/46; H01M8/06; H01M8/10; H01M8/0656; H01M14/00
**CPC:** H01M8/0612; B01J19/12; B01J19/24; C02F1/46; H01M8/06; H01M8/10; H01M8/0656; H01M14/00

**Inventor(es):** LUIS ARTURO GODÍNEZ MORA-TOVAR; FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ VALADEZ; JUAN MANUEL PERALTA HERNÁNDEZ; JONATHAN RAMÍREZ COUTIÑO; KAREN ESQUIVEL ESCALANTE

## SOLICITUD

| Número: | Fecha de Presentación: | Hora: |
|---|---|---|
| MX/a/2009/008053 | 29 de Julio de 2009 | 12:41 |

**Vigencia:** Veinte años
**Fecha de Vencimiento:** 29 de julio de 2029
**Fecha de Expedición:** 1 de junio de 2017

La patente de referencia se otorga con fundamento en los artículos 1º, 2º fracción V, 6º fracción III, y 59 de la Ley de la Propiedad Industrial.

De conformidad con el artículo 23 de la Ley de la Propiedad Industrial, la presente patente tiene una vigencia de veinte años improrrogables, contada a partir de la fecha de presentación de la solicitud y estará sujeta al pago de la tarifa para mantener vigentes los derechos.

Quien suscribe el presente título lo hace con fundamento en lo dispuesto por los artículos 6º fracciones III y 7º bis 2 de la Ley de la Propiedad Industrial (Diario Oficial de la Federación (D.O.F.) 27/06/1991, reformada el 02/08/1994, 25/10/1996, 26/12/1997, 17/05/1999, 26/01/2004, 16/06/2005, 25/01/2006, 06/05/2009,06/01/2010, 18/06/2010, 26/06/2010, 27/01/2012 y 09/04/2012); artículos 1º, 3º fracción V, inciso a), 4º y 12º fracciones I y III del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 14/12/1999, reformado el 01/07/2002, 15/07/2004, 28/07/2004 y 7/09/2007); artículos 1º, 3º, 4º, 5º fracción V inciso a), 16 fracciones I y III y 30 del Estatuto Orgánico del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 27/12/1999, reformado el 10/10/2002, 29/07/2004, 04/08/2004 y 13/09/2007); 1º, 3º y 5º inciso a) del Acuerdo que delega facultades en los Directores Generales Adjuntos, Coordinador, Directores Divisionales, Titulares de las Oficinas Regionales, Subdirectores Divisionales, Coordinadores Departamentales y otros subalternos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial. (D.O.F. 15/12/1999, reformado el 04/02/2000, 29/07/2004, 04/08/2004 y 13/09/2007).

El presente oficio se signa con firma electrónica avanzada (FIEL), con fundamento en los artículos 7 BIS 2 de la Ley de la Propiedad Industrial; 3o de su Reglamento, y 1 fracción III, 2 fracción V, 26 BIS y 26 TER del Acuerdo por el que se establecen los lineamientos para el uso del Portal de Pagos y Servicios Electrónicos (PASE) del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, en los trámites que se indican.

**LA DIRECTORA DIVISIONAL DE PATENTES**
**NAHANNY CANAL REYES**

Cadena Original:
NAHANNY MARISOL CANAL REYES|00001000000403252793|Servicio de Administración Tributaria|1695||MX/2017/52845|MX/a/2009/008053|Titulo de patente normal|1220|RRGO|Pág(s) 1|xSCCs/anMVW8QZ/OlZ0Yyr6/ZAc=

Sello Digital:
Df3DRhUxcsSgNxxYeDmSFtBNw3feazx/cBqSIXN3DEgSvj2+AKCJmz+Fi+XkukJqUGOTzFP/luhxVTS/WH9HRTKPSY1QeBhNeFa9Q4wtgZfzCcdrL7EQWDFmm0tt0U7e23m1MhM+2b3TArfVtWLXOT7bP4b6w140M0+6/tSGyATXcwOAnfefiWS9vGUqCxQlvzmdgR0hZutBW6F+FKsQe/jffA92ATgUywMp97sBYAFu6aJZj07EO9Cq1QTlguAwOZ/djMW6FHWCzC1diaFMlesfBjnrCd6v0U+1Hltqk9ORGis1fZB/1mfVwaBTX/t3yN/bBGx/qE2QhehdbnNhlQ==

MX/2009/0053/OTC

IMPI
INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



# SISTEMA PARA LA REACCIÓN DE FENTON POR EFECTO FOTOELECTRO-QUIMICO-CATALITICO, METODO DE OBTENCIÓN DE RADICALES LIBRES (•OH) Y REGENERACIÓN DE HIERRO (Fe(II)) SOPORTADO.

## CAMPO TECNICO DE LA INVENCIÓN.

La presente invención se destina a la generación de radicales libres (•OH) a través de la reacción de Fenton, empleados en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con materia orgánica, en donde la generación de dichos radicales se realiza "*in situ*" mediante procesos de reducción electroquímica de oxígeno combinados con el proceso de fotocatálisis.

## OBJETIVO.

El objetivo de la presente invención se refiere a un método para elevar la cantidad de radicales libres (•OH) en un mismo volumen de la disolución, así como una concentración de Hierro ($Fe^{2+}$) tal que se cumpla con la norma que establece la concentración de dicho metal para agua potable.

## ANTECEDENTES.

Con el rápido desarrollo de la industria y el incremento de la población tanto en las ciudades como en las zonas rurales, una gran variedad de contaminantes en el agua, especialmente contaminantes orgánicos como pesticidas, fungicidas, fertilizantes, entre otros, son descargados en aguas superficiales y subterráneas sin un adecuado tratamiento previo, provocando así un serio problema de contaminación. Usualmente, éstos son removidos del agua por medio de tratamiento a base de carbono granular o carbón activado por medio de sistemas empacados, nanofiltración y procesos fisicoquímicos. Una manera de tratar este tipo de contaminantes comprende el uso de sustancias con presencia de radicales libres (•OH) en disolución, los cuales reaccionan con la materia orgánica contaminante hasta degradarla obteniendo una disolución compatible con el medio ambiente.

Se conoce una gran variedad de métodos para la obtención de radicales libres (•OH) empleados en el tratamiento de aguas con presencia de materia orgánica, siendo unos de ellos los que a continuación se describen:

Procesos Avanzados de Oxidación.

En los últimos años ha empezado a tomar fuerza una serie de tecnologías llamadas procesos avanzados de oxidación, que pueden ser utilizados como alternativa de tratamiento en el tratamiento de agua que contiene compuestos orgánicos. Los Procesos Avanzados de Oxidación (Advanced Oxidation Processes) se definen como *"Aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos del medio"* (Doménech X. Red Cyted VIII-G. 1(2001)). La ventaja de estos procesos es la generación de radicales libres (•OH) que tienen una elevada capacidad oxidante y pueden degradar la materia orgánica presente en aguas contaminadas. El potencial de oxidación del radical •OH es de 2.8 V, valor mucho mayor que el de otros oxidantes tradicionales tales como el ozono que presenta un valor de 2.07 V, el peróxido de hidrógeno de 1.78 V, el dióxido de cloro de 1.57 V y cloro de 1.36 V (Doménech X., Red Cyted VIII-G. 1(2001)).

Los procesos avanzados de oxidación presentan varias ventajas al ser utilizados como procesos de tratamiento. Los reactivos utilizados son inocuos y no tóxicos, el oxidante se genera *"in situ"* y se puede lograr la mineralización de los compuestos orgánicos a $CO_2$. Asimismo, se pueden acoplar procesos de fotocatálisis solar que permiten el aprovechamiento de la energía solar. Mediante la aplicación de procesos avanzados de oxidación se ha logrado degradar de manera eficiente compuestos como pesticidas, acido dicloroacético, fenol y otros compuestos organohalogenados (Gernjak W., Chemosphere 50 (2003) 71-78; Malato S., Appl. Catal. B. 25 (2000) 31-38; Malato S., Catal. Today 76 (2002) 209-220).

Reacción de Fenton.

Uno de los procesos avanzados de oxidación más utilizados se basa en la generación de radicales libres OH a través de la reacción de Fenton. Esta reacción fue descubierta por H.J.H. Fenton en 1894 y cuarenta años después se postuló el mecanismo de Haber-Waiser, el cual sugiere que el agente efectivo en la reacción de Fenton es el radical libre hidroxilo (•OH). La reacción clásica de Fenton

involucra dos componentes primordiales que son el promotor y el oxidante. El promotor puede ser el ión ferroso ($Fe^{2+}$) y el agente oxidante comúnmente usado es el peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$). Al entrar en contacto el peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) con las sales ferrosas, se genera el radical libre hidroxilo (•OH), el cual oxida especies químicas en disolución (De Laat J., Chemosphere. 55 (2004) 715-723; Ruppert G., J. Photochem. and Photobiol. A. 73 (1993) 75-78).

Este sistema de producción de radicales libres (•OH) es atractivo para la purificación de agua, puesto que el hierro ($Fe^{2+}$) es una especie abundante y puede combinarse fácilmente con el peróxido de hidrógeno (Centi G., Catal. Today. 55 (2002) 3-15). Es importante señalar que durante la reacción de Fenton se deben tener en cuenta varios parámetros que gobiernan el proceso (Gogate P.R., Adv. Env. Res. 8 (2004) 501-551) como a continuación se detalla:

*Concentración de $H_2O_2$:* El peróxido de hidrógeno es el reactivo que tiene la mayor importancia en el proceso Fenton, debido a que en gran parte su eficiencia depende de presentarse en el medio en la cantidad estequiométrica necesaria para llevar a cabo una completa transformación del contaminante, ya que cuando se excede en la concentración del peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$), las velocidad de remoción de los contaminantes se ven afectadas negativamente. Este efecto se debe a la auto-descomposición del $H_2O_2$ y a la recombinación de los radicales libres (•OH). Por lo tanto, la concentración óptima de peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) depende fuertemente de la concentración de hierro, además de la naturaleza y concentración del contaminante a tratar (Parra S., Appl. Catal. B. 27 (2000) 153-168).

*Concentración de hierro ($Fe^{2+}$):* Al igual que en el caso del peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$), la velocidad de degradación de compuestos orgánicos se incrementa con la concentración del hierro, aunque un exceso disminuye la eficiencia catalítica del proceso. Esto se debe a la reacción que ocurre entre el $Fe^{2+}$ y el radical libre (•OH), en donde el hierro actúa como secuestrador del radical libre (•OH).

*pH de operación:* Se ha observado que el pH afecta significativamente los procesos de descomposición de los contaminantes, donde la máxima actividad catalítica de la reacción de Fenton se lleva a cabo con un pH ligeramente inferior a tres. El valor del pH tiene una gran influencia sobre la

generación del radical libre (•OH), y por lo tanto en la eficiencia de oxidación. Para valores de pH cercanos a la neutralidad, la degradación de los contaminantes disminuye considerablemente, puesto que el hierro precipita en forma de hidróxido (Ghaly M.Y., W. Management. 21 (2001) 41-47).

La aplicación de la reacción de Fenton en el tratamiento de aguas tanto industriales como municipales, contaminadas con compuestos orgánicos, no biodegradables o herbicidas comenzó a principios de la década de los años 70 (Walling C. A., Chem. Res. 8 (1975) 125- 132). Se han utilizado procesos Fenton tradicionales, en los que mediante la adición del peróxido de hidrógeno como el hierro en disolución se ha logrado remover compuestos orgánicos presentes en agua.

La patente JP 20008194590 (T. Okada) muestra el procedimiento para llevar a cabo un proceso de tratamiento Fenton para agua superficial y agua subterránea mediante la adición de peróxido de hidrógeno y hierro en disolución.

Procesos Fenton fotoasistidos.

Cuando se lleva a cabo la reacción de Fenton, se produce la oxidación del $Fe^{2+}$ a $Fe^{3+}$, por lo que para seguir llevando a cabo esta reacción se requiere que el $Fe^{3+}$ se reduzca nuevamente a $Fe^{2+}$. Este proceso de reducción se puede llevar a cabo mediante la aplicación de luz ultravioleta (UV), dando lugar al proceso conocido como Foto-Fenton (Cáceres Vázquez J., Ed. CIEMAT, España, (2003); Philoppopouls C.J., J. Hazard. Mater. 398 (2003) 201-209). La aplicación de luz ultravioleta también favorece la fotólisis directa del peróxido de hidrógeno, la cual da como resultado la generación de radicales libres (•OH) como fotoproducto primario debido a la ruptura homolítica del peróxido de hidrógeno $H_2O_2$ (Crittenden C., Water Res. 32 (1999) 2315-2328; Wagner M., Water Res. 36 (2002) 4041-4052).

Como variante de los procesos fotoasistidos se han diseñado sistemas que incluyen un material semiconductor, generalmente dióxido de titanio, el cuál absorbe la luz y de acuerdo con las interacciones que se llevan a cabo con el agua, es capaz de producir los radicales libres. Estos radicales libres son por si mismos capaces de destruir compuestos orgánicos presentes en el agua o

bien reaccionar entre ellos para generar peróxido de hidrógeno que puede ser utilizado para la reacción de Fenton.

Procesos Electro-Fenton, Foto-Electrofenton y Foto-Electrofenton catalítico.

Una alternativa a los procesos de oxidación lo representan los llamados procesos electroquímicos avanzados de oxidación (PEAO) en los cuales se puede generar el peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) o los radicales libres (•OH) en la superficie de un ánodo (Martínez-Huitle C., App. Catal. B. 87 (2009)105-145; Skoumal M., Electrochim. Acta 54 (2009) 2077-2085; Wang Y., J. Hazard. Mat. 162 (2009) 1159-1164; Bandara, J., Electrochim. Acta 52 (2007) 4161–4166) en donde los radicales libres y el peróxido se generan por la oxidación del agua. Por otra parte, el peróxido de hidrógeno se puede generar además mediante la reducción electroquímica *in-situ* de moléculas de oxígeno ($O_2$) vía dos electrones en medio ácido (Gallegos A., Electrochim. Acta. 44 (1998) 853; Brillas E., Electrochim. Acta. 48 (2003) 1697-1705; Yagger E., Electrochim. Acta. 29 (1984) 1527; Boye B., Electrochim. Acta 48 (2003) 781–790). El peróxido de hidrogeno $H_2O_2$ electro-generado se combina con el Hierro adicionado a la disolución para llevar a cabo la Reacción de Fenton, dando lugar a un proceso conocido como Electro-Fenton (Peralta-Hernández J.M., J. Hazard. Mat. 147 (2007) 588-593; Özcan A., J. Hazard. Mat. 163 (2009) 213-1220; Virkutyte J., Bioresource Technol. 100 (2009)2189-2197; Serra A., App. Catal. B. doi:10.1016/j.apcatb.2008.11.022).

Existen patentes registradas para procesos Electro-Fenton como la US 5 861 090 (Robert L. Clarke) que propone un método para el tratamiento "in situ" de contaminantes orgánicos presentes en suelo, sedimento y agua subterránea mediante la reacción de Fenton "in situ" a través de la reacción de reducción electroquímica del oxígeno y la adición de hierro. Por otra parte, otro registro tal como el documento con número CN 1789154 (A) (Qu Jiuhui) propone la generación de peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) a través de un cátodo de carbón activado así como el uso de un electrodo DSA como ánodo. En este último caso, el hierro requerido se obtiene disolviendo un electrodo de hierro.

Por otra parte, es sabido que cuando se aplica luz UV-Vis, surge un proceso que permite llevar a cabo de manera eficiente la regeneración del $Fe^{2+}$ que se requiere para llevar a cabo la reacción de Fenton y

el rompimiento homolítico del $H_2O_2$. (Boye B.,Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 3030-3035; Sirés I., J. Electrochem. Soc. 153 (2006) D1-D9).

La patente CN 1789150 (A) (Qu Jiuhui) muestra un proceso de este tipo donde se utiliza un cátodo de carbón activado, un ánodo DSA y una lámpara de mercurio como fuente de luz UV-Vis. En este caso en particular, el hierro requerido se adiciona a través de una disolución de $Fe^{2+}$, dando lugar al proceso conocido como Foto-Electrofenton.

El proceso Foto-Electrofenton puede ser mejorado mediante el uso de un material semiconductor, como lo es el dióxido de titanio, que tenga propiedades fotocatalíticas para la oxidación y mineralización de contaminantes orgánicas (Wang C., App. Catal. B. 76 (2007) 218–226). En este sentido, se han realizado trabajos donde se ha utilizado electrodos de $TiO_2$ como ánodos en reactores foto-electroquímicos, mejorando el desempeño del proceso de destrucción de compuestos orgánicos. (Peralta-Hernández J.M., J. Hazard. Mat. 147 (2007) 588-593; Peralta-Hernández J.M., Dyes and Pigments. 76 (2008) 656-662; Li G., Water Research 40 (2006) 213 – 220; Jiang D., J. Photochem. and Photobiol. A: Chem. 177( 2006) 253–260; Zhao H., J. Catal. 250 (2007) 102–109).

Procesos Fenton Heterogéneos.

A pesar de la efectividad de los procesos Fenton fotoasistidos para la degradación de compuestos orgánicos, se tienen limitaciones, ya que en los procesos homogéneos el hierro requerido para la producción de radicales libres (•OH) se encuentra en disolución. Esto significa que el hierro puede estar saliendo del sistema de tratamiento o bien se requiere de un tratamiento fisicoquímico del efluente con la consiguiente generación de lodos y el costo económico asociado en su tratamiento.

Por esta razón, se han realizado algunos esfuerzos para encontrar un promotor heterogéneo, donde el hierro requerido para la reacción de Fenton pueda estar soportado sobre una superficie. En este caso, el promotor ideal debe ser barato, trabajar en un rango amplio de pH, tener buena actividad catalítica, ser poco lixiviable y tener buena fotosensibilidad.

Se han realizado varios estudios donde se ha soportado el hierro en diferentes superficies con buenos resultados. Particularmente se ha probado el uso de arcillas (Barrault J., Appl. Catal. B. 27 (2000) L225-L230), membranas de nafión (Fernández J., Chem. Commun. 15 (1998) 1493-1494), resinas de intercambio iónico (Rey May L., *Chemosphere* 55 (2004) 1271-1280), MgO (Pak D.W., Water Sci. Technol. 40 (1999) 115-121), $SiO_2$ (Huling S.G., J. Environ. Eng. 126 (2000) 348-353) y zeolita (Centi G., Catal. Today 55 (2000) 61-69).

El uso del Nafión como soporte del hierro ha sido evaluado con buenos resultados en la destrucción de compuestos orgánicos (Fernández J., Chem. Commun. 15 (1998) 1493-1494; Fernández J., Langmuir 15 (1999) 185-192; Fernández J., J. Phys. Chem. B. 104 (2000) 5298-5301; Bossmann S.H., J. Catal. 204 (2001) 305-313). Sin embargo, estas membranas son demasiado caras para utilizarse en aplicaciones a nivel industrial.

Una alternativa como soporte de hierro son la resinas de intercambio iónico, ya sean catiónicas, aniónicas o no iónicas. Se han realizado trabajos donde se ha probado el uso de hierro soportado sobre una resina en combinación con peróxido de hidrógeno agregado en disolución (Rey May L., *Chemosphere* 55 (2004) 1271-1280). Asimismo, se han probado el uso de resinas en procesos fotoasistidos con la adición de peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) y la aplicación de luz UV-Vis (Jiyung F., Chem. Eng. J. 100 (2004) 159-165; Xuejun L., J. Photochem. and Photobiol. A: Chem. 173 (2005) 121-127; Zahorodna M., Photochem and Photobiol. Sci. 12 (2008) 1480-1492)

Se han patentado diversos tipos de soportes para realizar el proceso Fenton heterogéneo como lo son zeolita establecida en el documento WO 2006/070384 A1 (M. Subrahmanyam), bentonita en el documento US 2006/0076299 A1 (F. Jiyung), así como la perovskita incluida en el documento WO 2008/142724 A1(D. Sannino). De igual manera, se han propuesto soportes para ser utilizados en procesos Foto-Fenton heterogéneo, como son perovskita documentado por la patente RU 2347611 otorgada a D. Sannino; la familia genérica de compuestos de hierro FeOxH2x-3-Fe en el documento CN 101288848 otorgada a H. Chun, así como compuestos del tipo FexVyOz documentados por la patente CN 101284236 (Y. Xiong), siendo que en estos últimos procesos, el peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) es adicionado en disolución.

**PROBLEMA TÉCNICO A RESOLVER.**

Aún cuando las invenciones conocidas se enfocan a la generación de radicales libes (•OH) para el tratamiento de materia orgánica presente en la disolución generada mediante la reacción de Fenton, no se divulga un método y sistema para la aplicación del mismo, que considere la combinación entre las teorías y principios que deriven en la generación de dichos radicales "in situ" a partir de peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) generado electroquímicamente y el aprovechamiento de electrodos recubiertos con semiconductores, que resulte en una disolución con tales cantidades insignificantes de hierro, con valores cercanos a la concentración limite permisible para agua potable, así como controlar la concentración de peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) en el sistema para su correcto funcionamiento.

**BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN.**

Debido a las altas concentraciones de materia orgánica presentes en aguas residuales tanto domésticas como industriales, es necesario proveer un método y un sistema para la obtención de radicales libres (•OH) mediante la reacción de Fenton, en una cantidad proporcional al volumen de agua a tratar, a saber de que, las variables que determinan la calidad del agua tratada son el color del agua y la presencia de carbono orgánico total (COT), de modo que la velocidad de decoloración y la disminución de la cantidad de carbono orgánico total (COT) en el agua tratada es más rápida en función a la cantidad de radicales libres (•OH), es por ello que se requiere de una concentración de radicales libres (•OH) más elevada en un mismo volumen de disolución en relación a los medios que hasta ahora se proporcionan, por lo cual se ha desarrollado la presente invención para la obtención de una reacción con las condiciones antes descritas, en donde además el resultado de este método ofrece una concentración no considerable de Hierro ($Fe^{2+}$), debido al empleo de resinas de intercambio iónico de baja desorción, lo cual origina que el agua tratada cuente con una elevada calidad, eliminando procesos de tratamiento adicionales. Además es conocido que los radicales libres (•OH) así como la Luz Ultravioleta tienen efecto microbicida, por lo que esta invención se puede considerar también como un medio para la desinfección del agua.

**BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS.**

Figura 1.- Sistema para la Reacción de Fenton en un primer arreglo;

Figura 2.- Sistema para la Reacción de Fenton en un segundo arreglo

Figura 3.- Reactor utilizado para llevar a cabo la reacción de Fenton;

Figura 4.- Sistema para la formación del depósito de Dióxido de Titanio ($TiO_2$) en un ánodo;

Figura 5A.- Diagrama de bloques del método para la preparación de la resina de intercambio iónico;

Figura 5B.- Diagrama de bloques del método del baño alcalino de la resina de intercambio iónico;

Figura 5C.- Diagrama de bloques del método para la reacción de Fenton;

Figura 6A.- Curva de intercambio de Hierro $Fe^{2+}$;

Figura 6B.- Desorción del hierro en la resina de intercambio iónico;

Figura 7.- Curva de generación de peróxido de hidrógeno;

Figura 8.- Curva de eliminación de color en el agua tratada;

Figura 9.- Desorción del hierro soportado en resina de intercambio iónico durante la prueba de degradación;

Figura 10.- Curva de eliminación de Carbono Orgánico Total;

**DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN.**

Para la generación de radicales libres (•OH) mediante la reacción de Fenton que se emplea en el proceso del tratamiento de aguas con materia orgánica, se ha desarrollado un sistema que posibilita la generación de dicha reacción en donde la concentración de estos radicales es más elevada, considerando un mismo volumen de disolución en un mismo tiempo, en relación con lo que hasta el momento se conoce en la técnica. Dicho sistema, tal como el que se muestra en las figuras 1 y 2, el cual cuenta con un contenedor (1) para la muestra de agua, una instalación de tubería con una primer tubería de succión (z), una segunda tubería de presión (y) de alimentación y una tercer tubería de descarga (x), una fuente (2) de Oxigeno ($O_2$), una bomba (3) de alimentación, un reactor (4), unos electrodos que consisten en un cátodo (5) de tela de carbono y un ánodo (6) de tela de carbono recubierto con dióxido de titanio ($TiO_2$) que se ilustran en la figura 3, una fuente de poder (7), una resina (8) de intercambio iónico y una lámpara (9) de luz ultravioleta (UV).

El contenedor (1) es un depósito de los conocidos donde se destina el agua que se desea tratar. Dicho contenedor (1) posee una entrada (1a) para una tubería de alimentación (w) de Oxigeno ($O_2$) procedente de una fuente (2) adecuada, tal como un cilindro recargable; el tipo de oxigeno puede ser de alta pureza, sin embargo puede emplearse oxigeno de una pureza menor o inclusive aire.

Se dispone de una bomba (3) a lo largo de la trayectoria de la línea de alimentación entre la tubería de succión (z) y la tubería de presión (y) de alimentación, para forzar la circulación del agua a través del sistema. Dicha bomba (3) puede ser provista de medios (no ilustrados) para controlar el caudal del fluido a través del sistema.

El reactor (4), ilustrado en la figura 3, es un tipo de reactor foto-electroquímico-catalítico, el cual está compuesto por un cuerpo cilíndrico de secciones separadas, que una vez ensambladas definen una primera cámara (41) de alimentación, con un extremo abierto y un extremo cerrado en donde se dispone una conexión (41a) adecuada para recibir la tubería de presión (y) de alimentación, procedente de la bomba (3); dicha primer cámara (41) está en comunicación fluida con una segunda cámara (42) intermedia; entre la primera cámara (41) y la segunda cámara (42) se dispone un cátodo (5) que cubre el área transversal de la transición entre ambas cámaras (41, 42); la segunda cámara (42) es un cilindro de extremos abiertos que coincide en dimensiones con la primer y tercer cámara (41, 43); además, en esta segunda cámara (42) intermedia se maquina un puerto (42a) para la instalación de la lámpara (9) de luz ultravioleta (UV); la segunda cámara (42) se encuentra en comunicación fluida con una tercera cámara (43) de salida; la sección transversal de la transición de la segunda cámara (42) intermedia a la tercer cámara (43) de salida es cubierta por un ánodo (6); la tercer cámara (43) de salida cuenta con un extremo abierto que coincide con la segunda cámara intermedia (42) y un extremo cerrado en donde se dispone una conexión (43a) para la salida del agua tratada que conduce hacia la tubería de descarga (x), además, un maquinado que define un primer puerto (43b) para el suministro de esferas de resina la cual soporta Hierro ($Fe^{2+}$) a nivel molecular; preferentemente en la tercer cámara (43) del reactor (4) se maquina un segundo puerto (43c) de lámpara para una segunda lámpara (9a) de luz ultravioleta.

Los puertos (42a, 43c) donde están soportadas las lámparas (9 y 9a) consiste de una perforación en la parte superior de las cámaras en donde se instala una camisa (42b y 43d) de vidrio o de cualquier otro material traslucido, con la finalidad de aislar a la lámpara del contacto con el agua a tratar.

El medio de ensamble entre las cámaras es de los conocidos en la técnica, tal como bridas o elementos similares que permitan retener en cada ensamble uno de los electrodos; como por ejemplo se pude describir un ensamble que consiste de una ceja (41b, 43e) en el extremo abierto de la primer cámara (41) y de la tercer cámara (43) respectivamente, que se hermanan con una ceja (42c, 42d) en los extremos abiertos correspondientes de la segunda cámara intermedia (42); reteniéndose entre dichas cejas cada uno de los electrodos, colocándose medios para la fijación de dichas cámaras a través de las cejas tal como pernos o tornillos y medios para impedir la filtración del líquido, como por ejemplo empaques o sellos.

Una opción puede ser que se disponga de un segundo tanque de almacenamiento (10) a la salida de la tubería de la descarga (x) tal como se aprecia en la figura 2; dicho segundo tanque (10) en comunicación con una tubería de interconexión (v) que conduce hacia el primer tanque (1); de manera adecuada deberá instalarse un válvula de paso (11) en la tubería de interconexión (v) así como una válvula de un solo sentido (válvula check) (12) que impida el retorno del agua presente en el primer tanque (1) hacia el segundo tanque (10).

El cátodo (5) consiste de una tela porosa de carbono que cubre la trayectoria del flujo de agua a través del reactor (4) entre la primera cámara (41) y la segunda cámara (42), a través de la cual cruza el caudal de agua a tratar realizándose la reducción electroquímica del oxígeno para la generación de peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$).

El ánodo (6) es un cuerpo poroso de tela de carbono recubierto con dióxido de titanio ($TiO_2$) por el cual de igual manera se proyecta el caudal de agua tratada. Dicho ánodo cubre la totalidad del área transversal de circulación del flujo, ubicándose entre la segunda cámara (42) y la tercer cámara (43). Esta configuración cierrar el circuito eléctrico con el cátodo (5) emitiendo iones de uno hacia otro.

El ánodo (6) es un electrodo nano-cristalino de dióxido de titanio preparado por el método electroforético como el mostrado en la figura 4, el cual consiste en conformar un electrodo a partir de una tela porosa de carbono (6a) que funciona como electrodo con carga negativa colocada sustancialmente próxima a una placa de acero inoxidable (6b) con carga positiva conectados a una fuente de poder (7a),

posteriormente esta estructura se sumerge en una suspensión coloidal de dióxido de titanio ($TiO_2$) al 5% v/v en 2-propanol; luego, durante un tiempo de 60 segundos, se aplica una diferencia de potencial de 4 V, en donde la polaridad de la tela de carbono es negativa, con lo cual, el dióxido de titanio se deposita en la tela de carbono, formando un recubrimiento (6c) nano-cristalino de manera copiosa en una de sus caras. Posteriormente el depósito se deja secar por 30 minutos en temperatura ambiente y se sinteriza a 450 °C por 30 minutos en una mufla con atmósfera de aire.

En el sistema interviene una fuente de poder (7) de corriente directa cuya capacidad dependerá del volumen de agua a tratar y de las corrientes que se deberán aplicar.

Para la reacción de Fenton se requiere de iones de Hierro (Fe(II)) el cual es provisto en un soporte de resina (8) de intercambio iónico, en donde dicha resina debe ser tratada con un enjuague alcalino el cual provee de mayor capacidad de retención del hierro (Fe(II)) en la resina (8).

La lámpara de luz ultravioleta (9) ubicada en el puerto de lámpara (42a) de la segunda cámara (42) intermedia es una lámpara de 0.75 micro watts por centímetro cuadrado ($\mu w/cm^2$), que emite una radiación a una longitud de onda de 365 nanómetros (nm). Dicha lámpara está dirigida hacia el ánodo (6) para generar el efecto fotocatalítico del dióxido de titanio ($TiO_2$) presente en el ánodo. Una segunda lámpara (9a) de las mismas características de la primera lámpara se instala en la tercer cámara (43) en un puerto (43c) adecuado para ella, ya que la luz UV también permite la regeneración del hierro ($Fe^{2+}$) soportado en la resina (8) de intercambio iónico. Es requerida la luz ultravioleta debido a su alto nivel energético lo cual es plenamente conocido en la técnica.

El direccionamiento de las lámparas (9,9a) deberá ser tal, que la primer lámpara (9) irradia hacia una primer cara del ánodo (6) y la segunda lámpara (9a) lo haga hacia la segunda cara de dicho ánodo incrementando la facultad de fotocatálisis del ánodo y además irradiando la resina (8) de intercambio iónico, favoreciendo la regeneración del hierro ($Fe^{2+}$) soportado.

**MEJOR MANERA DE LLEVAR A CABO LA INVENCIÓN.**

Se describirá el funcionamiento de la presente invención considerando condiciones ideales, en donde las sustancias y las condiciones en que intervienen se muestran en la figura 5A hasta 5C describiéndose a continuación:

Se ha previsto el empleo de Hierro (Fe(II)) soportado en resina por motivos que posteriormente serán detallados. Para identificar la resina adecuada para este proceso se utilizaron dos resinas de intercambio iónico, donde el grupo funcional en ambas es el ácido sulfónico y que se identifican como Amberlite ® IRI 20 Na y Purolite® C100E con las cuales se realizaron pruebas de adsorción y desorción. La resina Amberlite ® IRI 20 Na es un copolímero de estireno con divinilbenceno, en tanto que la resina Purolite ® se forma de un gel de poliestireno copolimerizado con divinilbenceno.

El procedimiento para la incorporación del Hierro (Fe(II)) e identificar la capacidad de adsorción en la resina de intercambio iónico se muestra en la figura 5A y es el siguiente:

1.-Se activan las resinas sumergiéndolas en ácido sulfúrico ($H_2SO_4$) al 5% en un tiempo entre 1 a 2 horas;

2.-Después de la activación, las resinas quedan listas para sumergirse el cloruro de hierro ($FeCl_3$) y realizar el intercambio iónico. Para ello se preparan disoluciones de cloruro de hierro ($FeCl_3$) a 10 diferentes concentraciones entre 270 ppm y 54,000 ppm, dejándose en contacto con la resina de intercambio iónico en agitación por 30 minutos tal como se conoce en este tipo de procesos; posteriormente se realizan pruebas de adsorción conocidas para identificar la retención del hierro en la resina, siendo que para este caso la concentración en donde se identificó la mayor retención de hierro fue la de 54,000 ppm de cloruro de hierrro, con una retención de hierro entre 70 mg de Fe/g de resina y 80 mg de Fe/g de resina, como se ilustra en la figura 6A. A pesar de que la mayor concentración de fierro soportado en la resina fue cercano a 80 mg de Fe/g de resina, se considera adecuado un valor de hierro soportado entre 60 mg de Fe/g de resina y 70 mg de Fe/g de resina.

3.-Terminado el tiempo de contacto, las resinas se enjuagan con agua destilada hasta que el agua de lavado alcance un pH mayor o igual a 7.

Debido a que se pretende que el agua procesada cuente con la cantidad de Hierro ($Fe^{2+}$) lo más cercana a las normas establecidas, se realiza un tratamiento de baño alcalino, ilustrado en la figura 5B, el cual consiste en que:

1.- Una vez que se ha alcanzado el pH deseado del agua de enjuague de la resina, pasan a un segundo enjuague con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) a una concentración de 1 M;

2.-Posteriormente se pone a secar la resina durante 24 hrs. a una temperatura de 60°C;

Para identificar la resina con mejor adsorción de hierro y que presente al mismo tiempo menor desorción del mismo se realiza un muestreo para comparar estas variables:

3.-Se toman muestras de las resinas y se identifica la cantidad de hierro soportado en la superficie de la resina; el estado comparativo que se muestra en la figura 6A ilustra la curva de adsorción de hierro en la resina, resultando la resina Purolite® con la mejor adsorción de hierro; por otra parte se realizó un muestreo para identificar la adsorción de hierro de las resinas, en donde estas habían recibido un baño alcalino, resultando nuevamente la resina Purolite® tratada con el baño alcalino (Pur+NaOH) en una concentración entre 33,000 ppm y 44,000 ppm de cloruro de hierro, con un índice de adsorción de hierro en un rango entre 60 mg de Fe/g de resina y 70 mg de Fe/g de resina, como se puede observar en la figura 6A;

4.- Posteriormente se identifica a la resina que presenta un menor grado de desorción de hierro, en donde se identificó que la resina Purolite® con baño alcalino (Pur+NaOH), presento un menor grado de desorción correspondiendo un valor de 1.021 mg de Fe/l de disolución como se puede apreciar en la figura 6B, de modo que el Hierro se encuentra en cantidades cercanas a los límites permitidos para agua, según la norma NOM-127-SSA1-1994 de agua para consumo humano que establece 0.3 mg de fierro /l de disolución como valor límite.

La obtención de radicales libre (•OH) con la reacción de Fenton, mediante el método al que se refiere la presente invención se muestra en la figura 5C y consiste en que:

El agua se debe controlar en un valor de pH 3, para lo cual se debe agregar ácido sulfúrico en donde la cantidad será la suficiente para ajustar dicho pH. Asimismo, debe adicionarse sulfato de sodio diluido en una concentración de 0.05 Molar (M), para aumentar la conductividad de la disolución.

Una vez que se ha destinado la cantidad deseada de agua en el primer tanque (1) con las condiciones químicas antes descritas, ésta es saturada con Oxigeno ($O_2$) hasta una concentración de 7 mg/l; posteriormente, se suministra corriente directa al cátodo (5) y ánodo (6), en donde el circuito permanecerá abierto debido al distanciamiento entre ellos, correspondiente a la longitud de la segunda cámara (42) intermedia del reactor (4). La densidad de corriente que se suministra para el cátodo (5) es de 300 mA/cm$^2$; para el ánodo (6), preferentemente se considera la misma densidad de corriente, aún cuando ésta pueda variar por el incremento de área de dicho ánodo; hecho lo anterior el agua es bombeada a través de la tubería de succión (z) por la bomba (3) e impulsada por la tubería de presión (y) hacia el reactor (4); una vez que el flujo de agua ingrese en el reactor (4) hará contacto con el cátodo (5) y ánodo (6) generando un flujo de iones entre ellos; el caudal de la bomba (3) deberá ser suficiente que permita inundar las tres cámaras del reactor (4).

Una vez que el agua hace contacto con los electrodos y con el flujo de iones entre ellos, se presentan la siguiente reacción electroquímica:

Siendo que el cátodo (5) posee carga negativa ocurre la reducción electroquímica del oxigeno ($O_2$) que satura el agua, para la generación del peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$), la cual se detalla a través del siguiente balance:

$$O_{2\,(g)} + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2 \qquad (1)$$

La reducción electroquímica del oxigeno ($O_2$) se lleva a cabo vía dos electrones y se favorece en condiciones ácidas.

Con la etapa que hasta el momento se ha descrito, se procura únicamente la generación de peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) en el reactor, para tener una reserva de dicho peróxido ($H_2O_2$) para actuar en el momento que el agua se mezcle con el hierro ($Fe^{2+}$) y con materia orgánica. Hasta el momento, el producto de este reactor consiste de agua con cantidades significativas de peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$); si fuera necesario, debe realizarse una recirculación de esta solución hasta alcanzar una

concentración de peróxido de hidrógeno deseada, sin embargo para fines de descripción en la operación del presente reactor se alcanzó una concentración de 250 mg/l en un tiempo de 3 horas, con una corriente de 300 mA/cm$^2$, como se observa en la figura 7.

Una vez alcanzada esta proporción de concentración de peróxido de hidrógeno deseada, se adiciona hierro ($Fe^{2+}$) soportado en una resina (8) de intercambio iónico a través del puerto (43b) destinado para este fin en la tercer cámara (43) del reactor (4), la cual previamente ha recibido un baño alcalino para hacer más estable la presencia de Hierro (Fe(II)) en el soporte de la resina (8) de intercambio iónico.

Una vez colocada la cantidad determinada de hierro soportado en la resina en la tercer cámara (43) del reactor (4) a través del puerto de alimentación (43b), se llevan a cabo pruebas de destrucción del compuesto orgánico, para lo cual en el tanque (1) se agrega una cantidad de colorante naranja II tipo AZO para alcanzar una concentración de 20 mg/l; dicho colorante representa la presencia de materia orgánica disuelta en el agua a tratar. El colorante tiene un máximo de absorbancia de luz a una longitud de onda de 487 nm.

Una vez agregado el colorante se encienden las dos lámparas de luz ultravioleta (9, 9a) con el fin de favorecer los procesos fotoasistidos y la disolución de agua con peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) más el colorante se hacen circular con la acción de la bomba (3) para conducirla hacia el reactor (4).

El agua que ha pasado por el cátodo (5) posee cierta cantidad de peróxido de hidrogeno ($H_2O_2$) generado "in situ", además del colorante y se dirige hacia la segunda cámara donde es irradiada con luz ultravioleta por la lámpara (9) con una longitud de onda de 365 nm provocando el rompimiento homolítico del peróxido de hidrógeno generándose radicales libres (•OH) mediante la fotolisis, lo cual se detalla mediante el siguiente balance:

$$H_2O_2 + hv \longrightarrow \bullet OH + \bullet OH \qquad (2)$$

El agua posteriormente pasa a través del ánodo (6) recubierto de dióxido de titanio ($TiO_2$) donde al iluminarse la superficie del electrodo nanocristalino semiconductor con luz ultravioleta, se produce la

separación de cargas dentro del material del dióxido de titanio ($TiO_2$), como se entiende en el siguiente balance:

$$TiO_2 + h\nu \longrightarrow e^-_{cb} + h^+_{vb}. \qquad (3)$$

La carga positiva generada ($h^+_{vb}$) puede reaccionar con agua para producir radicales libres (•OH) según el siguiente balance:

$$h^+_{vb} + H_2O \longrightarrow \bullet OH + H^+ \qquad (4)$$

En el proceso fotocatalítico también se puede generar peróxido de hidrogeno ($H_2O_2$) a través de las reacciones de los radicales libres adsorbidos sobre el semiconductor, como a continuación se detalla:

$$\bullet OH_{ads} + \bullet OH_{ads} \longrightarrow H_2O_2 \qquad (5)$$

Así como por la oxidación del agua ($H_2O$) por los huecos generados ($2h^+_{vb}$) mostrados en la siguiente reacción:

$$2\,h^+_{vb} + 2\,H_2O \longrightarrow H_2O_2 + 2\,H^+ \qquad (6)$$

Por lo tanto, las reacciones 5 y 6 producidas en el ánodo (6) sumergido en el agua proveniente del cátodo (5) la cual posee ya cierta cantidad de peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) e iluminado con luz ultravioleta, produce más peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) que sumado al producido en el cátodo (5) en la reacción 1, representa ya una cantidad importante. Además, se generan más radicales libres (•OH) por la reacción de los huecos generados en el dióxido de titanio iluminado con luz UV con el agua (Reacción 4) aumentando el poder oxidante de la disolución.

Este proceso se beneficia de la presencia de la segunda lámpara (9a) que se encuentra en la tercer cámara (43) ya que cierta cantidad de luz ultravioleta incide en el lado posterior del ánodo (6) el cual también posee cierta cantidad de recubrimiento de dióxido de titanio contribuyendo a las reacciones (4 y 6) para la generación de radicales libres (•OH) y peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) a partir del agua.

El peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) generado en el cátodo (5) y en la segunda cámara (42), reaccionan con el hierro (Fe(II)) soportado en la resina (8) de intercambio iónico que se encuentra en la tercer cámara (43), lo cual se conoce como "reacción de Fenton", generando los radicales libres (•OH), como se observa en el siguiente balance:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + \bullet OH \qquad (7)$$

Aun cuando cierta cantidad de peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) presente en el agua se ha transformado en radicales libres (•OH) por medio del proceso de fotolisis (Reacción 2) y fotocatálisis (Reacción 4), la mayor cantidad del peróxido se convierte a radicales libres mediante la reacción de Fenton (Reacción 7).

Los hidroxilos generados ($OH^-$) en la reacción de Fenton (Reacción 7) deben forzarse por el flujo turbulento o cualquier otro medio hacia el ánodo (6), donde son absorbidos en la superficie de éste, así que los huecos ($h^+_{vb}$) generados en el dióxido de titanio (Reacción 3) por la aplicación de la luz ultravioleta los oxidan generándose radicales libres (•OH) como se demuestra en la siguiente reacción:

$$h^+_{vb} + OH^- \longrightarrow \bullet OH \qquad (8)$$

En este caso en particular, en la reacción de Fenton (Reacción 7) tanto el Fe(II) como el Fe(III) permanecen en la superficie de la resina (8). La aplicación de la luz ultravioleta permite la regeneración del hierro (Fe(II)) mediante la reducción del estado de oxidación del hierro (Fe(III)) a hierro (Fe(II)), lo que permite tener nuevamente el $Fe^{2+}$ requerido para la reacción de Fenton y poder continuar con la producción de radicales libres (•OH) de acuerdo al siguiente balance:

$$Fe^{3+} + H_2O \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + H^+ + \bullet OH \qquad (9)$$

Los radicales libres (•OH) producidos en la tercer cámara (43) por el proceso de regeneración del hierro (Fe(II)) mediante la reacción 9, se suman a los producidos mediante la reacción de Fenton (Reacción 7), los producidos por la fotólisis del peróxido (Reacción 2), los generados en la oxidación fotocatalítica del

agua (Reacción 4) en el ánodo así como por los obtenidos por la oxidación de los iones oxhidrilo (Reacción 8), representando una cantidad elevada de radicales libres (•OH); por otra parte la regeneración del hierro (Fe(II)) mantiene al metal soportado en la resina que presenta una capacidad de retención elevada, impidiendo el desprendimiento del hierro.

Los radicales libres (•OH) pueden destruir el enlace AZO del colorante provocando la pérdida de coloración de la disolución, como se representa en la siguiente reacción:

$$\text{Colorante} + \bullet OH \longrightarrow \text{Colorante oxidado (sin color)}$$

El grado de eliminación de color en el agua se determina por el nivel de absorbancia de luz de la disolución, así que para lograr el nivel deseado de absorbancia de luz que representa la limpieza de la disolución, deberá recircularse hasta alcanzar el parámetro constante del agua de Absorbancia ≤ 0.1 a una longitud de onda de 487 nm. Para lo anterior se presenta la grafica de la figura 8, en donde se ilustra la reducción de la absorbancia en un tiempo determinado a una longitud de onda de 487 nm, resultando en la menor absorbancia en un tiempo de 60 min para las condiciones antes descritas del sistema y de la disolución.

Debido a que uno de los objetivos es proveer un agua tratada con una concentración de Hierro ($Fe^{2+}$) lo más próxima a la norma establecida para agua potable, se ha realizado la medición de la desorción de Hierro soportado en la resina (8) de intercambio iónico, en donde, la resina que ha presentado un menor índice de desorción fue la Amberlite® con baño alcalino (Amb+NaOH) mostrando una concentración de 0.3 mg de Fe/l de disolución tratada, en comparación con la Purolite® con baño alcalino (Pur+NaOH) en donde su índice fue de 0.7 mg Fe/l de disolución tratada, como se muestra en la figura 9.

Otro aspecto para identificar la calidad del agua tratada es la concentración de Carbono Orgánico Total, el cual se realiza mediante la recirculación de la disolución a través del sistema, monitoreando su variación hasta que se identifica el valor deseado.

Para ejemplificar el funcionamiento de este sistema e identificar la concentración de carbono orgánico total se presenta la gráfica de la figura 10, en donde se aprecia que el mayor porcentaje de remoción de carbono orgánico es del 59%, lográndose en un tiempo de 60 min.

De acuerdo a las gráficas de absorbancia de luz y de concentración de carbono orgánico total, se define que aún cuando se logre alcanzar la remoción completa de color, continuará presente cierta parte de la materia orgánica, la cual se mineralizará conforme se realice la recirculación de la disolución en el sistema.

Para monitorear las variables de la calidad del agua tratada, puede disponerse un segundo tanque (10) en un arreglo tal como el ilustrado en la figura 2, en donde finalice la tubería de descarga (x) que procede del reactor (4), conectándose con el primer tanque (1) a través de una tubería de interconexión (v). Para un muestreo adecuado se deben monitorear las variables de la disolución en el segundo tranque, es por ello que debe impedirse la mezcla con el agua presente en el primer tanque, para lo cual se dispone de una válvula (12) de un solo paso (válvula check) en la tubería de interconexión (v), así mismo puede haber una válvula de paso (11) en esta ultima tubería para controlar el flujo de agua del segundo tanque (10) al primero (1).

Aún cuando las condiciones del sistema y de la disolución han sido definidas como condiciones ideales, este método y sistema está enfocada a operar "in situ" como un proceso continuo de tratamiento de aguas residuales y por lo tanto pueden variarse para las condiciones reales de operación de una planta de tratamiento, por ejemplo, se espera que la conductividad del agua a tratar sea suficiente para la operación del sistema, eliminando la adición de sulfato de sodio ($Na_2SO_4$); por otra parte, debido a que en condiciones reales el pH del agua generalmente se encuentra entre 6 a 7, entonces deberá procurarse su modificación para una condición ácida.

**Lista de Componentes**

1.- Contenedor para la muestra de agua;

1a.- Conexión de entrada de aire al contenedor;

1b.- Conexión de entrada del agua tratada al contenedor;

1c.- Conexión de salida del agua del contenedor hacia la tubería de succión;

2.- Fuente de oxigeno ($O_2$);

3.- Bomba de alimentación al reactor;

4.- Reactor fotoelectroquímico;

41.- Primer cámara del reactor;

41a.- Conexión de alimentación de agua al reactor;

41b.- Ceja de la primera cámara del reactor;

42.- Segunda cámara del reactor;

42a.- Puerto para la instalación de la primera lámpara de luz ultravioleta;

42b.- Camisa que protege la primera lámpara de luz ultravioleta;

42c.- Primera ceja de la segunda cámara del reactor;

42d.- Segunda ceja de la segunda cámara del reactor;

43.- Tercer cámara del reactor;

43a.- Conexión de salida de agua tratada;

43b.- Puerto para el suministro de las esferas de resina;

43c.- Puerto para la instalación de la segunda lámpara de luz ultravioleta;

42d.- Camisa que protege la segunda lámpara de luz ultravioleta;

43e.- Ceja de la tercera cámara del reactor;

5.- Cátodo de tela de carbono;

6.- Ánodo de tela de carbono recubierto con dióxido de titanio ($TiO_2$);

6a.- Electrodo de tela de carbono;

6b.- Placa de acero inoxidable;

6c.- Recubrimiento nanocristalino de dióxido de titanio ($TiO_2$);

7.- Fuente de poder;

7a.- Segunda fuente de poder;

8.- Resina de intercambio iónico;

9.- Primera lámpara de luz ultravioleta;

9a.- Segunda lámpara de luz ultravioleta;

10.- Segundo tanque contenedor de agua;

11.- Válvula de paso;

12.- Válvula check;

z.- Tubería de succión de alimentación;

y.- Tubería de presión de alimentación;

x.- Tubería de descarga de agua del reactor;

v.- Tubería de interconexión entre el segundo tanque contenedor y el primer tanque contenedor;

SE
IMPI
INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
15 JUL. 2010
RECIBIDO
QUERÉTARO

## REIVINDICACIONES

1. Un reactor (4) tipo foto-electroquímico-catalítico de cuerpo cilíndrico para la reacción de Fenton utilizado para el tratamiento de aguas residuales que comprende electrodos que consisten en un cátodo de tela porosa de carbón (5), un ánodo de tela porosa de carbón (6), una tubería de descarga (x) y dos lámparas de luz ultravioleta (9 y 9a), **caracterizado porque** el reactor (4) es de secciones separables, en donde, las secciones separadas una vez ensambladas definen una primer cámara (41) de alimentación, una segunda cámara (42) intermedia y una tercer cámara (43) de salida; además, la primer cámara tiene una conexión (41a) para la instalación de una tubería de presión (y) de alimentación; un puerto (42a) para la colocación de una lámpara (9) de luz ultravioleta en la segunda cámara (42) intermedia; en la tercer cámara (43) de salida existe una conexión de salida (43a) para instalar una tubería de descarga (x) que conduce hacia un tanque (1), un puerto (43b) de adición de hierro (Fe(II)) y un puerto de lámpara (43c) para una segunda lámpara (9a) de luz ultravioleta; además, el cátodo (5) se encuentra entre la primera cámara (41) de alimentación y la segunda cámara (42) intermedia y el ánodo (6) se encuentra entre la segunda cámara intermedia (42) y la tercer cámara (43) de salida, en donde el cátodo (5) es de tela porosa de carbón que cubre la totalidad del área transversal de la transición entre la primera cámara (41) de alimentación y la segunda cámara (42) intermedia y el ánodo (6) es de tela porosa de carbón recubierta con dióxido de titanio ($TiO_2$) nano-cristalino, que cubre la totalidad del área transversal de la transición entre la segunda cámara (42) intermedia y la tercer cámara (43) de salida, en donde el ánodo (6) y cátodo (5) están separados por la distancia que corresponde a la longitud de la segunda cámara (42); en donde el hierro (Fe(II)) está soportado en una resina (8) de intercambio iónico del tipo copolímero de estireno con divinyl benceno o un gel de poliestireno copolimerizado con divinilbenceno con una concentración entre 60 mg Fe/g de resina a 70 mg Fe/g de resina.

2. El reactor (4) tipo foto-electroquímico-catalítico para la reacción de Fenton, tal como el reclamado en la reivindicación 1, caracterizado porque una primera lámpara (9) es una lámpara de luz ultravioleta que emite una radiación de 365 nm y tiene una potencia de 0.75 $\mu W/cm^2$.

SE
IMPI
INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
15 JUL. 2016
RECIBIDO
QUERETARO

3. El reactor (4) tipo foto-electroquímico-catalítico para la reacción de Fenton, tal como el reclamado en la reivindicación 1, caracterizado porque el puerto de lámpara (42a) en la segunda cámara (42) intermedia consiste de una perforación y una camisa (42b) que aísla a la lámpara de luz ultravioleta del contacto con el agua a tratar.

4. El reactor (4) tipo foto-electroquímico-catalítico para la reacción de Fenton, tal como el reclamado en la reivindicación 1, caracterizado porque el segundo puerto (43c) en la tercer cámara (43) de salida consiste de una perforación y una segunda camisa (43d) que aísla a la lámpara de luz ultravioleta del contacto con el agua a tratar.

5. El reactor (4) tipo foto-electroquímico-catalítico para la reacción de Fenton, tal como el reclamado en la reivindicación 1, caracterizado porque una segunda lámpara (9a) es una lámpara de luz ultravioleta que emite una radiación de 365 nm y tiene una potencia de 0.75 $\mu W/cm^2$.

6. El reactor (4) tipo foto-electroquímico-catalítico para la reacción de Fenton, tal como el reclamado en la reivindicaciones 1, 3 y 4, caracterizado porque las camisas para aislar las lámparas de luz ultravioleta son de vidrio.

7. El reactor (4) tipo foto-electroquímico-catalítico para la reacción de Fenton, tal como el reclamado en la reivindicación 1, caracterizado porque la tubería de salida (x) conduce a un segundo tanque (10) que se comunica de manera fluída con el primer tanque (1) a través de una tubería de interconexión (v).

8. El reactor (4) tipo foto-electroquímico-catalítico para la reacción de Fenton, tal como el reclamado en la reivindicaciones 1 y 7, caracterizado porque en la tubería de interconexión (v) se instala una válvula (11) de paso y una válvula (12) de un solo sentido (válvula check).

9. El reactor (4) tipo foto-electroquímico-catalítico para la reacción de Fenton, tal como el reclamado en la reivindicación 1, caracterizado porque se tiene una fuente de Oxígeno ($O_2$).

IMPI
INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
15 JUL. 2016
RECIBIDO
QUERÉTARO

10. El reactor (4) tipo foto-electroquímico-catalítico para la reacción de Fenton, tal como el reclamado en la reivindicación 1, caracterizado porque el Oxígeno que se emplea es de alta pureza u Oxígeno de una pureza menor o aire.

11. Un método para la generación de radicales libres (•OH) por la reacción de Fenton utilizando un reactor tipo foto-electro-químico-catalítico, como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, método que comprende las etapas de:

a) disponer el agua de muestra en un tanque (1);

b) ajustar el pH del Agua de muestra a un valor de 3 con ácido sulfúrico ($H_2SO_4$);

c) adicionar sulfato de sodio ($Na_2SO_4$) hasta una concentración 0.05 M para ajustar la conductividad del agua;

d) saturar el agua que se encuentra en el tanque (1) con Oxígeno ($O_2$) procedente de una fuente adecuada (2) a una concentración de 7 mg/l;

e) impulsar el agua saturada hacia un reactor (4) mediante una bomba (3), a través de una tubería de succión (z) y hacia una tubería de presión (y) de alimentación;

dicho método para la generación de radicales libres (•OH), caracterizado porque:

f) en la circulación desde una primera cámara (41) de alimentación hacia una segunda cámara intermedia (42) del reactor (4) se realiza la generación electroquímica de peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) a partir de la reducción del oxígeno ($O_2$) presente en el agua con un cátodo (5) de tela porosa de carbono que cubre la transición entre dichas cámaras;

$$O_{2\,(g)} + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$$

g) generación de radicales libres (•OH) mediante la fotolisis con la acción de una lámpara (9) de luz ultravioleta que provoca el rompimiento homolítico del peróxido de hidrógeno (H2O2) para la generación de radicales (•OH);

$$H_2O_2 + h\nu \longrightarrow \bullet OH + \bullet OH$$

IMPI INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL 15 JUL 2016 RECIBIDO QUERÉTARO

h) realizar un efecto foto-catalítico con la iluminación con luz UV en el dióxido de titanio ($TiO_2$) nanocristalino que recubre un ánodo (6) de tela porosa de carbón en la segunda cámara (42) intermedia, para generar una separación de cargas en el dióxido de titanio ($TiO_2$);

$$TiO_2 + h\nu \longrightarrow e^-_{cb} + h^+_{vb}.$$

i) los huecos generados por la separación de cargas en el dióxido de titanio ($TiO_2$) reaccionan con el agua ($H_2O$) para generar radicales libres (•OH);

$$h^+_{vb} + H_2O \longrightarrow \bullet OH + H^+$$

j) los huecos generados por la separación de cargas en el dióxido de titanio reaccionan con el agua ($H_2O$) para generar peróxido de hidrogeno ($H_2O_2$);

$$2\ h^+_{vb} + 2\ H_2O \longrightarrow H_2O_2 + 2\ H^+$$

k) iluminar con una segunda lámpara (9a) la cara posterior del ánodo recubierto con dióxido de titanio ($TiO_2$) desde la tercer cámara (43) de salida del reactor (4);

l) desalojar la disolución del reactor (4) a través de la tubería (x) de salida en la tercer (43) cámara del reactor (4) y conducirla hacia el tanque (1);

m) recircular la disolución hasta lograr una concentración deseada de peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) con lo cual, el peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) se genera *"in situ"*;

n) una vez alcanzada dicha concentración de peróxido de hidrógeno disolver un colorante en una concentración de 20 mg/l;

o) agregar hierro soportado en resina (8) de intercambio iónico tal como el reclamado en la reivindicación 11, a través de un puerto (43b) para la adición de hierro en la tercer cámara (43) del reactor (4);

p) bombear la disolución hacia el reactor (4) hasta alcanzar la tercer cámara (43);

q) hacer reaccionar el peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) generado en el cátodo (5) y en el ánodo (6) del reactor con el hierro (Fe(II)) soportado en la resina (8) para producir radicales libres (•OH);

$$H_2O_2 + Fe(II) \longrightarrow Fe(III) + OH^- + \bullet OH$$

SE IMPI INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
15 JUL. 2016
RECIBIDO
QUERETARO

r) forzar a los radicales hidroxilos contra el ánodo (6) para que reaccionen con los huecos producidos por la fotocatálisis en el dióxido de titanio y generar radicales (•OH);

$$h^{+}_{vb} + OH^{-} \longrightarrow \bullet OH$$

s) degradar la materia orgánica por la reacción de ésta con los radicales libres (•OH);

t) regenerar el hierro (Fe(II)) mediante la iluminación con luz UV de la resina con una segunda lámpara de luz ultravioleta (9a);

$$Fe(III) + H_2O \xrightarrow{h\nu} Fe(II) + H^{+} + \bullet OH$$

u) monitorear los valores de absorbancia y concentración de Carbono Orgánico Total en la disolución que determinan la calidad del agua tratada;

v) recircular la disolución hasta que los valores de los factores que definen la calidad de agua tratada sean en la absorbancia menor a 0.1 y en la remoción de Carbono Orgánico Total mayor o igual a 59%.

12. Método para la generación de radicales libres (•OH) tal como el reclamado en la reivindicación 11, caracterizado por que el colorante simula la materia orgánica presente en el agua a tratar.

13. Método para la generación de radicales libres (•OH) tal como el reclamado en la reivindicación 11, caracterizado por que el colorante es naranja II tipo AZO con un máximo de absorbancia de 487 nm.

14. Método para la generación de radicales libres (•OH) tal como el reclamado en la reivindicación 11, caracterizado por que la concentración de peróxido de hidrogeno de 250 mg/l.

15. Método para la generación de radicales libres (•OH) tal como el reclamado en la reivindicación 11, caracterizado por que la total remoción de color se realiza en un tiempo de 60 min.

IMPI
INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

16. Método para la generación de radicales libres (•OH) tal como el reclamado en la reivindicación 11, caracterizado por que la remoción del 59% del Carbono Orgánico Total se realiza en un tiempo de 60 min.

17. Método para la generación de radicales libres (•OH) tal como el reclamado en la reivindicación 11, caracterizado por que el fierro residual es 0.3 mg Fe/l de disolución a 0.6 mg Fe/l de disolución.

18. Método para la generación de radicales libres (•OH) tal como el reclamado en la reivindicación 11, caracterizado por que el monitoreo de las variables de la calidad de agua se realiza en un segundo tanque (10).

SE
15 JUL. 2016
RECIBIDO
QUERÉTARO

IMPI
INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

RESUMEN.

La presente invención se refiere a un sistema para llevar a cabo la reacción de Fenton por efecto foto-electro-químico-catalítico y un método de obtención de radicales libres (•OH) y regeneración de hierro (Fe(II)) soportado, en donde se pretende que el hierro residual cumpla con la norma establecida para la presencia de dicho metal en agua potable; de igual forma el método provee la generación de radicales libre (•OH) indispensables para la degradación de materia orgánica tal como pesticidas, insecticidas colorantes y otros compuestos peligrosos, que se encuentran disueltos en el agua residual, en donde sea mayor la cantidad de radicales libres (•OH) presentes en un mismo volumen de disolución, con lo cual se acelere la velocidad de degradación de la materia orgánica identificado por la velocidad de decoloración y la eliminación de Carbono Orgánico Total; dichos radicales libres (•OH) son generados a partir del peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) generado "in situ" en un reactor de Fenton que emplea hierro soportado en resinas de intercambio iónico de bajo nivel de desorción, así como procesos foto asistidos y el uso de un ánodo recubierto con un semiconductor nanocristalino.

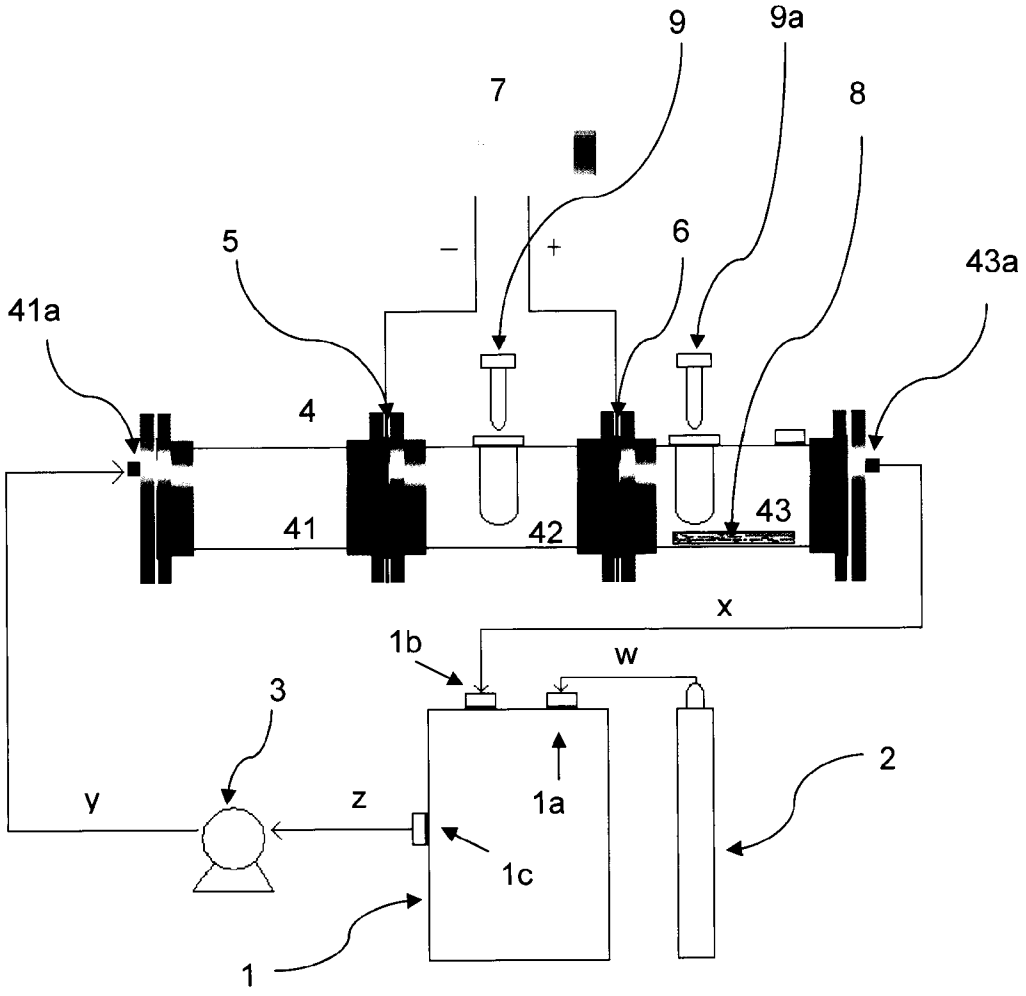


FIGURA 1

IMPI
INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

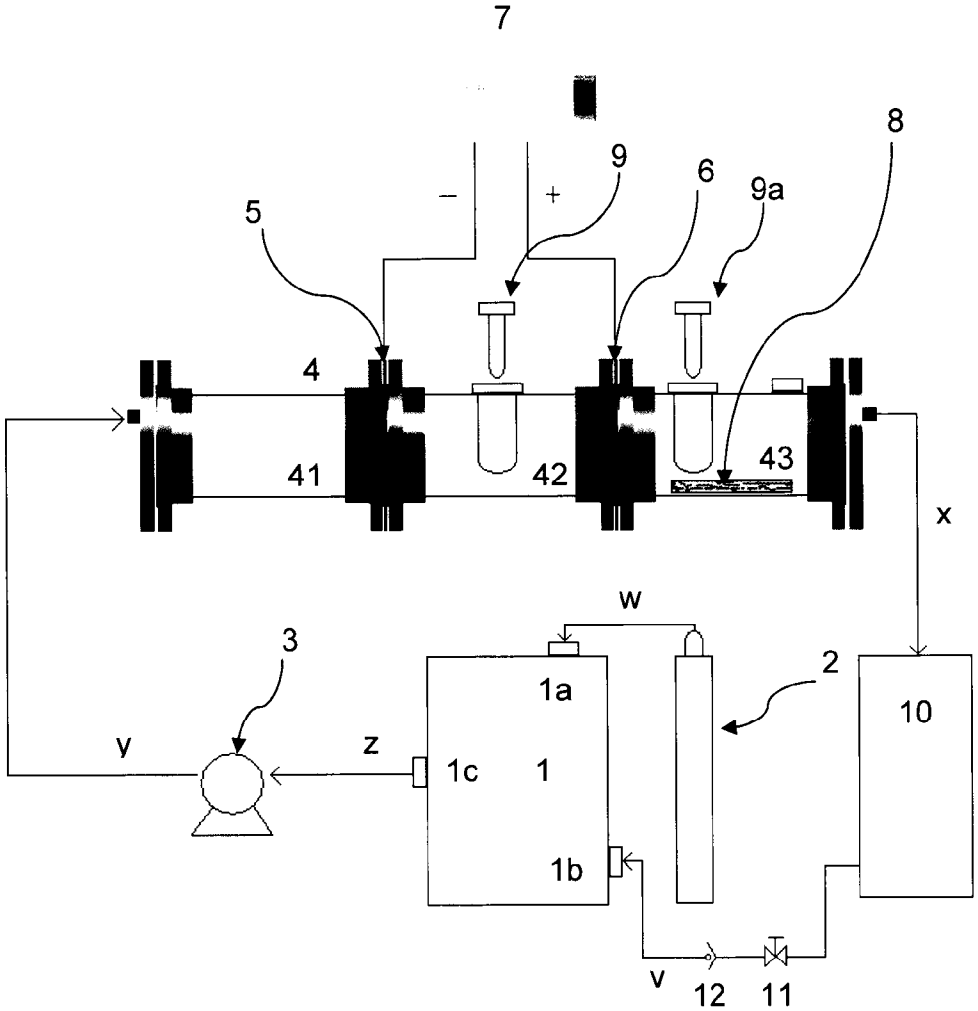


FIGURA 2

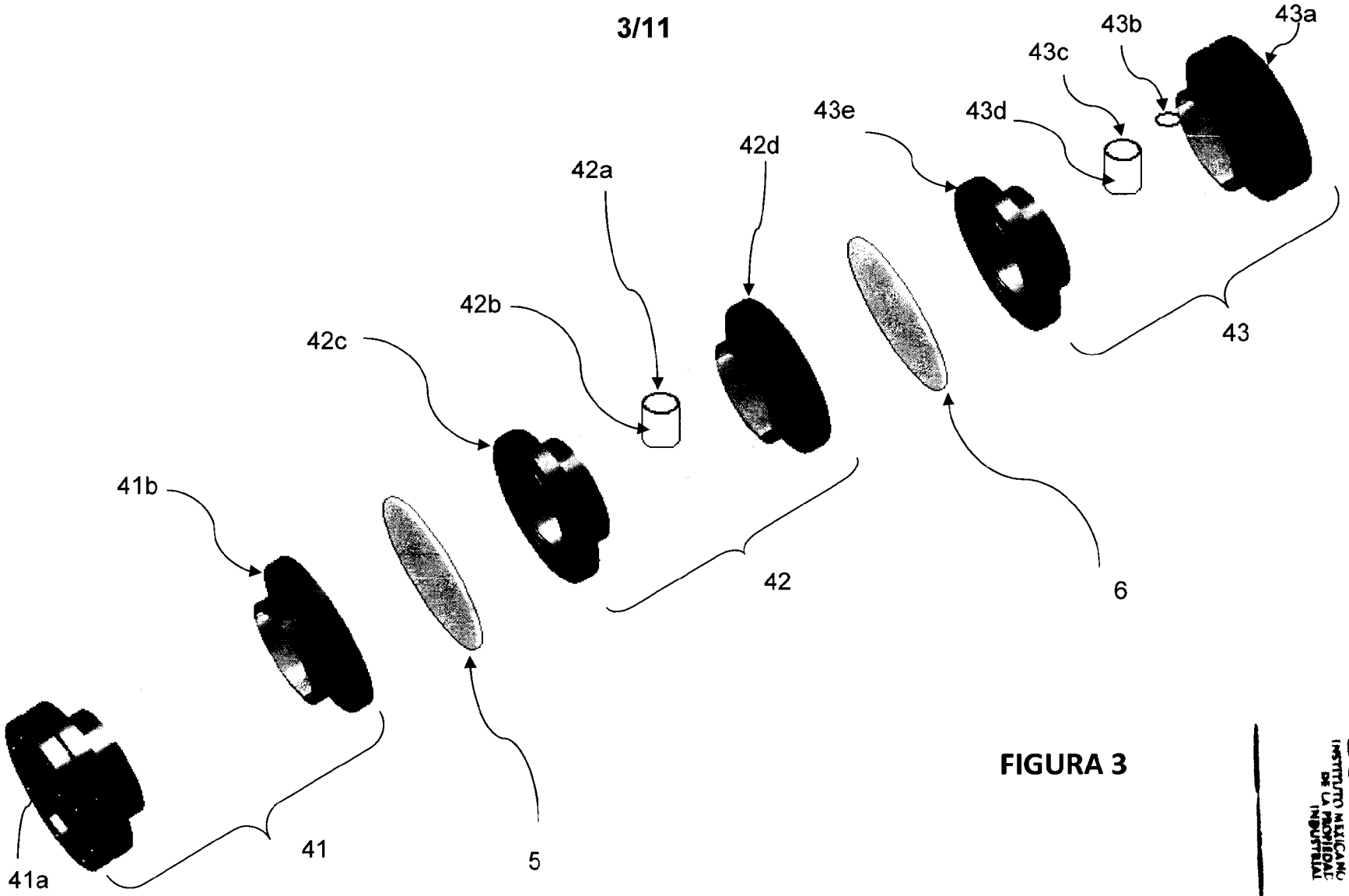


FIGURA 3

IMPI
INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

IMPI
INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

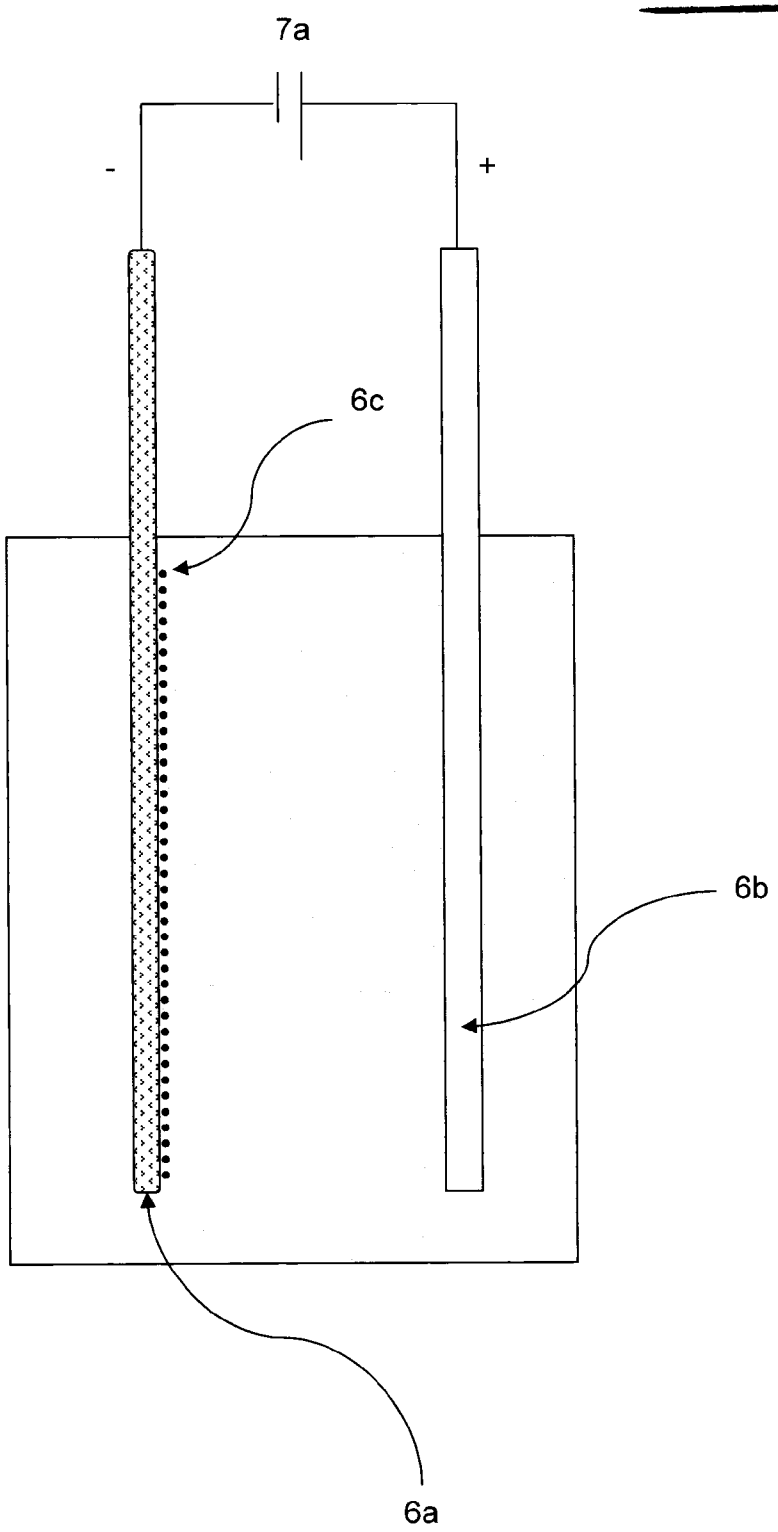


FIGURA 4

SE
SECRETARÍA DE ECONOMÍA
IMPI
24
INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
RECIBIDO
QUERÉTARO

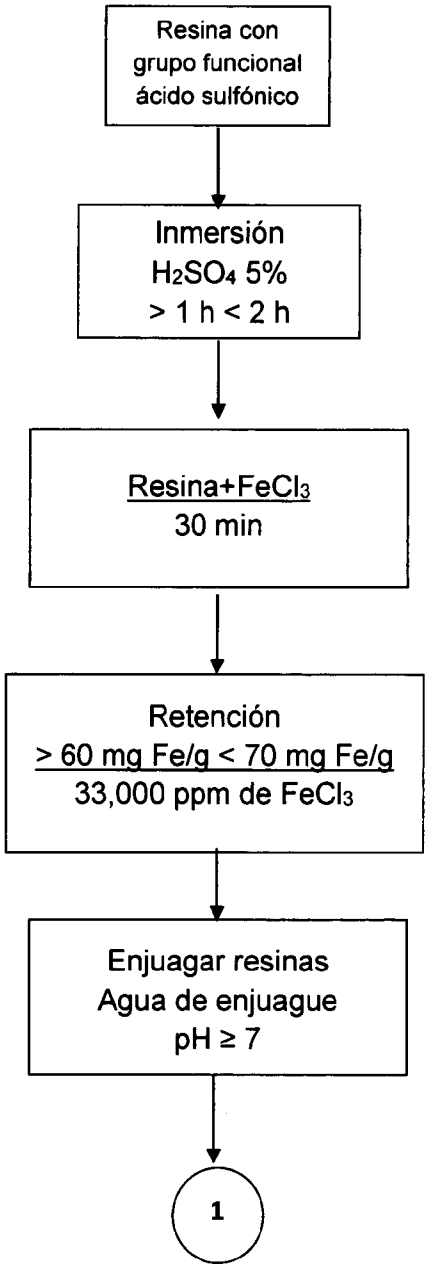


FIGURA 5A

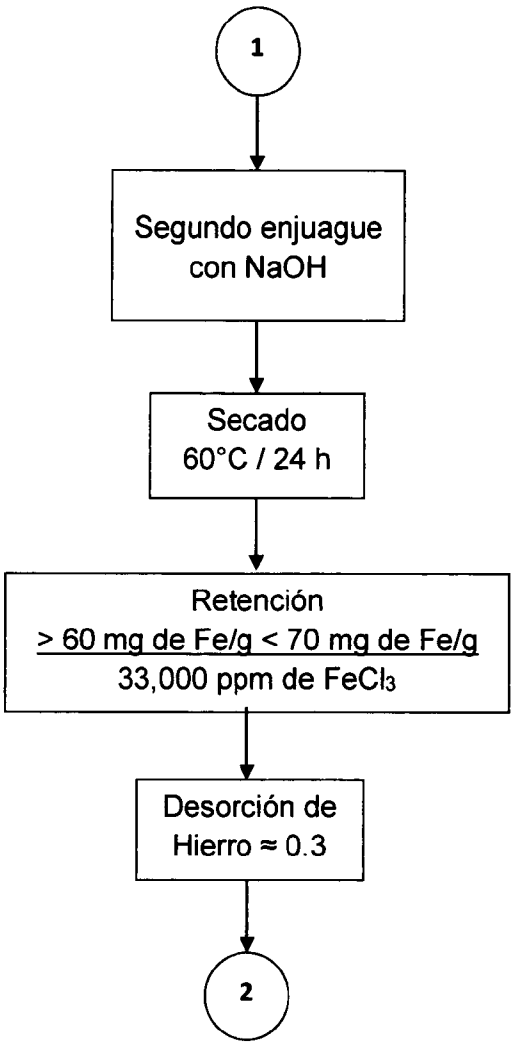


FIGURA 5B

SE
SECRETARÍA DE ECONOMÍA
IMPI
INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
RECIBIDO
QUERÉTARO

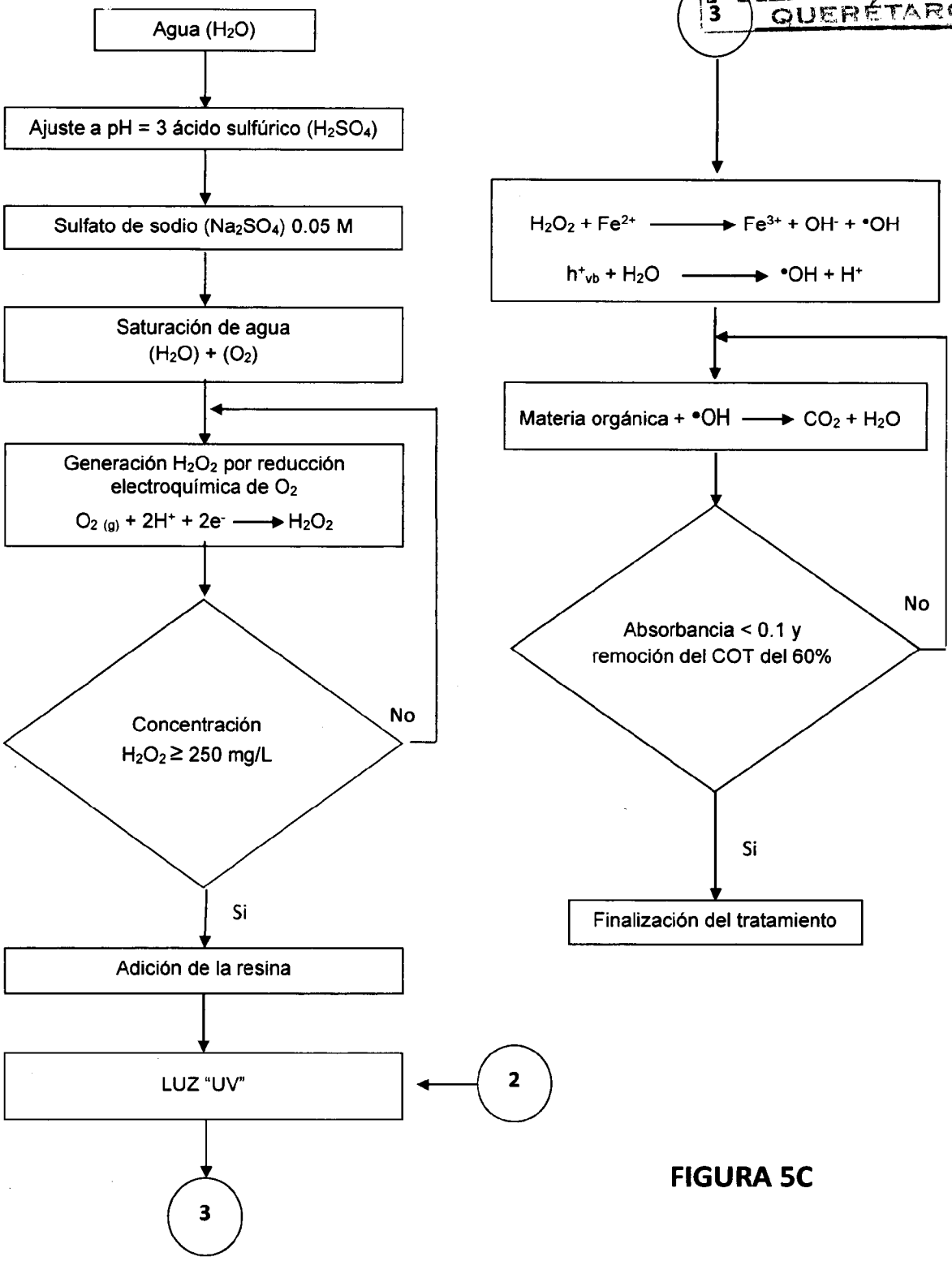


**FIGURA 5C**

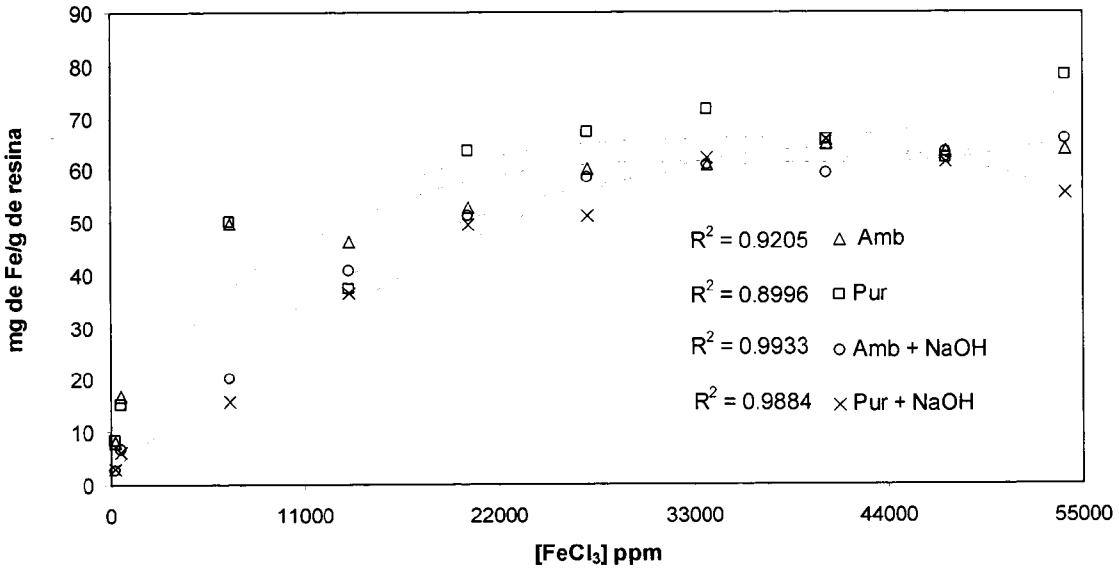


FIGURA 6A

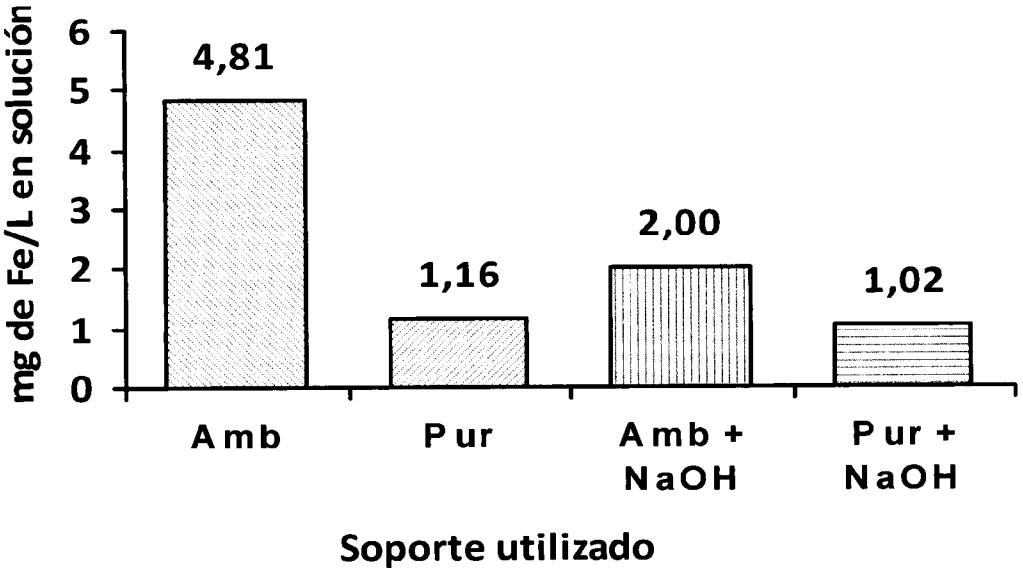


FIGURA 6B

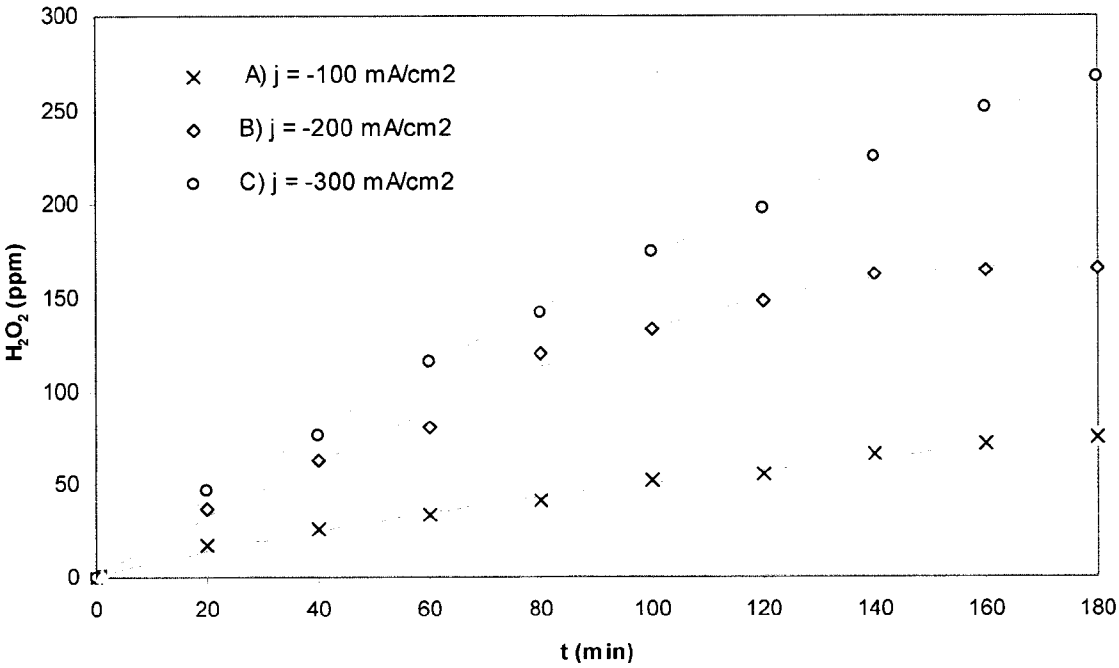
A) j = -100 mA/cm2
B) j = -200 mA/cm2
C) j = -300 mA/cm2
$H_2O_2$ (ppm)
t (min)
0
50
100
150
200
250
300
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180

**FIGURA 7**

IMPI
INSTITUTO MEXICANO
DE LA PROPIEDAD
INDUSTRIAL

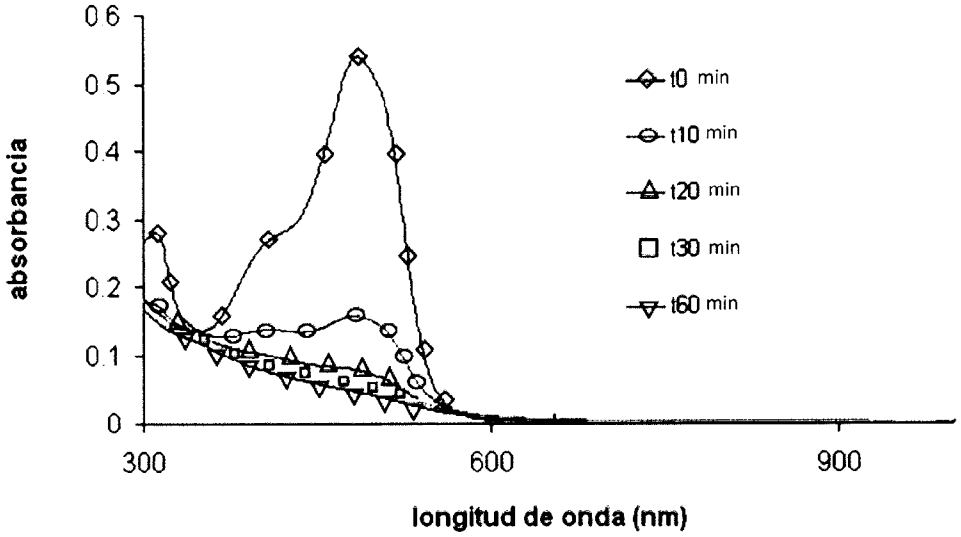


**FIGURA 8**

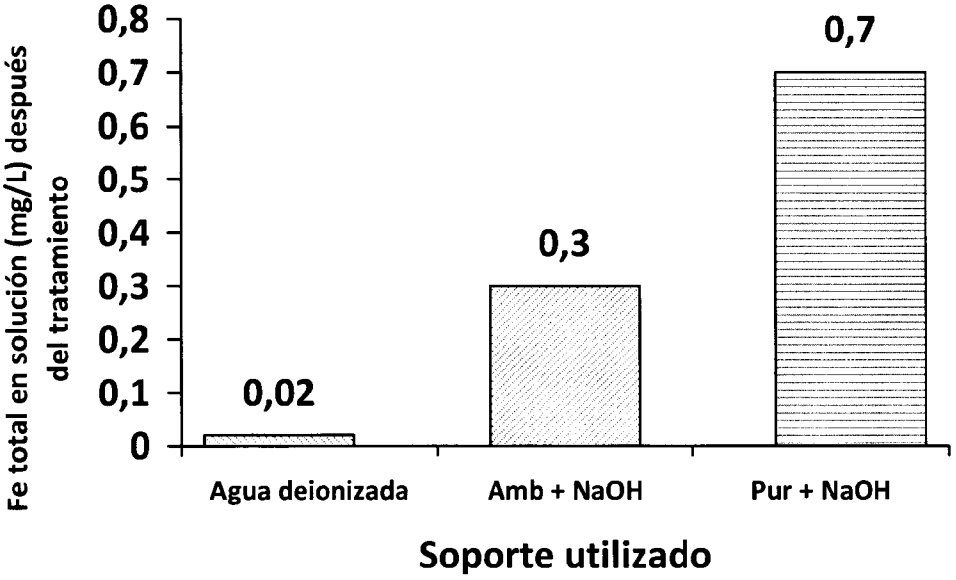
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
Fe total en solución (mg/L) después del tratamiento
0,02
0,3
0,7
Agua deionizada
Amb + NaOH
Pur + NaOH
Soporte utilizado

FIGURA 9

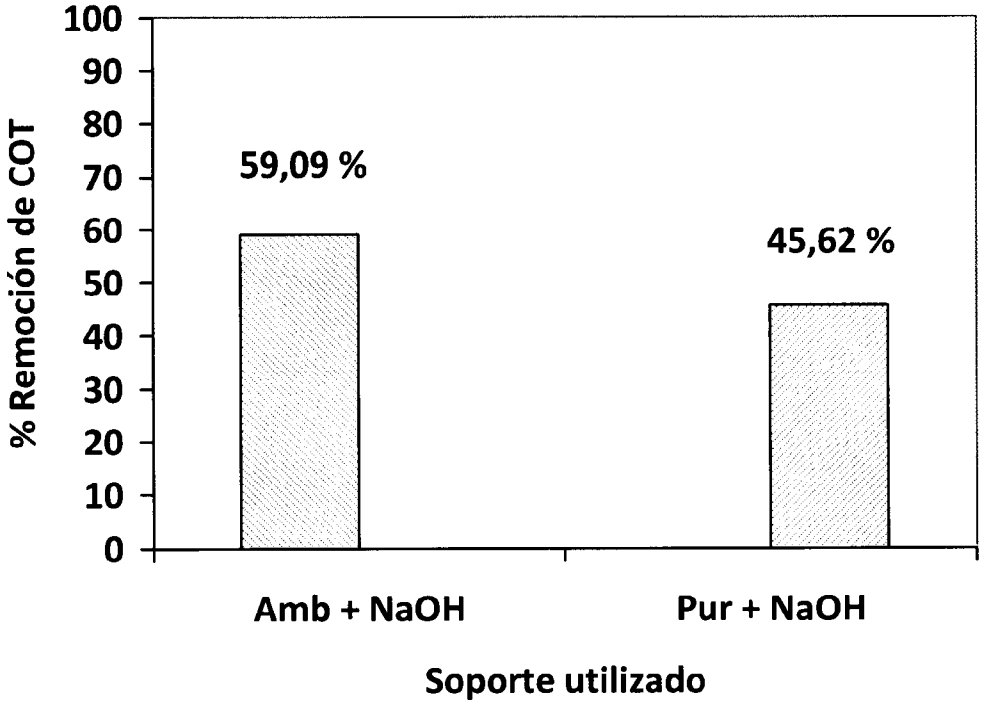
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
% Remoción de COT
59,09 %
45,62 %
Amb + NaOH
Pur + NaOH
Soporte utilizado

FIGURA 10