



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



**“Estudios de un sistema electro-Fenton basado
en el acoplamiento de un lecho empacado de
carbón activado y resinas para el tratamiento de
aguas residuales”**

TESIS PRESENTADA POR:

Lic. Q. DENNYS FERNANDEZ CONDE

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

Santiago de Querétaro, Qro, México, Agosto 2016

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

DENNYS FERNANDEZ CONDE

DIRIGIDA POR

Dr. LUIS ARTURO GODÍNEZ MORA-TOVAR

CODIRIGIDA POR

DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ VALADEZ

SINODALES

Dr. Adrián Rodríguez García

Presidente

Firma

Dr. Alfonso Durán Moreno

Secretario

Firma

Dra. Irma Robles Gutiérrez

Vocal

Firma

Dr. Francisco J. Rodríguez Valadez

Suplente

Firma

AGRADECIMIENTOS

Quisiera primero que todo agradecer a Dios por darme la posibilidad y las fuerzas necesarias para llegar hasta donde estoy ahora.

Agradecer a todas las personas, porque son muchas, que de una forma u otra me han ayudado, dado sus consejos y guiado por este largo camino que aún no termina.

Agradecer a mis padres y a mi familia que aunque estoy lejos de ellos siempre están conmigo en mi corazón, a mis amigos, a mi nueva familia de aquí de México que me han brindado su apoyo y amistad desinteresada.....son tantas personas como dije antes que no me alcanza esta hoja, y no digo nombres por si olvido alguno.....a todos les digo una cosa....**muchas gracias de todo corazón.**

RESUMEN

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se muestran los resultados obtenidos en el desarrollo de un sistema electro-Fenton basado en el acoplamiento de un lecho empacado de carbón activado y resinas para el tratamiento de aguas residuales. En la construcción de dicho dispositivo se utilizaron jeringas de plástico de 20 mL y se crearon tres compartimentos cargados con resinas modificadas con hierro y sodio. El compartimento central fue cargado con carbón activado modificado, como ánodo y cátodo se utilizaron telas de carbón y un electrodo de referencia de Ag|AgCl saturado para realizar los ensayos electroquímicos.

Se utilizó un colorante modelo con el cual se pudo medir el poder de degradación del sistema tanto con el proceso electro-Fenton como sin este. Se realizaron ensayos de espectrofotometría UV-VIS para poder determinar variaciones en la absorbancia antes y durante el experimento, además se hicieron mediciones de pH y de concentración de hierro en cada una de las configuraciones de trabajo utilizadas. También se realizaron mediciones de carbono orgánico total (COT) para corroborar los resultados de degradación obtenidos. Se realizaron ensayos preliminares con huevos de helminto donde una disolución con cierta concentración de microorganismos fue pasando a través del dispositivo.

Los resultados demostraron que un sistema electro-Fenton formado por 3 compartimentos cargados con resina y carbón activado modificado puede destruir un colorante modelo con mejor eficiencia que un empaque de carbón activado solo, con valores alrededor del 98% de remoción en el caso del sistema electro-Fenton y valores de 95% de remoción en el caso del carbón activado. En los estudios dirigidos a medir la retención de hierro y de protones por cada una de las configuraciones utilizadas en el dispositivo, se observó que la mayor parte del hierro liberado por la primera resina fue retenido por el carbón activado, lo cual permitió definir el tiempo de cambio (t_1) del flujo y polarización, obteniéndose los mejores resultados a valores de pH 7 en el efluente. La resina intercambiada con sodio, facilitó poder controlar el pH del efluente a 7 durante todo el experimento.

RESUMEN

Por último, con este sistema se logró eliminar los huevos de helminto de una muestra de agua residual de la planta de tratamiento del centro. Los experimentos para la desinfección de agua contaminada demostraron que es posible desactivar estos microorganismos ya que el diseño del dispositivo permite que los huevos puedan estar en contacto directo con los radicales $\cdot\text{OH}$, que causan a las capas externas del microorganismo perder su forma e integridad durante el proceso.

ABSTRACT

ABSTRACT

In the present investigation work the results obtained are shown in the development of an electro-Fenton system based on the coupling of a packed activated carbon and resins for wastewater treatment bed. In the construction of said device was used plastic syringes 20 mL and were created three compartments loaded with iron and sodium modified resins. The central compartment was loaded with modified activated carbon fabrics as anode and cathode carbon and was used a reference electrode Ag | AgCl saturated for the electrochemical tests.

A model dye was used which could measure the power of system degradation both the electro-Fenton process as without it. Tests UV-VIS spectrophotometry were performed to determine variations in absorbance before and during the experiment, besides pH measurements and iron concentration in each of the job settings were used. Measurements of Total Organic Carbon (TOC) were also performed to corroborate the degradation results obtained. Preliminary tests were performed with helminth eggs where a solution with a certain concentration of microorganisms was passing through the device.

The results showed that an electro-Fenton system comprising three compartments filled with resin and modified activated carbon can destroy a model dye with better efficiency than a package of activated carbon alone, with values about 98% removal in the case of the electro-Fenton and values of 95% removal in the case of activated carbon. In studies aimed at measuring retention iron and proton for each of the configurations used in the device, it was observed that most of the iron released by the first resin was retained by the activated carbon, allowing define time change (t_1) flow and polarization obtaining the best results at pH 7 in the effluent. The sodium-exchanged, resin provided to control the effluent pH 7 throughout the experiment.

Finally, with this system it was possible to remove helminth eggs from a sample of wastewater from the plant treatment of center. The experiments to disinfect contaminated water they showed that it is possible to disable these microorganisms since the design of the device allows eggs may be in direct contact with $\text{OH}\cdot$ radicals, which cause the outer layers of the microorganism lose its shape and integrity during the process.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección

Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar.

ÍNDICE GENERAL

Contenido.

RESUMEN	i
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 La problemática del agua a nivel mundial.....	2
1.2 La problemática del tratamiento de las aguas residuales en México.....	3
1.3 Tratamiento de las aguas residuales en el estado de Querétaro.....	4
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	8
2.1 Importancia de los Procesos de Oxidación Avanzados en el tratamiento de aguas residuales.....	9
2.2 El proceso Fenton.....	11
2.3 El proceso Electro-Fenton.....	13
2.4 Resinas de intercambio iónico en los procesos de tratamiento de aguas residuales	15
2.4.1 Propiedades de las resinas de intercambio iónico	17
2.4.1.1 Capacidad de la resina.....	19
2.4.1.2 Equilibrio de cambio iónico.....	19
2.4.1.3 Selectividad.....	21
2.4.2 Procesos Fenton y Electro-Fenton utilizando resinas de intercambio iónico como fuente de hierro.....	22
2.5 Aguas contaminadas con huevos de helminto.....	23
2.6 Justificación del proyecto.....	24
2.6.1 Hipótesis.....	25
2.7 Objetivos.....	25
2.7.1 Objetivo General	25

ÍNDICE GENERAL

2.7.2	Objetivos Específicos.....	25
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....		27
3.1	Caracterización y preparación de la resina de intercambio iónico.....	28
3.2	Caracterización y preparación del carbón activado granulado.....	28
3.3	Construcción del dispositivo para realizar los experimentos.....	29
3.4	Producción de peróxido de hidrógeno(H ₂ O ₂).....	30
3.5	Determinación de la cantidad de hierro desorbido.....	31
3.6	Estudio del comportamiento del pH.....	32
3.7	Experimentos de degradación de un colorante.....	32
3.8	Primeros ensayos de destrucción de Huevos de Helminto mediante el proceso electro-Fenton.....	32
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		34
4.1	Principio de funcionamiento del dispositivo.....	35
4.2	Preparación de la resina de intercambio iónico.....	35
4.3	Preparación y modificación del carbón activado granulado.....	38
4.4	Proceso de desorción de hierro a valores de pH ácidos y neutro.....	39
4.5	Estudio del comportamiento del pH.....	42
4.6	Pruebas de reducción de oxígeno.....	44
4.7	Experimentos de degradación de colorantes.....	45
4.8	Desinfección de agua contaminada con Huevos de Helminto utilizando el proceso electro-Fenton.....	53
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		59
ANEXOS		61
A.1 TÉCNICAS ANALÍTICAS Y DE CARACTERIZACIÓN		62
A.1.1	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X(EDS).....	62

ÍNDICE GENERAL

A.1.2 Espectrofotometría UV-Visible.....	63
A.1.3 Carbono Orgánico Total (COT).....	65
A.2 PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES PARA LA DETERMINACIÓN DEL HIERRO (II).....	66
A.2.1 Preparación de la solución de fenantrolina al 1% para la determinación del hierro (II).....	66
A.2.2 Preparación del acetato de sodio al 10% para la determinación de hierro (II)	66
A.2.3 Preparación de la solución de hidroxilamina al 10% para la determinación de hierro (II)	66
A.3 CONSTRUCCIÓN DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN	67
BIBLIOGRAFÍA.....	69

ÍNDICE DE GRÁFICAS

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Desorción de hierro a pH 3 con las 3 configuraciones de trabajo.....	40
Gráfica 2. Desorción de hierro a pH 3 en el intervalo de 20 a 80 minutos con la 3ra configuración.....	40
Gráfica 3. Desorción de hierro a pH 7 con las 3 configuraciones de trabajo.....	41
Gráfica 4. Estudio de comportamiento del pH utilizando efluente a pH 3.....	43
Gráfica 5. Estudio de comportamiento del pH utilizando efluente a pH 7.....	43
Gráfica 6. Voltametría lineal de una disolución 0,05 M de sulfato de sodio a pH 3, velocidad de barrido 0,50 V/s.....	45
Gráfica 7. Porcentaje de remoción de color con y sin el proceso electro-Fenton.....	48
Gráfica 8. Porcentaje de Remoción de COT.....	49
Gráfica 9. Experimento de ciclo cerrado con colorante por 3 horas con y sin electro-Fenton.....	50
Gráfica 10. Experimento de ciclo cerrado con colorante por 5 horas con y sin electro-Fenton	50
Gráfica 11. Porcentaje de remoción con ciclo cerrado por 3 horas con y sin electro-Fenton.....	52
Gráfica 12. Porcentaje de remoción con ciclo cerrado por 5 horas con y sin electro-Fenton.....	53
Gráfica 13. Porcentaje de eliminación de los huevos de helminto utilizando hipoclorito y el reactivo Fenton en función del tiempo.....	54
Gráfica 14. Valores ajustados en la curva de calibración de Fe^{2+}	68

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Planta de tratamiento de aguas residuales.....	3
Figura 2. Planta de tratamiento de aguas residuales en Querétaro.....	5
Figura 3. Diferentes procesos de oxidación y su espectro de acción.....	9
Figura 4. Proceso de intercambio iónico en una resina.....	16
Figura 5. Ejemplo de una resina catiónica y una aniónica.....	17
Figura 6. Mecanismo de reacción de una resina modificada con hierro.....	23
Figura 7. Esquema del principio de funcionamiento del sistema propuesto.....	24
Figura 8. Resina utilizada para los experimentos.....	28
Figura 9. Carbón activado utilizado en los experimentos.....	29
Figura 10. Esquema del dispositivo usado, a) Isométrico, b)frontal y c)vista en sección transversal.....	29
Figura 11. Esquema del dispositivo para las pruebas electroquímicas, a)electrodo de trabajo, b)contraelectrodo y c)electrodo de referencia Ag/AgCl.....	30
Figura 12. Resina de intercambio iónico modificada con a) sodio y b) hierro.....	36
Figura 13. Mapeo general de la resina donde se demuestra la presencia de hierro.....	36
Figura 14. Mapeo por elementos en la resina donde se demuestra la presencia de hierro.....	37
Figura 15. Espectro de EDX donde se observan los picos de hierro, evidenciando la presencia en la resina.....	37
Figura 16. Micrografía de CAG modificado a) y sin modificar b), donde se observa diferencias en cuanto a diámetro de poros.....	38
Figura 17. Esquema de las configuraciones de trabajo.....	39
Figura 18. Formula general del colorante Naranja II.....	46
Figura 19. Remoción de color y espectros de absorción del colorante a) sin y b) con el proceso electro-Fenton.....	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 20. Imágenes ópticas de una muestra contaminada de aguas residuales a) antes y b) después del tratamiento con Fenton.....	55
Figura 21. Imágenes ópticas de un huevo de helmintos en diferentes etapas del proceso de desinfección a) antes del tratamiento, b) fase temprana (aprox. 30 min) y c) después del tratamiento 2 horas	55
Figura 22. Imágenes tomadas por un microscopio digital de a) la tela de carbón y b) el carbón activado, cuando no se ha generado el proceso electro-Fenton y c) la tela de carbón y d)el carbón activado cuando se ha generado el proceso electro-Fenton.....	57

ÍNDICE DE TABLAS

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Poder de oxidación de varios agentes oxidantes	11
Tabla 2. Imagen del microorganismo y dosis en las aguas residuales.....	23
Tabla 3. Desorción total de hierro con las 3 configuraciones a 60 y 180 minutos y pH 3	42
Tabla 4. Desorción total de hierro con las 3 configuraciones a 60 y 180 minutos y pH 7	42
Tabla 5. Remoción de color con y sin electro-Fenton.....	47
Tabla 6. Valores de COT en presencia y en ausencia del proceso electro-Fenton.....	48
Tabla 7. Remoción de color con y sin electro-Fenton por 3 horas.....	51
Tabla 8. Remoción de color con y sin electro-Fenton por 5 horas.....	52
Tabla 9. Datos para la curva de calibración de Fe ²⁺	68

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1-La problemática del agua a nivel mundial.

El problema de la limitación de agua y la contaminación de muchas fuentes naturales de la misma es una grave situación que hoy en día golpea a muchos países. Alrededor de 1.2 billones de personas viven en áreas de escases de agua [1] y para el 2025, 1.8 billones de personas estarán expectantes viviendo en países o regiones con absoluta escases de agua [2,1]. Las diversas dimensiones de la escasez de agua, es decir, en la disponibilidad, el acceso, o debido a las dificultades para encontrar una fuente confiable de agua potable, especialmente en las regiones áridas, hacen que la reutilización de aguas residuales sea una opción interesante para aumentar los suministros de agua disponibles [3].

Entre las muchas aplicaciones para la reutilización de aguas residuales, se encuentran la acuicultura, usos ambientales, recreación, usos industriales y urbanas [3], la agricultura de riego es una de las más establecidas [4], tanto en los países áridos como en los semiáridos en todos los niveles de desarrollo, y en los países de bajos ingresos, donde la agricultura urbana ofrece oportunidades de subsistencia y la seguridad alimentaria [5].

La reutilización de aguas residuales conlleva algunos beneficios como la disminución de la escasez de agua en muchas áreas, y se hace una contribución hacia una gestión más integrada de los recursos hídricos urbanos, pero, si no se planifica adecuadamente, puede implicar riesgos ambientales y de salud pública [4,6,5]. Algunas cuestiones principales versan sobre el potencial riesgo para la salud de los usuarios finales en contacto con aguas residuales regeneradas mediante la irrigación de los cultivos de alimentos, especialmente en los países de ingresos bajos y medianos.

El principal riesgo de contaminación surge de la presencia de microorganismos patógenos en las aguas residuales y es especialmente preocupante cuando las verduras se comen crudas o poco cocidas, tales como verduras de hoja verde [7]. A medida que los países pasan a mayores niveles de ingreso, aumenta la reutilización de aguas

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

residuales para el riego, al mismo tiempo, los problemas de contaminación de las aguas residuales tienden a cambiar de contaminación fecal en su mayor parte a los contaminantes emergentes, tales como desinfectantes, las drogas ilícitas, productos de cuidado personal, pesticidas, productos farmacéuticos, microorganismos resistentes [es decir, bacterias resistentes a los antibióticos (ARB) [8]].

1.2-La problemática del tratamiento de las aguas residuales en México.

México no se queda atrás en esos problemas, según datos de la Comisión Nacional de Agua (Conagua) señalan que existen 2,029 plantas de tratamiento de aguas residuales en operación, las cuales han tratado 42 por ciento de los 209.1 metros cúbicos sobre segundo (m^3/s) de este tipo de agua recolectada. A pesar de dicha cantidad tratada, la infraestructura utilizada para tratar aguas residuales (Figura 1) no siempre es la adecuada, ya que gran parte de la tecnología utilizada para esta actividad desprende gases de efecto invernadero (GEI), aunque también esto depende de la operación que se le dé a la planta.



Figura 1. Planta de tratamiento de aguas residuales.

El porcentaje de agua tratada y las consecuencias ante un mal uso de la infraestructura son resultado de los primeros datos obtenidos del estudio denominado Reducción de las Emisiones de Gases de Efecto Invernadero en el Tratamiento de Aguas Residuales de

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

América Latina y el Caribe, proyecto en el que trabajan conjuntamente la UNAM y el International Development Research Centre (IDRC), investigación que pretende la adopción de procesos y tecnologías más sustentables.

Se encontró que las tecnologías más empleadas son las lagunas de estabilización, seguidas por lodos activados y reactores tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), que representan 80 por ciento de la infraestructura de tratamiento de aguas residuales municipales en América Latina y el Caribe.

De acuerdo con el análisis, se determinó que los escenarios que generan menos emisiones totales de GEI son los tratados mediante UASB, sólo si el biogás es correctamente captado y quemado. No obstante, las lagunas de estabilización tienen alto potencial de mitigación, porque pueden cubrirse para recuperar y aprovechar eventualmente el biogás generado para producir electricidad. Sin embargo, es necesario invertir en investigación para desarrollar tecnologías de mitigación más eficientes, que permitan reducir la emisión de contaminantes, a través de los sistemas de tratamiento de aguas residuales [9].

1.3-Tratamiento de las aguas residuales en el estado de Querétaro.

En el estado de Querétaro el tratamiento de las aguas residuales es uno de los grandes retos que deben afrontar los tres órdenes de gobierno, los cuales deben lograr el tratamiento de todas las aguas residuales generadas (Figura 2), alcanzar el adecuado saneamiento de las aguas superficiales contaminadas, así como el cuidado y protección de las aguas subterráneas. También representa un desafío proteger de la contaminación de todos los cuerpos de agua. Esta encomienda no es de fácil realización, pero es indispensable el mayor esfuerzo. Se han tenido progresos significativos, pero persisten descargas de agua contaminada que no son sujetas de tratamiento alguno y se vierten a cielo abierto o en arroyos, las cuales en su momento se encuentran con otros cuerpos de agua que sí han tenido saneamiento y finalmente pueden llegar a reservorios o cauces de jurisdicción federal.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN



Figura 2. Planta de tratamiento de aguas residuales en Querétaro.

Las aguas residuales que reciben tratamiento y que cumplen la normatividad, pueden ser utilizadas para cierto tipo de riegos agrícolas, de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. La Comisión Estatal de Aguas (CEA) en Querétaro proporciona un tratamiento al agua residual que permite obtener el líquido cumpliendo con las características que marca esta norma.

La misma CEA, en la planta que tiene en sus instalaciones en la avenida 5 de febrero, obtiene aguas tratadas que cumplen con la NOM-003-SEMARNAT-1996 (Establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público.), las cuales sirven para su reúso en los servicios públicos y pueden tener contacto directo con los seres humanos, así se pueden aprovechar para riego de zonas verdes en camellones.

Sin embargo, resulta desafortunado que se lleven a cabo riegos agrícolas con aguas residuales, carentes de tratamiento alguno, por las consecuencias en contaminación de suelos y de los productos de estos cultivos que pueden llegar al consumo humano, afectando la salud de las personas.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Ha sido reportado a través de varios medios de comunicación, la contaminación de suelos de la zona de Santa María Magdalena en el municipio de Querétaro, atribuida al riego agrícola con aguas residuales, según investigadores de la UNAM, Campus Juriquilla, sin embargo, esta problemática no es reciente y compromete acciones firmes por parte del municipio y del estado.

Es indispensable asegurar el saneamiento de las aguas residuales que se utilizan con fines agrícolas, de acuerdo con la NOM 001 de Semarnat, para evitar el daño que provocan al medio ambiente y a la salud de la población, además de vigilar que se practiquen aquellos cultivos que sean permisibles; la salud de las familias de los campesinos que laboran en cultivos que utilizan aguas residuales se ve comprometida, así como la de los consumidores de sus productos; se requiere lograr una agricultura sustentable y cuidadosa del medio ambiente.

Una de las plantas de tratamiento que promete aumentar su capacidad de 750 litros/segundo a 1500 en su segunda etapa es la de San Pedro Mártir, lo cual podría proporcionar mayor cantidad de agua tratada en beneficio de la agricultura de Santa María Magdalena y evitar el uso del agua residual, además de servir para el riego de áreas verdes públicas e intercambiar aguas residuales por agua potable en plantas como Agrogen, para uso en sus procesos de producción. En este último caso, a manera de ejemplo, se puede disminuir el bombeo de aguas subterráneas o, por otro lado, si se decide la extracción del agua del subsuelo, puede incorporarse al sistema de distribución de agua potable que administra la CEA. Existen en el estado diversas zonas en las que se generan aguas residuales, en comunidades dispersas o como producto de actividades del sector agropecuario las cuales requieren avanzar en su atención.

En todo el país existen varios centros de investigación que trabajan en el tratamiento de aguas residuales, utilizando diferentes métodos tales como el Humedal Artificial de Flujo Combinado (HAFC), desarrollado por la Facultad de Química (FQ) de la UNAM y la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Xochimilco(UAM-X)[10].

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

También investigadores del Centro del Agua para América Latina y el Caribe en el Tecnológico de Monterrey, con ayuda de fondos del CONACYT investigan procesos de tratamiento de aguas residuales a través del uso de hongos y enzimas [11].

En la Unidad Académica del Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla, se investigan nuevos sistemas denominados lagunas microalgales de alta tasa, en los cuales existe una simbiosis microalga-bacteria, y en dónde se presenta remoción de la materia orgánica a velocidades significativamente mayores que en los sistemas lagunares convencionales [12].

En el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) varios grupos trabajan en esta línea de investigación de tratamiento de aguas residuales. Nuestro grupo de Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzados (PEOA) ha estado trabajando durante algunos años en el desarrollo de enfoques para la generación electroquímicamente del radical $\cdot\text{OH}$ in situ para que pueda ser utilizado para la oxidación de los contaminantes orgánicos en las aguas residuales [13-15]. El enfoque que hemos estado empleando se basa en la generación de H_2O_2 mediante la reducción de oxígeno en un electrodo carbonoso [16].

Junto con la producción electroquímica de H_2O_2 , se ha desarrollado el uso de electrodos de carbono activado y una resina que contiene hierro para proporcionar los iones ferrosos para llevar a cabo el proceso electro-Fenton [17,18].

Aunque la buena eficiencia de reactivo de Fenton es bien conocida, y se ha demostrado tener éxito en la degradación de una amplia gama de contaminantes recalcitrantes [14,19,20], se sabe poco acerca de su eficiencia con contaminantes biológicos. El objetivo de este proyecto es, por tanto, construir y ajustar parámetros en un dispositivo para llevar a cabo el proceso electro-Fenton en el tratamiento de aguas residuales.

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1-Importancia de los Procesos de Oxidación Avanzados en el tratamiento de aguas residuales.

Los tratamientos convencionales de desinfección de aguas residuales hoy en día no son capaces de reducir la contaminación biológica y destruir varios tipos de microorganismos, entre ellos los Huevos de Helminto. Uno de los reactivos más populares para llevar a cabo esta desinfección es el Hipoclorito de Sodio, el cual es obtenido de la oxidación electroquímica del cloro y en el mercado internacional existen varios reactores comerciales que son muy utilizados [21]. Sin embargo debido al valor de su potencial de oxidación, esta tecnología no es capaz de eliminar varios microorganismos peligrosos dentro de las aguas contaminadas con desechos humanos y debido a esto su utilización en estos casos es muy limitada.

Para poder resolver este problema relacionado con los microorganismos surgen los Procesos de Oxidación Avanzados (POA) como una solución fiable. Estos procesos han sido propuestos básicamente en los últimos años como alternativas eficaces en la depuración de suelos y aguas contaminadas (Figura 3), obteniéndose buenos resultados los cuales han sido reportados en varios trabajos [22,23].

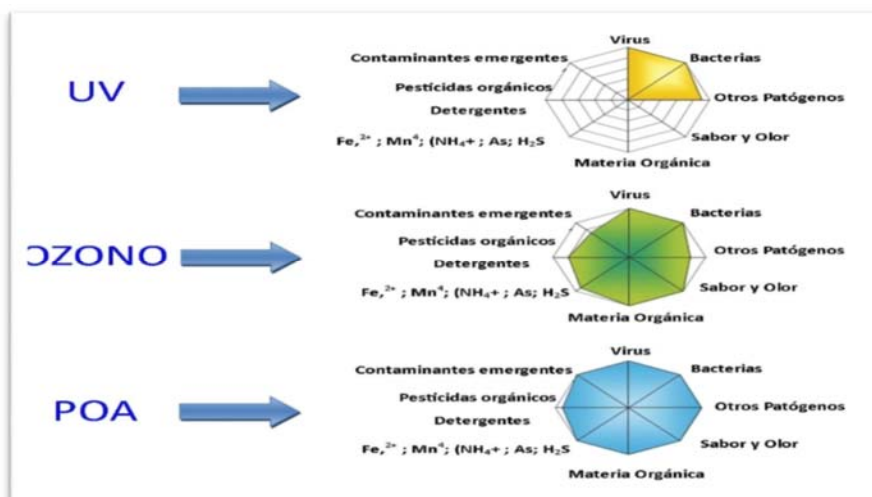


Figura 3. Diferentes procesos de oxidación y su espectro de acción.

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

La presencia de compuestos tóxicos y/o recalcitrantes supone un importante problema para los tratamientos biológicos convencionales [22]. Las tecnologías de separación actuales no son capaces de eliminar este problema ya que transfieren la contaminación de una fase a otra o generan un efluente más concentrado. Además, en los últimos años, la aparición de los denominados “contaminantes emergentes” (pesticidas, fármacos, entre otros) [24,25,23] genera un problema adicional debido a la escasa información disponible sobre sus efectos en el medioambiente o sus interferencias en los procesos biológicos.

Los POA se basan en procesos químico-físicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes [26,27]. Generan especies transitorias de gran poder oxidativo, principal y comúnmente, el radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$. Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee una alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica. Se pueden enumerar las siguientes características [26,27,22]:

- Mineralización de los contaminantes, especialmente los compuestos orgánicos recalcitrantes, hasta su completa transformación en dióxido de carbono, agua y aniones inorgánicos, evitando la formación de subproductos o residuos.
- Degradación de contaminantes orgánicos en compuestos más biodegradables y/o menos tóxicos.
- Eliminación de color y/o olor.
- Desinfección.

Cabe remarcar que la calidad del efluente final puede permitir su reciclaje y reutilización dentro de la propia industria, con lo que es posible solucionar el problema de vertidos de una forma económica y ambientalmente viable [28]. En la Tabla 1 se muestra un listado de los potenciales normales de oxidación-reducción en medio ácido de los principales oxidantes químicos, en la cual queda reflejado el elevado poder oxidante de los radicales hidroxilos con respecto a otros agentes oxidantes[26].

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Tabla 1. Poder de oxidación de varios agentes oxidantes.

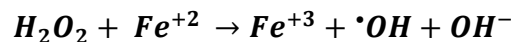
Especies	Potencial de Oxidación Oxidación (voltios)
Fluor	3.06
Radicales Hidroxilos (OH[•])	2.8
Oxígeno Atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de Hidrógeno	1.78
Hipoclorito	1.48
Cloro Libre	1.36
Hipobromito	1.33
Dióxido de Cloro	0.95

2.2 - El proceso Fenton.

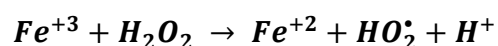
Entre los más prometedores POA para el tratamiento de aguas residuales, se encuentra la aplicación del proceso Fenton (una mezcla acuosa de iones de hierro y peróxido de hidrógeno que produce radicales hidroxilo), que se destaca por su alto poder de oxidación y cinética de oxidación rápida [29].

El mecanismo de reacción del proceso Fenton es representado por una serie de reacciones [30-32]:

- La oxidación de iones Fe^{2+} a iones Fe^{3+} para descomponer peróxido de hidrógeno en medio ácido y formar radicales hidroxilos es considerada la reacción principal del proceso Fenton.

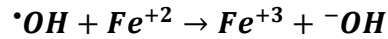


- La reducción de los iones Fe^{2+} al reaccionar con un exceso de peróxido de hidrógeno, para formar nuevamente ion ferroso y radical hidroperoxilo (Especie menos reactiva que el radical hidroxilo).

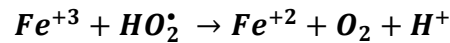


CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

- Reacción entre ion Fe^{3+} y radical hidroxilo.



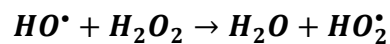
- Regeneración del ion Fe^{3+} .



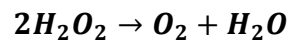
- La recombinación de los radicales hidroxilos.



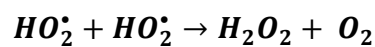
- Reacción entre peróxido de hidrogeno y radical hidroxilo.



- Descomposición de peróxido de hidrógeno a oxígeno molecular y agua.



- Recombinación de radicales hidroperoxilo.



Los principales problemas asociados a esta tecnología involucran el alto precio del peróxido de hidrogeno comercial y los costos operativos asociados con el manejo y el mantenimiento de la concentración apropiada de este compuesto durante el proceso [29].

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.3-El proceso Electro-Fenton.

Recientemente han surgido los llamados Procesos de Oxidación Electro Avanzados (POEA) [33], los cuales se basan en la generación electroquímica del radical hidroxilo, que puede reaccionar no selectivamente con la mayoría de los compuestos orgánicos hasta su mineralización a CO_2 , agua e iones inorgánicos [34-37]. El proceso de electro-Fenton es uno de los (POEA) más populares y útiles con algunas ventajas tales como baja generación de lodos, alta eficiencia de eliminación de contaminantes y generación de peróxido de hidrógeno. El mecanismo de este proceso ha sido estudiado en detalle en la literatura [38-43]. Este proceso de electro-Fenton implica la generación catódica inicial de H_2O_2 y/o producción anódica de sacrificio de Fe (II). Por otra parte, Fe (II) puede ser regenerado a través de la reducción de Fe (III) en el cátodo que asistirá a la función catalizadora de hierro en el proceso [44]. Además el radical $\cdot\text{OH}$ puede ser producido directamente por la oxidación del agua en el ánodo [45].

Este proceso tiene varias ventajas entre las cuales destacan [46] :

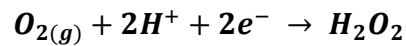
- El peróxido de hidrogeno puede ser constantemente generado in situ eliminando la necesidad de almacenamiento y manejo del mismo.
- El proceso puede realizarse a temperatura y presión ambiente.
- El ion ferroso puede ser electroquímicamente generado en el cátodo, minimizando las cantidades de lodos generados en el proceso.
- El oxígeno o burbujeo de aire mejoran la mezcla de la solución.
- No se requiere el manejo ni almacenamiento de peróxido de hidrogeno.

Sin embargo, presenta algunas desventajas ya que el peróxido de hidrógeno puede acumularse en la interface de solución del cátodo y puede ser parcialmente descompuesto [46].

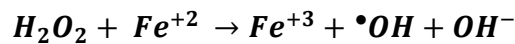
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

De acuerdo con algunos autores [47,48] involucra tres reacciones principales:

- 1) Generación de peróxido de hidrogeno a partir de oxígeno disuelto en la superficie del cátodo.



- 2) Generación de radical hidroxilo entre el peróxido de hidrogeno y el ion ferroso.



- 3) Degradación de los compuestos orgánicos por acción de los radicales hidroxilos.



Los procesos electro-Fenton utilizan diversos materiales para la electrogeneración del peróxido de hidrogeno y la producción de radicales hidroxilos, entre los cuales destacan el platino, diamante dopado con boro, grafito y acero inoxidable como materiales de ánodo y como materiales de cátodo se ha reportado el uso de membranas de carbono, grafito, óxidos de hierro/ nanotubos de carbón, hierro, esponja de carbón entre otros.

Hace algún tiempo se viene proponiendo el uso de carbón activado como material catódico en reactores electro-Fenton[17], así como ánodos de acero inoxidable y titanio. Sin embargo, la mayoría de los autores se limitan a reportar el mecanismo de oxidación y las posibles rutas de degradación de un contaminante en particular.

El proceso electro-Fenton ha sido utilizado en la degradación de distintos compuestos orgánicos, entre ellos están compuestos fenólicos, pesticidas, herbicidas, lixiviados y colorantes sintéticos.

Estos últimos son de especial atención ya que una disposición inapropiada de este tipo de colorantes resulta en la contaminación de distintas matrices tales como aguas superficiales, subterráneas y suelos. Debido a su resistencia a la degradación biológica

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

y su alta estabilidad, son difíciles de tratar mediante métodos convencionales, por tanto se requiere de técnicas más potentes para lograr la eliminación de los mismos [49].

Entre algunos de los colorantes que se han tratado mediante el proceso electro-Fenton se encuentran: azobencenos, azul de metileno, naranja de metilo, amarillo ácido 36, rojo de metilo, rojo ácido 14, Camín índigo, amarillo ocaso FCF, naranja II entre otros[50].

2.4-Resinas de intercambio iónico en los procesos de tratamiento de aguas residuales.

Aunque en este trabajo no se realizan muchos experimentos relacionados con las características y propiedades de la resina se considera importante conocer ciertos parámetros de la misma los cuales se explican a continuación. En el campo del tratamiento de aguas residuales las resinas de intercambio iónico juegan un papel importante. El intercambio de un ión es un proceso reversible y rápido, en el cual los iones presentes en el efluente acuoso, son reemplazados por iones que se liberan de una resina de intercambio iónico[51]. Las resinas de intercambio iónico 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 el intercambio [52].

Esta sustitución se ilustra en la Figura 4 tomando como ejemplo el intercambio entre el ión sodio, Na^+ , que se encuentra en los sitios activos de la matriz R, y el ion calcio, Ca^{2+} presente en la disolución que contacta dicha matriz.

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

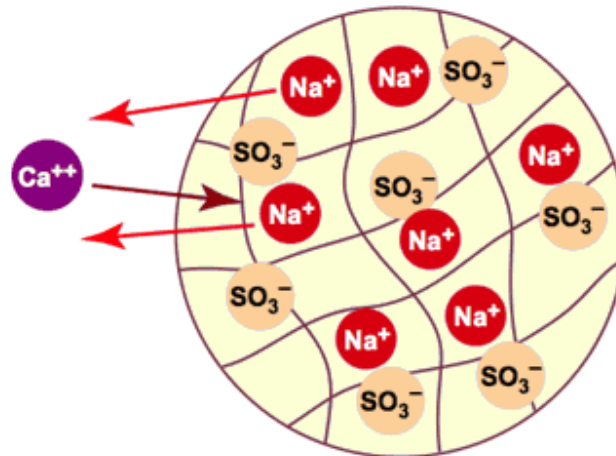


Figura 4. Proceso de intercambio iónico en una resina.

Un ion es un átomo o grupo de átomos que tiene una carga eléctrica, en ese orden de ideas los iones que tienen carga positiva se les llama cationes por lo general metales, mientras que los iones con carga negativa son llamados aniones generalmente no metales [53]. Mediante el proceso de intercambio iónico se pueden cambiar cationes como el Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , K^+ , y aniones como el Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- , CO_3^{2-} y SO_4^{2-} los que son característicos en muestras de aguas.

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 funciones tomando iones de soluciones y cediendo cantidades equivalentes de otros iones. En los copolímeros de estireno, las cadenas de estireno se enlazan mediante el divinilbenceno y el contenido de este último está directamente relacionado con la resistencia mecánica e inversamente proporcional con su porosidad [52].

Es sabido que existen básicamente 2 tipos de resinas, resinas de intercambio catiónico y resinas de intercambio aniónico (Figura 5). Las resinas catiónicas liberan iones hidrógeno H^+ u otros iones para el intercambio por cationes que por lo general son

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

metales pesados presentes en agua. Las resinas aniónicas liberan iones OH u otros iones con cargas negativas en intercambio por iones impuros con carga negativa [53].

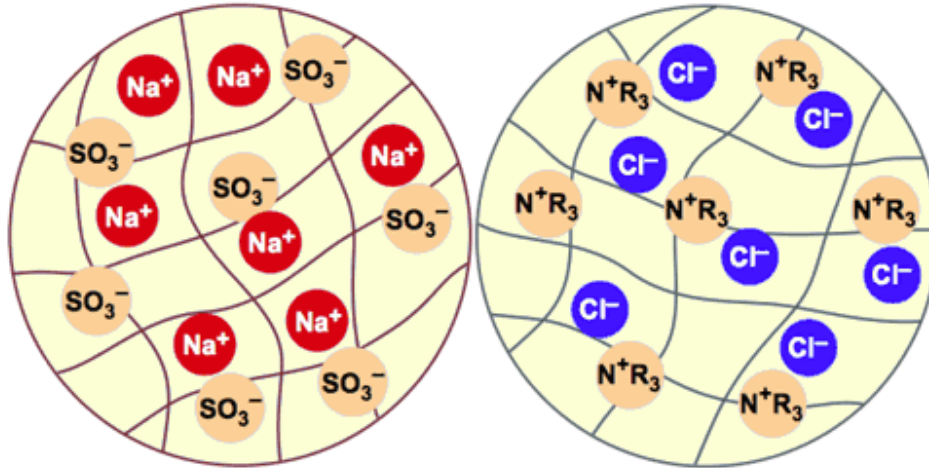


Figura 5. Ejemplo de una resina catiónica y una aniónica.

2.4.1-Propiedades de las resinas de intercambio iónico.

Las resinas de intercambio iónico pueden clasificarse según su estructura de red de la siguiente manera:

-Resinas tipo gel: Se conocen como resinas microporosas ya que presentan tamaños de poro relativamente pequeños. En estas resinas el fenómeno swelling es muy importante, ya que se hinchan en función del porcentaje de agente entrecruzante empleado durante la polimerización y del disolvente en el que se encuentre la resina. Por ejemplo, una resina con baja proporción de divinilbenceno se hinchará mucho en disoluciones acuosa, abriendo ampliamente su estructura, lo cual permitirá la difusión de iones de gran tamaño [54].

-Resinas macroporosas: estas son las llamadas macroreticulares. Durante la síntesis de las resinas se utiliza un co-solvente que actúa interponiéndose entre las cadenas poliméricas creando grandes superficies internas. Este disolvente se elimina una vez formada la estructura rígida del polímero. Las perlas tienen una relación área/volumen mayor que las resinas tipo gel, por tanto, mayor capacidad de intercambio. Su estructura

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

macroreticular favorece la difusión de los iones, mejorando por tanto la cinética de intercambio. Poseen porosidad artificial adicional la cual es obtenida por la adición de sustancias diseñadas para este propósito.

-Resinas isoporosas: Se caracterizan por tener un tamaño de poro uniforme, por lo que aumenta la permeabilidad de los iones. Son resinas de alta capacidad, regeneración eficiente y de coste más bajo que las resinas macroporosas[54].

Las resinas de intercambio iónico también pueden clasificarse según el grupo funcional que las constituya [55]:

-Resinas catiónicas de ácido fuerte: Se producen por sulfonación con ácido sulfúrico, por lo que el grupo funcional que tienen es el ácido sulfónico, HSO_3^- .

-Resinas catiónicas de ácido débil: El grupo funcional es un ácido carboxílico COOH , presente en uno de los componentes del copolímero.

-Resinas aniónicas de base fuerte: Son obtenidos a partir de la reacción de copolímeros de estireno-divinilbenceno clorometilados con aminas terciarias. El grupo funcional es una sal de amonio cuaternario, NR_4^+ .

-Resina aniónica de base débil: Resinas funcionalizadas con grupos de amina primaria, $-\text{NH}_2$ -, secundaria, NHR -, y terciaria, NR_2 -. Suelen aplicarse a la adsorción de ácidos fuertes con buena capacidad.

-Resinas quelatantes: En estas resinas el grupo funcional tiene las propiedades de un reactivo específico al formar quelatos selectivamente con algunos iones metálicos.

Los átomos que comúnmente se encuentran en la resina son azufre, nitrógeno, oxígeno y fósforo, que forman enlaces de coordinación con los metales. Sus ventajas sobre las demás es la selectividad que muestran hacia metales de transición y que el carácter de

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

ácido débil del grupo funcional facilita la regeneración de la resina con ácido mineral [56].

2.4.1.1 Capacidad de intercambio de la resina.

Es una de las características más importantes de un cambiador de iones y es definida como el número de grupos funcionales por unidad de masa o volumen del cambiador; indica la cantidad de iones que puede retener el cambiador. Se expresa en miliequivalentes de iones por gramo de resina (meq/g) seca o por cm³. Para cambiadores catiónicos la forma de referencia es H⁺ y para aniónicos el Cl⁻. La capacidad de una resina se expresa como:

$$C_s = \text{Miliequivalente de ión cambiante / gramos de resina seca}$$

Debido a su afinidad por el agua, muchas veces se prefiere determinar la capacidad de la resina secada al aire mediante volumetría ácido-base [55].

2.4.1.2 Equilibrio de cambio iónico.

La reacción de cambio entre la resina y la disolución tiene lugar mediante un equilibrio, aplicándose a esta reacción las mismas leyes que rigen los equilibrios. Suponiendo una reacción de intercambio catiónico:



La constante termodinámica del equilibrio será:

$$K^{M_x} = \frac{(R_n^- - M^{n+})(X^+)_s^n}{(R_n^- - X^+)^n (M^{n+})_s}$$

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Esta constante se denomina coeficiente de selectividad, cuyo valor medirá la afinidad de ion en disolución, Mn^+ , respecto a la resina en una forma determinada, $R^- - X^+$, donde X^+ es la especie metálica cambiante. De la misma manera se considera un equilibrio de cambio aniónico, definiendo el coeficiente de selectividad de un anión en disolución frente a un determinado intercambiador.

Se define el coeficiente de distribución (D) de un ión M sobre un cambiador como el cociente entre la concentración de M en la resina y la concentración de M en la disolución:

$$D^M = \frac{(M)_{Res}}{(M)_{Sol}}$$

Que está relacionado con el valor del coeficiente de selectividad:

$$D^M = K^M_x \frac{(X)^n_{Res}}{(X)^n_{Sol}} = K^M_x * A$$

Donde A es el valor del coeficiente de las concentraciones de X en la disolución y en el cambiador respectivamente. El valor de $(X)_{Res}$ se considera constante e igual a la capacidad de la resina. También $(X)_{Sol}$ será constante ya que siempre existirá gran exceso de iones en disolución; por tanto, A se considera una constante.

El coeficiente de distribución no proporciona información acerca de la proporción de un ión absorbido o no por una resina. Para determinar esta proporción debe considerarse la cantidad de resina (en gramos) y el volumen de la disolución (V, en mL) puestos en contacto. Así, el valor del coeficiente de distribución de un ión M sobre un intercambiador,

en unas condiciones determinadas se calculará determinando la cantidad de M que es retenido por gramo de resina puesto en contacto con un volumen medido de disolución que contiene una concentración conocida de M[54]:

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

$$D^M = \text{mmoles de M/g de resina/mmoles de M/g de disolución}$$

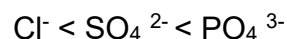
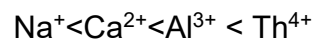
2.4.1.3 Selectividad:

Propiedades de los intercambiadores iónicos que se refiere a la afinidad que se tiene por un ión que por otro. La selectividad de una resina por un ión determinado se mide con el coeficiente de selectividad K.

La selectividad depende de interacciones electrostáticas que se establezcan entre el ion y el intercambiador y de la formación de enlaces con el grupo ionogénico. La regla principal es que un intercambiador preferirá iones con los que forme los enlaces más fuertes. La estructura de poro y la elasticidad del intercambiador son también factores que influyen en la selectividad, como ocurre con las zeolitas. Su estructura de poro rígida les permite actuar como tamices moleculares, impidiendo la entrada de ciertos iones sencillamente por su tamaño. La selectividad de un cambiador es una medida de la afinidad diferencial de las resinas hacia una serie de iones [56].

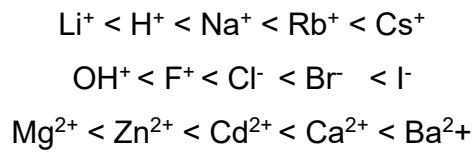
La selectividad depende de la naturaleza de los iones a ser intercambiados, de la naturaleza del cambiador y de la composición de la disolución. En concentraciones moderadas de soluciones acuosas, estará más fuertemente retenido un ión de acuerdo a lo siguiente [54]:

1) Un ión se encontrará más fuertemente retenido cuanto mayor sea su carga:



2) En casos en los cuales exista igualdad de carga, la afinidad será mayor cuanto menor sea el radio del ion hidratado:

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS



2.4.2 Procesos Fenton y Electro-Fenton utilizando resinas de intercambio catiónico como fuente de hierro.

Para llevar a cabo los procesos Fenton y electro-Fenton es muy importante una fuente que suministre los iones de hierro. Varios trabajos utilizan resinas de intercambio iónico como soportes de hierro, como por ejemplo en el trabajo desarrollado por Jonathan y colaboradores [57], donde estudian resinas de intercambio iónico Amberlita y Purolita a través de mediciones espectroscópicas y carbono orgánico total (COT) usando como modelo una solución acuosa de colorante Naranja II. En este trabajo se pudo demostrar que el proceso puede llevarse a cabo con cualquiera de los materiales de soporte de hierro en estudio. Estas resinas pueden incorporar entre 59 y 65 mg Fe / g de sustrato [57].

La degradación del ácido salicílico utilizando resinas soportadas con Fe como catalizadores de la reacción de Fenton también ha sido evaluada. Se encontró que para alcanzar el 100 % de remoción de 100 ppm del ácido salicílico se utilizaron 10 g de resina cargada con Fe y 2 lámparas de luz UV de 8 watts durante 2 horas de tiempo de reacción[52].

En la Figura 6 se describe el mecanismo de reacción seguido por la resina de intercambio catiónico para la degradación de contaminantes orgánicos (ácido salicílico).

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

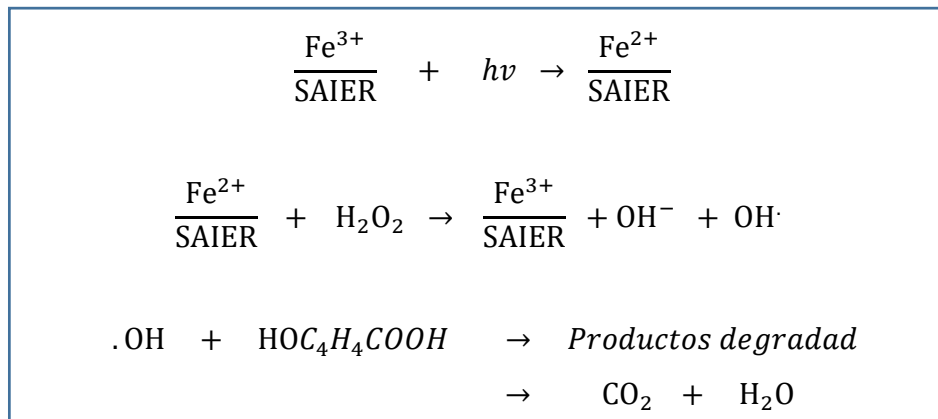


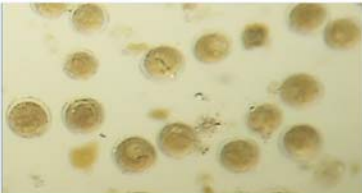
Figura 6. Mecanismo de reacción de la resina soportada con Fe.

A los iones férricos que se encuentran soportados sobre la superficie de la resina, se les aplica luz UV la cual permite la foto-reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} , que al entrar en contacto con el H_2O_2 genera radicales OH^- y por ende se da el ataque a la materia orgánica llevando la formación de CO_2 y H_2O .

2.5 Aguas residuales contaminadas con huevos de helmintos.

Hay gran cantidad de evidencia sobre el riesgo de enfermedades gastrointestinales causadas por microorganismos patógenos contenidos en las aguas residuales [58]. Los huevos de helminto(hh) de *Ascaris lumbricoides* (Tabla 2), un parásito intestinal humano, son altamente resistentes a los procesos de desinfección debido a sus capas externas robustas[59].

Tabla 2. Imagen del microorganismo y dosis en las aguas residuales.

	Concentración en el efluente de un tanque séptico y aguas residuales NMP / 100 mL	Dosis infecciosa, expresado como número de organismos
Huevos de Helminto	$10^1 - 10^3$	1 - 10

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Teniendo en cuenta la resistencia característica de hh a las especies oxidantes, como el cloro, lo primero que se decidió fue analizar el proceso de electro-Fenton desarrollado, para el estudio de la eliminación de los HH en las aguas residuales usando el reactivo de Fenton.

2.6 Justificación del Proyecto.

Uno de los grandes problemas que presentan los sistemas electro-Fenton es que para que se lleve a cabo la reacción es necesario un pH de trabajo entre 3 y 4, además se necesita una fuente de hierro que suministre los iones. La neutralización de este efluente una vez terminado el proceso y la remoción de los compuestos de hierro formado implican grandes costos y encarecen estos procesos.

Una solución que se propone en este trabajo de tesis para eliminar estos problemas es construir un sistema vertical de flujo continuo que conste de 3 compartimentos como se muestra en la Figura 7. Los compartimentos 1 y 3 tendrían resina cargada con protones y hierro, el compartimento intermedio se empaquetaría de CA modificado.

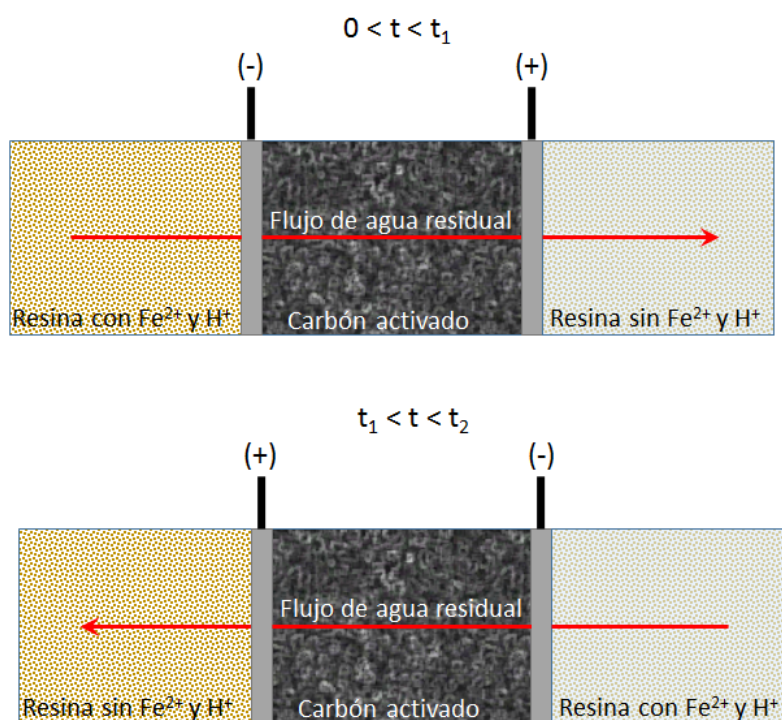


Figura 7. Esquema del principio de funcionamiento del sistema propuesto.

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El peróxido de hidrogeno se genera electroquímicamente a partir de la reacción de reducción de oxígeno vía 2 electrones, utilizando una tela de carbón como cátodo y ánodo en el compartimento central.

La resina polimérica de intercambio catiónico se modificó con una disolución de hierro y con protones para dar lugar a un proceso electro-Fenton en el compartimento central empacado con carbón activado.

Para poder evaluar el funcionamiento del sistema se realizaron varios experimentos donde se determinaron tiempos de retención, comportamiento del pH, liberación de hierro entre otros. Además, se utilizó el colorante Naranja II como contaminante modelo para el proceso electroquímico. Posteriormente se realizaron los primeros experimentos con los microorganismos.

2.6.1 Hipótesis

El acoplamiento de dos compartimientos con resinas de intercambio iónico cargadas con hierro y protones y separadas por un tercer compartimento con un empaque polarizado de carbón activado, promoverá el acoplamiento de fenómenos de adsorción y electro-Fenton, lo que permitirá tratar agua contaminada con patógenos resistentes a los sistemas convencionales de tratamiento (huevos de helminto).

2.7 Objetivos.

2.7.1 Objetivo General.

Construir y evaluar un dispositivo para generar el proceso electro-Fenton a escala de laboratorio y tratar aguas contaminadas con huevos de helminto.

2.7.2 Objetivos Específicos.

- Construir un dispositivo de tipo lecho empacado para generar el proceso electro-Fenton a escala de laboratorio.
- Preparar y caracterizar los materiales a utilizar en el dispositivo (Carbón activado granulado y resina de intercambio iónico Amberlita IR-120).

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

-Evaluar el sistema electro-Fenton utilizando un contaminante modelo el colorante Naranja II.

-Evaluar el sistema electro-Fenton utilizando agua contaminada con huevos de helminto.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1- Caracterización y preparación de la resina de intercambio iónico.

Para realizar los experimentos la resina utilizada fue la resina de intercambio catiónico fuerte AMBERLITA IR-120 como se muestra en la Figura 8. A esta resina se le realizaron tratamientos previos y fue modificada para su posterior uso. Varios análisis se le realizaron para comprobar que la resina había capturado iones de hierro.



Figura 8. Resina utilizada para los experimentos.

3.2- Preparación y modificación del Carbón Activado Granulado (CAG).

El carbón activado con el cual se realizaron los experimentos fue del distribuidor Clarimex, con un VG 14x35mm, granular de madera y tratado con Ácido Fosfórico a temperatura promedio de 400°C a 600°C. A este carbón (Figura 9) se le realizaron distintos tratamientos para su limpieza superficial y eliminación de posibles restos de sales dentro de los poros, así como para lograr una modificación de los grupos funcionales superficiales.



Figura 9. Carbón activado utilizado en los experimentos.

3.3- Construcción del dispositivo para realizar los experimentos.

Se construyó para realizar los experimentos un dispositivo utilizando jeringas plásticas de 20 mL como se muestra en la (Figura 10), este dispositivo está formado por 3 compartimentos. Cada uno tiene un volumen total de 26 mL. En la unión entre cada compartimento se colocó una tela de carbón entre dos juntas de goma para evitar fugas y se presionó con tornillos de acero inoxidable. Los compartimentos superior e inferior cada uno se llenaron con 12 g de resina y el compartimento central con 7 g de carbón activado.

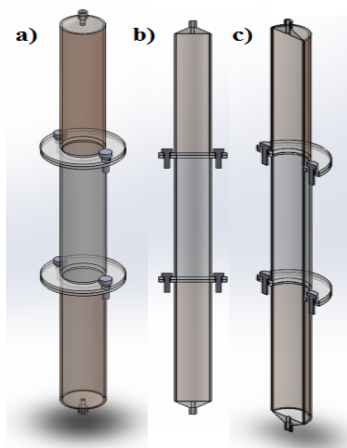


Figura 10. Esquema del dispositivo usado, a) isométrica, b) frontal y c) vista en sección transversal.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Una bomba peristáltica modelo Cole-Parmer Masterflex 77200-62 se utilizó en todos los experimentos para proporcionar un flujo continuo de 11 mL/min.

3.4- Producción de peróxido de hidrogeno.

En la obtención de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) mediante la reducción del oxígeno, se realizó utilizando el compartimento central de carbón activado (CA). Se llevaron a cabo voltamperometrías lineales con el fin de evaluar el potencial en el cual se lleva a cabo la reducción del oxígeno a H_2O_2 . Se utilizó una ventana de potencial desde 0.2 de -1.2 V vs Ag / AgCl. El contacto eléctrico con el cátodo (electrodo de trabajo) se hizo a través de la tela de carbón que se colocó entre el primer(C-1) y segundo(C-2) compartimentos(identificados con flechas amarillas en la Figura 11). El contraelectrodo consistió en la tela de carbón que se encuentra entre los compartimentos C-2 y C-3 (identificados con flechas amarillas en la Figura 11).

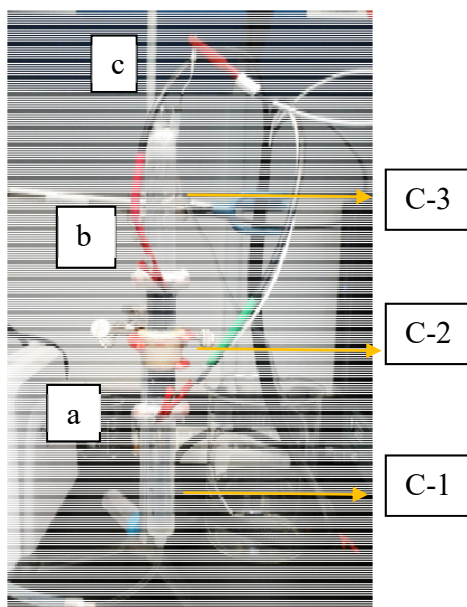


Figura 11. Esquema del dispositivo para las pruebas electroquímicas: (a) electrodo de trabajo, (b) contraelectrodo y (c) electrodo de referencia de Ag / AgCl.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.5- Determinación de la cantidad de hierro desorbido.

Para cuantificar la cantidad de hierro que se desorbe en el dispositivo, mientras que un efluente (0,05 M sulfato de sodio) con un pH de 3 o 7 fluye a través de ella, se realizaron mediciones de hierro en el efluente de salida [60], durante un periodo de 3 horas. Para llevar a cabo este experimento se utilizaron tres configuraciones, la primera con resina intercambiada con hierro en el compartimiento del lado izquierdo solamente, es decir, ningún otro compartimento relleno en la disposición. Mientras que la segunda configuración incorpora el compartimento central que contiene carbón activado, la última configuración incluyó además de todo lo anterior, también la resina intercambiada con sodio en el compartimento de la derecha.

Para determinar la cantidad de hierro que va desorbiendo del dispositivo se utilizó el método de la fenantrolina para determinación de hierro II utilizado en otros trabajos [61], empleando el espectrofotómetro con una longitud de onda de 510 nm. Previamente se realizó una curva de calibración para conocer la concentración de hierro (II).

Se desarrolló de la manera siguiente:

1. Tomar 25 mL de la muestra generada a la salida del reactor
2. Agregar 2.5 mL de fenantrolina al 10%
3. Agregar 0.5 mL de clorhidrato de hidroxilamina al 10%, y 4 mL de acetato de sodio al 10%
4. Aforar a 50 mL.
5. Realizar la lectura en el espectrofotómetro a la longitud de onda ya mencionada.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.6- Estudio del comportamiento del pH.

Además de las corridas experimentales para los estudios de desorción de hierro, también se llevaron a cabo estudios de la liberación de protones a través del dispositivo. De esta manera, se midieron valores de pH del efluente de salida del dispositivo, usando las tres diferentes configuraciones de trabajo.

3.7 - Experimentos de degradación de un colorante modelo.

Basándonos en trabajos anteriores de nuestro grupo de investigación [57,62], los experimentos de degradación de un colorante modelo fueron los primeros en ser considerados para probar el funcionamiento de este dispositivo de flujo continuo. De esta manera, los experimentos de degradación del contaminante modelo Naranja II en 0,05 M de sulfato de sodio como electrolito soporte se llevaron a cabo. Se utilizó un flujo de 11 mL/min, además se aplicó una diferencia de potencial continua de -0,640 V vs Ag / AgCl entre el ánodo y el cátodo. Se tomaron muestras de 10 mL cada 10 minutos para el análisis de Carbono Orgánico Total (COT) y la degradación del color. Los experimentos de control para evaluar la contribución del carbón activado en la degradación del color y en los valores de COT, también se realizaron en el mismo dispositivo, pero sin aplicar energía eléctrica.

3.8- Primeros ensayos de destrucción de huevos de helminto mediante el proceso electro-Fenton.

Estos parásitos intestinales tienen una gran resistencia a las especies oxidantes, como el cloro, por lo cual primero se realizaron experimentos utilizando el reactivo Fenton para el estudio de la eliminación de los huevos de helminto en las aguas residuales. Para estas pruebas, nos centramos en muestras de agua contaminada obtenida a partir de la entrada de la planta de tratamiento de aguas de nuestro

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

centro de investigación con una determinada cantidad de huevos de helminto . La cantidad media inicial de huevos de helminto en estas muestras de agua fue de 110.000 huevos/ L.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1-Principio de funcionamiento del dispositivo.

Los procesos electro-Fenton convencionales presentan algunos problemas debido a que generan compuestos de hierro resultantes y el efluente final de estos presenta valores de pH ácido entre 2.5 y 3.5, los cuales deben ser neutralizados. Con el objetivo de eliminar estos problemas es que se construyó un dispositivo de tres compartimentos. Su principio de funcionamiento se basa en acoplar 2 compartimentos cargados con resina de intercambio catiónico a uno intermedio lleno de carbón activado (CA) como se muestra en la figura 9. En este sistema, el primer compartimento se carga con resina modificada con protones e iones de hierro, los cuales se mueven con ayuda de la disolución que fluye a través de este, cambiando el pH de la misma y facilitando que se lleve a cabo el proceso electro-Fenton reteniendo tanto protones como iones de hierro en el compartimento central. El otro compartimento cargado con resina (compartimento de la derecha) recoge los iones y protones a medida que salen del compartimento central mientras $0 < t < t_1$, donde t es el tiempo de transcurso del experimento y t_1 es el tiempo donde se intercambia tanto de flujo como la polarización del sistema. En el instante en que $t \geq t_1$ se invierte la dirección del flujo de la disolución y el potencial, de manera que el proceso se inicia nuevamente (véase la Figura 7).

4.2-Preparación de resina de intercambio iónico.

Para llevar a cabo la preparación de la resina intercambiada con hierro la cual funcionó como donador de estos iones, se activó con una disolución al 5% de H_2SO_4 durante una hora de acuerdo con trabajos anteriores[13,57]. A continuación, el intercambio de la resina se realizó con una disolución de sulfato de hierro 0,2 M durante 50 min utilizando agitación continua. La preparación de la resina intercambiada con sodio la cual funcionó como receptor de iones de hierro y protones, se hizo a través del contacto de la resina con una disolución de NaOH al 5% durante una hora con agitación continua. Después de los tratamientos anteriores ambas resinas se enjuagaron con agua destilada y se pusieron a secar durante 10 horas a $75^\circ C$. La resina intercambiada con sodio y hierro, se muestra a continuación en la Figura 12.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

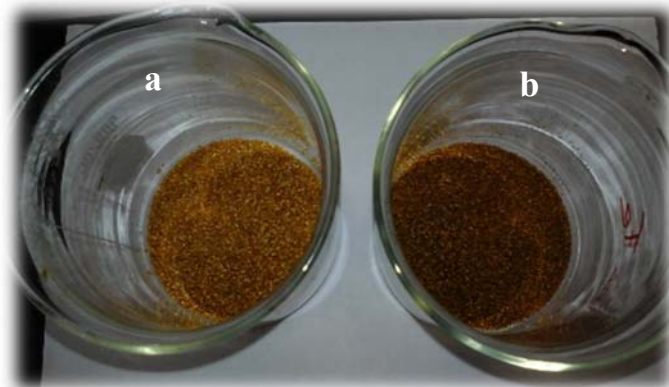


Figura 12. Resina de intercambio iónico modificada con (a) sodio y (b) hierro.

En los análisis realizados a la resina de intercambio modificada con hierro a través de, Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) y un mapeo de colores por elementos y general, se puede observar en las figuras 13 y 14 la presencia de hierro en la misma por el color azul en su interior. Esta información es importante ya que asegura que nuestra resina ha sido modificada sin ningún problema.

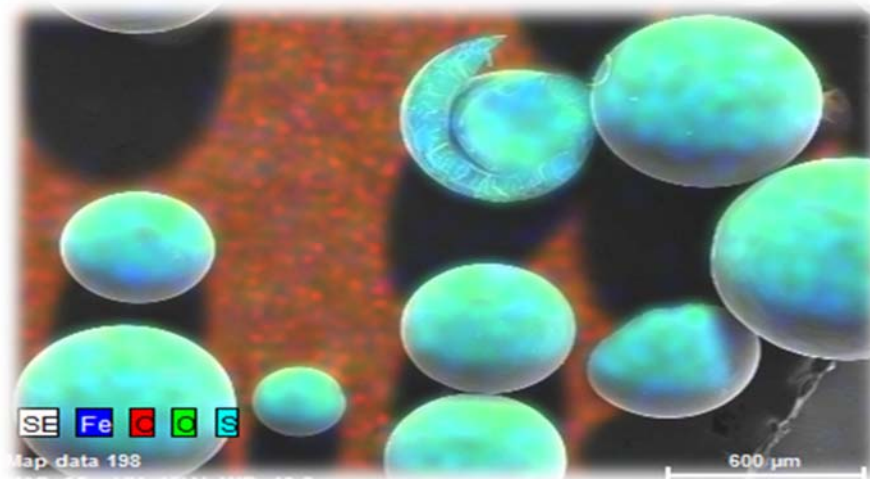


Figura 13. Mapeo general de la resina donde se demuestra la presencia de hierro.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

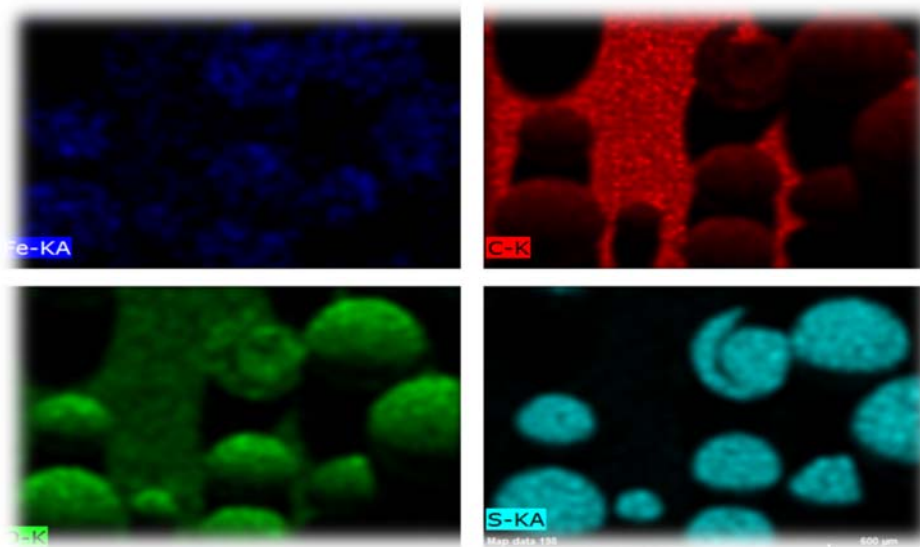


Figura 14. Mapeo por elementos en la resina donde se demuestra la presencia de hierro.

Además, a la resina modificada se le realizó un análisis elemental (ver Figura 15) donde nuevamente se puede observar la presencia de picos característicos de hierro, reafirmando así la presencia de hierro en la resina.

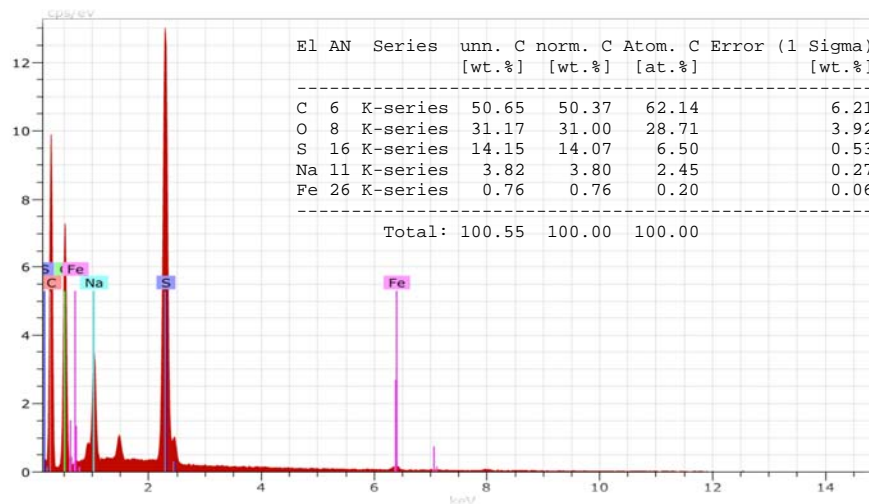


Figura 15. Espectro de EDX donde se observan los picos de hierro, evidenciando la presencia de hierro en la resina.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3-Preparación y modificación del carbón activado.

El carbón activado primero fue tratado con una disolución de HCl 0,01 M por 20 minutos para eliminar cualquier resto de sales que pudiera haber quedado dentro de sus poros. Después fue modificado con una disolución de HNO₃ al 10 % por 15 horas para lograr una adecuada modificación superficial y conseguir cierta conductividad en el mismo.

En la figura 19 se pueden observar las micrografías electrónicas de dos muestra de CAG, una modificada y la otra sin modificar, se puede observar que en el caso la muestra sin modificar las estructuras de los poros están ordenadas con un diámetro de poro aproximado de 10.81 μ m y en el caso de la modificada se vuelven irregulares con un diámetro aproximado de poro 29.71 μ m, esto ocurre debido al ataque del ácido nítrico, el cual probablemente destruye las paredes de los poros, incrementado el diámetro de los mismos y por tanto el área superficial del material. Esto ha sido previamente reportado[63].

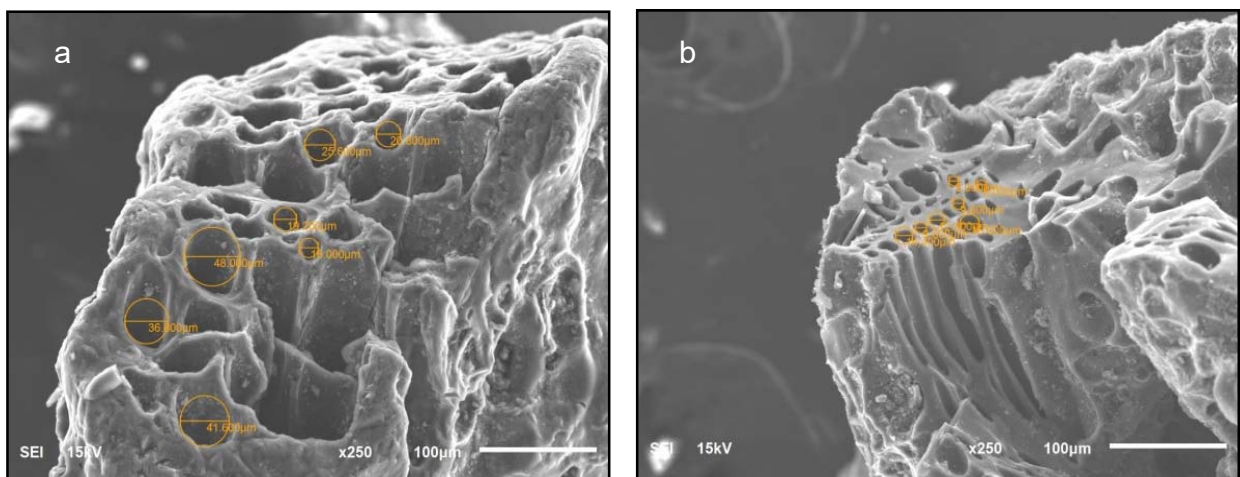


Figura 16. Micrografías de CAG modificado (a) y sin modificar (b), donde se observa diferencias en cuanto a diámetro de poros.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.4-Proceso de desorción de hierro a valores de pH ácidos y neutro.

Para determinar el tiempo donde se debe invertir el proceso, es decir para determinar el valor de t_1 , se realizaron experimentos de desorción de hierro a pH 7 y pH 3 que son los valores extremos donde se decidió trabajar, ya que casi todas las aguas residuales presentan un pH cercano a 7 y para poder llevar a cabo la reacción electro-Fenton se necesita un pH ácido entre 3 y 4 aproximadamente.

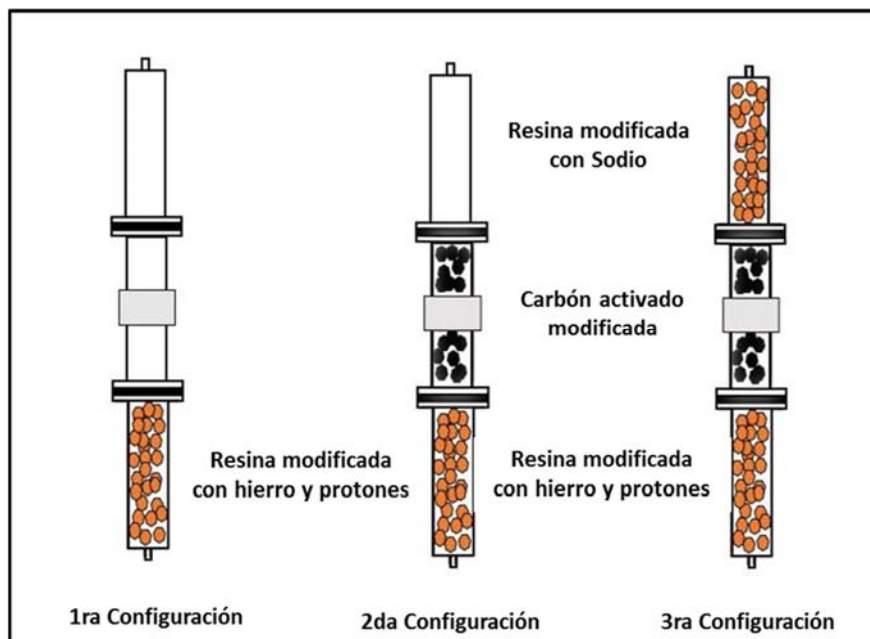


Figura 17. Esquema de las configuraciones de trabajo.

Para realizar las mediciones de la cantidad de hierro en el efluente del dispositivo, se llevaron a cabo experimentos durante 3 horas a los valores de pH antes mencionados.

En los experimentos se utilizaron tres configuraciones de trabajo, la primera configuración contemplaba solamente el uso de la resina modificada con hierro y protones en el primer compartimento o inferior (ver Figura 17), la segunda configuración además de la resina con hierro y protones también se incorporó carbón activado en el compartimento central y la última configuración consta de 2 compartimentos que incluyen resinas modificadas con hierro y sodio, además el del medio con carbón activado.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Puede observarse que a valores de pH 3 se obtiene la mayor desorción de hierro en la disolución cuando se utiliza la primera configuración (ver Figura 17), en cambio con las configuraciones 2 y 3, la cantidad de hierro en el efluente disminuye inicialmente, sin embargo, hay un aumento en la desorción de hierro alrededor de 50 minutos lo cual indica que el sistema ya está saturado y no retiene más hierro.(ver Gráficos 1 y 2).

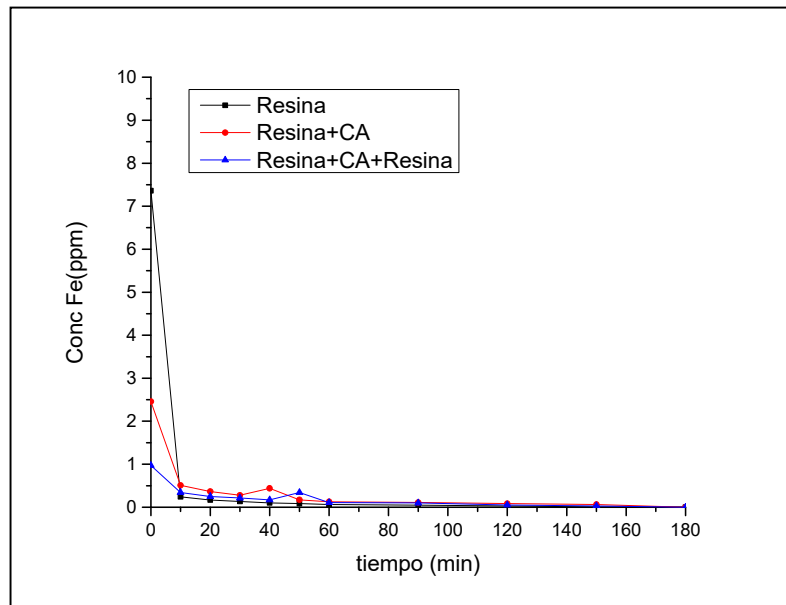


Gráfico 1. Desorción de hierro a pH 3 con las 3 configuraciones de trabajo.

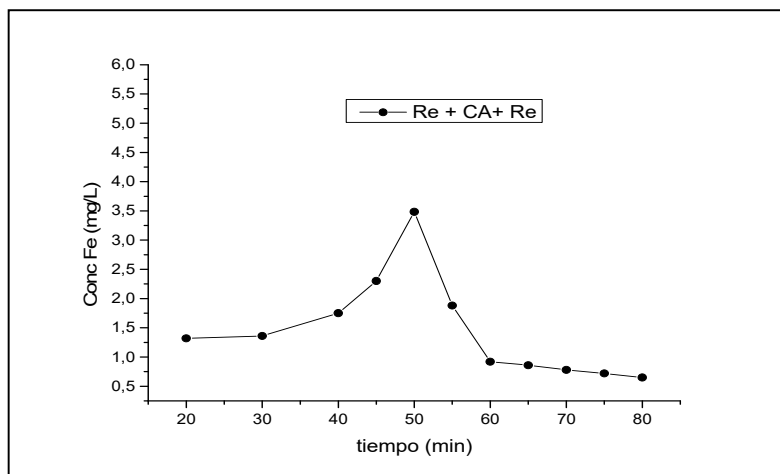
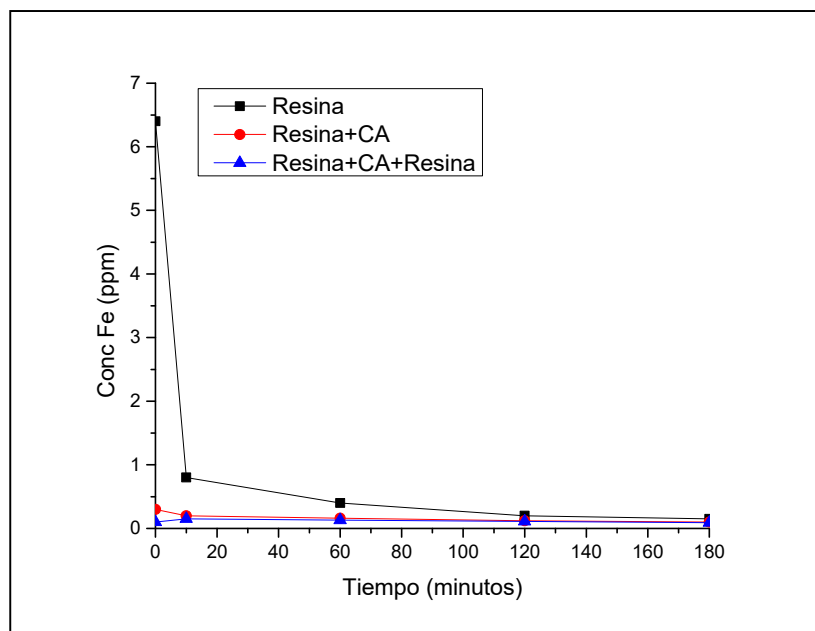


Gráfico 2. Desorción de hierro a pH 3 en el intervalo de 20 a 80 minutos con la 3ra configuración.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los experimentos a pH 7 (ver Gráfica 3), se puede observar que la retención de hierro fue mayor particularmente cuando se utilizó la configuración 3 donde están los dos compartimentos con resinas modificadas con hierro y sodio y el carbón activado. Esto probablemente es debido a la adsorción de hierro en el compartimento de carbón activado junto con la formación de óxidos generado por el pH neutro empleado.



Gráfica 3. Desorción de hierro a pH 7 con las 3 configuraciones de trabajo.

En las tablas 3 y 4 se muestran los datos de la desorción total de hierro a los distintos pH de trabajo. Analizando la información se pudo observar que la desorción del hierro retenido en la resina se lleva a cabo aproximadamente dentro de los 50 minutos en ambos valores de pH a 3 y 7. También se observa que una cantidad considerable de hierro que se desorbe de la resina se mantiene dentro del compartimento de carbón activado y en menor medida por el compartimento con la resina modificada con sodio.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3. Desorción total de hierro con las 3 configuraciones a 60 y 180 min y pH 3.

pH=3	Hierro desorbido (mg)	
	60 minutos	180 minutos
Resina	397	660
Resina+CA	282	553
Resina+CA+ Resina	198	355

Tabla 4. Desorción total de hierro con las 3 configuraciones a 60 y 180 min y pH 7.

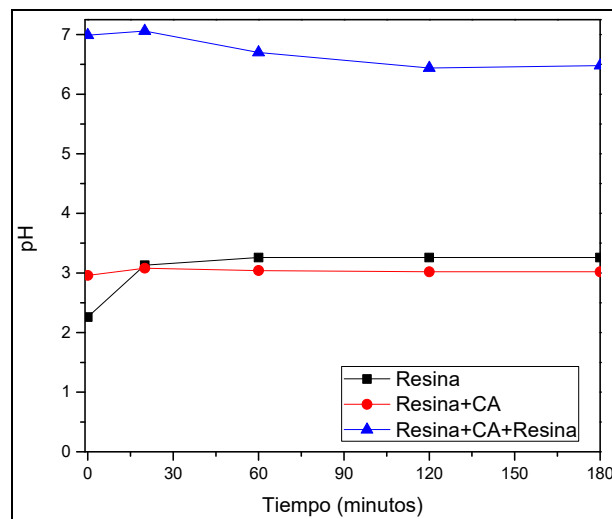
pH=7	Hierro desorbido (mg)	
	60 minutos	180 minutos
Resina	314	526
Resina+CA	54	76
Resina+CA+ Resina	20	35

Se puede concluir que en los experimentos de desorción de hierro a pH 3 (y más aún a un pH de 7, donde el transporte de hierro dentro del dispositivo es más lento), los iones se mantienen principalmente en el compartimento central relleno de carbón activado y si se emplea como tiempo de inversión del proceso (t_1) un valor de 40 minutos o menos, se puede mantener suficiente hierro en el interior del compartimento central de carbón activado con el objetivo de llevar a cabo el proceso electro-Fenton.

4.5-Estudio del comportamiento del pH

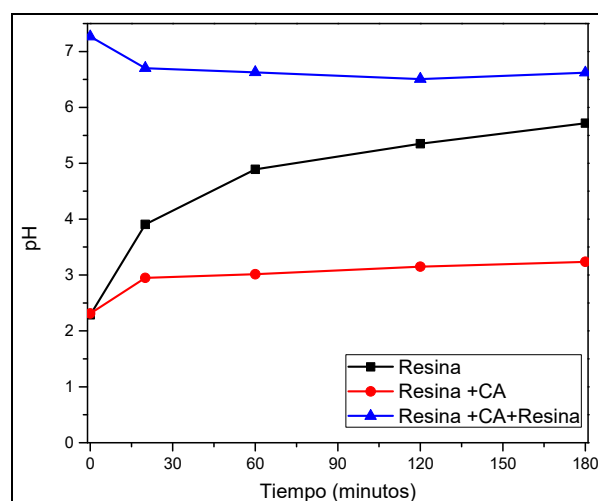
También se estudió la liberación de protones a través del sistema en estudio. En estos experimentos, el pH se midió usando las tres configuraciones diferentes. Cuando el efluente se estudió a un pH 3 (Gráfica 4) utilizando configuraciones 1 y 2, no hubo ningún cambio significativo como una función del tiempo en el pH del efluente (alrededor de 3). Cuando se utilizó la tercera configuración (que implica el uso de la resina intercambiada con sodio) el efluente salió con un pH cercano al valor neutro (entre 6,5 y 7).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Gráfica 4. Estudio del comportamiento del pH utilizando un efluente a pH 3.

Los experimentos llevados a cabo con un efluente a pH 7 (Gráfica 5), muestran que utilizando la configuración 1, la resina modificada con hierro libera algunos protones, de manera que en los primeros minutos el pH se mantiene entre 2 y 3. El pH alcanza valores de 6 después de 3 horas de experimentación. Por otro lado, cuando se usa la configuración 2, como se puede observar en la figura x-b, el efluente se mantuvo en un valor de pH entre 2.5 y 3 aproximadamente durante 3 horas todo el experimento, probablemente debido a protones aportados por el compartimento de carbón activado. Cuando se usó la tercera configuración, el pH del efluente se mantuvo estable alrededor de 7.



Gráfica 5. Estudio del comportamiento del pH utilizando un efluente a pH 7.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estos resultados son prometedores debido a que muestran que, independientemente del pH inicial del efluente, dentro del compartimento central del dispositivo habrá un pH de aproximadamente 3, que es el valor óptimo para la generación de reactivo de Fenton, y aunque el último compartimento no tiene una gran contribución a la retención de hierro, es capaz de neutralizar el efluente, incluso cuando se utilizó un efluente con un pH ácido. En otras palabras, mientras que la resina conserva principalmente protones y mantiene el pH ácido en el interior del dispositivo, los iones de hierro son retenidos en el compartimento central lleno de carbón activado.

En cualquier caso, el uso de una velocidad de flujo adecuada y un tiempo de cambio de flujo (t_1) de alrededor de 40 minutos o menos, debe ser capaz de mantener el pH y la concentración de iones de hierro apropiado dentro del dispositivo propuesto para un eficiente proceso electro-Fenton.

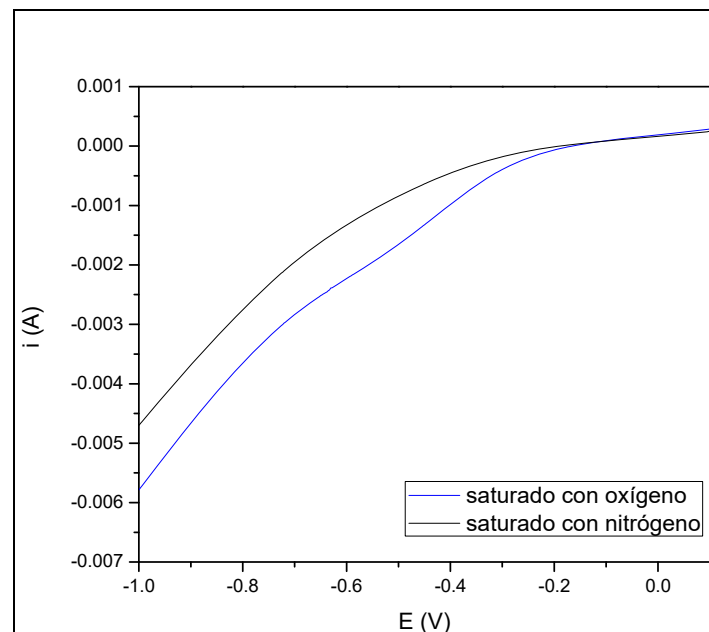
4.6- Prueba de reducción de oxígeno.

Para asegurarse de la reducción del oxígeno a peróxido de hidrógeno se realizaron experimentos usando el compartimento central lleno de carbón activado. Se realizaron voltamperometrías lineales con el fin de evaluar el potencial en el cual el oxígeno se reducía a H_2O_2 . Se utilizó una ventana de potencial entre el potencial circuito abierto y $-1,2V$ vs Ag/AgCl. Los contactos eléctricos entre el cátodo (electrodo de trabajo) y el ánodo (contraelectrodo) se realizaron a través de una tela de carbón que se coloca entre los compartimentos primero y segundo y entre los compartimentos segundo y tercero 3.

La Gráfica 6 muestra los voltamogramas lineales para una disolución de 0,05 M de sulfato de sodio y un valor de pH 3, ya sea con el aire o con nitrógeno. Se puede observar que en un intervalo de potencial entre $-0,35$ a $-0,70$ V hay un pico de reducción que se asocia típicamente a la reacción de reducción de oxígeno de dos electrones (Qiang, Chang, y Huang, 2002). A potenciales más negativos, tienen lugar la reducción de de oxígeno via

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

cuatro electrones (Enrique Brillas, Bastida, Llosa, y Casado, 1995). Para asegurar la reacción de reducción de oxígeno deseada todos los experimentos posteriores se llevaron a cabo a un potencial de $-0,55$ V frente a Ag / AgCl.



Gráfica 6. Voltametría lineal de una disolución 0.05 M de sulfato de sodio a un pH 3, velocidad de barrido 0.50 V/s.

4.7-Experimentos de degradación de colorantes.

Los experimentos de degradación del contaminante modelo Naranja II (Figura 18) se llevaron a cabo utilizando una disolución de 0,05 M de sulfato de sodio como electrolito soporte y se realizaron por tiempos de 1, 3 y 5 horas. Mientras que la velocidad de flujo se mantuvo a 11 ml /min, se aplicó una diferencia de potencial continua de $-0,64$ V vs Ag / AgCl entre el ánodo y el cátodo. Alícuotas de 10 mL se tomaron minutos para el análisis de COT y la eliminación del color. Los experimentos de control para evaluar la contribución del carbón activado en el color y la eliminación de COT, también se realizaron con el mismo dispositivo sin aplicar energía eléctrica.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

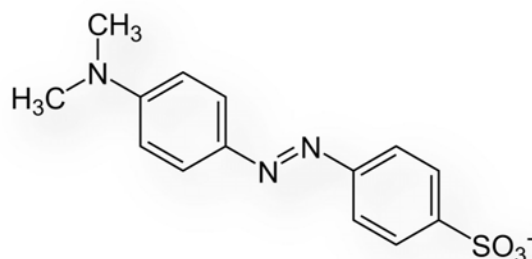


Figura 18. Formula general del colorante Naranja II.

Como puede verse en la Figura 19, al iniciar los experimentos pasado los primeros 10 minutos de comenzar la prueba, se puede observar que es prácticamente incoloro en ambos casos, sin embargo, las muestras subsiguientes en el caso en que no se generó reactivo Fenton (Figura 19-a) muestran un aumento de la coloración, que indica que el carbón activado alcanza un punto de saturación en el que ya no puede continuar la eliminación de color. Por otra parte, donde se generó Fenton reactivo (Figura 19-b) hay una decoloración continua durante todo el tiempo que dura el experimento.

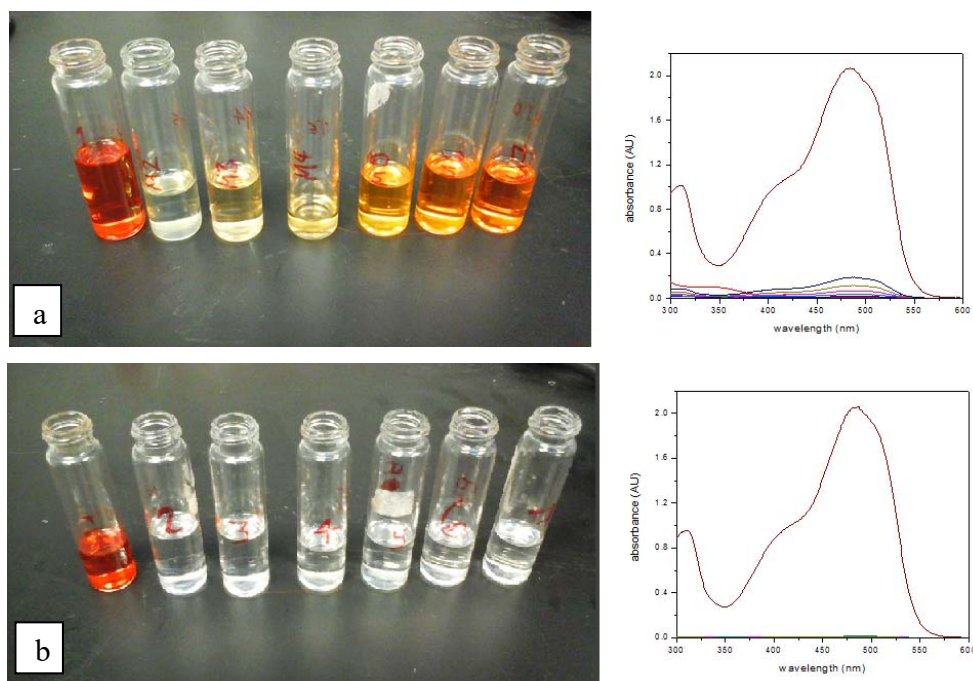


Figura 19. Remoción de color y espectros de absorción del colorante (a) sin y (b) con el proceso electro-Fenton.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

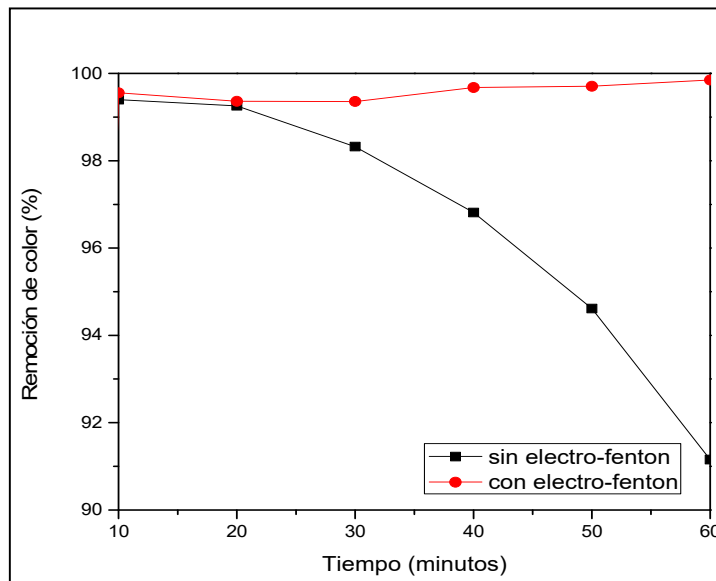
La Tabla 5 muestra el porcentaje de eliminación del color en presencia y en ausencia del reactivo de Fenton. Como se puede ver claramente en la Gráfica 7, el proceso electro-Fenton causa un importante efecto en la degradación de color, alcanzando porcentajes alrededor de 100%. Los experimentos de control en ausencia de corriente aplicada en el otro lado, muestran que cuando no se genera el proceso electro-Fenton también hay una alta eficiencia inicial para eliminar el color; la cual disminuye en el tiempo cuando la capacidad de adsorción del carbón activado alcanza el máximo de saturación.

Tabla 5. Remoción de color con y sin electro-Fenton.

Tiempo (minutos)	Remoción de color (%) sin electro-Fenton	Remoción de color (%) con electro-Fenton
0	0	0
10	99.40	99.55
20	99.25	99.36
30	98.32	99.35
40	96.81	99.68
50	94.61	99.70
60	91.15	99.85

En el estudio de degradación del colorante se tuvo en cuenta las mediciones de carbono orgánico total (COT). Como se muestra en la Tabla 6, los valores de COT fueron mayores cuando se utilizó el proceso electro-Fenton durante todo el experimento.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



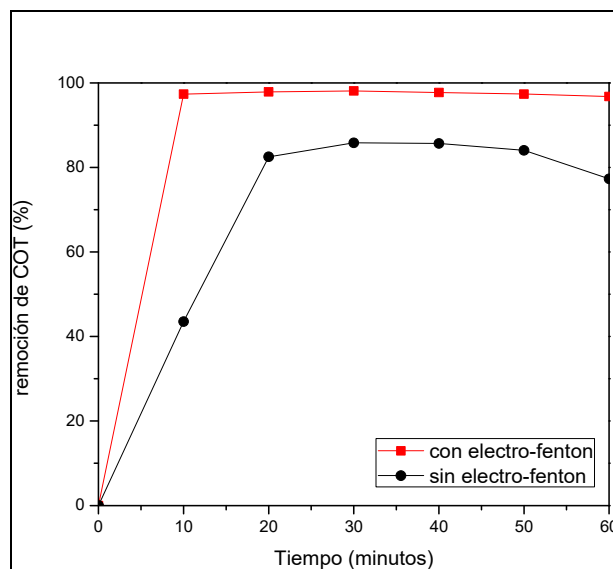
Gráfica 7. Porcentaje de remoción de color con y sin el proceso electro-Fenton.

También se observa que los valores de COT en ausencia de corriente eléctrica aplicada, es decir, debido a la adsorción pura, muestra un valor máximo de 85% que luego disminuye lentamente. Estos resultados de COT son similares a las de color y sugieren que la generación del proceso electro-Fenton juega un papel importante en la degradación de colorante que se suma a la de adsorción del carbón activado. La Gráfica 8 muestra la tendencia de disminución de los valores de COT.

Tabla 6. Valores de COT en presencia y en ausencia del proceso electro-Fenton.

Tiempo (minutos)	Valores de COT (%) con electro-Fenton	Valores de COT (%) sin electro-Fenton
0	0	0
10	97.32	43.50
20	97.85	82.49
30	98.09	85.79
40	97.72	85.65
50	97.35	84.01
60	96.75	77.30

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

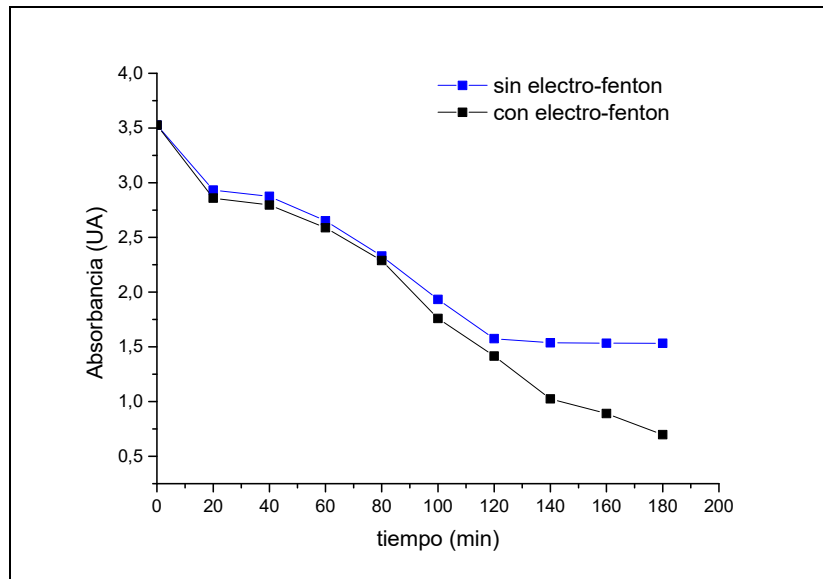


Gráfica 8. Porcentaje de remoción de COT.

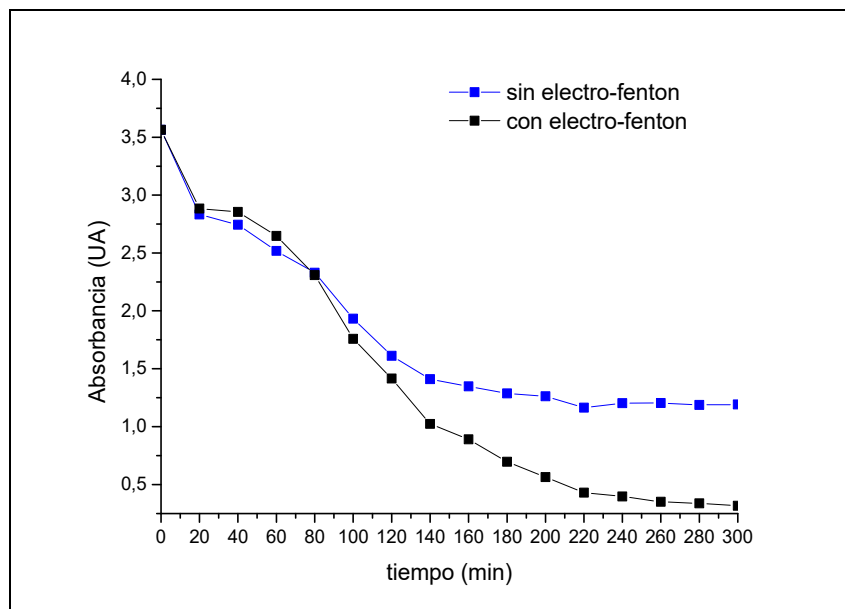
Para comprobar el funcionamiento del sistema cuando se varía el flujo y la polarización, se llevaron a cabo experimentos a tiempos de 3 y 5 horas para observar en intervalos grandes de tiempo una mayor degradación de color, haciendo cambios cada 30 minutos y tomando muestras para determinar las variaciones de absorbancia a medida que transcurría el experimento. En las Gráficas 9 y 10 se puede observar que al comenzar los experimentos la disminución de la absorbancia era casi similar, esto está dado por fenómenos de absorción generados por el carbón activado.

A partir de los 80 minutos se observa que el experimento donde no se lleva a cabo el proceso electro-Fenton la absorbancia disminuye muy poco, llegando a ser casi constante su valor, lo que nos hace pensar que el sistema llegó a su límite de absorción. En cambio, en el experimento donde el proceso electro-Fenton se está llevando a cabo la disminución de la absorbancia continua hasta casi la total destrucción de este colorante.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Gráfica 9. Experimento de ciclo cerrado con colorante por 3 horas con y sin electro-Fenton.



Gráfica 10. Experimento de ciclo cerrado con colorante por 5 horas con y sin electro-Fenton.

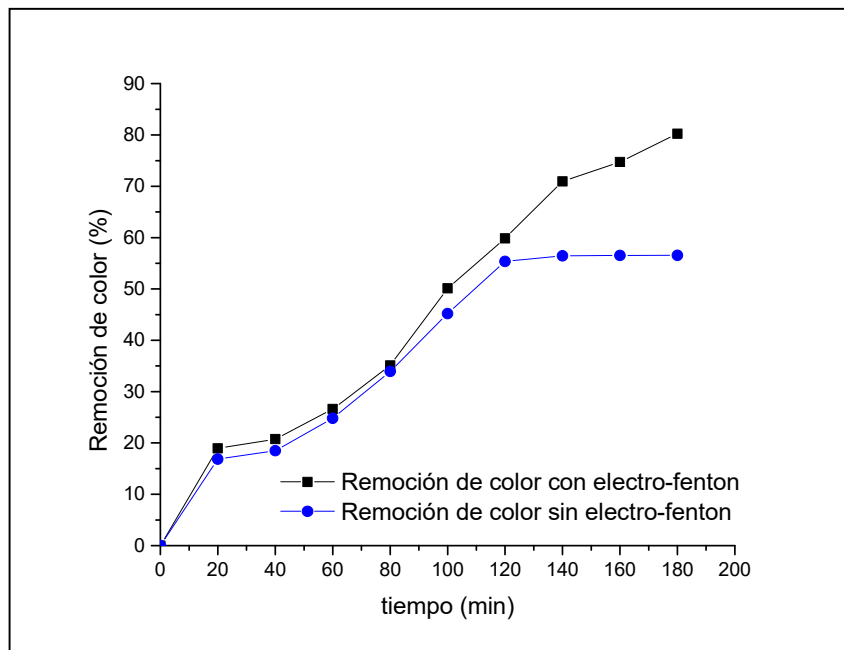
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Tablas 7 y 8 podemos ver los porcentos de remoción de cada uno experimentos y en las Gráficas 11 y 12 se observa que, aunque el carbón activado es eficaz en la degradación de colorantes obteniéndose valores de degradación entre 56 y 67%, nuestro sistema presenta mejores resultados ya que no sólo se logró obtener mayores niveles de degradación entre 80 y 91 % del proceso de adsorción original, sino que cuando se realizaron los cambios de flujo y polarización el proceso de degradación no se vio afectado.

Tabla 7. Remoción de color con y sin electro-Fenton por 3 horas.

Tiempo minutos	Remoción de color (%) con electro-Fenton	Remoción de color (%) sin electro-Fenton
0	0.0	0.0
20	18.9	16.8
40	20.7	18.5
60	26.6	24.8
80	35.1	33.9
100	50.1	45.2
120	59.9	55.4
140	71.0	56.5
160	74.7	56.5
180	80.2	56.6

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

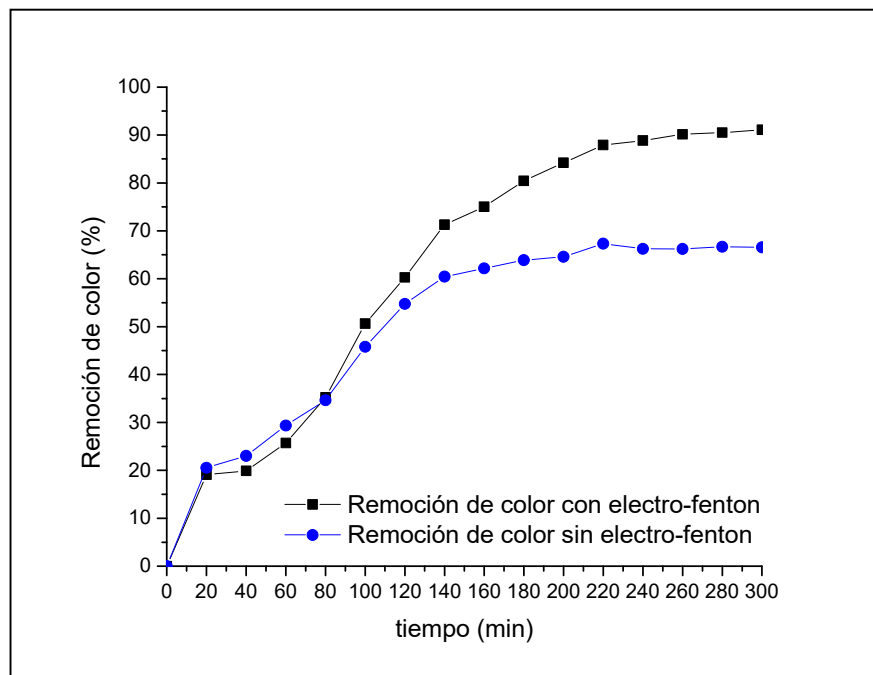


Gráfica 11. Porcentaje de remoción con ciclo cerrado por 3 horas con y sin electro-Fenton.

Tabla 8. Remoción de color con y sin electro-Fenton por 5 horas.

Tiempo minutos	Remoción de color (%) con electro-Fenton	Remoción de color (%) sin electro-Fenton
0	0	0
20	19.1	20.5
40	19.9	23.0
60	25.7	29.4
80	35.2	34.6
100	50.6	45.8
120	60.3	54.8
140	71.3	60.4
160	75.0	62.2
180	80.5	63.9
200	84.2	64.6
220	87.9	67.3
240	88.8	66.2
260	90.1	66.2
280	90.5	66.7
300	91.1	66.7

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Gráfica 12. Porcentaje de remoción con ciclo cerrado por 5 horas con y sin electro-Fenton.

4.8- Desinfección de agua contaminada con huevos de helminto utilizando el proceso de electro-Fenton.

Hay una gran cantidad de evidencia sobre el riesgo de enfermedades gastrointestinales causadas por microorganismos patógenos contenidos en las aguas residuales. Los huevos de helmintos de *Ascaris lumbricoides*, un parásito humano, son altamente resistentes a los procesos de desinfección debido a sus robustas capas externas. Teniendo en cuenta la resistencia característica de estos microorganismos a las especies oxidantes, como el cloro, lo primero que se decidió fue estudiar la eliminación de los huevos de helminto en las aguas residuales usando el reactivo de Fenton.

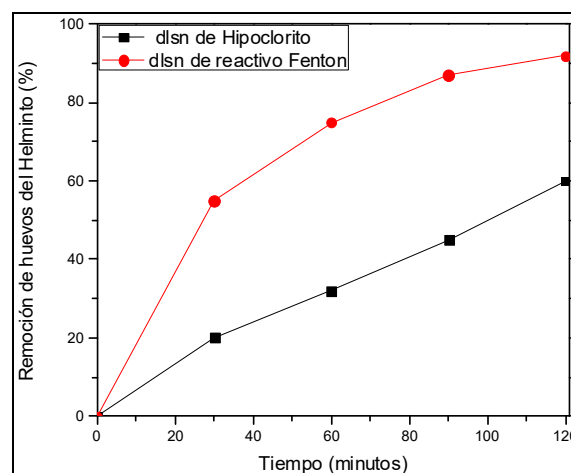
Para estas pruebas, se utilizaron microorganismos encontrados en agua contaminada obtenida a partir de la entrada de la planta de tratamiento de aguas del CIDETEQ. Se encontró que la cantidad media de microorganismos en esta muestra de agua es de 110.000 huevos /L.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Después de tratar esta muestra con una mezcla del reactivo Fenton (1,700 y 43 mg/L de H_2O_2 y Fe^{2+} , respectivamente) y con una disolución de hipoclorito a concentraciones similares a las empleadas en los procesos de desinfección estándar (8 mg/L), la cantidad de huevos de helminto en cada muestra tratada se controló en función del tiempo.

Como puede verse en la Gráfica 13, ambas soluciones reducen la cantidad de huevos de helminto a medida que pasa el tiempo. La inspección de esta figura también muestra que el poder de desinfección utilizando las dos disoluciones es diferente.

Después de 120 min, por ejemplo, mientras que la cantidad de huevos de helminto se reduce 60% utilizando la disolución de hipoclorito, una disminución del 92% se logra utilizando el reactivo de Fenton.



Gráfica 13. Porcentaje de eliminación de los huevos de helmintos utilizando hipoclorito y el reactivo Fenton en función del tiempo.

La figura 20 muestra unas imágenes de microscopio óptico de las aguas residuales antes y después del proceso de desinfección transcurrido un tiempo de 120 min usando el reactivo de Fenton. En una comparación de las figuras 20-a y 20-b revela que el radical OH no sólo reduce la densidad de huevos de helminto presente en la muestra, sino que produce un cambio significativo en la forma y el tamaño de los huevos observado, lo que sugiere que la membrana ha sido destruida.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

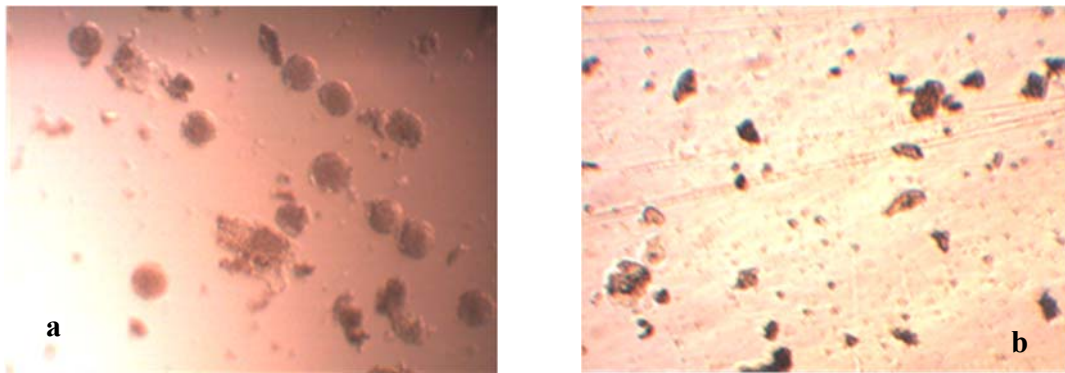


Figura 20. Imágenes ópticas de una muestra contaminada de aguas residuales (a) antes y (b) después del tratamiento Fenton.

Una mirada más cercana a los procesos de oxidación de los huevos de helminto producido por el tratamiento Fenton se muestra en la Figura 21. La inspección de esta figura revela que el huevo con forma casi esférica en la figura 21-a comienza a liberar material intracelular después de 30 minutos (Figura 21-b) para finalmente perder la forma y la integridad después de 2 h (figura 21-c).

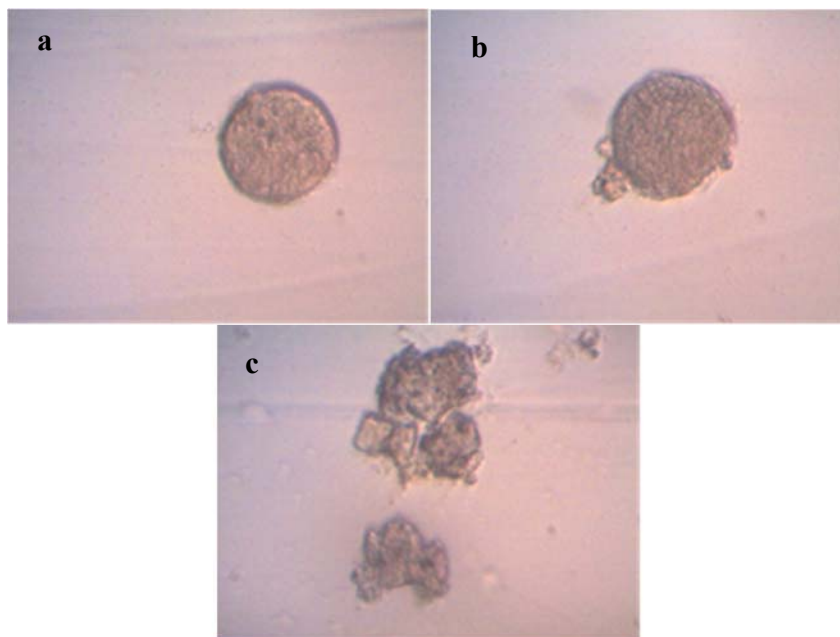


Figura 21. Imágenes ópticas de un huevo de helmintos en diferentes etapas del proceso de desinfección. (a) Antes del tratamiento, (b) fase temprana (aprox. 30 min) y (c) después del tratamiento 2 h.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Es importante tener en cuenta que estos experimentos se realizaron con concentraciones del reactivo Fenton que no necesariamente coinciden con los que estará presente en la interfaz catódica del dispositivo electroquímico construido. Teniendo en cuenta, sin embargo, que vamos a utilizar un electrodo lleno de carbón activado y que el proceso electro-Fenton se producirá a la derecha en la superficie del cátodo, es razonable esperar un rendimiento similar y eficaz de desinfección.

Después de verificar que era posible destruir los huevos de helminto con el reactivo de Fenton, se realizaron experimentos utilizando el dispositivo construido para realizar el proceso electro-Fenton. Un flujo de agua contaminada con huevos de helminto se pasó a través del dispositivo, mientras que las mismas condiciones que en la degradación del colorante (mencionados anteriormente) se mantuvieron.

El análisis del efluente del dispositivo, mostró que no se podían encontrar los huevos después de una hora del experimento cuando se aplicaba una corriente (ver Figura 22). En el experimento de control en el que no se ha generado el proceso electro-Fenton, muy pocos se encontraron (un par de huevos en la muestra tomada después de 60 minutos) lo que sugiere que, en este período de tiempo, la propiedad de adsorción del carbón activado puede encargarse de eliminar la mayor parte de los huevos de helminto contenidos en el efluente de aguas residuales.

Para estar seguros si los huevos fueron inhabilitados o no, se abrió el dispositivo y se observaron las dos piezas de tela de carbono, así como el carbón activado utilizando un microscopio digital (OEM, modelo K0945).

La Figura 22 muestra la tela de carbón y las muestras de carbón activado cuando el reactivo Fenton estaba presente y cuando estaba ausente en el sistema debido a la aplicación de corriente eléctrica. Como puede verse en las figuras 22-a y b, los sustratos de carbón a los que no se aplicó corriente, muestran pequeñas esferas "adsorbidos" (algunos de ellos encerrado en círculos amarillos), que presumiblemente corresponden a los huevos de helminto. Los huevos atrapados en el dispositivo deben ser acumulados

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

con el paso del tiempo y debido a que no están deshabilitados, deben seguir siendo una fuente de contaminación biológica.

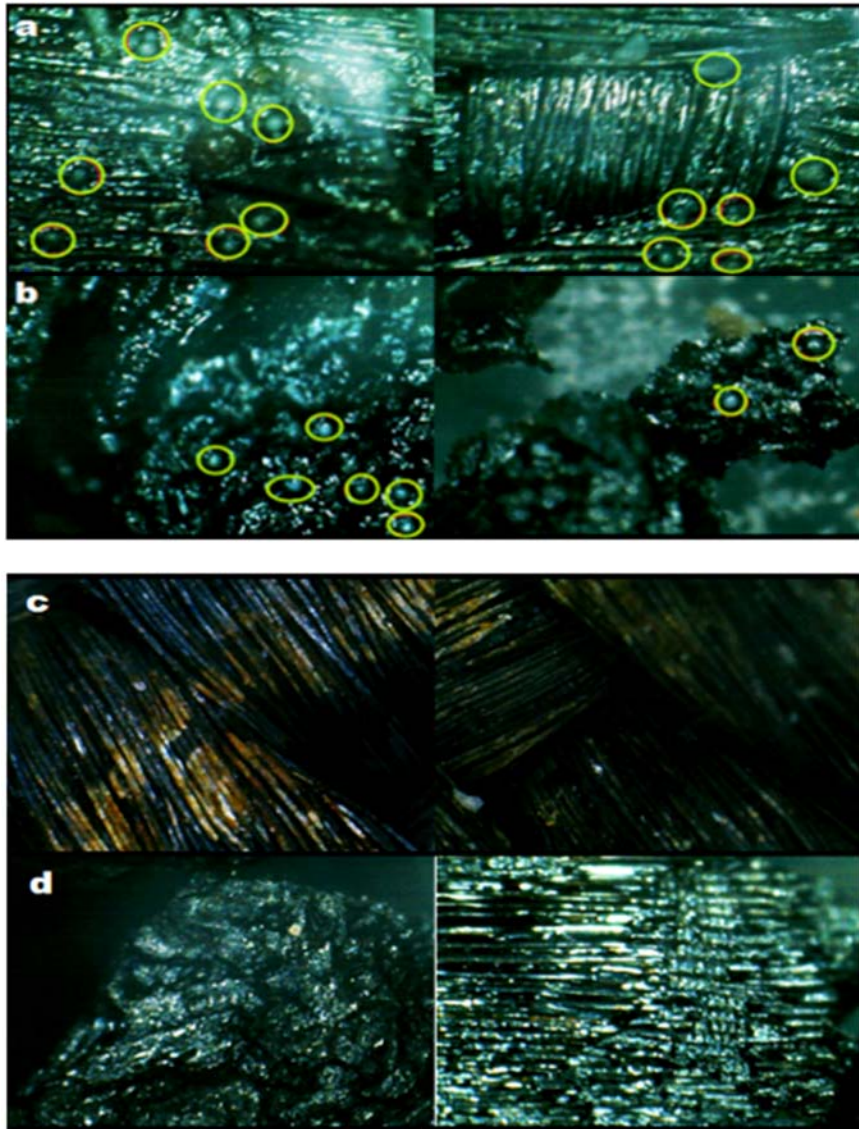


Figura 22. Imágenes tomadas por un microscopio digital de a) la tela de carbón y b) el carbón activado, cuando no se ha generado el proceso electro-Fenton y c) la tela de carbón y d) el carbón activado cuando se ha generado el proceso electro-Fenton

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las figuras 22-c y -d por otro lado, muestran imágenes de los mismos sustratos cuando el proceso electro-Fenton se genera electroquímicamente como se ha descrito previamente. En este caso, no se encontraron huevos de helminto, por lo que se sugiere que el electro-Fenton genera especies que pueden estar destruyendo el microorganismo.

**CAPÍTULO 5.
CONCLUSIONES Y
RECOMENDACIONES**

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Aunque faltan experimentos que deben realizarse con el fin de ajustar y definir las condiciones de funcionamiento adecuadas para el sistema que se está desarrollando, se lograron cumplir los objetivos específicos planteados al inicio de nuestro proyecto

Se construyó un sistema que consiste en una combinación nueva de 2 compartimentos cargados, uno con resina modificada con iones de hierro y otra con iones de sodio. Estos dos acoplados a un compartimento central cargado con carbón activado modificado, en el que se mantiene la concentración de las especies necesarias para que se lleve a cabo el proceso electro-Fenton. En los estudios dirigidos a medir la retención de cationes de hierro solvatados y de protones por cada una de las configuraciones utilizadas en el dispositivo se pudo observar que la mayor parte del hierro liberado por la primera resina fue retenida por el carbón activado, lo que nos permite definir el t_1 o tiempo de cambio entre 30 y 40 minutos. La resina intercambiada con sodio, por otra parte, permite controlar el pH del efluente a valores cercanos a 7 durante todo el experimento.

En los experimentos de degradación del colorante modelo Naranja II, se observó que aunque el carbón activado por sí mismo puede adsorber y eliminar una gran cantidad de color, el proceso de electro-Fenton alcanzó porcentajes de eliminación de color cercano al 100%, mientras que la eliminación de COT alcanzó 97%, muy superiores a los obtenidos con el uso del carbón activado solo. Por último, los experimentos realizados para la desinfección de agua contaminada con los huevos de helminto demostraron que el sistema permite que estos puedan estar en contacto directo con los radicales $\cdot\text{OH}$, que causan a las capas externas de los huevos perder su forma e integridad durante el proceso, destruyéndolos y logrando así la eliminación de estos microorganismos.

ANEXOS

ANEXOS

A.1 TÉCNICAS ANALÍTICAS Y DE CARACTERIZACIÓN

A.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy) inventado en 1931 por Ernst Ruska, es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales características del SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras[64].

Las aplicaciones del microscopio electrónico de barrido son muy variadas, y van desde la industria petroquímica o la metalurgia, hasta la medicina forense y el arte. Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores como un detector de energía dispersiva (EDS, sus siglas en inglés) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas.

El principio de esta técnica es que cuando los electrones del haz incidente interactúan con la muestra, se produce también la ionización de los átomos que forman el material. En esta ionización los átomos pierden algunos de sus electrones de las capas internas generando un espacio vacante por un electrón desplazado de niveles exteriores desprendiendo así cierta energía. La cantidad de energía liberada por la transferencia

ANEXOS

del electrón, depende de cual nivel es transferido, así como del nivel a donde se transferirá. De acuerdo a la medición de esta energía, es posible establecer los elementos que se encuentran en la muestra. El resultado de este análisis se puede presentar en forma de espectro de EDX como se puede observar en la figura 18.

A.1.2 Espectrofotometría UV-Visible.

La espectrofotometría es el método de análisis óptico más usado en las investigaciones químicas y biológicas. El espectrofotómetro es un instrumento que permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una disolución que contiene una cantidad desconocida de analito, y una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia.

Todas las sustancias pueden absorber energía radiante, aún el vidrio que parece ser completamente transparente absorbe radiación de longitudes de ondas que no pertenecen al espectro visible; el agua absorbe fuertemente en la región del infrarrojo.

Cuando la luz atraviesa una sustancia, parte de la energía es absorbida.

La espectrofotometría ultravioleta-visible usa haces de radiación del espectro electromagnético, en el rango UV de 80 a 400 nm, principalmente de 200 a 400 nm y en el de luz visible de 400 a 800 nm, por lo que es de gran utilidad para caracterizar los materiales de la región ultravioleta visible del espectro.

La absorción y la transmitancia de la luz depende tanto de la cantidad de la concentración como de la distancia recorrida. Entonces para esta técnica se tienen dos leyes importantes:

La ley de Beer : declara que la cantidad de luz absorbida por un cuerpo depende de la concentración en la solución.

ANEXOS

La ley de Lambert: dice que la cantidad de luz absorbida por un objeto depende de la distancia recorrida por la luz.

Por lo tanto, la ley Lamber-Beer relaciona la intensidad de luz entrante en un medio con la intensidad saliente después de que en dicho medio se produzca absorción. La relación entre ambas intensidades puedes expresarse a través de la siguiente ecuación e.1

$$\frac{i_1}{i_0} = e^{-alc} = e^{-A} \quad (\text{e.1})$$

Donde, i_1 es la intensidad de la luz que sale de la celda, i_0 es la intensidad de la luz entrante a la celda, α es el coeficiente de absorción, l es la longitud de la celda, y c es la concentración de la muestra, A es absorbancia.

En general, los espectrofotómetros miden en % de transmitancia (T) y absorbancia (A). El porcentaje de transmitancia se refiere a la cantidad de radiación que pasa a través de la muestra y alcanza el detector. Las unidades de absorbancia se expresan en unidades arbitrarias. La absorbancia se relaciona con la transmitancia como se muestra en ecuación e.2.

$$A = -\log T \quad (\text{e.2})$$

ANEXOS

A.1.3 Carbono Orgánico Total (COT).

Desde el comienzo de los años 1970s, se ha reconocido la medida del COT como una técnica analítica para comprobar la calidad del agua durante el proceso de purificación del agua de bebida. El COT en las fuentes de agua procede de la materia orgánica natural en descomposición y de compuestos químicos sintéticos.

Para comprender mejor el análisis, es necesario conocer algunos términos básicos y su relación con los demás:

- Carbono Total (CT). Todo el carbono contenido en la muestra, tanto inorgánico como orgánico.
- Carbono Inorgánico Total (CIT). A menudo llamado Carbono inorgánico (CI), de carbonatos, bicarbonatos, y dióxido de carbono disuelto (CO_2). Es el material derivado de fuentes no ligadas a los seres vivos.
- Carbono Orgánico Total (COT). Es el material derivado de la descomposición de las plantas, el crecimiento bacteriano y las actividades metabólicas de los organismos vivos, o de compuestos químicos.

Un analizador de COT determina la cantidad de carbono en una muestra de agua. Acidificando la muestra y arrastrando con nitrógeno o helio, la muestra elimina todo el carbono inorgánico, dejando solo el carbono orgánico para ser medido. Prácticamente todos los analizadores de COT miden el CO_2 formado cuando el carbono se oxida y/o cuando el carbono inorgánico se acidifica. La oxidación se realiza o bien mediante combustión catalizada con platino, con persulfato en caliente o en un reactor de luz UV con persulfato de sodio. Una vez que se forma el CO_2 , se mide mediante un detector; ya sea una célula de conductividad (si el CO_2 está en fase acuosa) o en una célula de infrarrojo no dispersivo, NDIR, (después de purgar el CO_2 a la fase gaseosa).

ANEXOS

A.2 PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES PARA LA DETERMINACIÓN DEL HIERRO (II).

A.2.1 Preparación de la solución de fenantrolina al 1% para la determinación del hierro (II)

1. Pesar 0.1 g de fenantrolina
2. Calentar a una temperatura menor a 80°C en 99.09 mL de agua destilada para disolver.
3. Filtrar con papel filtro.

A.2.2 Preparación del acetato de sodio al 10% para la determinación de hierro (II)

1. Pesar 10 g de acetato de sodio.
2. Agregar 90 mL de agua destilada.
3. Disolver.

A.2.3 Preparación de la solución de hidroxilamina al 10% para la determinación de hierro (II)

1. Pesar 10 g de hidroxilamina.
2. Agregar 90 mL de agua destilada.
3. Disolver.

ANEXOS

A.3 CURVA DE CALIBRACIÓN DEL Fe^{2+}

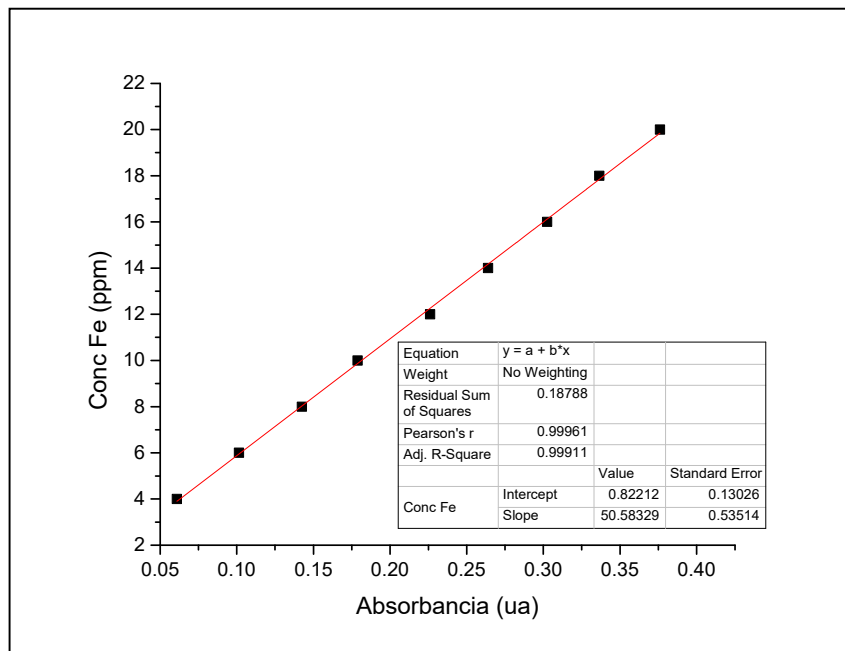
Para determinar el hierro II se utilizó el método de la fenantrolina; los iones ferrosos son tratados con hidroxilamina, acetato de sodio y fenantrolina; el complejo rojo – naranja que se forma es un quelato de tres moléculas de fenantrolina por cada átomo de hierro ferroso.

- 1) Elaborar muestras de concentraciones conocidas de hierro (II);
- 2) Tomar 25 mL de cada muestra.
- 3) Agregar 2.5 mL de o-fenantrolina al 0.1%.
- 4) Agregar 0.5 mL de clorhidrato de hidroxilamina al 10%.
- 5) 4 mL de acetato de sodio al 10%.
- 6) Aforar a 50 mL.
- 7) Realizar la lectura de la absorbancia en el espectrofotómetro
- 8) Elaborar la curva de calibración (Absorbancia vs Concentración).

Para realizar los experimentos fue empleando el espectrofotómetro Aligent Technologies Cary 8454 UV-VIS con una longitud de onda de 510 nm, para determinar el hierro (II).

Tabla 7: Datos para la curva de calibración de Fe²⁺.

Muestras	Absorbancias	Conc de Fe	Conc de Fe corregida
	UA	ppm	ppm
1	0.03298	2	2.5
2	0.0609	4	3.9
3	0.10152	6	5.95
4	0.14254	8	8
5	0.17885	10	9.9
6	0.22612	12	12.3
7	0.26385	14	14.2
8	0.30242	16	16.1
9	0.33658	18	17.8
10	0.37603	20	19.8



Gráfica 15: Valores ajustados en la curva de calibración de Fe²⁺.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. FAO (2015) 2005–2015 United Nations, International Decade for action: Water for life. Water Scarcity. <http://www.un.org/waterforlifedecade/scarcity.shtml>
2. FAO (2014) Water Development and Management Unit. . Water Scarcity. <http://www.fao.org/nr/water/docs/escarcity.pdf>
3. S.M.Scheierling, C.R.Bartone, D.D.Mara, P.Drechsel (2011). *WaterInt* 36:420-440
4. P.Dresche, C.A.Scott, L.Raschid-Sally, M.Redwood, A.Bahri (2010) Wastewater irrigation and health assessing and mitigating risk in low income countries. . Earthscan-IDRC-IWMI, London
5. WorldBank (2010) World development report 2010: Improving wastewater use in agriculture: an emerging priority. <http://elibrary.worldbank.org/doi/pdf/10.1596/1813-9450-5412>
6. WHO (2006) WHO guidelines for the safe use of wastewater, excreta and grey water. Vol. II: Wastewater use in agriculture. .
7. L.R.Beuchat (2002). *MicrobInfect* 4:413–423
8. Ferro G, Florentino A, Alferez MC, Olo-López MI, Rizzo L, Ibañez PF (2015) Urban wastewater disinfection for agricultural reuse: effect of solar driven AOPs in the inactivation of a multidrug resistant *E. coli* strain. *Applied Catalysis B: Environmental* 178:65-73
9. Gómora LS (2014) En México, sólo el 20 % de las aguas residuales son tratadas. Conacyt. <http://www.conacytprensa.mx/index.php/ciencia/ambiente/74-en-mexico-solo-el-20-de-las-aguas-residuales-son-tratadas>.
10. Querétaro PdMA Aguas residuales en Querétaro. El Universal Querétaro. <http://www.eluniversalqueretaro.mx/content/aguas-residuales-en-queretaro>.
11. FAZ G (2014) Tratarán con bioaditivos aguas residuales Noticias del Tecnológico de Monterrey. <http://www.itesm.mx/wps/wcm/connect/snc/portal+informativo/por+tema/investigacion/tratamientoaguasresidualesbioaditivos19feb14>.
12. Méndez DGB (2014) Tratamiento de aguas residuales utilizando microalgas y bacterias. El Universal Querétaro. <http://www.eluniversalqueretaro.mx/content/tratamiento-de-aguas-residuales-utilizando-microalgas-y-bacterias>.

BIBLIOGRAFÍA

13. 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
14. 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
15. 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:http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2006.03.004
16. Brillas E, Martínez-Huitle CA (2015) Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental* 166–167:603-643. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016
17. Bañuelos JA, El-Ghenymy A, Rodríguez FJ, Manríquez J, Bustos E, Rodríguez A, Godínez LA (2014) Study of an Air Diffusion Activated Carbon Packed Electrode for an Electro-Fenton Wastewater Treatment. *Electrochimica Acta* 140 (0):412-418
18. Ramírez J, G. 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
19. Brillas E, A. M-HC (2015) Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental* 166–167 (0):603-643
20. L. W, Y. Y, Z. Z, L. S, W. L, W. C, H. C (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
21. Plc JM (2016) MIOX OFFERS A COMPREHENSIVE LINE OF ON-SITE DISINFECTANT GENERATORS. <http://www.miox.com/products/on-site-generation/>.
22. J. GM (2007) Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal., Universidad Autónoma de Barcelona,

BIBLIOGRAFÍA

23. V. S, C. P (2004) Desarrollo de procesos fotoquímicos y biológicos acoplados como una alternativa natural para el tratamiento de aguas. Paper presented at the Seminario Internacional de Métodos Naturales para el Tratamiento de Aguas Residuales.,
24. M. L, S. E, S. D, A. R, C. P (2007) Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of mixture of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 187:40-50
25. M. NA (2008) Advanced oxidation processes applied to the elimination of sulfamethoxazole and trimethoprim. Tesis doctoral, Universidad de Barcelona,
26. X. D, F. JW, I. LM (2001) Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Paper presented at the Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED),
27. E. N, J. B (2003) A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* 98:33-50
28. C PR, P. AB (2004) A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research* 8:501-555
29. M. R, V. S, S. E, C. P (2002) Photo-fenton treatment of biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the phototreated solution. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 151:129-135
30. J.M. P-H, Y. M-V, F. R, W. C, I. M, L. G (2006) In situ electrochemical and photo-electrochemical generation of the fenton reagent: A potentially important new water treatment technology. *Water Research* 40:1754 – 1762
31. Affam AC, Kutty SRM, Chaudhuri M Solar Photo-Fenton Induced Degradation of Combined Chlorpyrifos, Cypermethrin and Chlorothalonil Pesticides in Aqueous Solution. In: *Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology* (No. 62), World Academy of Science, Engineering and Technology, 2012. pp 167-172.
32. GilPavas E, Dobrosz-Gómez I, Gómez-García MÁ (2012) Decolorization and mineralization of Diarylide Yellow 12 (PY12) by photo-Fenton process: the response surface methodology as the optimization tool. *Water Science & Technology* 65 (10):1795-1800

BIBLIOGRAFÍA

33. Davarnejad R, Azizi J (2016) Alcoholic wastewater treatment using electro-Fenton technique modified by Fe₂O₃ nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4:2342-2349
34. Cruz-González K, Torres-Lopez O, García-León AM (2012) Optimization of electro-Fenton/BDD process for decolorization of a model azo dye wastewater by means of response surface methodology. *Desalination* 286:63-68
35. Feng L, Hullebusch EDv, Rodrigo MA (2013) Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. *Chem Eng J* 228:944-964.
36. Jiménez M, Oller I, Maldonado MI, Malato S (2011) Solar photo-Fenton degradation of herbicides partially dissolved in water. *Catal Today* 161:214-220
37. Olvera-Vargas H, Oturan N, Oturan MA (2015) Electro-Fenton and solar photo electro-Fenton treatments of the pharmaceutical ranitidine in pre-pilot flow plant scale. *Sep Purif Technol* 146:127-135
38. Davarnejad R, Arpanahzadeh S, Karimi A (2014) Landfill leachate treatment using an electrochemical technique: an optimized process. *Int J Eng Trans A: Basics* 28 7-15
39. Davarnejad R, Mohammadi M, Ismail AF (2014) Petrochemical wastewater treatment by electro-Fenton process using aluminum and iron electrodes: statistical comparison. *J Water Process Eng* 3:18-25
40. Davarnejad R, Sahraei A (2015) Industrial wastewater treatment using an electro-chemical technique: an optimized process. *Desalin Water Treat*:1-13
41. Hernández JMP, MartínezHuitle CA, Mar JLG, Ramírez AH (2009) Recent advances in the application of electro-Fenton and photo- electro-Fenton process for removal of synthetic dyes in wastewater treatment. *J Environ Manag* 19 257-265
42. Oller I, Malato S, Sánchez-Pérez JA (2011) Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review. *Sci Total Environ* 409 4141-4166
43. Sahraei A (2013) Wastewater treatment obtained from the Imam Khomein's refinery using electro-Fenton technique., Arak University,
44. Qiu S, He D, Ma J, Liu T, Waite TD (2015) Kinetic modeling of the electro-Fenton process: quantification of reactive oxygen species generation. *Electrochim Acta* 176:51-58

BIBLIOGRAFÍA

45. Casado J, Fornaguera J, Galan MI (2006) Pilot scale mineralization of organic acids by electro-Fenton process plus sunlight exposure. *Water Res* 40:2511-2516
46. Z. Q, J-H. C, C-P H (2002) Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. *Water Research* 36:85-94
47. F.M. FR, A.M. S, I.C. dc, D.R. ds, M. MCAP (2014) Application of electro-Fenton process as alternative for degradation of Novacron Blue dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2:875-880
48. H. L, Z.X. L, J.Y. L, C. W (2007) Kinetic modeling of electro-Fenton reaction in aqueous solution. *Water Research* 41:1161 - 1167
49. H. L, H. Z, X. W, L. W, J. W (2014) Electro-Fenton removal of Orange II in a divided cell: Reaction mechanism, degradation pathway and toxicity evolution. *Separation and Purification Technology* 122:533-540
50. P.V.N, R. G (2012) Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination* 299:1-15.
51. Grageda M (2006) Desarrollos actuales en tratamiento de riles por métodos electroquímicos. .1-49
52. Coutiño JR (2008) Acoplamiento de un sistema fenton libre de hierro en solución a un reactor fotoelectroquímico para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes textiles., Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica,
53. Bullón JP (2000), Universidad de Barcelona,
54. IB. P, RS. P, SD. P (2003) Leaching of 60 Co and 137 Cs from spent ion exchange resins in cement–bentonite clay matrix. *Bulletin of Materials Science* 26:699- 701
55. Galvao SAO, Mota ALN, Silva DN, Moraes JEF, Nascimento CAO, Chiavone-Filho O (2006). *Science of the total Environment* 367 (1):42-49
56. Nabi S, Alim A, Islam A, Amjad M (2005) Column chromatographic separation of metal ions on 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol modified Amberlite IR-120 resin. *Journal of Separation Science* 28:2463-2467
57. Coutiño JR (2010) Heterogeneous photo-electro-Fenton process using different iron supporting materials. *Journal of Applied Electrochemistry* 40 (10):1729-1736
58. Ferro G, Fiorentino A, Alferez MC, Polo-López MI, Rizzo L, Fernández-Ibáñez P (2015) Urban wastewater disinfection for agricultural reuse: effect of solar driven AOPs

BIBLIOGRAFÍA

- in the inactivation of a multidrug resistant E. coli strain. *Applied Catalysis B: Environmental* 178:65-73
59. Velásquez MTOd, Martínez JL, Monje–Ramírez I, Rojas-Valencia MN (2004) Destruction of Helminth (*Ascaris suum*) Eggs by Ozone. *Ozone. Science & Engineering* 26 (4):359-366
60. APHA, AWWA, WEF (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* A. P. H. Association Ed. 21st ed., Washington, D.C.
61. ZAVALA AVV (2007) ELECTROGENERACIÓN DEL REACTIVO DE FENTON PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES., UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO,
62. 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
63. Zhong-liang S, Fu-mei L, Shu-hua Y (2011) Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe(III) oxide. *New carbon materials* 26 (4):299-306
64. Díaz JAB (2011) Regeneración de carbón activado con tolueno adsorbido a través de la generación electroquímica in situ del reactivo fenton., Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C (CIDETEQ), Querétaro