



c i d e t e q

CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA, S.C.

ESTUDIO SOBRE LA GENERACIÓN DE PEROXIDO DE
HIDROGENO EN UN REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO DE
FLUJO ASCENDENTE

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

*Maestro en Ciencia y Tecnología
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental*

PRESENTA

Erika Méndez Albores



Santiago de Querétaro, Qro., México. Diciembre del 2009.



Director de Posgrado

PICYT – CIDESI

Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del Jurado del Examen de Grado de la alumna ERIKA MÉNDEZ ALBORES, una vez leída y revisada la Tesis titulada "ESTUDIO SOBRE LA GENERACIÓN DE PEROXIDO DE HIDRÓGENO EN UN REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO DE FLUJO ASCENDENTE", aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por la alumna para aspirar al grado de Maestro en Ciencia y Tecnología en la opción terminal de INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmamos la presente a los Veinticinco días del mes de Noviembre del año dos mil ocho

Dr. Alfonso Durán Moreno
Presidente

Dra. Ma. Guadalupe García Jiménez
Secretario

Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar
Vocal

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández
Vocal

Dr. Juan Manríquez Rocha
Vocal

Dr. Francisco J. Rodríguez Valadez
Vocal

AGRADECIMIENTOS

- A Dios, nuestro señor Jesucristo por el regalo de vida que me da y ser esperanza, fortaleza y escudo mío en todo momento.
- Con amor y respeto dedico este trabajo a mis padres Abraham y Yolanda... ¡Gracias por su apoyo!
- A mis hermanos J. Abraham, Alía, Moisés, por los consejitos y todos los momentos juntos.
- A mis maestros del área de ambiental, que durante estos dos últimos años tuve la oportunidad de conocerlos. ¡Gracias por sus enseñanzas!
- A mi gran amigo: Alejandro Medel. Gracias por tu paciencia y amistad desinteresada. ¡Que Dios te bendiga!
- A Miguel y Yacky mis hermanitos en Cristo. Los quiero mucho.
- A mis compañeros de Generación: Alejandro M, Víctor, Felipe A, Lucy, Betty, Liz, Tere.
- Al equipo de trabajo integrado por Dr. Luis Arturo Godínez, Dr. Francisco Javier, Dr. Juan Manríquez y compañeros de posgrado. ¡Gracias por su tiempo y sus valiosos cometarios!
- A mis sinodales externos Dra. Lupita García, Dr. Juan Peralta y Dr. Alonso Durán.
- A Lupita, Guillermo y Vanessa por el tiempo y su apoyo en los análisis del ICP.
- A Hugo Ruiz e Ing. Federico Manríquez por su amistad y apoyo en los microanálisis.
- A Isabel y Juanita por su disposición y eficiencia. ¡Muchas Gracias!
- A Nancy y Walter Meyer, gracias por su apoyo en todo momento, los aprecio mucho

¡GRACIAS!

RESUMEN

El presente trabajo reporta los resultados obtenidos en el estudio de la generación in situ del peróxido de hidrógeno en un reactor foto electroquímico, que fue diseñado para maximizar la producción del radical hidroxilo a través de un Proceso Avanzado de Oxidación.

Para lograr dicho objetivo se empleó un reactor tubular de flujo ascendente con electrodos de tela de grafito en forma de discos dispuestos perpendicularmente, con la intención de promover la máxima generación de H₂O₂ a partir de la reducción de oxígeno vía 2 electrones en medio ácido.

Las condiciones de operación fueron evaluadas mediante una serie de combinaciones de flujo volumétrico (58, 184, 433, 720 mL/min), potencial aplicado a la tela de grafito (-800, -900, y - 1000 mV vs. HgJ Hg₂SO₄) y número de discos del mismo material (1, 2 y 3) en contacto mutuo, con un área geométrica de 25.5cm² por cada disco (factor de rugosidad -100). El tiempo de polarización fue de 2 horas.

Los resultados revelaron que la mayor eficiencia de corriente obtenida al final del electrólisis fue del 60%, con una producción de 100 ppm de H₂O₂ utilizando tres telas y un flujo de 720 mL/min.

Para comprobar la aplicabilidad del sistema en la degradación de moléculas orgánicas presentes en agua mediante el proceso fotoelectro-Fenton, se estudió la oxidación del colorante textil anaranjado II (OG-II) que presenta un grupo azoen su estructura molecular.

La medición de carbón orgánico total se realizó después de 60 minutos, tiempo en que se llevó a cabo el proceso Fotoelectro-Fenton para las disoluciones contaminadas sintéticamente con 20 y 50 ppm del colorante. De esta manera, el porcentaje de mineralización logrado fue de 60 y 50%, respectivamente. En consecuencia, se observó una disminución de color en las disoluciones a los primeros 30 minutos de tratamiento, fenómeno que se atribuye al rompimiento del grupo cromóforo -N=N- presente en la molécula de prueba.

ABSTRACT

This paper presents the results from the study of the electrochemical generation of peroxide in a photoelectrochemical reactor. This reactor uses photo-assisted electro-Fenton technology to maximize the generation of hydroxyl radicals for advanced oxidation of pollutants.

To achieve this objective, we used an upflow tubular reactor with graphite fabric electrodes arranged as discs' perpendicular to the flow. The physical arrangement for this cell was designed to promote the in situ electro-generation of hydrogen peroxide (H₂O₂) as a precursor of the hydroxyl radicals (\bullet OH), by the reduction of the oxygen molecule with the addition of two electrons on the graphite fabric electrodes submerged in an acid electrolyte.

Four flows of electrolyte (58, 184, 433, 720 mL/min) were cycled across the working electrodes which consisted of 1, 2 or 3 graphite fabric discs inserted inside the cell in series. In order to estimate the generation of the electro-generated H₂O₂ as a function of time, the cathode was polarized for two hours to -800, -900, and -1000 mV vs Hg|Hg₂SO₄.

The results suggest that the maximum electro-generated H₂O₂ was with three graphite fabric electrodes and a flow rate of 720 mL/min. A current efficiency of almost 60% was achieved at the end of the electrolysis with a production of about 100 ppm of H₂O₂.

The applicability of the system was tested for the degradation of dye related pollutants (orange-contained in wastewater). The total organic carbon was measured at the end of one hour of treatment with the photoelectro-Fenton process for wastewater with 20 and 50 ppm of dye. The level of mineralization was 60% and 50%, respectively for the two concentration of dye. Color reduction was observed in both solutions in the first 30 minutes of treatment, a phenomena attributed to the breakdown of the chromophore group (-N=N-) present in the tested molecules.

ÍNDICE

Introducción.....	1
Justificación.....	4
Definición del Proyecto.....	5
Hipótesis.....	7
Objetivos.....	7
Objetivo general.....	7
Objetivos específicos.....	7

CAPITULO I

ANTECEDENTES.....	8
1.1 Características de los Procesos Avanzados de Oxidación.....	9

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTO TEÓRICO.....	12
2.1 Peróxido de hidrógeno.....	12
2.2 Electrodo de carbón.....	15
2.2.1 Propiedades físico-químicas del carbono.....	16
2.2.2 Fibras de carbón.....	17
2.2.3 Telas de grafito empleadas como electrodos.....	18
2.3 Proceso Fenton.....	19
2.3.1 Proceso foto-Fenton.....	20
2.3.2 Fotólisis (UV/H ₂ O ₂).....	20
2.3.3 Procesos Fenton y foto-Fenton con sales de hierro soportado en resinas poliméricas.....	20
2.3.4 Procesos electro-Fenton.....	22
2.3.5 Procesos foto electro-Fenton.....	23

2.4 Proceso de degradación oxidativa usando el TiO ₂	24
2.4.1 Procesos de foto electro catálisis con TiO ₂	25
2.5 Reactores electroquímicos.....	27
2.5.1 Reactores electroquímicos.....	27

CAPITULO 3

ETAPA EXPERIMENTAL.....	31
3.1 Pre-tratamiento de la tela de grafito.....	32
3.1.1 Evaluación de la reducción de oxígeno sobre la tela de grafito pre-tratada.....	34
3.2 Análisis de la reacción de reducción de oxígeno sobre tela de grafito.....	35
3.3 Electro generación de peróxido de hidrógeno.....	36
3.3.1 Determinación de la eficiencia faradaica.....	37
3.4 Resinas de Intercambio catiónico modificadas con sales de hierro.....	38
3.5 Preparación de los tubos de vidrio conductores de la electricidad.....	39
3.5.1 Depósito electroforético del TiO ₂ sobre el tubo de vidrio.....	41
3.6 Degradación del anaranjado II.....	42

CAPITULO 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	45
4.1 Pre-tratamiento de la tela de grafito.....	45
4.2 Análisis de la reacción de reducción de oxígeno sobre tela de grafito.....	49
4.3 Electro generación de peróxido de hidrógeno.....	51
4.3.1 Acumulación de peróxido de hidrogeno electro generado.....	53
4.3.2 Comportamiento de la corriente generada durante los procesos potencioestáticos.....	55
4.3.3 Eficiencia faradaica.....	56
4.4 Resinas de Intercambio catiónico modificadas con sales de hierro.....	58
4.5 Tubos de vidrio conductores de la electricidad.....	61
4.5.1 Depósito electroforético del TiO ₂ sobre el tubo de vidrio.....	65
4.6 Degradación del anaranjado II.....	68

CAPITULO 5

CONCLUSIONES.....	72
PERSEPECTIVAS.....	74

ANEXOS.....	75
A.1 Reactivos y material.....	75
A.2 Determinación del peróxido de hidrógeno.....	78
A.3 Cálculo del área real de la tela de grafito.....	80
A.3 Técnicas espectroscópicas.....	82
REFERENCIAS.....	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación gráfica del sistema planteado en el proyecto.....	5
Figura 2. Estructura química del colorante textil anaranjado II.....	6
Figura 1.1 Ejemplos de grupos funcionales que poseen los colorantes textiles.....	8
Figura 1.2 Procesos avanzados de oxidación que utilizan el peróxido de hidrógeno u ozono para generar OH.....	11
Figura 2.1 Diversas presentaciones del carbono.....	15
Figura 2.2 Imagen de rayos X de fibras de carbono donde se observa estructuras químicas hexagonales parecidas a las del grafito.....	18
Figura 2.3 Reacciones involucradas en la formación de radicales OH en un proceso fotoelectro-Fenton catódico sobre tela de grafito.....	23
Figura 2.4 Representación esquemática del proceso fotoelectrocatalítico de una nanopartícula de TiO ₂	26

Figura 2.5 Mecanismo de oxidación de contaminantes orgánicos por acción del OH generado por fotoelectrocatalisis sobre TiO ₂	26
Figura 2.6 Efecto de la radiación UV en función de la posición de la fuente de alimentación en reactores foto-catalíticos utilizados para tratamiento de agua.....	28
Figura 2.7 Materiales utilizados en la construcción de fotoreactores y su transmitancia en el UV.....	29
Figura 3.1 Esquema de las etapas que compone la metodología del proyecto.....	31
Figura 3.2 Principales grupos funcionales que pueden formarse en la superficie del carbono.....	32
Figura 3.3 Voltamperograma cíclico de la tela de grafito pre-tratada por 5 min en H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	34
Figura 3.4 Sistema electroquímico convencional de tres electrodos para llevar a cabo experimentos de VE y electrólisis a potencial controlado.....	34
Figura 3.5 Curva de polarización para la reducción de oxígeno sobre tela de grafito sumergida en buffer de sulfatos PH3 saturada con oxígeno.....	36
Figura 3.6 Esquema del sistema experimental usado para generar peróxido de hidrógeno.....	37
Figura 3.7 Metodología aplicada para realizar el intercambio de las resinas con FeCb.....	39
Figura 3.8 Diagrama esquemático del depósito de SnO ₂ por la técnica de spray-pyrolysis.....	40
Figura 3.9 Fuerzas electrostáticas en el TiO ₂ durante la electroforesis.....	41

Figura 3.10 Esquema del sistema experimental usado para degradar al colorante textil anaranjado II.....	43
Figura 4.1 Condiciones de pre-tratamiento de la tela de grafito.....	45
Figura 4.2 Pruebas de VC sobre tela de carbón (a) sin tratamiento (b) con tratamiento electroquímico y (e) con tratamiento químico, en ausencia (i) y presencia de oxígeno (ii) y en Buffer de sulfatos PH.....	46
Figura 4.3 Comportamiento de la reversibilidad de la tela de grafito con tratamiento químico en función del uso.....	47
Figura 4.4 Comportamiento de la tela de grafito después de 10 minutos en H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	48
Figura 4.5 Reducción de oxígeno en buffer de sulfatos PH 3, sobre tela de grafito pre tratada electroquímicamente durante 10 minutos en ácido sulfúrico.....	48
Figura 4.6 Voltamperograma Cíclico sobre tela de grafito tratado con HNO ₃ , usando como electrolito soporte buffer de sulfatos PH ₃ , tanto en ausencia (i) como en presencia de oxígeno (ii).....	49
Figura 4.7 a) Voltamperograma lineal a 2 Mv/s en presencia de oxígeno sobre tela de grafito, b) primera derivada con respecto al potencial de la curva.....	50
Figura 4.8 Diagrama de árbol de las condiciones experimentales en la generación de H ₂ O ₂	51
Figura 4.9 Electro generación de peróxido de hidrogeno en función del flujo y del número de telas empalmadas, en buffer de sulfatos PH ₃ , con recirculación y presencia de oxígeno.....	52

Figura 4.10 Electro generación de peróxido de hidrógeno en función del potencial interfacial aplicado para -800 Mv (o) -900m V (o), y -100 Mv (L1) a flujo contante de 720 ml/min para a) 1 tela b) 2 telas, e) 3 telas de grafito.....	54
Figura 4.11 Comportamiento de la densidad de corriente producida para una tela (o) dos (o), y tres () telas de grafito al imponer: a) -800 mV, b) -900 mV, y e) -1000 mV a flujo contante de 720 mL/min.....	55
Figura 4.12 Eficiencia farádica generada al final de dos horas de operación sobre una (o), dos (o) y tres telas (L1) de grafito empalmadas como cátodo polarizado a (a) -800, (b).....	57
Figura 4.13 Imágenes SEM 500X y EDX de la resina amberlite, a) antes y b) después del intercambio catiónico.....	60
Figura 4.14. Resistencia que presenta la superficie de vidrio comercial conforme aumenta el número de recubrimientos con solución conductora de SnO ₂ : Sb.....	62
Figura 4.15 Difractograma de rayos X de los depósitos de SnO ₂ : Sb sobre vidrio comercial correspondientes a 5 (rojo) y 15 (negro) recubrimientos.....	63
Figura 4.16. Análisis EDX para 15 recubrimientos.....	64
Figura 4.17. Análisis por SEM de las películas conductoras (200X).....	64
Figura 4.18. Mapeo de los puntos blancos que aparecen en la Figura 4.15(d-f por a) SEM 10000X y b) EDX.....	65

Figura 4.19. a) Masa de TiO ₂ ganada entre cada depósito sobre los tubos de vidrio y b) fotografía de un tubo de vidrio con 2 depósitos.....	66
Figura 4.20. Análisis EDX para una muestra de vidrio con 2 depósitos de TiO ₂ por Electroforesis.....	67
Figura 4.21. Imágenes obtenidas de los depósitos de TiO ₂ por microscopio óptico (lado izquierdo) y SEM (lado derecho) a 5000X.....	67
Figura 4.22. Espectro de absorción UV -Vis de 20 ppm del colorante anaranjado 11, durante el proceso fotoelectro-Fenton con 110 mg de Fe; ánodo de TiO ₂ y radiación UV (A.= 365 nm; W = 0.75 1-JW/cm ²).....	69
Figura 4.23. Espectro de absorción UV -Vis de 50 ppm del colorante anaranjado 11, durante el proceso fotoelectro-Fenton, usando 220 mg de Fe y 150 ppm de H ₂ O ₂ ; ánodo de TiO ₂ y radiación UV (A.= 365 nm; W = 0.75 1-JW/cm ²).....	70
Figura 4.24. Remoción de carbono orgánico para el colorante anaranjado 11 durante el proceso Foto-Electro –Fenton.....	71
Figura A.1. Esquemas del reactor a) con ánodo de vidrio y b) sin ánodo. 1: entrada y 2: salida del flujo, 3: tubo de vidrio, 4: espacio para colocar la tela de grafito (cátodo).....	75
Figura A.2. Imagen SEM de la tela de grafito.....	76
Figura A.3. Esquema que relaciona la absorbancia con la transmitancia.....	79
Figura A.4. Cálculo del área real para a) 1 tela, b) 2 telas, e) 3 telas.....	80

Figura A.5. Descomposición de la luz blanca a través de un prisma.....	81
Figura A.6. Regiones del espectro electromagnético.....	81

ABREVIATURAS USADAS

DDB	Diamante dopado con boro
DRX	Difracción de Rayos X
C-Cloth	Tela de grafito
co ₂	Dióxido de carbono
COT	Carbón orgánico total
DBO	Demanda Biológica de Oxígeno
DDT	Diclorodifenil tricloroetano
DRX	Difracción de Rayos X
DQO	Demanda Química de Oxígeno
2,4-D	Acido 2,4-diclorofenoxiacético
E	Potencial
EDX	Espectroscopia de Dispersión de rayos X
E H	Electrodo Normal de Hidrógeno
ESC	Electrodo Saturado de Calomel
FC	Fibras de Carbono
Fe ²⁺ +1Fe ³⁺	Par redox ferrosos/ferrico
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
HN0 ₃	Ácido nítrico Corriente
PIA	Plasma Inducido Acoplado
i _f /i _{f0}	Corriente faradaica final/corriente faradaica inicial
MBE	Microscopio de Barrido Electrónico
. - -	Enlace AZO
OD	Oxígeno disuelto

OG-11	Anaranjado II
•OH	Radical hidroxilo
PA	Poliacrilonitrilo
PCF	Pentaclorofenol
PAO	Procesos Avanzados de Oxidación
PTFE	Politetraflúoretileno
Q	Flujo volumétrico
R	Sustrato orgánico
REDPA	Registro Público de Derechos de Agua
RSE	Resonancia de Spin Electrónico
SnO ₂ :Sb	Dióxido de estaño dopado con antimonio
TiO ₂	Dióxido de Titanio
Uv	Ultravioleta

Introducción

En conjunto, el acelerado desarrollo de la industria, el crecimiento poblacional y la contaminación de fuentes naturales han provocado que en las últimas décadas una cantidad importante de desastres ecológicos repercutan directamente en la salud de la población [1].

Por la limitada cantidad de agua disponible en el planeta (Tabla 1) [2] y a los problemas de contaminación causado en su mayoría por la mala calidad del agua, que deficientemente tratada, es regresada al ciclo de consumo, la sociedad ha comenzado a exigir regulaciones por parte de los organismos gubernamentales para descontaminar este recurso vital.

Tabla t. Distribución del agua en la Tierra.

Fuente de agua	Volumen de agua, en metros cúbicos	Volumen de agua, en millas cúbicas	Porcentaje de agua dulce	Porcentaje total de agua
Océanos, Mares y Bahías	1 ,338,000,000	321 ,000,000	--	96.5
Capas de hielo, Glaciares	24,064,000	5,773,000	68.7	1.74
Agua subterránea	23,400,000	5,614,000	--	1.7
Dulce	10,530,000	2,526,000	30.1	0.76
Salada	12,870,000	3,088,000	--	0.94
Humedad del suelo	16,500	3,959	0.05	0.001
Hielo en el suelo	300,000	71 ,970	0.86	0.022
Lagos	176,400	42,320	--	0.013
Dulce	91,000	21 ,830	0.26	0.007
Salada	85,400	20,490	--	0.006
Atmósfera	12,900	3,095	0.04	0.001
Agua de pantano	11,470	2,752	0.03	0.0008
Ríos	2,120	509	0.006	0.0002
Agua biológica	1,120	269	0.003	0.0001
Total	1 ,386,000,000	332,500,000	--	100

Por lo anterior, los Centros de Prevención y Control de Enfermedades como los Centros de Salud y la Academia Nacional de Ingeniería han reconocido a "los métodos de tratamiento del agua" como uno de los avances tecnológicos más significativos del siglo XX. [3].

La degradación de sustancias recalcitrantes por métodos de tratamiento de agua de tipo fotocatalítico, de emisión electrónica, electromagnéticos, con irradiación UV, ultra-sonido, plasma frío y electrólisis/electro-diálisis han dado mejores resultados que la aplicación de técnicas establecidas y comercializadas "convencionales" de tipo biológico, coagulación, ósmosis, entre otros, los cuales no logran eliminarlos en su totalidad o si lo hacen requieren de largos períodos de tiempo [4, 5, 6, 7].

Por la necesidad de degradar contaminantes orgánicos presentes en solución, hace aproximadamente un par de décadas surgió una nueva categoría de tratamiento denominada "Procesos Avanzados de Oxidación (PAO)", que, por medio de diversos métodos, permite la formación de especies poderosas, los radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), los cuales son de alto poder oxidante necesario para degradar casi la totalidad de los compuestos orgánicos presentes en agua [8, 9].

La existencia del radical hidroxilo fue estudiada por radiólisis acoplado a la técnica de Resonancia de Spin Electrónico (RSE) con cientos de sustratos. Dixon y Orman en los 70s analizaron una gran variedad de radicales y estudiaron las reacciones con más detalle a partir de los espectros RSE para determinar sus respectivas velocidades de reacción [10, 11].

Por lo anterior, la forma más común en que se puede generar el $\bullet\text{OH}$ es a través de la interacción del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con el ión ferroso (Fe^{2+}) adicionado al medio de reacción (reacción 1) [12, 13]:

En los sistemas utilizados para tratar aguas contaminadas con orgánicos y que hacen uso de la reacción 1, la mayoría incorpora el peróxido de hidrógeno desde una fuente externa, siendo esta ruta peligrosa y económicamente inconveniente debido a la inestabilidad química que presenta en cambios de temperatura y pH.

Es así, como el diseño de sistemas (reactores), que involucran métodos alternativos como electro-Fenton y fotoelectro-Fenton y que han logrado generar el peróxido de hidrógeno in situ vía electroquímica están siendo reconocidos como tecnologías viables y novedosas en el ámbito ambiental [14, 15, 16].

En este sentido, este trabajo de investigación está enfocado al estudio de la reacción de reducción de oxígeno vía dos electrones en un reactor foto electroquímico de flujo ascendente para maximizar la producción in situ del peróxido de hidrógeno, el cual reaccionará con sales de hierro que estarán soportadas en resinas polimérica para generar el radical $\bullet\text{OH}$, responsable de degradar al contaminante modelo anaranjado II.

Cabe señalar que en el diseño del reactor propuesto en este trabajo se consideraron ciertos factores como: tipo de PAO a emplear, material de los electrodos y arreglo geométrico de estos últimos.

Con este enfoque, la tesis presentada a continuación se organiza en cinco capítulos. En el primer capítulo se presenta el estado del arte durante las últimas décadas con respecto a la degradación de moléculas orgánicas en efluentes acuosos empleando Procesos Avanzados de Oxidación, el segundo capítulo corresponde al marco teórico sobre el que se sustenta la experimentación realizada, en el tercer capítulo se explica la metodología empleada, el cuarto capítulo se refiere a la interpretación de los resultados obtenidos y en el capítulo quinto se plantean las conclusiones y puntos por mejorar en relación a la degradación del contaminante.

Justificación

En los últimos años se han encontrado en fuentes acuíferas superficiales y subterráneas compuestos orgánicos provenientes de descargas industriales y agroindustriales que ponen en riesgo el equilibrio de los ecosistemas; la mayoría de estos contaminantes pertenecen a la familia de los halogenuros de carbono que han sido usados en plaguicidas, reactivos químicos, disolventes y productos para la industria textil [17, 18], por lo que la aplicación de un proceso que involucre la generación del radical $\bullet\text{OH}$ garantiza eliminarlos [19, 20].

El método derivado de los Procesos Avanzados de Oxidación o (AOP de Advanced Oxidation Processes) denominado "fotoelectro-Fenton" ha comenzado a utilizarse en reactores electroquímicos por los beneficios que ofrece como: fácil operación, bajo costo y mayor eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos presentes en agua [14], además de que brinda la posibilidad de producir in situ el reactivo de Fenton (H_2O_2 y Fe^{2+}); donde el peróxido de hidrógeno puede ser generado por reducción de oxígeno vía dos electrones (reacción 2) [21]



Entre los sistemas electroquímicos que ya han sido utilizados para tal propósito, la mayoría de ellos utilizan al carbono como electrodo de trabajo y operan de modo galvanostático o potencioestático, este último llevado a cabo a nivel laboratorio.

Por lo anterior, es necesario encontrar las mejores condiciones de trabajo que favorezca la reacción de reducción de O_2 en el reactor propuesto, con la finalidad de maximizar la generación in situ del peróxido de hidrógeno y llevar a cabo un Proceso Avanzado de Oxidación para la degradación de la molécula orgánica de prueba (colorante textil anaranjado II).

Definición de Proyecto

En este proyecto se planteó la construcción de un reactor foto electroquímico de flujo ascendente que sea capaz de electro generar peróxido de hidrógeno a partir de la reacción de reducción de oxígeno vía dos electrones sobre tela de grafito (cátodo) colocada de manera perpendicular al paso del electrolito (Figura 1).

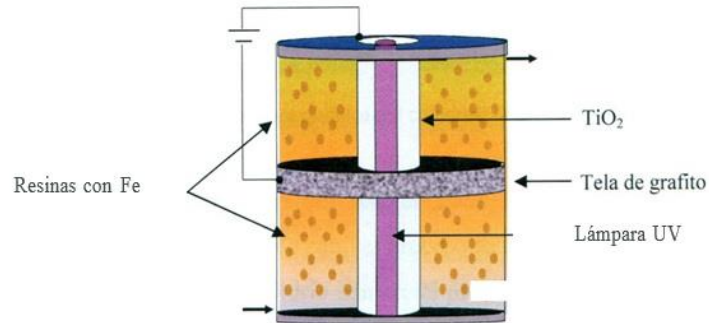


Figura 1. Representación gráfica del reactor planteado en el proyecto.

Con el fin de aprovechar el peróxido de hidrógeno electro generado, se integrará un proceso fotoelectro-Fenton libre de sales hierro en disolución al fijar el Fe^{2+}/Fe^{3+} sobre resinas poliméricas de intercambio catiónico que permanecerán suspendidas en el sistema por acción del flujo, para que en conjunto intervengan en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos.

Para examinar el desempeño del proceso en cuanto a la degradación de compuestos orgánicos, se analizará la oxidación del contaminante modelo anaranjado II, conocido también por anaranjado ácido 7 (Figura 2), colorante sintético presente en la mayoría de los efluentes de la industria textil, alimenticia y cosméticos [23]

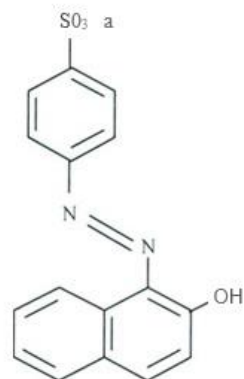


Figura 2. Estructura química del colorante textil anaranjado 11.

Para utilizar todos los componentes del reactor foto electroquímico en la degradación del colorante textil, en el ánodo se llevará a cabo el proceso foto catalítico sobre dióxido de titanio, el cual estará soportado en un tubo de vidrio comercial previamente hecho conductor, colocado de manera concéntrica con respecto a la lámpara ultravioleta. En consecuencia, se aprovechará las ventajas de irradiar al semiconductor y generar pares h^+ y e^- capaces de oxidar el agua y obtener radicales $\bullet OH$.

De esta manera se espera degradar al contaminante de forma eficiente por acción de los radicales

$\bullet OH$ generados por electro-Fenton y por fotocatalisis.

Hipótesis

La generación de peróxido de hidrógeno podría ser favorecida en un reactor foto electroquímico de flujo ascendente, si el paso del electrolito es perpendicular a un electrodo de tela de grafito donde se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno.

Objetivos

Objetivo General

Evaluar la reacción de reducción de oxígeno sobre tela de grafito en un reactor foto electroquímico de flujo ascendente, así como la eficiencia faradaica en la producción de peróxido de hidrógeno con el propósito de llevar a cabo el proceso fotoelectro-Fenton para degradar al contaminante textil "anaranjado II"

Objetivos Específicos

- Experimentar con ciertas condiciones de trabajo tales como: potencial aplicado, área del electrodo (tela de grafito), flujo electrolítico y concentración de oxígeno dentro de un reactor foto electroquímico de flujo ascendente para analizar la reacción de reducción de oxígeno.
- Obtener la eficiencia faradaica en la producción de peróxido de hidrógeno.
- Considerar durante el diseño del reactor propuesto, el operar con la combinación de procesos UV/H₂O₂/Fe y TiO₂/UV.
- Ensamblar el reactor con resinas de intercambio catiónico que contengan sales de hierro en la matriz y ánodo de TiO₂ fijado sobre un tubo de vidrio.
- Realizar pruebas de eliminación de una molécula orgánica sonda (colorante textil) a las mejores condiciones experimentales obtenidas.

*La eficiencia faradaica se le conoce también como eficiencia de corriente.



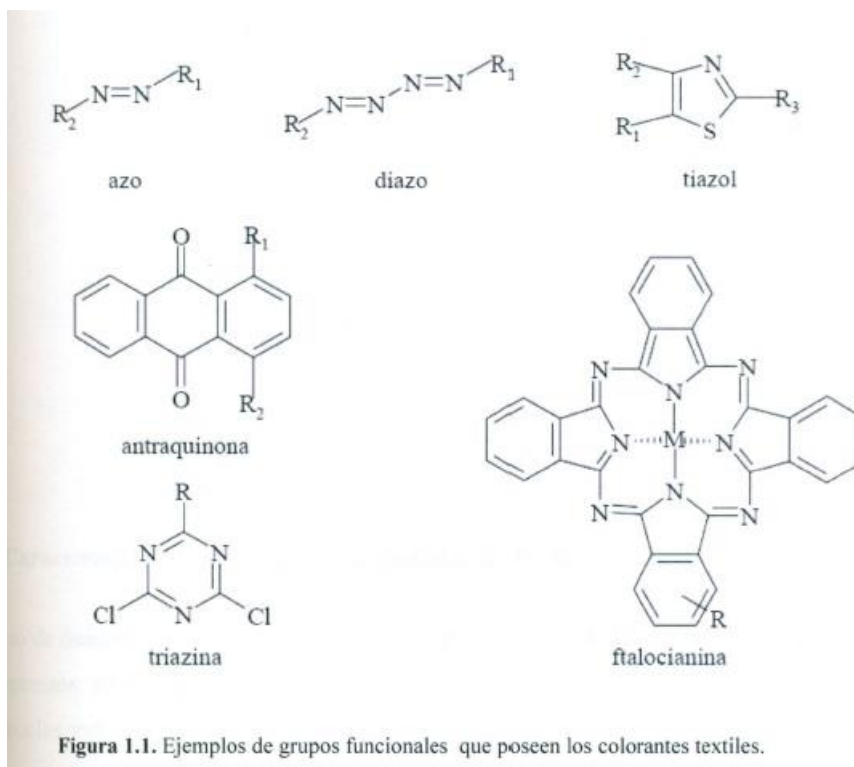
Capítulo 1

Antecedentes

Los Procesos Avanzados de Oxidación utilizados en tratamientos de agua, la mayoría se han enfocado a degradar contaminantes orgánicos que son altamente tóxicos y resistentes a la acción de agentes químicos.

Los contaminantes degradados por acción de un PAO comprenden el anaranjado I, anaranjado II, anaranjado G, verde malaquita, DDT, glifosato, 2-4 Diclorofenol, triclosan, triclocarban, malatión y fenoles, por mencionar algunos [24, 25, 26, 27].

De los colorantes utilizados en la industrial textil, se sabe que cerca del 60% son reactivos, caracterizados por formar una unión éter con la fibra y conferirle al tejido mayor duración del color. Del mismo modo, sus estructuras frecuentemente contienen grupos azo (-N=N-), antraquinonas o ftalocianinas (Figura 1.1) [8].



La Tabla 1.1, muestra algunos contaminantes que en los últimos años han sido degradados usando un Proceso Avanzado de Oxidación.

Tabla I.I. Colorantes y pesticidas degradados por un PAO.

Contaminante	Método Utilizado	Año
Combinación de compuestos (agua real)	H ₂ O ₂ /Fe	2002 [28]
Paraquat	TiO ₂ /UV	2003 [6]
Rojo ácido 18	Fenton	2003 [29]
Anaranjado ácido 7	Degradación radiolítica (•OH)	2005 [24]
Verde malaquita	UV/ H ₂ O ₂	2005 [30]
Atracina, Diuron	Fe ⁺ , Fe ⁺ _j H ₂ O ₂	2006 [31]
Anaranjado ácido 7	UV/Fe/ H ₂ O ₂	2006 [32]
Reactivo negro RB5	Fenton/foto-Fenton	2006 [33]
Anaranjado 1, Anaranjado 11 y anaranjado de metilo	Fe/ H ₂ O ₂	2007 [25]
Verde malaquita	TiO ₂ /UV/ H ₂ O ₂	2007 [34]
Verde malaquita	UV/TiO ₂	2007 [35]
Triclosan y triclocarban	ElectroFenton	2007 [26]
Anaranjado II	ElectroFenton	2008 [36]
Café ácido 75	UV/H ₂ O ₂	2008 [37]

1.1 Características de los Procesos Avanzados de Oxidación

El uso de oxidantes químicos eficientes reduce los niveles de DQO/DBO en disolución y elimina compuestos inorgánicos y orgánicos tóxicos, cambiando la estructura del contaminante a moléculas menos tóxicas o biodegradables y en la mayoría de los casos oxidándolas a dióxido de

De los agentes con alto poder oxidante, se encuentran los enlistados en la Tabla 1.2, donde se puede apreciar a la especie representativa (radical hidroxilo, $\bullet\text{OH}$) de los Procesos Avanzados de Oxidación, caracterizados por llevar a cabo la mineralización de contaminantes orgánicos presentes en agua y destruir, en el caso de los microorganismos, la bicapa lipídica que conforma la pared externa de la célula, generando reacciones de peroxidación lipídica que son letales para ellos [39, 40].

Tabla 1.2. Potencial redox de algunos agentes oxidantes vs ENH .

OXIDANTE	POTENCIAL DE OXIDACIÓN/ V vs ENH
Flúor	3.0
$\bullet\text{OH}$	2.8
O_3	2.1
H_2O_2	1.8
Ión permanganato	1.7
ClO_2	1.5
Cl_2	1.4

Como se mencionó anteriormente, los PAO son procesos que involucran la generación y uso de especies hidroxilo ya que tienen una gran efectividad para oxidar compuestos orgánicos que, comparados con el ozono, estos reaccionan 10^6 - 10^{12} M⁻¹s⁻¹ veces más rápido [41].

Los agentes oxidantes más utilizados para generar dichos radicales son el peróxido de hidrógeno, el ozono o una mezcla de ellos, los cuales pueden actuar por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía (Figura 1.2) [42]:



Figura 1.2. Procesos Avanzados de Oxidación que utilizan al peróxido de hidrógeno u ozono para generar al radical $\cdot\text{OH}$.

Dentro de este grupo se encuentra la aplicación de la electroquímica, la cual aporta herramientas adecuadas que benefician a la generación del radical hidroxilo, además de que ofrece la ventaja de estudiar, controlar, mitigar o tratar efluentes contaminados con moléculas orgánicas a temperatura y presión ambiente.

El uso de la electroquímica ofrece, en los procesos de tratamiento de agua interesantes características tales como:

- **Versatilidad:** Permite realizar oxidaciones o reducciones de soluciones concentradas o diluidas del contaminante en un mismo sistema.
- **Automatización:** Puesto que las variables eléctricas usadas (corriente y potencial) son fácilmente manejables para el control y la adquisición de datos.
- **Compatibilidad ambiental:** Es posible convertir los compuestos tóxicos en productos de bajo o nulo impacto ambiental [43].
- **Seguridad:** No es necesario almacenar reactivos tóxicos, ya que éstos pueden ser generados en el mismo sistema.
- **Selectividad:** Permite la posibilidad de seleccionar la reacción electroquímica deseada sobre el electrodo de trabajo.

Capítulo 2

Fundamento Teórico

2.1 Peróxido de Hidrógeno

El peróxido de hidrógeno, conocido también como agua oxigenada (H_2O_2), es un compuesto químico incoloro a temperatura ambiente, presenta características de un líquido altamente polar, su densidad es de 1400 Kg/m^3 , su punto de fusión de 272.6 K y el de ebullición es de 373.15 K [44].

Las disoluciones acuosas del H_2O_2 se parecen al agua, pero tienen un olor débilmente irritante. Es un líquido no combustible, pero el calor y el oxígeno liberados durante la descomposición pueden inflamar los materiales combustibles. Las características principales del H_2O_2 en diferentes proporciones de concentración se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Propiedades fisicoquímicas de productos comerciales de peróxido de hidrógeno.

Propiedades fisicoquímicas	Porcentaje de H_2O_2 (en peso)		
	35%	50%	70%
Oxígeno activo, por peso	16.5	23.5	32.9
Punto de congelación ($^{\circ}\text{C}$)	-33	-52	-40
Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$ a 760 mm Hg)	108	114	125
Densidad (g/mL a 20°C)	1.13	1.20	1.29
(s/gal a 20°C)	9.44	9.98	10.75
Viscosidad (cP a 20°C)	1.11	1.17	1.24
Presión de vapor total (mm Hg a 20°C)	12.9	10.1	6.9
Calor de descomposición Kcal/mol a 25°C	22.7	22.8	23.4
Relación de concentración/volumen a 0°C , 760 mm Hg	130	198	300
Relación de volumen/expansión	700	1300	2500

El H₂O₂ es usualmente producido por métodos electroquímicos que involucran la electrólisis de compuestos tales como H₂ S₂O₈, KHSO₄ y NH₄HSO₄ y la auto oxidación de compuestos orgánicos (alcalihidroantraquinonas y alcohol isopropílico) los cuales requieren energía en exceso o solventes no acuosos para el ciclo catalítico. Asimismo, se puede generar directamente del agua, hidrógeno y oxígeno usando procesos de descarga térmicos, fotoquímicos y electroquímicos [45, 21].

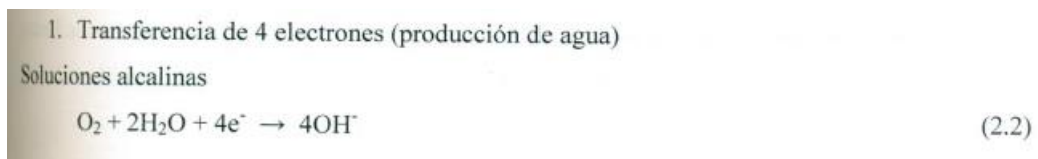
Algunos de los usos del H₂O₂ se ubican en procesos de tratamiento de agua, empleado como desinfectante para controlar el olor y la toxicidad. De acuerdo a la reacción 2.1, el peróxido de hidrógeno tiene la habilidad de oxidar a un sustrato orgánico (R) (Badellino., et al) [15], aunque algunos contaminantes difíciles de degradar, pueden requerir del proceso Fenton en solución.



Actualmente y con el uso de la electroquímica en pequeña escala, los procesos de generación de peróxido de hidrógeno están logrando considerable atención no solo por los bajos costos asociados durante la producción, sino también por la seguridad social que representa el no tener que manejarlo a concentraciones altas.

Quiang Zhimin., et al. [45] ha hecho énfasis de las ventajas obtenidas al utilizar la electroquímica como herramienta para electro generar peróxido de hidrógeno, ya que evitan usar temperaturas altas, combustión, radiación UV, vapor de mercurio, alto voltaje, entre otras condiciones específicas de operación que los métodos tradicionales requieren.

La forma electroquímica en que se puede producir el H₂O₂, es a través de la reacción de reducción de oxígeno vía dos electrones. Sin embargo, dicha reducción puede competir por la generación de agua, de acuerdo a las reacciones 2.2 2.9 [46]:



Soluciones ácidas



2. Transferencia de 2 electrones (producción de peróxido de hidrógeno)

Soluciones alcalinas



Seguida por una reacción de reducción:



ó la reacción química de descomposición:



Soluciones ácidas



Seguido por la siguiente reacción:



ó



De esta manera y dependiendo de las propiedades específicas del electrocatálisis, el oxígeno en soluciones ácidas puede ser reducido a peróxido vía dos electrones (reacción 2.10) y éste a su vez reducido a agua (reacción 2.11), de tal manera que el peróxido de hidrógeno puede ser capaz de actuar como oxidante o reductor [47]



Tanto la cinética, como los mecanismos de reacción de reducción de oxígeno, han sido estudiados sobre diferentes materiales de electrodo como mercurio; también por difusión de gas y en los últimos años sobre carbono en medios ácidos [48].

Electrodos de Carbono

El carbono es usado extensamente en sistemas electroquímicos, principalmente por su compatibilidad con gases reactivos y con electrólitos concentrados, además de que la gran diversidad de presentaciones disponible en el mercado hace que su selección sea la adecuada, adaptándose a las necesidades requeridas [49]

La mayor aplicación industrial del carbono se ha enfocado a la creación de electrodos para los hornos de acero y cepillos en motores eléctricos, siendo también ampliamente utilizado en aplicaciones electroquímicas para generar H₂O₂ por medio de la reducción de oxígeno (reacción 2) [50, 51]. Su uso se ha hecho más frecuente por diversas razones, entre las que destacan su buena conductividad eléctrica y térmica, baja densidad, adecuada resistencia a la corrosión, baja expansión térmica, poca elasticidad y alta pureza; además del bajo costo y flexibilidad en encontrar presentaciones como: polvos, fibras, largos bloques, grandes hojas porosas anchas y delgadas, que hacen del carbono un material atractivo e interesante (Figura 2.1).



Figura 2.1. Diversas presentaciones del carbono [52, 53].

A pesar de la gran variedad de presentaciones existentes, el término "carbono" es típicamente usado para describir el elemento más que su forma, ya que, para definir un material basado en este elemento, la mejor manera de hacerlo es a través de una característica que lo califica como: carbono activado, carbono vítreo, fibras de carbono, entre otras.

2.2.1 Propiedades físico-químicas del carbono

Las propiedades fisicoquímicas del carbono están fuertemente influenciadas por la presencia de especies químicas sobre la superficie que tienden a oxidarse; en consecuencia, sus propiedades químicas varían con los átomos de carbono localizados en los bordes de los planos basales, los cuales poseen orbitales n (existen electrones deslocalizados) que afectan las interacciones del carbono con otros elementos y compuestos. [54].

El carbono presenta una estructura electrónica única ($1s^2, 2s^2, 2p^2$) lo que permite que sus orbitales atómicos puedan presentar hibridaciones del tipo sp^1, sp^2 y sp^3 • Se puede combinar con muchos elementos como: N, S, O, Cl, Br y P, que son estables termodinámicamente y, con otros átomos de carbono con uniones muy fuertes (diamante) formando cadenas de carbonos de gran longitud [55].

Se conocen cuatro formas alotrópicas del carbono (además del amorfo): diamante, grafito, fulerenos y nanotubos de carbono [56]. Recientemente (en el 2004), se anunció el descubrimiento de una quinta forma, conocida como nano espumas [57].

El grafito es un material muy puro, cristalino, inerte, blando y con brillo característico; el diamante presenta una estructura cristalina altamente ordenada; los fulerenos tienen estructura similar al grafito pero con apariencia de hexágonos y pentágonos, lo que permite la forma esférica, elipsoidal o cilíndrica; los nanotubos se pueden describir como capas de grafito enrolladas en forma cilíndrica que constituyen uno de los primeros productos industriales de la nanotecnología; por último las nanoespumas, son semiconductoras y poseen propiedades magnéticas, accidentalmente se descubrieron al disparar un rayo láser de alta potencia sobre carbono vítreo en una cámara de argón.

Con la implementación de la tecnología electroquímica en el área ambiental, se han desarrollado otras formas de electrodos de carbono con diferentes propiedades tanto físicas como químicas, por ejemplo: con variada porosidad, mayor área superficial e incremento de grupos funcionales que mejoran el rendimiento de los procesos de interés [58], entre los que destaca el grafito ya sea de forma natural o sintético [59]. Por tal motivo, su funcionalidad se ha hecho presente en forma de partículas en reactores de lecho empacado, en forma reticulada como electrodos de carbono vítreo y estructuras porosas (fibras) [60], siendo estos últimos muy atractivos, no solo por poseer una superficie específica alta sino también por ser buenos soportes catalíticos que mejoran la transferencia de masa en la disolución y en todo el proceso [56].

2.2.2 Fibras de Carbono

Las fibras de carbono forman piezas no metálicas del tipo polimérico compuestas por muchos hilos en forma de hebras, cuya materia prima puede ser el rayón, resinas fenólicas y el poliacrilonitrilo (PAN) [56].

Según Pandolfo, et al., [56], la preparación de las fibras de carbono (FC) consiste básicamente en calentar el polímero repetidas veces; se comienza con una temperatura entre 200-400 oc con el fin de estabilizar al material, después se procede a la carbonización entre 800- 1500°C, de esta manera las fibras que se obtienen se activan en un ambiente oxidante a una temperatura de 400- 9000C y por último éstas pueden ser grafitizadas incrementando la temperatura por encima de los 3000°C.

Las FC contienen aproximadamente 92% de átomos de carbono, las cuales permanecen como carbono no grafitico; es decir, con ordenamiento estructural diferente al grafito (Figura 2.2). Consisten en listones de átomos de carbono arreglados en un patrón regular hexagonal compacto, que a diferencia del grafito éstas se doblan. Esta flexibilidad evita que los átomos de carbono se deslicen unos sobre otros como ocurre en los planos del grafito, donde la estructura permanece plana independientemente del tamaño de la muestra.

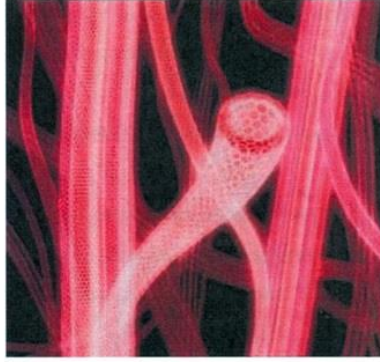


Figura 2.2. Imagen de rayos X de las fibras de carbono, donde se observan estructuras químicas hexagonales parecidas a las del grafito [61].

La densidad de las FC es de 1.750 kg/m³, son resistentes a la corrosión, al fuego ($T < 500^\circ$), conservan su forma ante cambios de temperatura y son conductoras eléctricas [61].

2.2.3 Telas de grafito empleadas como electrodos

Los materiales carbonosos han sido empleados durante décadas para incrementar la velocidad y el control de la selectividad de muchas reacciones químicas. Sin embargo, en años recientes las fibras de carbono han ganado atención en los campos de adsorción, catálisis y remoción de contaminantes orgánicos [62, 63, 64]

Dicho material cumple con algunos de los requisitos deseados (buena resistencia mecánica, gran superficie, óptima porosidad, estabilidad en ausencia de oxígeno molecular, ligereza, entre otras) para ser usado en el área de la electroquímica, adaptándose a diversas aplicaciones industriales.

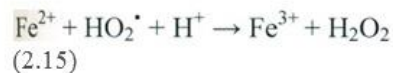
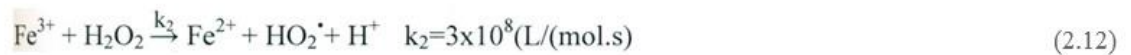
Las fibras de carbono pueden ser utilizadas como tales o tejidas en forma de telas o fieltros, lo que le confiere mayor estabilidad fisicoquímica tanto en medio ácido como básico además de resistencia térmica, presentando características como: [56]

- a) Química y electroquímicamente es inerte sobre una amplia ventana de potencial.
- b) Gran área superficial debido a su estructura porosa.
- c) Máxima permeabilidad.
- d) Facilidad y flexibilidad en el manejo, de acuerdo a las consideraciones requeridas en un diseño específico.
- e) Posibilidad de modificar sus propiedades químicas superficiales.
- f) En los procesos de oxidación avanzada, principalmente en algunos electroquímicos, se utiliza la tela de grafito para generar peróxido de hidrógeno in situ vía reducción electrónica de oxígeno.

2.3 Proceso Fenton

Algunos POA producen el radical $\bullet\text{OH}$ por medio de la reacción de Fenton, (combinación de sales ferrosas con peróxido de hidrógeno). Sin embargo, la efectividad en la generación de dichos radicales no depende solamente de la concentración de H_2O_2 contenida en el medio, sino también del control de ciertas condiciones como pH, temperatura y concentración de hierro [8].

El proceso Fenton involucra una serie de reacciones (2.12- 2.16) que parten de la reacción 1 y que son catalizadas por transiciones de sales metálicas (principalmente férricas) que permiten la ruptura del H_2O_2 para generar el $\bullet\text{OH}$ [40] ; sin embargo, se generan también especies como el radical hidropéroxido (HO_2^\bullet), especie con menor poder oxidante que el $\bullet\text{OH}$ [19, 10]



Recientes investigaciones demuestran que es posible utilizar las llamadas técnicas electro Fenton, fotoelectro-Fenton y fotoelectrocatalisis, que emergen de la sinergia de la electroquímica, la fotoquímica y los procesos fotocatalíticos para producir peróxido de hidrógeno y/o generar al radical hidroxilo con la finalidad de mejorar los tratamientos de agua existentes en la actualidad [65, 66].

2.3.1 Proceso foto-fenton

Como se mencionó anteriormente, la reacción de Fenton es la combinación de iones ferrosos con peróxido de hidrógeno para generar el radical hidroxilo (reacción 1); sin embargo, el ión férrico obtenido como producto puede ser regenerado a iones ferrosos por acción de una fuente de luz (reacción 2.17) [8].



Es así como la combinación de H₂O₂/Fe²⁺ con una fuente de radiación comprendida entre el ultravioleta y visible (180-400 nm), permite que el Fe³⁺ pueda catalizar la formación del radical •OH seguido por la reacción 1, promoviendo de esta manera la degradación del contaminante.

2.3.2 Fotólisis (UV/H₂O₂)

Es posible utilizar un proceso fotocatalítico directo sin adición de reactivos químicos para el tratamiento de agua. En este caso en particular, cuando el peróxido de hidrógeno se irradia con luz UV entre 200 a 280 nm (Anexo A. 3) se produce una ruptura homolítica la cual genera el radical hidroxilo (reacción 2.18) [67, 68, 69]:



En este sentido, la generación del radical depende de la concentración de peróxido de hidrógeno que se tenga y por lo tanto la eficiencia en la degradación de contaminantes será mejor, sin dejar de considerar el tipo y concentración del contaminante para tal fin. Sin embargo, se debe tener cuidado de no exceder la concentración del H₂O₂, ya que en este caso el radical •OH reacciona con tal exceso en vez de hacerlo con el contaminante y genera a otro radical de menor poder oxidante, el hidroxilo peróxido (HO₂•) (reacción 2.19) [70] o también descomponerse a oxígeno y agua (reacciones 2.20 y 2.21) [71].



Desafortunadamente una de las desventajas de usar este tipo de método, para tratar efluentes contaminados, radica en los elevados costos operacionales, ya que para poder generar el radical hidroxilo es necesario utilizar lámparas UV especiales.

2.3.3 Procesos Fenton y foto-Fenton con sales de hierro soportado en resinas poliméricas.

La mayoría de los procesos Fenton o foto-Fenton que se utilizan en los tratamientos de agua y que adicionan sales de hierro a la disolución, se enfrentan con un problema posterior, ya que al final del tratamiento se tienen que remover esos iones que quedan en exceso en la disolución con técnicas como precipitación, provocando con esto un aumento en costos por la adición de químicos y el uso de mano de obra para su ejecución. Sin embargo, este problema puede ser evitado si se inmoviliza el hierro en sustratos no corrosivos como el Nafión [72] o tela de grafito [73, 74].

Las características que tienen que tener los sustratos donde se ancle el hierro, para que pueda descomponer catalíticamente el peróxido de hidrógeno son [75]:

- a) Tiene que ser resistente a la oxidación del radical hidroxilo producido por la reacción de Fenton en disolución.
- b) Los iones de hierro no pueden lixiviar del sustrato.
- c) La degradación del contaminante tiene que proceder con velocidad de reacción aceptable.

Las reacciones Fenton (2.22 y 2.23) que se llevan a cabo con el hierro inmovilizado en el Nafión son [72]:



En este sentido Feng Jiyun y Rey-May [76, 77] propusieron un sistema libre de hierro en disolución al anclar sales de hierro (FeCh) en resinas poliméricas de intercambio iónico, quienes obtuvieron deserciones menores de 1.5 ppm al final del proceso.

2.3.4 Procesos electro-Fenton

La combinación de ciertos PAO con la electroquímica ha surgido por la necesidad de contar con diversos factores, entre los que destacan: la automatización de procesos, búsqueda de mayor eficiencia y compatibilidad con el medio ambiente.

Según Parson [8], existen dos formas principales en los que el proceso Fenton se puede llevar a cabo con ayuda de la electroquímica, el cual produce in situ el Fe²⁺ o el H₂O₂.

- a) Proceso Fenton catódico
- b) Proceso Fenton catódico

En este sentido, el peróxido de hidrógeno puede ser generado de forma continua, vía reducción bielectrónica de oxígeno sobre el cátodo [47] o simultáneamente reducirse el Fe³⁺ a Fe²⁺ (reacción 2.24) constituyendo de esta manera con un proceso Fenton catódico [78]



Para este caso, la celda electroquímica no tiene que dividirse y el ánodo debe de ser de un material inerte (comúnmente de platino), clasificando se, así como una técnica indirecta de oxidación.

En el caso del proceso Fenton anódico, el Fe^{2+} se puede generar a partir de un electrodo de sacrificio de Fe (ánodo) [79]; sin embargo, se presenta la desventaja de que el sistema electroquímico debe estar constituido por semi celdas unidas por un puente salino.

2.3.5 Procesos fotoelectro-Fenton

Partiendo de que un proceso electro-Fenton es aquel donde el H_2O_2 o el Fe^{2+} (reactivos característicos de la reacción de Fenton) se pueden generar al aplicar una corriente ó potencial eléctrico contante, la realización de un proceso fotoelectro-Fenton se hace con la adición de una fuente de luz la cual regenera al Fe^{2+} (sección 2.3.1), además de contribuir a la producción de radicales $\bullet OH$ (reacción 2.25) (Figura 2.3) [12].

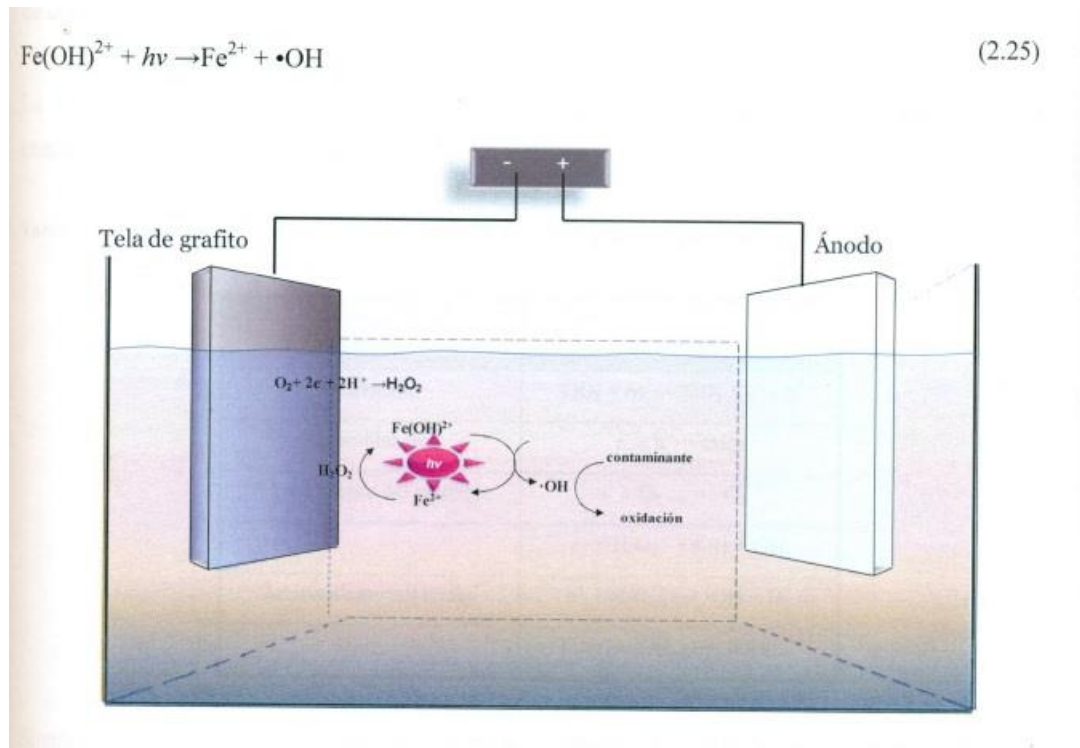


Figura 2.3. Reacciones involucradas en la formación de radicales $\bullet OH$ en un proceso fotoelectro-Fenton catódico sobre tela de grafito.

Como se puede apreciar en la Figura anterior, resulta conveniente aprovechar el efecto sinérgico con la electroquímica para maximizar la producción del radical hidroxilo.

2.4 Proceso de degradación oxidativa usando el TiO₂

De los semiconductores existentes, el TiO₂ ha sido extensamente utilizado en tratamientos de agua para promover reacciones de oxidación de contaminantes tóxicos por acción de una fuente de energía radiante mayor a la que posee su banda prohibida (band gap, 3.2 eV) en presencia de oxígeno (principio fundamental de un proceso fotocatalítico) [80].

El uso del TiO₂ en procesos fotocatalíticos se extiende debido a las cualidades y características que presenta, ya que es un material relativamente barato, química y biológicamente inerte y resistente a la fotocorrosión, además de que este semiconductor puede absorber radiación de la región UV y zonas cercanas del espectro solar (longitud de onda < 385 nanómetros) que son las de contenido energético más elevado. [81]

La Tabla 2.2 muestra las reacciones fotocatalíticas del TiO₂ involucradas en la degradación de contaminantes orgánicos en disolución [82].

Tabla 2.2. Reacciones involucradas en la degradación de un compuesto orgánico sobre TiO₂/UV.

PASOS	REACCION	
Activación	$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2 + e^- + h^+$	(2.26)
Recombinación	$e^- + h^+ \rightarrow \text{calor}$	(2.27)
Atrapamiento del electrón	$e^- + O_{2,ads} \rightarrow O_2^{\cdot-}$	(2.28)
	$e^- + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + OH^-$	(2.29)
Atrapamiento del hueco	$h^+ + H_2O_{ads} \rightarrow \cdot OH + H^+$	(2.30)
	$h^+ + \cdot OH_{ads} \rightarrow \cdot OH$	(2.31)

Siendo así que, para los sistemas basados en semiconductores, la especie oxidante fundamental es el hueco (h⁺) creado por la absorción de luz (ecuación 2.26), los cuales reaccionan con especies adsorbidas como el agua (reacción 2.30) o iones hidroxilo (reacción 2.31) para generar •OH y los electrones excitados pueden reaccionar con oxígeno (reacción 2.28), con peróxido de hidrógeno (reacción 2.29) o pueden sufrir una recombinación con los huecos provocando pérdida de actividad al proceso [83].

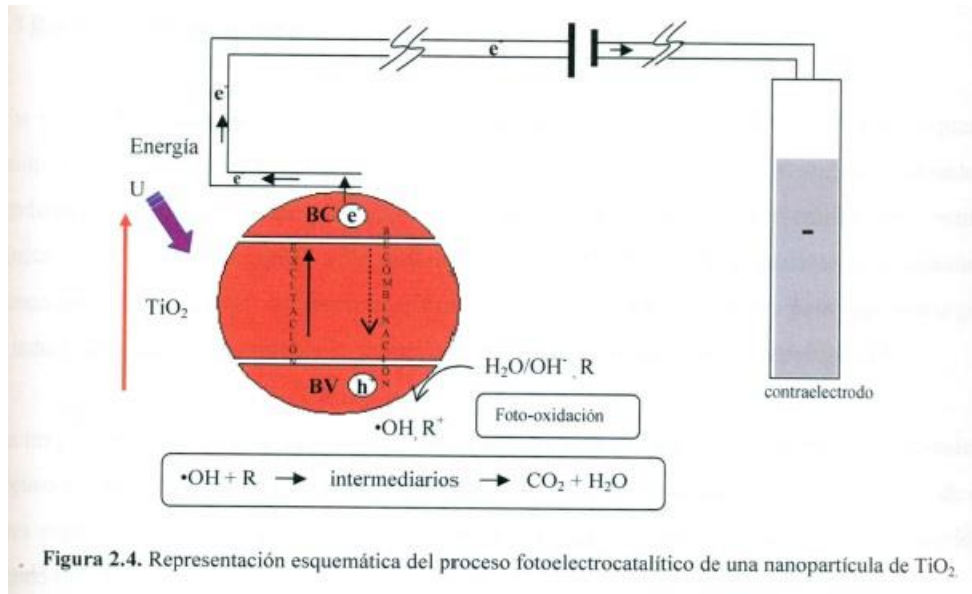
Los radicales $\bullet\text{OH}$ extraen un átomo de hidrógeno de una molécula orgánica (RH) para formar al radical $\bullet\text{R}$ y agua (ecuación 2.32); este radical a su vez puede transformarse en compuestos hidroxilados por acción del $\bullet\text{OH}$ (ecuación 2.33) generando en el siguiente paso un aldehído o una acetona y probablemente un ácido de acuerdo a Modirshahla [30]



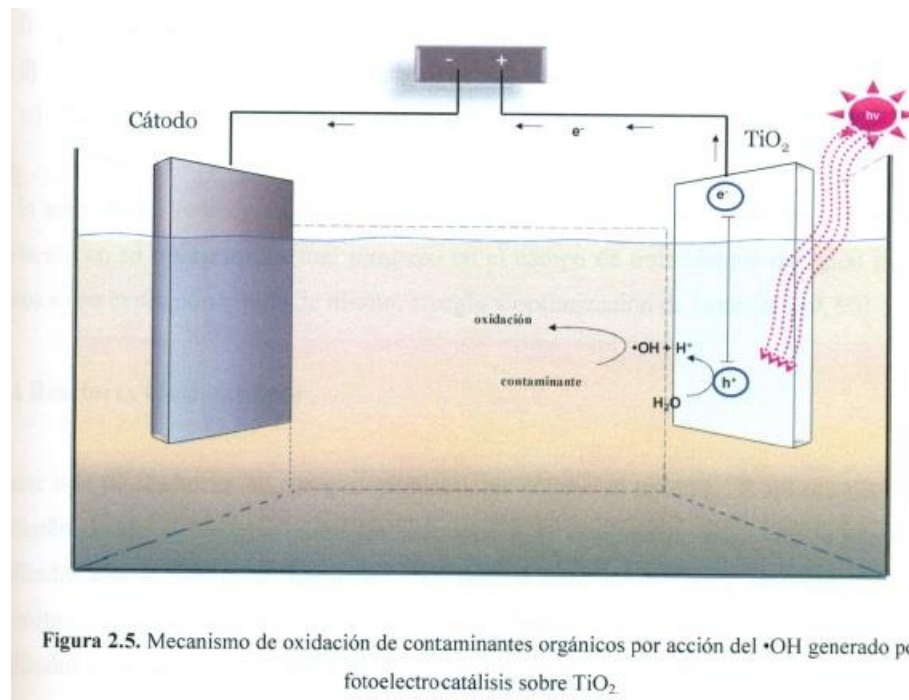
2.4.1 Procesos de fotoelectrocatalisis con TiO_2

El principal propósito de asistir un proceso fotocatalítico al imponer un potencial positivo sobre el TiO_2 , es simplemente el de mejorar la efectividad de los electrodos semiconductores (ánodos) al reducir la recombinación hueco/electrón (h^+ ; e^-) y aprovechar la energía UV sumirustrada [84], ya que durante la fotocatalisis normal la mayoría de los (h^+/e^-) se recombinan tanto en la superficie como en el seno de la partícula.

La explicación de este principio, parte de la fotocatalisis heterogénea ocurrida sobre una nanopartícula de TiO_2 . De acuerdo con Parsons [8], el mecanismo fotoelectrocatalítico comienza cuando se ilumina al semiconductor con luz de longitud de onda inferior a 385 nanómetros (UV) (Figura 2.4), lo cual provoca que los electrones de la banda de valencia (BV) se promuevan hacia la banda de conducción (BC) y por diferencia de potencial entre ambos electrodos estos se incorporan en el circuito eléctrico; de tal manera que cualquier "hueco" que pudiera ser originado en el seno de la nanopartícula pueda ser llevado a superficie para que reaccione con el agua (foto-oxidación) y generen el radical $\bullet\text{OH}$ que es el que se encarga de oxidar la materia orgánica (R), aunque puede haber también una reacción directa entre el hueco y la materia orgánica, únicamente si los sustratos orgánicos pueden adsorberse fácilmente sobre la superficie del semiconductor (Hincapié, Margarita., et al) [31].



Las reacciones que ocurren en los sistemas fotoelectrocatalíticos utilizados para oxidar contaminantes orgánicos presentes en agua y que emplean como ánodos, electrodos recubiertos con TiO_2 ; se esquematizan en la Figura 2.5



2.5 Reactores electroquímicos

Los reactores químicos convencionales se clasifican de acuerdo a las necesidades requeridas dentro de un proceso. Pueden operar de manera continua o con recirculación, dependiendo del rendimiento que ofrezca el paso del fluido dentro del mismo; por ejemplo, para estudios cinéticos es necesario contar con sistemas con recirculación para analizar la variación de concentración en función del tiempo, mientras que en sistemas diseñados para una planta piloto o industrial puede ser de interés la forma continua por cuestiones de operatividad [85].

La mayor parte de los reactores utilizados en la industria que hacen uso de la electroquímica en alguno de sus procesos son: de placas paralelas, de película descendente, con electrodos de gran área específica y siguen por lo regular diseños tubulares, debido a la sencillez de manejo del fluido [86, 87].

Algunas de las razones por las cuales el uso de reactores electroquímicos en aplicaciones ambientales ha tenido gran auge son [88]:

- La extensa variedad de materiales electroquímicos disponibles en el mercado.
- La facilidad de escalar la medida del electrodo o el número de celdas.
- La facilidad de incrementar la turbulencia a través de promotores.

Por lo anterior, los reactores catalíticos o fotoquímicos que involucran un Proceso Avanzado de Oxidación en su operación (actual progreso en el campo de tratamientos de agua) están siendo sujetos a una evolución rápida de diseño, arreglo y optimización de material [89, 90].

2.5.1 Reactores foto catalíticos

En este tipo de reactores, se agregan catalizadores sólidos al sistema, lo que se hace necesario un diseño donde el contacto entre los reactivos y el catalizador, así como la exposición del catalizador con la fuente de luz dentro del reactor sean los mejores, sin dejar de considerar parámetros convencionales como: distribución de fluido, mezclado e interacción entre reactivos- catalizador y transferencia de masa [91].

La aplicación práctica de cualquier proceso fotocatalítico requiere de un foto-reactor que sea eficiente, por lo que en su diseño se requiere analizar ciertos parámetros limitantes como [82]:

Disposición del catalizador: El catalizador se puede emplear en forma de suspensión o soportado en mallas, vidrio, cerámicas, polímeros, entre otros, con el propósito de aprovechar mejor su rendimiento [92, 93].

Fuente de energía: Por lo regular, la fuente de energía (lámpara UV) se instala en el centro de un reactor anular [94] debido a la forma y longitud del camino óptico de la radiación que incide sobre él; así se utiliza el máximo aprovechamiento energético de la radiación (Figura 2.6).

La aplicación práctica de cualquier proceso fotocatalítico requiere de un foto-reactor que sea eficiente, por lo que en su diseño se requiere analizar ciertos parámetros limitantes como [82]:

- a) **Disposición del catalizador:** El catalizador se puede emplear en forma de suspensión o soportado en mallas, vidrio, cerámicas, polímeros, entre otros, con el propósito de aprovechar mejor su rendimiento [92, 93].
- b) **Fuente de energía:** Por lo regular, la fuente de energía (lámpara UV) se instala en el centro de un reactor anular [94] debido a la forma y longitud del camino óptico de la radiación que incide sobre él; así se utiliza el máximo aprovechamiento energético de la radiación (Figura 2.6).

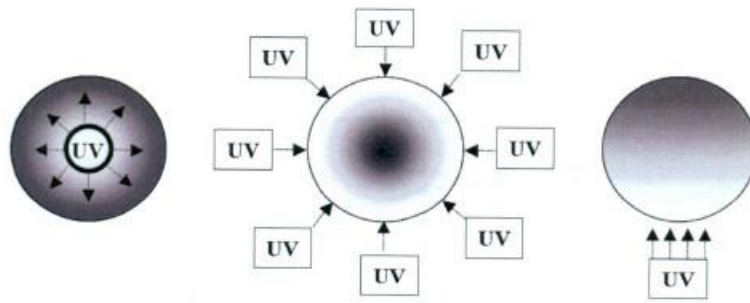


Figura 2.6. Efecto de la radiación UV en función de la posición de la fuente de alimentación en reactores fotocatalíticos utilizados para tratamiento de agua [8].

- a) Concentración del catalizador: La concentración del catalizador (si está en forma de suspensión) debe ser la óptima, para que la luz logre incidir sobre todo el material y de esta manera favorezca la velocidad de reacción.
- b) Tiempo de residencia: Es el tiempo que una unidad de fluido está expuesto a la radiación en su paso por el reactor; es menos importante para procesos en recirculación.

En general, de las diferentes configuraciones geométricas que puede adoptar un reactor foto electroquímico, la forma más usual es la tubular, por lo que un parámetro más por analizar es el diámetro, para garantizar una adecuada relación entre distribución de iluminación, concentración de catalizador y eficiencia del proceso fotocatalítico.

2.4.1.1 Materiales para construir fotoreactores

Los materiales que se emplean para fabricar reactores que llevan a cabo procesos foto catalíticos, deben cumplir con ciertas características que giran en torno a la fuente de luz que se va a utilizar, ya que es necesario contar con una buena transmitancia en el UV y una elevada resistencia al ambiente oxidante.

Entre las posibles alternativas se encuentran los materiales acrílicos y varios tipos de vidrio (necesariamente con bajo contenido en hierro, ya que éste absorbe UV); el cuarzo es por excelencia un material adecuado pero muy costoso y frágil, por lo que no es práctico al momento de su uso (Figura 2.7) [74].

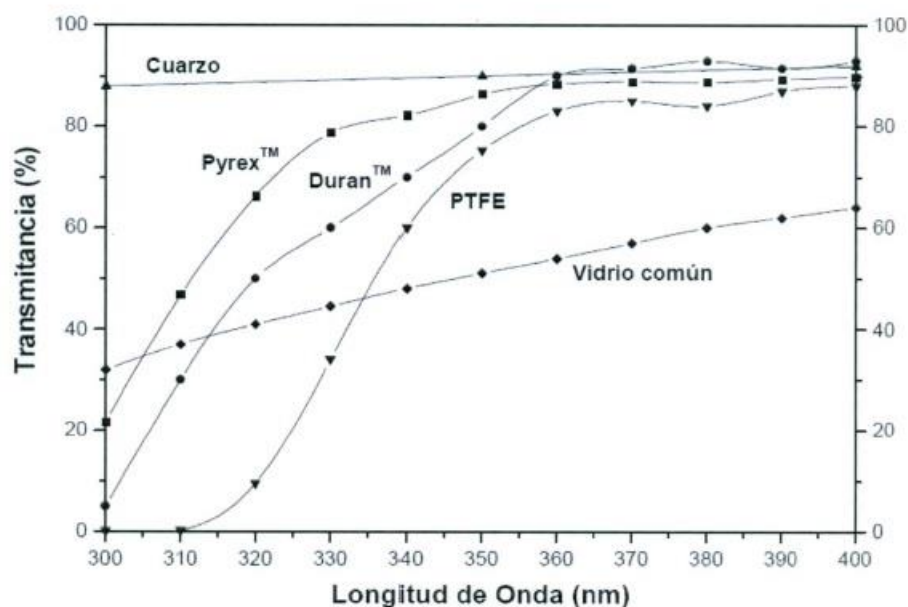


Figura 2.7. Materiales utilizados en la construcción de fotoreactores y su transmitancia en el UV.

Los fotoreactores elaborados con plásticos han presentado numerosas ventajas por la facilidad de construirlos en forma tubular, al ofrecer buenas características de transmitancia, resistencia térmica y fácil mantenimiento de sus propiedades durante el uso a la intemperie.

Capítulo 3

Etapa Experimental

El análisis de degradación de la molécula orgánica (anaranjado II) dentro del reactor foto electroquímico y que se detalla a lo largo de este capítulo, se llevó a cabo siguiendo las etapas señaladas en la Figura 3.1.

Los reactivos empleados se describen en el anexo A.1.

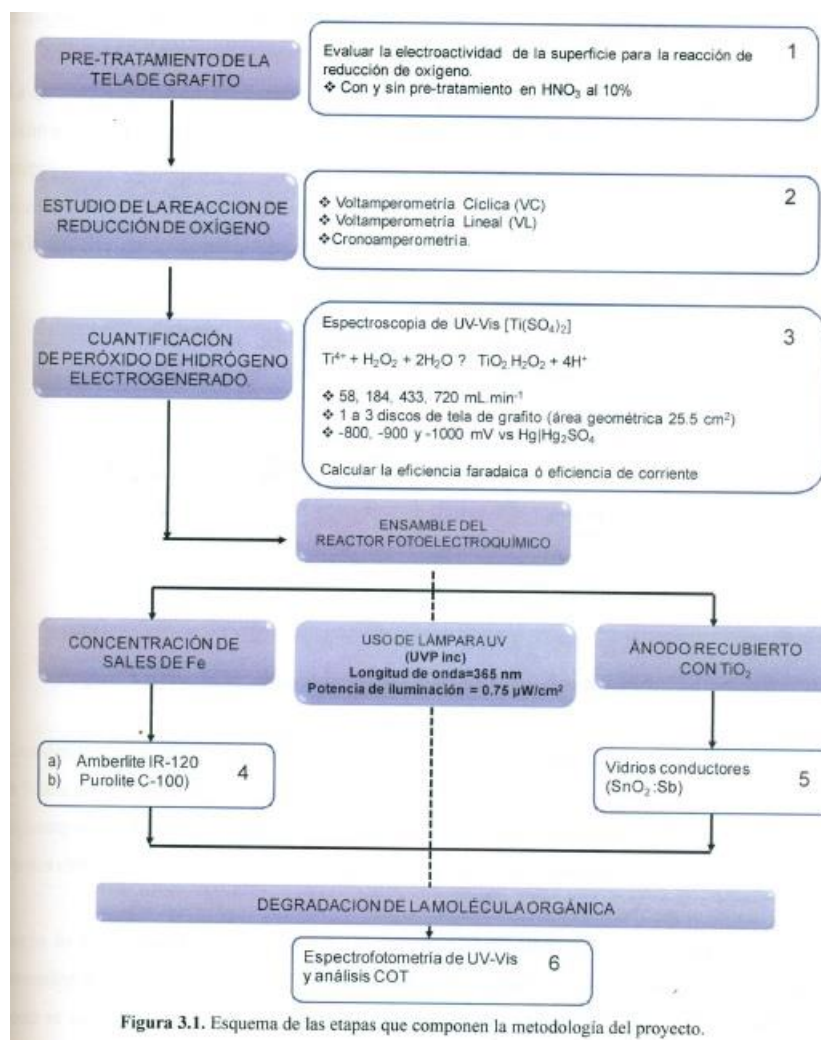


Figura 3.1. Esquema de las etapas que componen la metodología del proyecto.

3.1 Pre-tratamiento de la tela de grafito

Debido a que la superficie de carbono es susceptible a oxidarse, numerosos métodos de modificación como abrasión por plasma, oxidación por una fase gaseosa o líquida y tratamientos electroquímicos se han utilizado para promover grupos funcionales que contienen oxígeno, hidrógeno y en menor cantidad nitrógeno [53, 95, 96].

La química superficial del carbono logra en gran parte la modificación en las propiedades de dicho material, ya que los electrones deslocalizados de los orbitales $1t$ provocan la formación de grupos como: carboxilos, hidroxilos, quinonas, éteres, lactonas, nitro y carbonilos (Figura 3.2), lo cual induce a un significativo efecto, no solo en el carácter químico superficial, sino también en la acidez y grado de hidrofobicidad [54, 97, 98, 99].

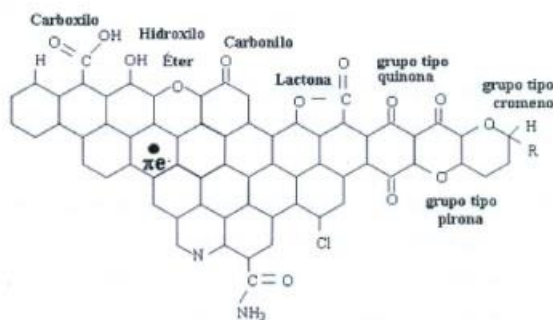


Figura 3.2. Principales grupos superficiales que pueden formarse en la superficie del carbono.

Considerando lo anterior, resulta conveniente favorecer algún grupo funcional sobre la superficie de la tela de grafito para disminuir la hidrofobicidad, la resistencia al paso de corriente eléctrica, así como mejorar la estructura porosa con el fin de llevar a cabo la electro-reducción del oxígeno vía dos electrones y maximizar la generación de peróxido de hidrógeno.

Según lo que reporta Kinoshita [53], el uso de ácido nítrico como oxidante promueve la formación de óxidos superficiales ácidos y provoca un efecto marginal sobre el área superficial, como se aprecia en la Tabla 3.1, además de que Afkhami Abbas y Yang, Y., et al [62 y 100] sugieren que es necesario darle un tratamiento al carbono independientemente del uso y aplicación.

Tabla 3.1. Efecto del ácido nítrico fase líquida (4 N por 1 hora), en las propiedades fisicoquímicas del *carbon Black* [53].

PARÁMETROS	SIN TRATAMIENTO (inicial)	OXIDACIÓN HNO ₃	
		PRUEBA a 60°	PRUEBA a 108°
Área superficial (m ² /g)	99,5	111,6	115,3
pH	7,1	3,9	3,2

En este sentido, los tipos de pre-tratamiento que se adoptaron para limpiar la superficie de la tela de grafito después de haberla sindicado por 5 minutos, lavado con agua desionizada y secado por 24 horas en un horno a 20°C fueron:

- a) Tratamiento químico: Consistió en sumergir la tela de grafito (discos de 20 mm de diámetro y 1 mm de espesor) en HNO₃ al 10% v/v por lapsos de 5 minutos.
- b) Tratamiento electroquímico [100]: Se basó en la técnica de voltamperometría cíclica, siendo la tela de grafito el electrodo de trabajo, una barra de grafito el contra electrodo y electrodo de sulfatos (Hg [Hg₂SO₄]) como referencia. Se utilizó como medio electrolítico H₂SO₄ 0.5 M y se hicieron barridos cíclicos a una velocidad de 20mV.s⁻¹ por espacio de 5 minutos, en un rango de potencial donde se apreciará alguna señal reversible.

El voltamperograma cíclico obtenido con la tela de grafito pre-tratada electroquímicamente se presenta en la Figura 3.3, que de acuerdo a Yang et al. [100] los picos que aparecen pertenecen a la formación de la especie oxidada "quinona", aunque sugieren que el plantear un mecanismo de electro oxidación de los electrodos de carbono puede resultar complejo por todas las posibles reacciones químicas que pudieran estar involucradas.

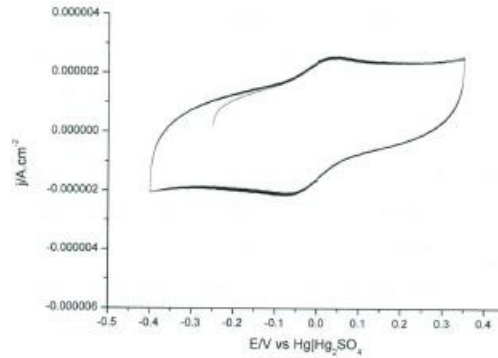


Figura 3.3. Voltamperograma cíclico de la tela de grafito pre-tratada por 5 min en H_2SO_4 0.5 M.

Ambos tratamientos fueron seguidos por un enjuague y ultrasonido en agua desionizada durante 5 minutos, con el objeto de eliminar los residuos ácidos en la superficie. Inmediatamente después, la tela de grafito fue utilizada en los experimentos electroquímicos de reducción de oxígeno.

3.1.1 Evaluación de la reducción de oxígeno sobre la tela de grafito pre-tratada.

Con la finalidad de evaluar la reacción de reducción de oxígeno sobre la tela de grafito con ambos pre-tratamientos, se hizo uso de la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica sobre un sistema electroquímico convencional de tres electrodos (Figura 3.4).

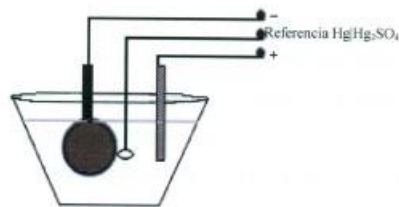


Figura 3.4. Sistema electroquímico convencional de tres electrodos para llevar a cabo experimentos de voltamperometría cíclica y electrolisis a potencial controlado.

Todos los experimentos se realizaron en condiciones de saturación de oxígeno, excepto el "blanco o de referencia" que se hizo en ausencia de oxígeno (con nitrógeno en el medio). El barrido de potencial fue de 50 mV.s⁻¹ en medio ácido (pH 3), partiendo desde el potencial de corriente nula hasta -1000 mV vs Hg₂SO₄.

La saturación de oxígeno en la disolución se alcanzó dejando el sistema en reposo 5 min después de haber burbujeado por 30 minutos, tiempo en que el sensor de oxígeno disuelto comenzó a marcar un valor constante (Anexo A .1).

Con estas pruebas se aseguró tener la misma cantidad de oxígeno (13.5 mg.L⁻¹) en cada uno de los experimentos efectuados; sin embargo, el tiempo en que el oxígeno disuelto se mantuvo en equilibrio en la disolución fue -10 min.

3.2 Análisis de la reacción de reducción de oxígeno sobre tela de grafito.

Es importante mencionar que, a nivel industrial, generalmente la forma de operar un proceso es de manera galvanostático (mantener constante la corriente durante la electrólisis), sin embargo, de manera analítica, la forma más simple de llevar a cabo una electrólisis es conservar constante el potencial aplicado.

Por lo anterior, en este caso de estudio se comenzó por analizar la reacción de reducción de oxígeno a diferentes potenciales interfaciales para evaluar posteriormente el funcionamiento dentro del reactor propuesto (Figura 1) y poder mejorar las condiciones de operación en la generación del peróxido de hidrógeno.

De acuerdo a Yeager [46] se sabe que la reducción de oxígeno puede ser vía dos o cuatro electrones (reacciones 2.7, 2.3), por lo que partiendo de esa referencia y con el propósito de observar y definir el intervalo de potencial donde se favorece la reducción bielectrónica de oxígeno, se realizaron experimentos de electrólisis a potencial controlado, voltamperometría cíclica y lineal en presencia de oxígeno y nitrógeno en medio ácido pH 3 (con el mismo sistema electroquímico de la Figura 3.4) comenzando del potencial de equilibrio hasta -1.5 V y -1.8 vs Hg₂SO₄, respectivamente.

En el voltamperograma obtenido (con los datos arrojados de trabajar a potencial controlado), derivado de graficar la corriente muestreada en función del potencial aplicado (Figura 3.5), se observan dos mesetas bien definidas; sin embargo, por lo que reporta Daneshvar y Quiang [36, 45], se esperaba que la meseta 2 fuera de la misma altura que la primera para así poder distinguir los procesos de transferencia de dos y cuatro electrones en la reducción de oxígeno.

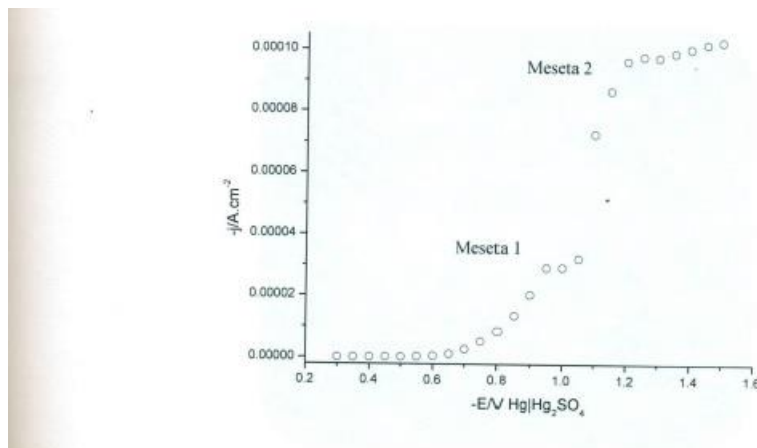


Figura 3.5. Curva de polarización para la reducción de oxígeno sobre tela de grafito sumergida en buffer de sulfatos pH 3 saturada con oxígeno.

Por lo anterior se decidió aplicar la técnica de voltamperometría lineal a 2 mV/s en un sistema como el de la Figura 3.4, para examinar mejor el proceso de reducción de oxígeno en condiciones de equilibrio (sección 4.2).

3.3 Electro generación de peróxido de hidrógeno.

La capacidad del sistema para generar electroquímicamente H_2O_2 (ver anexo A.2) de forma eficiente mediante la reducción de O_2 (reacción 1) sobre tela de grafito en medio ácido, fue evaluada con respecto al potencial interfacial en -800, -900 y -1000 mV vs $Hg_1/Hg_2/SO_4$ y cuantificada por la técnica de Eisenberg [10 1]. Estos potenciales fueron obtenidos de experimentos previos realizados en la sección 3.2

El sistema que se utilizó fue un reactor con recirculación construido en acrílico y diseñado con dos compartimentos (Figura 3.6). El electrodo de trabajo constó de 1 a 3 discos de tela (área geométrica por cada disco igual a 25.5 cm^2) los cuales fueron colocados entre ambas cámaras y el contra electrodo (una barra de grafito) se ubicó en el compartimento inferior de forma paralela a la tela de grafito.

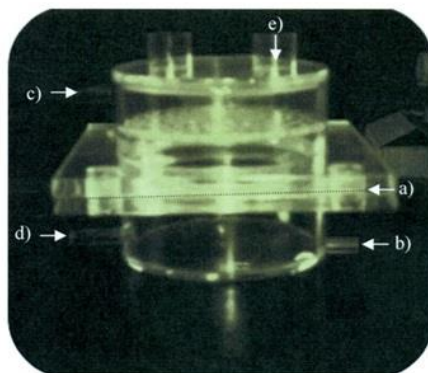


Figura 3.6. Arreglo experimental para electrogenerar H_2O_2 . a) Unión de los dos compartimentos y espacio para colocar la tela de grafito en forma horizontal b) Entrada del flujo, c) Salida del flujo, d) Posición de la barra de grafito, e) Posición del electrodo de referencia.

El flujo volumétrico utilizado fue de 58, 184, 433, y 720 mL/min, controlado con una bomba peristáltica.

Con base en lo expresado anteriormente, se evaluó el comportamiento de la acumulación de peróxido de hidrógeno electro generado en cada una de las condiciones experimentadas y los resultados se muestran en la sección 4.3.1.

3.3.1 Determinación de la eficiencia farádica

En términos de balance de materia, la cantidad de peróxido de hidrógeno electro generado es función de la magnitud de electricidad consumida durante la reacción; por tal motivo, es necesario calcular la eficiencia farádica con la ecuación 3.1, que relaciona la electricidad consumida en el electrodo donde se lleva a cabo la producción del H₂O₂ y el total de electricidad que pasa a través del circuito [102]:

$$\eta = \frac{nF[H_2O_2]V}{\int_0^t i dt} * 100 \quad (3.1)$$

donde:

η = eficiencia faradaica (%)

$[H_2O_2]$ = concentración de peróxido de hidrógeno en la disolución (M)

V = volumen del catolito (L)

n = número de electrones transferidos estequiométricamente (2 para la reacción de reducción de oxígeno)

F = constante de Faraday (96,490 C/mol)

En este caso, fue importante evaluar el comportamiento de la corriente generada al aplicar cada uno de los tres potenciales interfaciales (-800, -900 y -1000 mV) con uno, dos y tres discos de telas de grafito para ver el efecto sobre la eficiencia faradaica.

3.4. Resinas de Intercambio catiónico modificadas con sales de hierro

Se emplearon dos tipos de resinas de intercambio catiónico (las de Purolite C-100 y Amberlite IR-120) para probar la estabilidad de las sales de hierro soportado durante el proceso fotoelectro Fenton en el reactor. La metodología usada se describe en la Figura 3.7.

La elección de estas resinas se basó de los trabajos realizados por Ramírez Jonathan en Cideteq [66], quien reportó gráficos de estabilidad de absorción de ambas resinas en medios ácidos.

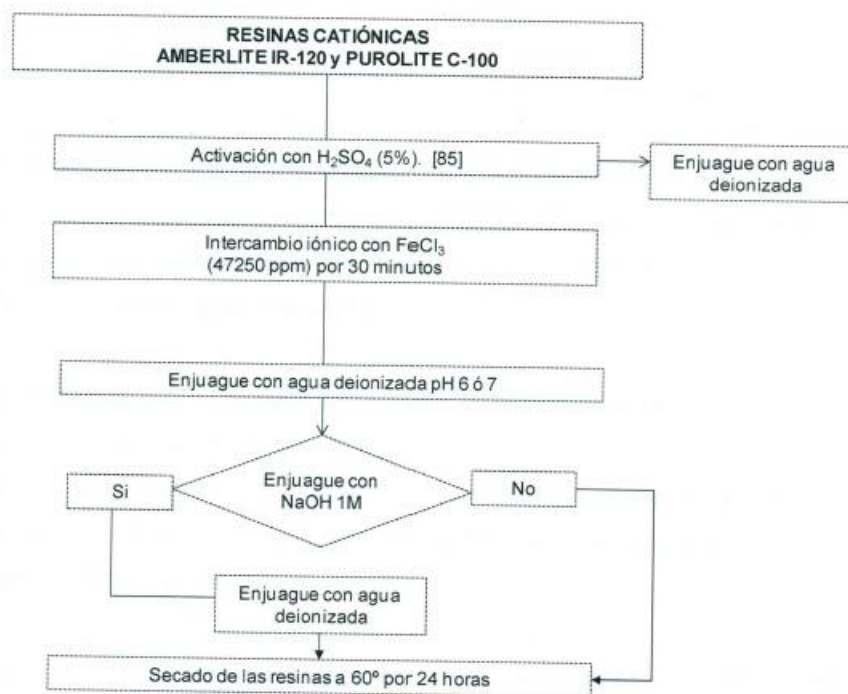


Figura 3.7. Metodología aplicada para realizar el intercambio de las resinas con FeCl_3

Una vez secas, las resinas fueron analizadas por el Microscopio de Barrido Electrónico (MBE) y por Espectroscopia de Dispersión de rayos X (EDX) para comprobar el anclaje y soporte de las sales de hierro de manera cualitativa, así como Plasma Inducido Acoplado o (ICP de Inductively Coupled Plasma) para cuantificar el hierro adsorbido por gramo de resina.

3.5 Preparación de los tubos de vidrio conductores de la electricidad

Esta etapa de la metodología se enfocó en la obtención de tubos de vidrio conductores para posteriormente depositar TiO₂ sobre ellos, con el fin de usarlos como ánodo.

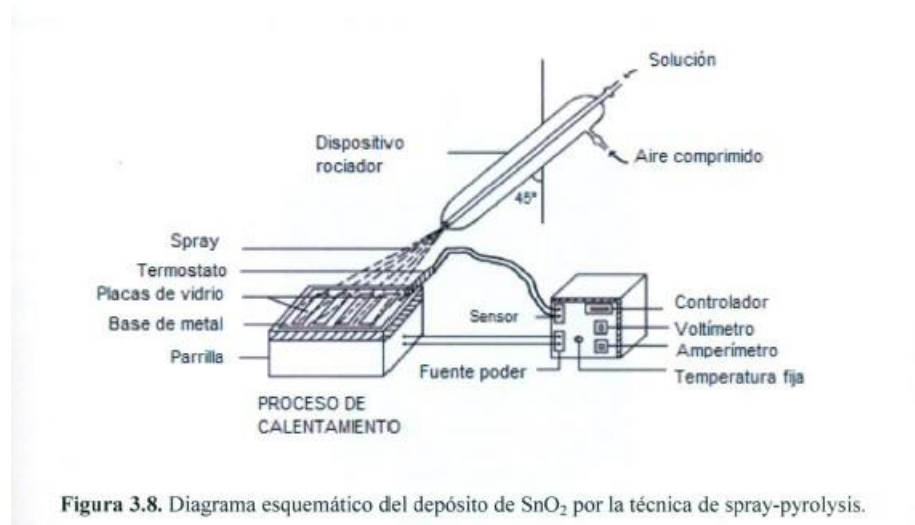
La solución conductora se preparó de acuerdo a lo que reporta Elangovan , Bertil y Smestad G. [103, 104, 105] utilizando SnCl₄ como precursor del SnO₂ (reacción 3.2) y se dopó con Sb₂O₃ al 2% para obtener una mejor conducción.



El procedimiento consistió en lixiviar inicialmente los tubos de vidrio con HF concentrado, con la intención de incrementar la rugosidad de la superficie y obtener un mejor anclaje de la película conductora; para ello, se hicieron inmersiones en la solución lixiviante por períodos de 1 min, con enjuague posterior de agua desionizada por 10 segundos, todo en un lapso de 10 min o hasta observar visualmente pequeñas estrías.

Una vez lavados los tubos con agua desionizada, se procedió a aplicar películas de la solución conductora por medio de la técnica de Spray-Pyrolysis [106], técnica recomendada para preparar películas delgadas y resistentes, además de representar un proceso sencillo y de buena calidad en términos de costo-eficiencia (especialmente en el bajo costo del equipo que se usa comparado con la técnica de spray acoplado a plasma).

El material empleado constó de un atomizador, una solución conductora, sustrato (vidrio) y un controlador de temperatura (horno o parrilla) a 400-500 oc [107], tal como se muestra en la Figura 3.8 (Anexo A.1)



De esta manera, primeramente se analizó la resistencia al paso de corriente eléctrica de varias películas formadas sobre placas de vidrio comercial. El procedimiento consistió en rociar por un minuto la solución conductora sobre el sustrato caliente (10 minutos sobre la parrilla a $T = 450^{\circ}\text{C}$), después se sinterizó 2 minutos a la misma temperatura. Las demás películas fueron obtenidas de forma consecutiva con el mismo procedimiento, hasta lograr valores de resistencia casi constantes, esto con el propósito de repetir la mejor condición sobre los tubos de vidrio.

Al término del procedimiento, a cada película formada se le midió la resistencia y se caracterizó con Microscopio de Barrido Electrónico o (SEM de Scanning Electron Microscop y) a 200X, escala de 200 m y por Difracción de Rayos X (DRX).

3.5.1 Depósito electroforético del TiO₂ sobre el tubo de vidrio.

Una vez que se logró obtener superficies del tubo de vidrio conductoras, se realizó el depósito electroforético del TiO₂, bajo una modificación de la técnica originalmente descrita por Wahl- Augustynsky y Manríquez-Godínez, respectivamente [108, 109].

Cada tubo (cátodo) se sumergió en una suspensión coloidal preparada con 0.5 g de polvo de TiO₂ en 5% v/v de 2-propanol, contenida en un cilindro de acero inoxidable (ánodo) pulida a espejo, con el propósito de lograr un depósito homogéneo (Figura 3.9).

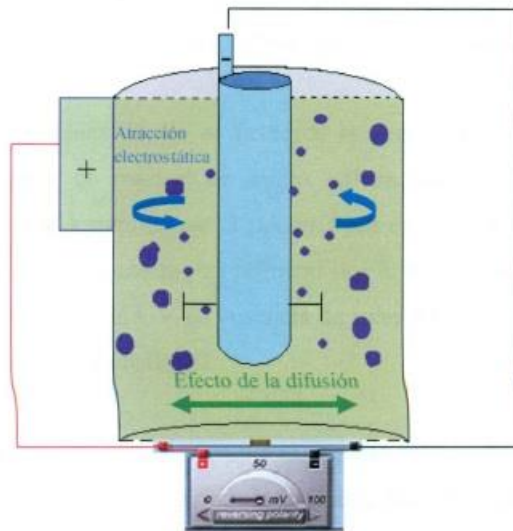


Figura 3.9. Fuerzas electrostáticas en el TiO₂ durante la electroforesis.

La Figura anterior ejemplifica la fuerza de atracción hacia el cátodo que experimentan las partículas de TiO₂ debido al campo eléctrico.

A diferencia de Manríquez et al [109], el potencial aplicado entre ambos electrodos, separados por 1.5 cm, fue de 6 V a 25°C. El tiempo en que se impuso dicho potencial fue de 60 segundos, tiempo adecuado para permitir la migración de las partículas de TiO₂ hasta el electrodo de trabajo y formar la película.

Los electrodos recién preparados se dejaron secar a temperatura ambiente por espacio de 30 minutos, para después colocarlos 30 minutos en el horno a 450°, esto con el propósito de sinterizar las partículas de TiO₂ depositadas sobre la superficie del tubo.

3.6. Degradación del anaranjado 11

Con los elementos necesarios para llevar a cabo el proceso fotoelectro-Fenton en el reactor fotoelectroquímico, se procedió a experimentar la oxidación del anaranjado II (C₁₆H₁₁NzNa₀₄S), compuesto con peso molecular de 350 g/mol y caracterizado por poseer un enlace azo (grupo cromóforo); dicho colorante se eligió por ser un compuesto orgánico que proviene de los procesos industriales de teñido y acabado textil, además de que en trabajos realizados por Peralta y col. [12] se ha demostrado que puede ser degradado con el uso de fotoelectro-Fenton.

Una vez definidas las condiciones donde se favorece la generación in situ del peróxido de hidrógeno, se decidió operar el reactor de modo galvanostático, de tal modo que por experimentos previos, se decidió suministrar -3 IJA.cm⁻² por un intervalo de 3 horas con ayuda de una fuente poder de manufactura casera; las primeras dos horas fueron utilizadas para generar peróxido de hidrógeno sin irradiación UV en ausencia de sales de Fe y la siguiente hora para la degradación del contaminante (anaranjado II).

El arreglo del sistema experimental usado durante el proceso fotoelectro-Fenton se esquematiza en la Figura 3.10, donde se observa que la iluminación originada por una lámpara UV proviene del centro, el cual está rodeado por un vidrio cilíndrico que mecánicamente soporta al TiO₂.

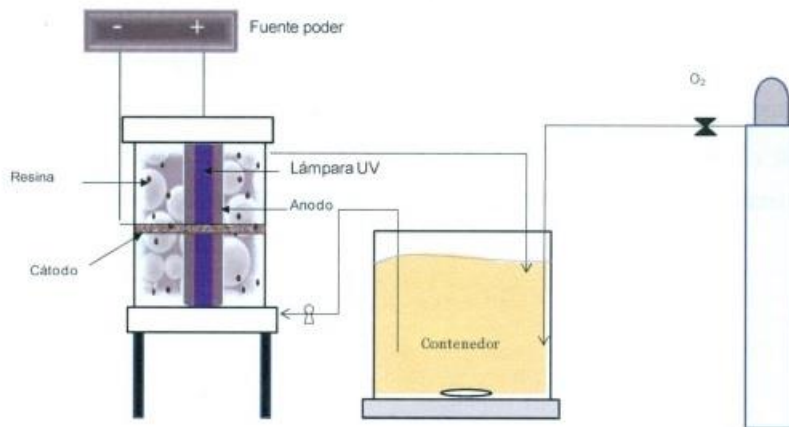


Figura 3.10. Esquema del sistema experimental usado para degradar al colorante textil anaranjado II.

Para evaluar la capacidad de este sistema, se tomaron en cuenta diversos factores como: mantener las sales de hierro incrustadas en resinas poliméricas y el TiO_2 sobre sustratos transparentes y conductores.

Los siguientes puntos detallan la forma en que se procedió para alcanzar la destrucción del enlace azo y la oxidación del anaranjado II:

- Primero se electro generó el peróxido de hidrógeno a partir de la reducción de oxígeno vía dos electrones en 1500 mL de buffer de sulfatos pH 3 (previa saturación de oxígeno), con el reactor operando en recirculación a razón de 720 mL/min. El tiempo de electrólisis fue de 2 horas, imponiendo $-3 \mu\text{J}\cdot\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (ver área real en el anexo A.3).
- Se contaminó artificialmente la solución con 20 y 50 ppm del colorante textil, agitándolo antes de ser pasada nuevamente en el reactor.
- Para los casos de 20 y 50 ppm de anaranjado II, se adicionaron al reactor 110 y 220 mg de Fe contenidos en las resinas purolite y amberlite, (previa normalización en masa).
- Se encendió la lámpara UV antes de pasar la disolución contaminada.
- Para dar inicio a la foto-oxidación del colorante, se hizo pasar la solución contaminada a través del reactor con la lámpara encendida, a un flujo de $720 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y una corriente de $-3 \text{ IJ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ por espacio de una hora. Se tomaron alícuotas cada diez minutos para ser analizadas en UV-Vis (ver anexo A.4), Carbón Orgánico Total y para la muestra final se analizó mediante ICP con la intención de determinar posible hierro desorbido de la resina a la disolución.

Capítulo 4

Análisis y discusión de resultados

4.1 Pre-tratamiento de la tela de grafito

Para definir las condiciones a utilizar en el reactor electroquímico, en cuanto a la generación de peróxido de hidrógeno in-situ, la tela de grafito fue sometida a dos diferentes pre-tratamientos: químico y electroquímico (Figura 4.1).

Se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica para observar la reacción de reducción de oxígeno tanto en ausencia como en presencia de oxígeno disuelto en la disolución.

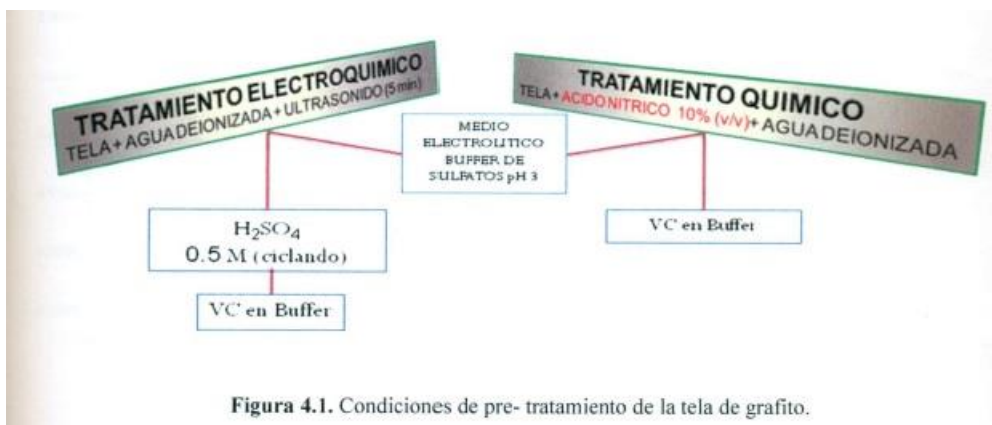


Figura 4.1. Condiciones de pre-tratamiento de la tela de grafito.

Los resultados obtenidos para ambos pre-tratamientos se presentan en la Figura 4.2 (b y e), los cuales se comparan con el voltamperograma de la tela sin pre-tratamiento (lavada únicamente).

Se puede apreciar que en las Figuras 4.2 (a y e) aparecen ciertas señales (ondas) cuando se burbujea oxígeno al medio (indicados por flechas) a -0.7 V, no siendo así para la 4.2b donde no se define del todo bien.

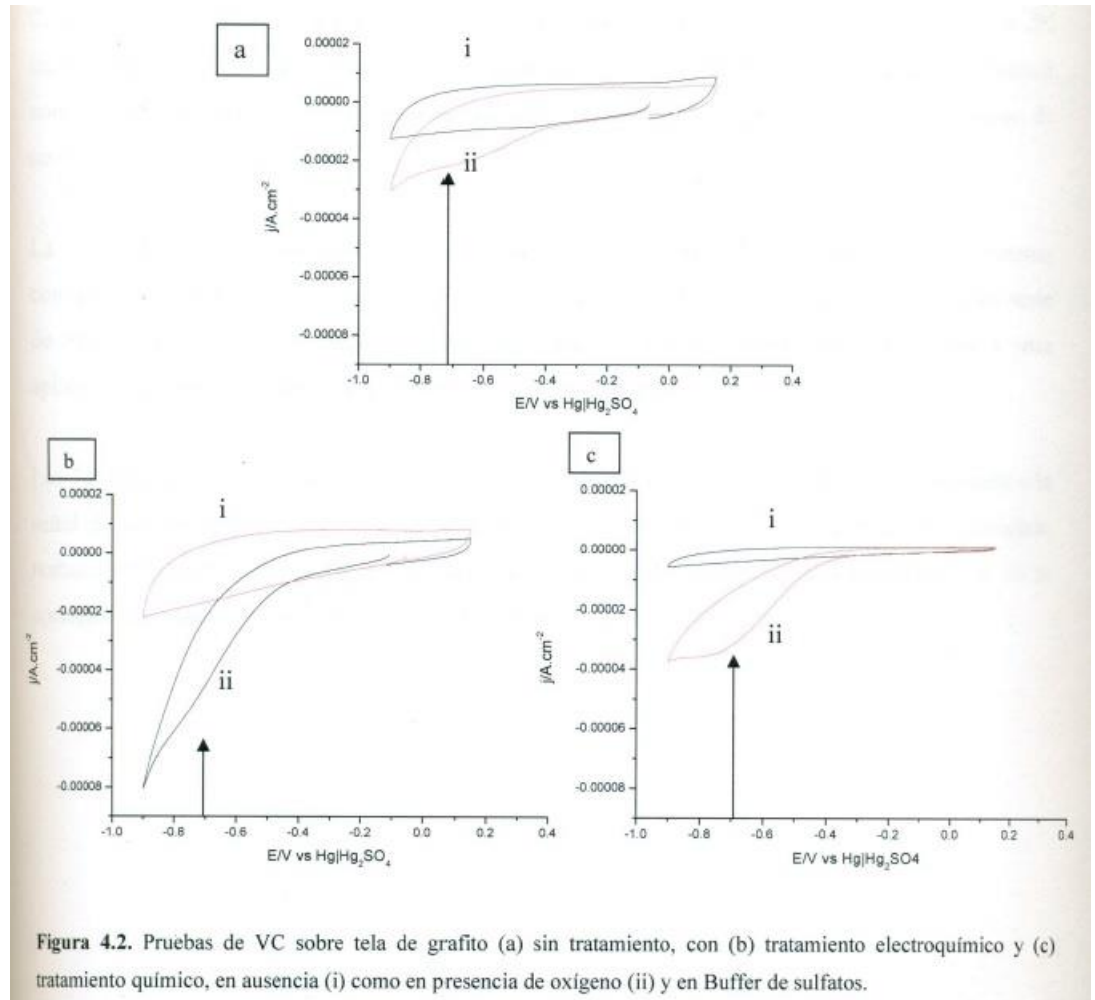


Figura 4.2. Pruebas de VC sobre tela de grafito (a) sin tratamiento, con (b) tratamiento electroquímico y (c) tratamiento químico, en ausencia (i) como en presencia de oxígeno (ii) y en Buffer de sulfatos.

De los gráficos anteriores, se puede decir que la Figura 4.2c (pre-tratamiento con ácido nítrico) fue la que presentó un comportamiento menos capacitivo, al mostrar una señal mejor definida hacia -0.7 V y consistente con lo que obtuvo Peralta y col [74], a dicha señal se le atribuye la reducción de oxígeno.

De acuerdo a Kinoshita y Aheam [53, 99] la existencia de una mejor electroactividad en un electrodo de carbono, la disminución de grupos apolares, el aumento del carácter hidrofílico y la "mojabilidad" de dicho material son debidas a la promoción de grupos superficiales, favorecidos al momento de sumergirlos en medios electrolíticos ácidos.

Con el fin de entender los efectos de la electroactividad de la tela de grafito con el uso del tratamiento químico y electroquímico, se analizó el comportamiento de la corriente faradaica correspondiente a la señal voltamperométrica de reducción de oxígeno en función del tiempo de contacto entre la tela y el ácido.

La reversibilidad de las telas con pre-tratamiento químico fue evaluada en un sistema convencional de tres electrodos como el de la Figura 3.3. La tela de grafito utilizada en esta serie de experimentos fue la misma, teniendo el material limpio y seco entre cada prueba para aplicarles su pre-tratamiento con ácido nítrico desde el inicio.

Los valores que se muestran en la Figura 4.3 fueron tomados de la corriente que corresponde a la señal donde aparece la reducción de oxígeno (-0.7 V) en cada voltamperograma , habiendo restado previamente la corriente producida en ausencia de oxígeno. El comportamiento de la corriente faradaica que se observó fue prácticamente constante en todas las pruebas.

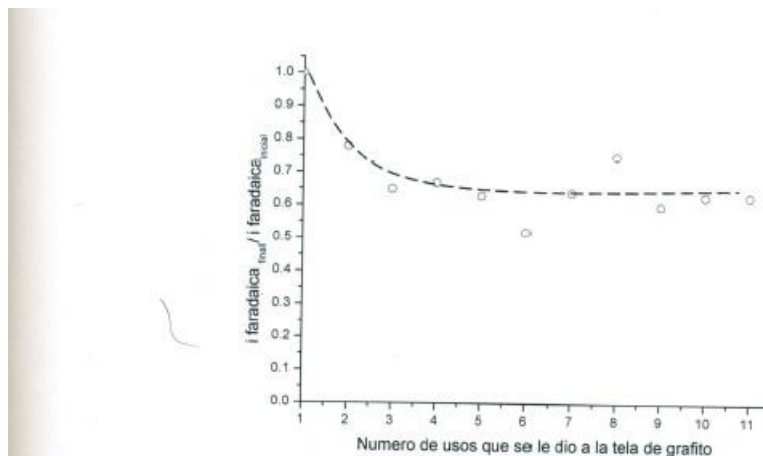


Figura 4.3. Comportamiento de la reversibilidad de tela de grafito con tratamiento químico en función del uso.

Por el contrario , en el caso del pre-tratamiento electroquímico los resultados que se obtuvieron no fueron favorables , debido a que a partir de 10 minutos en adelante de ciclar en ácido sulfúrico , los voltamperogramas comenzaron a presentar comportamientos resistivos como los de la Figura 4.4. A diferencia de la Figura 3.3, donde se cicló por un intervalo de tiempo de 5 minutos , en esta ocasión no se percibieron los picos de oxidación y reducción entre -0.15 a 0.15

V vs Hg|Hg₂SO₄ de la especie quinona [100] y por consiguiente al momento de llevar a cabo la reducción de oxígeno en buffer de sulfatos pH 3, la señal observada a -0.7 V como en la Figura 4.2b no se pudo apreciar (Figura 4.5).

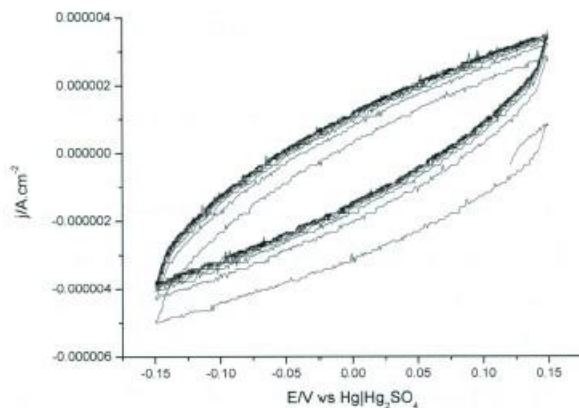


Figura 4.4. Comportamiento de la tela de grafito después de 10 minutos en H₂SO₄ 0.5 M.

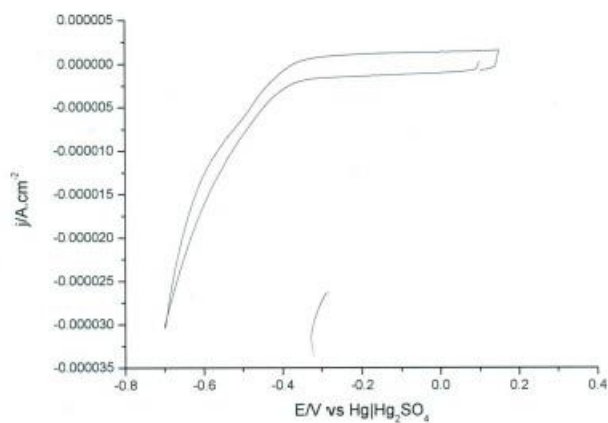


Figura 4.5. Reducción de oxígeno en buffer de sulfatos pH 3, sobre tela de grafito pre-tratada electroquímicamente durante 10 minutos con ácido sulfúrico.

Por lo anterior, se decidió adoptar como parte de la metodología el pre-tratamiento de la tela de grafito en ácido nítrico al 10%.

4.2. Análisis de la reacción de reducción de oxígeno sobre tela de grafito.

Además de los procesos de reducción de oxígeno vía dos y cuatro electrones que pueden ocurrir sobre la tela de grafito, de acuerdo a Daneshvar y col., [36] el proceso de evolución de hidrógeno también puede competir con ambos eventos (reacción 4.1).



A partir de los datos arrojados en la Figura 3.5, donde se observan dos mesetas bien definidas, se decidió aplicar la técnica de voltamperometría cíclica con un barrido de potencial en dirección negativa hasta -1.8 V vs Hg|Hg₂SO₄ (Figura 4.6), en ausencia como en presencia de oxígeno, con el propósito de observar con mayor precisión los procesos de reducción de oxígeno que se pudieran estar llevando a cabo en ese intervalo de potenciales. En este caso se pudo apreciar la aparición de tres señales (flechas) a -0.9, -1.15 y -1.55 V, siendo este último más definido que los dos primeros.

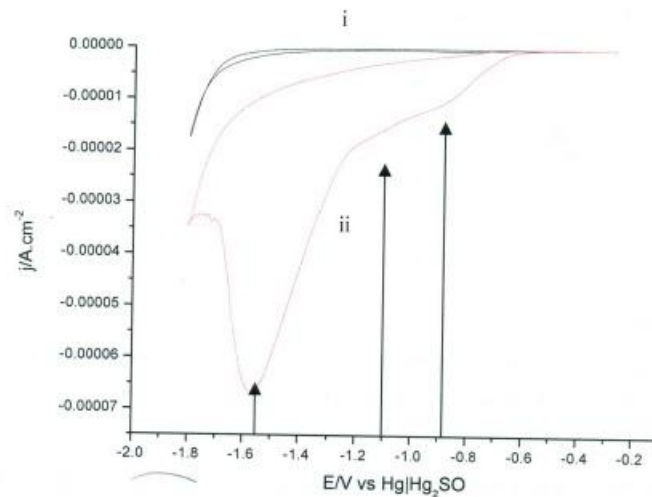
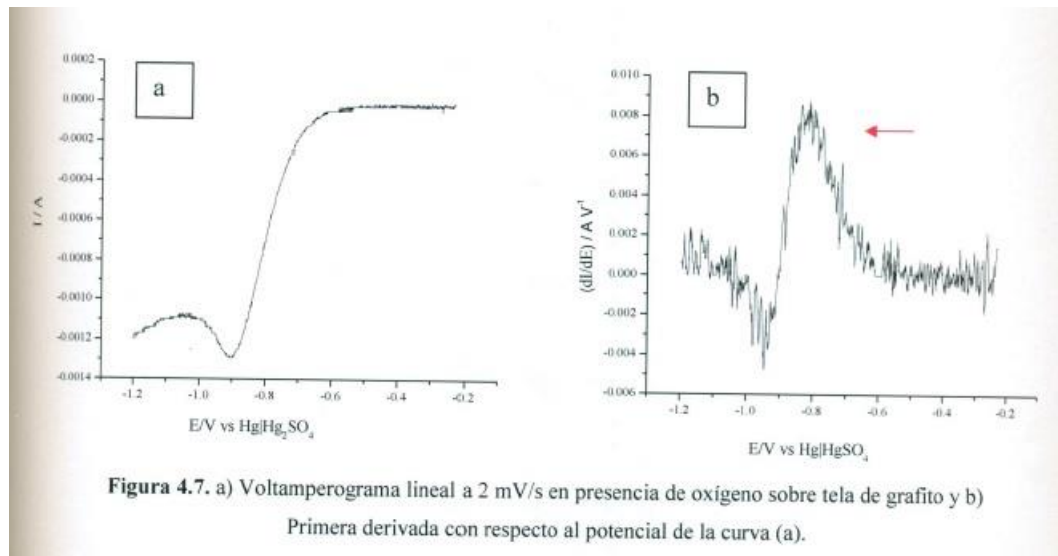


Figura 4.6. Voltamperograma Cíclico sobre tela de grafito tratado con HNO₃, usando como electrolito soporte buffer de sulfatos pH 3, tanto en ausencia (i) como en presencia de oxígeno (ii).

La razón por la cual las señales que aparecen en -0.9 y - 1.15 V no se ven a simple vista es debida a que la densidad de corriente de la última señal (-1.55 V) es más grande que las anteriores, sin embargo , si las comparamos con el gráfico 3.5, vemos que aproximadamente a -1.1 V hay un gran salto de la densidad de corriente, por lo que se puede decir que entre ese intervalo de potencial está ocurriendo la reacción de reducción de oxígeno vía 4 electrones , muy cercano a la de dos electrones (meseta 1).

Con la información arrojada de los experimentos anteriores y cotejándola con los de la Figura 4.7a (voltamperograma lineal) y Figura 4.7b (diferencial de la corriente con respecto al potencial (di/dE vs E)), se observa un máximo a -0.8 V vs Hg|Hg₂SO₄ (dato que refleja un estimado del potencial formal atribuido a la reducción de oxígeno) el cual dista de los potenciales que forman la meseta I.



Por lo anterior, se decidió generar peróxido de hidrógeno en un reactor con recirculación imponiendo tres potenciales interfaciales (-800, -900 y - 1000 mV), con el propósito de definir el potencial donde se maximiza la reacción de reducción de oxígeno vía dos electrones con su respectiva eficiencia faradaica.

4.3. Electro generación de peróxido de hidrógeno

Al conocer los potenciales interfaciales donde se espera generar peróxido de hidrógeno, se decidió aplicarlos sobre el reactor electroquímico diseñado al principio de este proyecto. En este caso, además de los tres potenciales a imponer, se utilizaron otras condiciones como: número de telas que conforman el cátodo (1 a 3 discos) y diferentes flujos volumétricos (58, 184, 433, 720 mL.min⁻¹) (Figura 4.8).

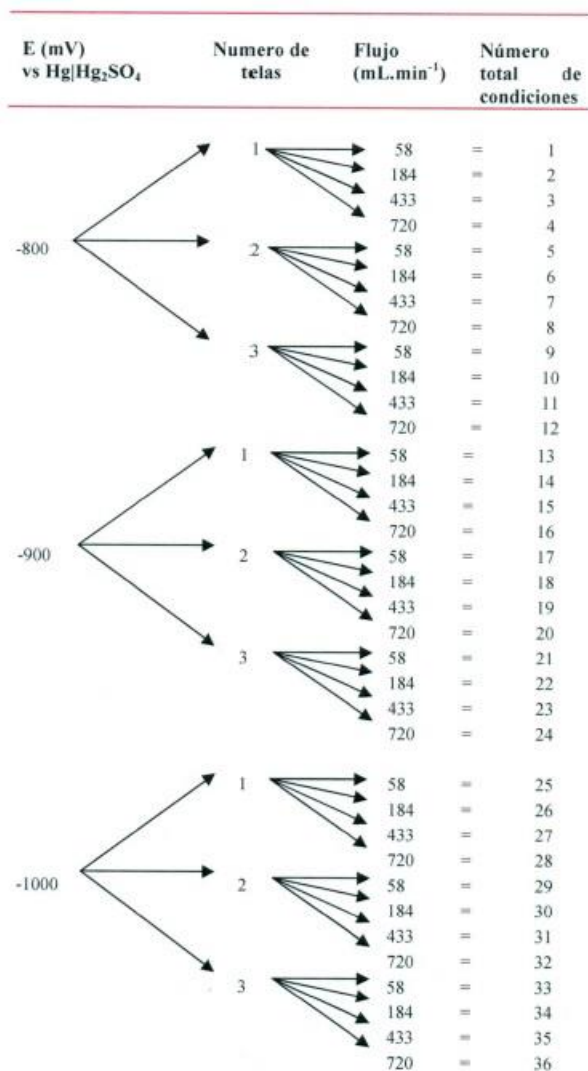
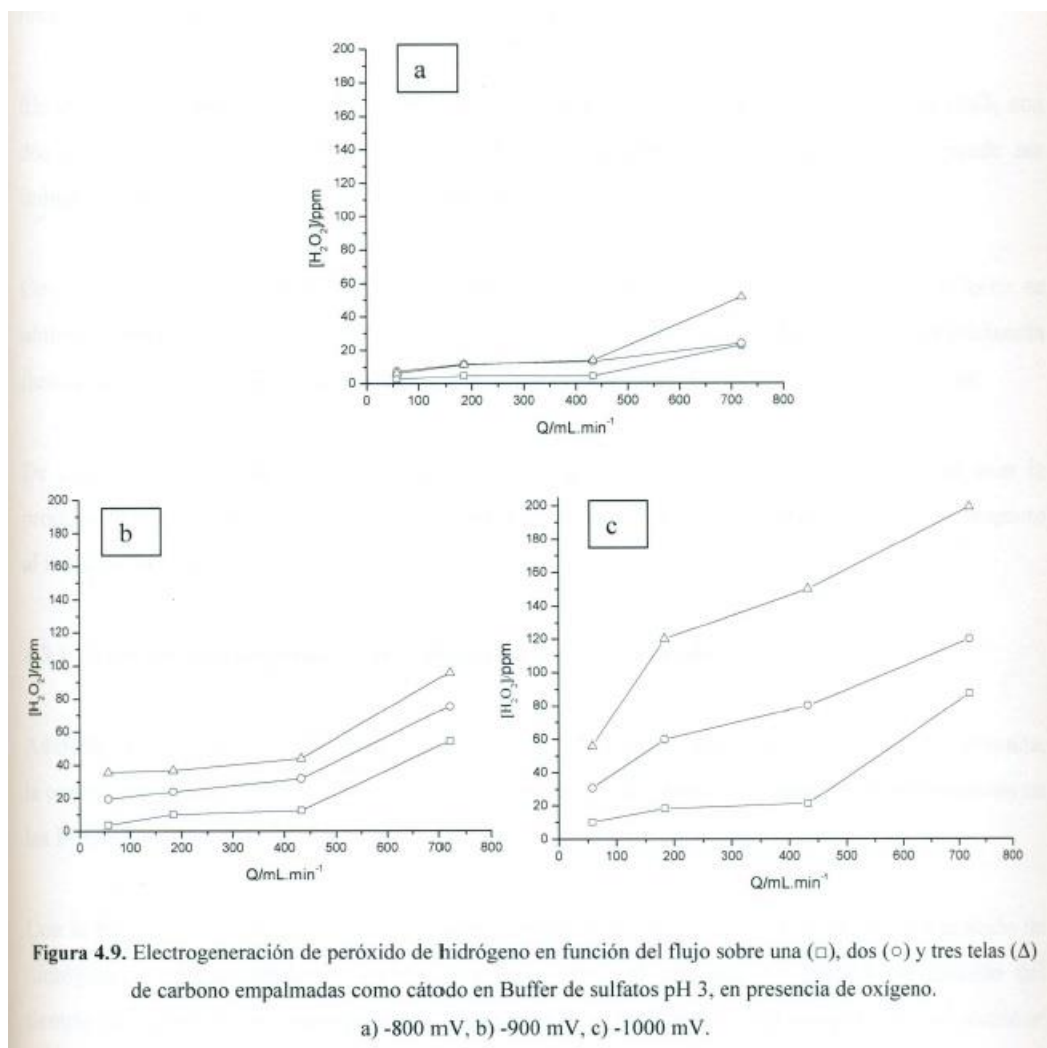


Figura 4.8. Diagrama de árbol de las condiciones experimentales en la generación de H₂O₂.

La combinación de cada una de las condiciones anteriormente mencionadas dio un total de 36 eventos por monitorear y cada experimento consistió en evaluar la generación de peróxido de hidrógeno por un intervalo de tiempo de 120 minutos y la cuantificación de éste se hizo por medio de la técnica de Eisenberg [101] (Anexo A.2).

La influencia de las condiciones experimentadas en la producción de H₂O₂ al término de dos horas, se resume en los gráficos (a-e) de la Figura 4.9.



En los gráficos anteriores, se puede apreciar que la mayor generación de peróxido de hidrógeno se obtiene cuando se combinan tres telas como cátodo y un flujo de 720 mL/min.

Además, los resultados a -800 y -900 mV en las Figuras 4.9 (a y b) muestran que a un intervalo de flujo comprendido entre 58: S Q: S 433 mL/min y con 1 a 3 telas de grafito, el electro generación de peróxido de hidrógeno no varía significativamente, sino a flujos mayores de 433 mL/min, lo cual indica que durante los tres primeros flujos experimentados la reacción de reducción de oxígeno está controlado cinéticamente.

Sin embargo, cuando se aplica -1000 mV al sistema (gráfico e), la concentración de H₂ O₂ con dos y tres telas tiende a aumentar conforme incrementa el flujo; esta tendencia puede ser indicativo de que el proceso está gobernado por transporte de masa.

Con los datos graficados se pudo saber que la mayor generación de peróxido de hidrógeno se obtiene cuando se aplica -1000 mV, tres telas y 720 mL/min, aunque falta analizar la eficiencia faradaica de dicho proceso para saber si con estas condiciones se maximiza tal producción.

De esta manera, se pudo apreciar que cuando se trabajó con un flujo de 720 mL/min la producción de peróxido se incrementó considerablemente de forma independiente con respecto al número de telas de grafito usadas.

4.3.1 Acumulación de peróxido de hidrógeno electro generado.

Además de los experimentos anteriormente analizados, se decidió monitorear cada 10 minutos, la concentración de H₂O₂ acumulada en un intervalo de dos horas. Los resultados se muestran en las Figuras 4.10 (a-e).

Con la finalidad de apreciar mejor el comportamiento de cada curva, la cantidad de peróxido de hidrógeno electro generado en cada potencial interraccional aplicado se graficó en función del tiempo de acumulación, manteniendo constante el flujo de 720 mL/min (elegido por ser donde se genera mayor peróxido de acuerdo a la Figura 4.9)

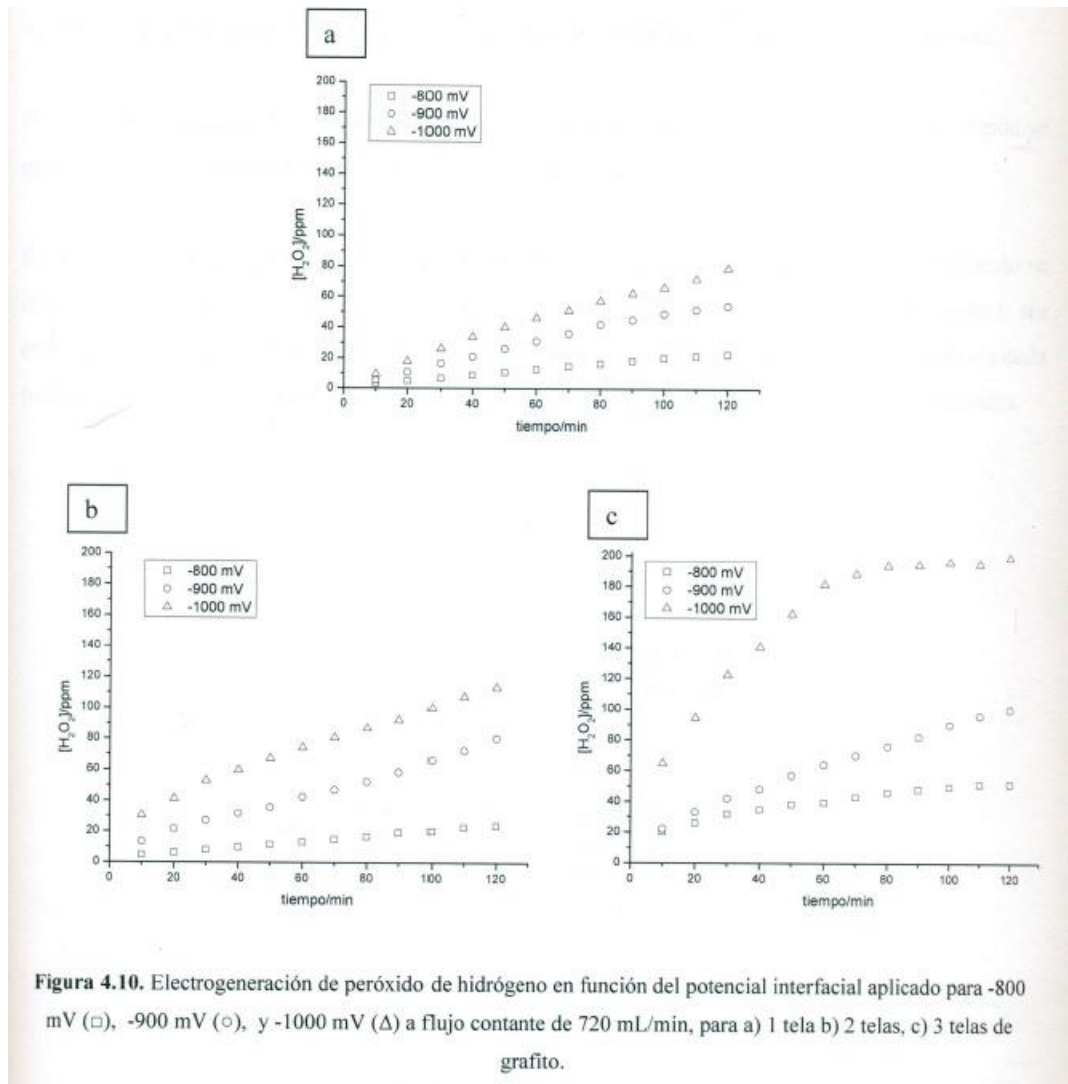


Figura 4.10. Electrogeneración de peróxido de hidrógeno en función del potencial interfacial aplicado para -800 mV (□), -900 mV (○), y -1000 mV (△) a flujo constante de 720 mL/min, para a) 1 tela b) 2 telas, c) 3 telas de grafito.

En las Figuras 4.10 (a y b) se puede apreciar que la tendencia que sigue la acumulación de peróxido de hidrógeno cuando se aplican los tres potenciales interfaciales, es casi lineal; sin embargo, en la Figura 4.10c, la curva de -1000 mV (△) logra un valor máximo de acumulación de -200 ppm de H₂O₂, que para términos industriales dicho comportamiento es indeseable. La forma de esta última curva puede ser asociada a fenómenos como: la descomposición química o electroquímica del peróxido de hidrógeno o puede ser atribuida a problemas de transporte de masa.

4.3.2 Comportamiento de la corriente generada durante los procesos potenciostáticos.

Así mismo se evaluó el comportamiento de la corriente registrada en las condiciones donde se generó la mayor cantidad de peróxido de hidrógeno (Figura 4.11a-e).

El objetivo de este análisis es observar la corriente que se genera durante un proceso cuando se opera de modo potenciostático. En la industria es un poco difícil trabajar de esta manera; sin embargo, para fines del proyecto, se decidió graficar la densidad de corriente registrada en cada potencial interfacial aplicado para 1, 2 y 3 telas de grafito a un flujo constante de 720 mL/min.

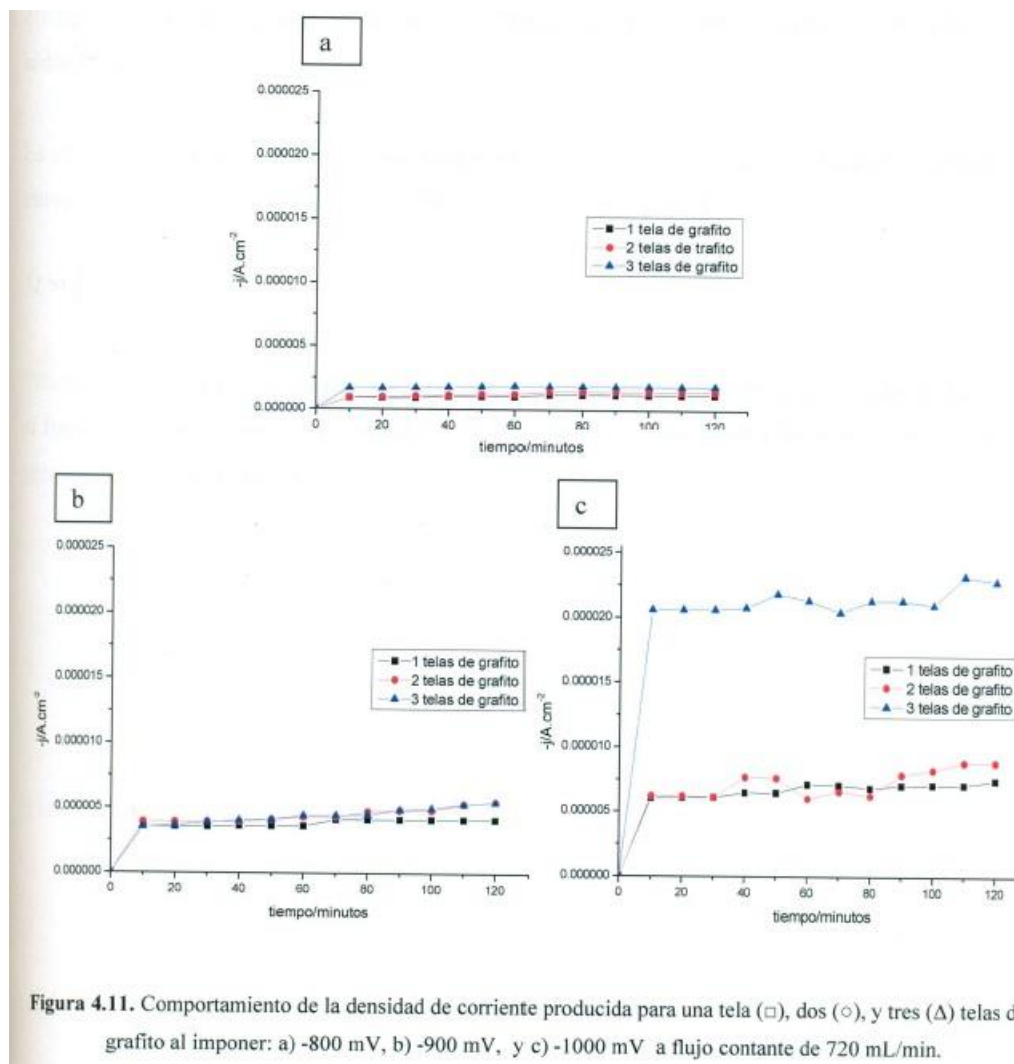


Figura 4.11. Comportamiento de la densidad de corriente producida para una tela (\square), dos (\circ), y tres (Δ) telas de grafito al imponer: a) -800 mV, b) -900 mV, y c) -1000 mV a flujo constante de 720 mL/min.

4.3.3 Eficiencia faradaica

Para observar el efecto de la corriente que genera el reactor electroquímico cuando se opera de modo potencioestático y con las condiciones mencionadas en la sección 4.2.1, se calculó la eficiencia faradaica a partir de la carga coulombica generada en la producción de peróxido de hidrógeno.

La carga coulombica se obtuvo a partir de la expresión 4.2 [43], el cual representa el área bajo la curva de los gráficos corriente vs tiempo como los de la Figura 4.11

$$Q = \int_0^t i dt \quad (4.2)$$

Tomando en cuenta la ecuación 3.1, con la concentración acumulada de peróxido de hidrógeno al final de dos horas para cada condición, se estimaron los valores de eficiencia faradaica, que se presentan en la Figura 4.12.

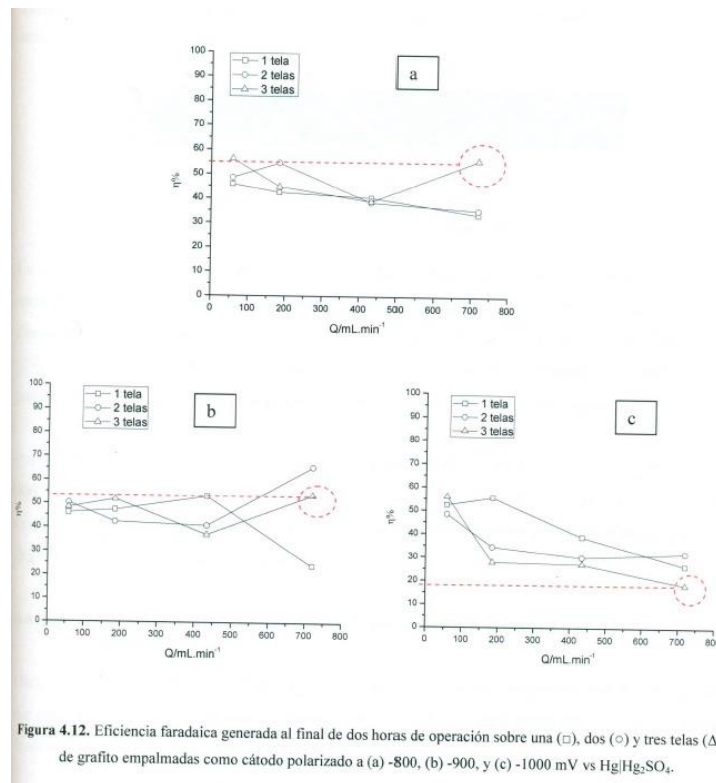


Figura 4.12. Eficiencia faradaica generada al final de dos horas de operación sobre una (□), dos (○) y tres telas (Δ) de grafito empalmadas como cátodo polarizado a (a) -800, (b) -900, y (c) -1000 mV vs Hg|Hg₂SO₄.

De acuerdo a la Figura 4.9, la mayor cantidad de peróxido de hidrógeno en cada potencial aplicado se obtuvo al utilizar tres telas y 720 mL/min, por lo que su respectiva eficiencia faradaica fue la que se presenta en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Eficiencia faradaica obtenida en la generación de peróxido de hidrógeno con 3 telas y 720 mL/min al aplicar tres potenciales interfaciales sobre el electrodo de trabajo.

POTENCIAL APLICADO (mV)	[H ₂ O ₂]	□%
-800	51	56
-900	100	52
-1000	199	20

La tendencia de la eficiencia faradaica para el caso de tres telas en los gráficos 4.12(a y b) e a alimentar a partir del flujo 433 mL/min, a diferencia de la 4.12c, donde decrece conforme disminuye el tiempo de residencia del flujo en el reactor. De aquí que, según Tao Zhang et al. [39], del total de energía consumida en el proceso, la mayor cantidad se desperdicia en reacciones parásitas, como la descomposición del peróxido de hidrógeno a agua.

Por lo tanto, las condiciones que favorecieron la mayor eficiencia faradaica fueron aplicando - 900 mV, 720 mL/min y 3 telas, con una producción de 100 ppm de H₂O₂. De estas condiciones, el flujo y el número de telas son los que se consideraron para operar el reactor en la degradación de la molécula de prueba.

4.4 Resinas de Intercambio catiónico modificadas con sales de hierro

Otra variación que se hizo al sistema para mejorar la eficiencia en el proceso fotoelectro-Fenton fue adaptar resinas de intercambio catiónico con iones de Fe, para evitar tener al catalizador en disolución y poder llevar a cabo la reacción de Fenton.

Se emplearon dos marcas de resinas (amberlite IR120 y purolite C-100); sus características se mencionan en la Tabla 4.2 y 4.3, respectivamente.

Tabla 4.2. Propiedades de la resina Amberlita IR-120 [111].

Estructura del polímero	Estireno-divinilbenceno (gel) (estireno-divinilbenceno (gel))
Forma física y aspecto	Perlas color ámbar
Grupo funcional	Ácido sulfónico
Forma de suministro	Na ⁺ → H ⁺ : 11%
Densidad	800 g/L
Limite máx. de temperatura	121 °C
Humedad	53-58%
Tamaño de particular	1.18 mm
pH de operación	0 – 14
Capacidad	1.8 meq/mL peso húmedo 4.4 meq/g , peso en seco

Tabla 4.3. Propiedades de la resina Purolite C-100.

Estructura del polímero	Poliestireno reticulado con DVB
Forma física y aspecto	Perlas esféricas transparentes
Grupo funcional	Poliestireno sulfonado
Forma de suministro	Na ⁺
Densidad aparente	800-840 g/L
Limite máx. de temperatura	140 °C
Humedad	46-50%
Tamaño de particular	1.2 mm<5% - 0.3 mm<1%
pH de operación	0 – 14
Capacidad	1.9 eq/L

De acuerdo a la metodología descrita en el capítulo 3.4, ambas resmas fueron sometidas al intercambio iónico y como ejemplo, se obtuvo la imagen SEM y EDX para la muestra de amberlite antes y después del anclaje (Figura 4.13).

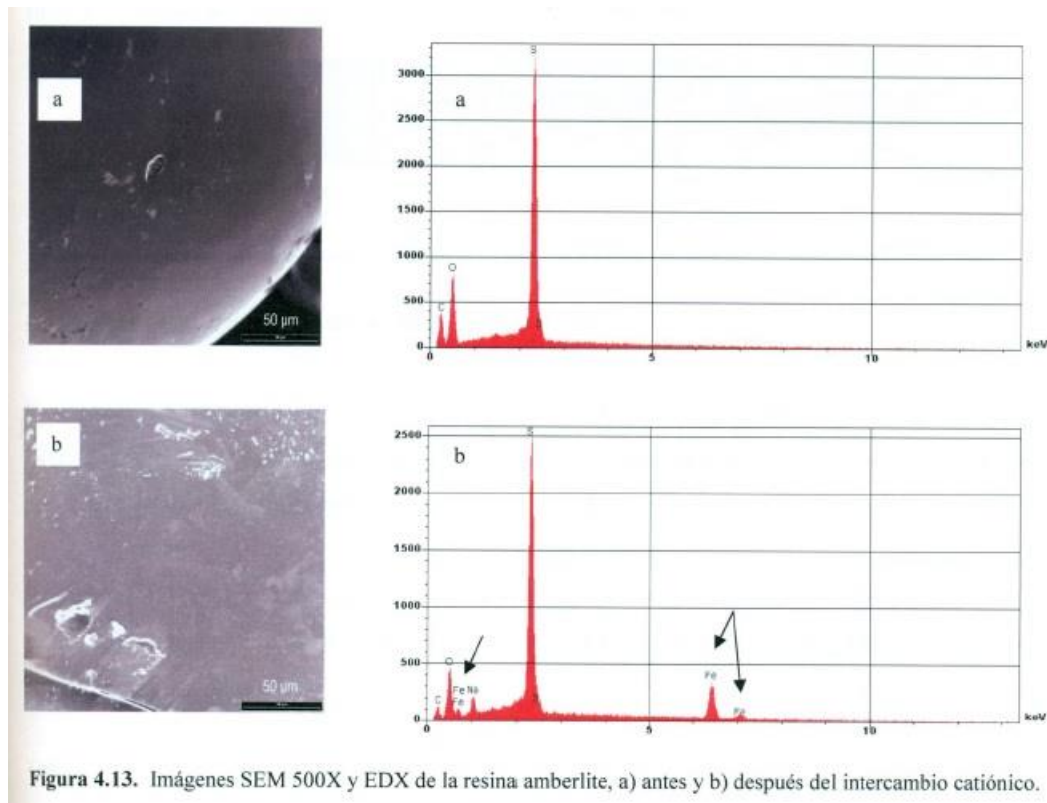


Figura 4.13. Imágenes SEM 500X y EDX de la resina amberlite, a) antes y b) después del intercambio catiónico.

En la imagen de SEM presentada en la Figura 4.13b se observa que aparecen ciertos nódulos blancos atribuidos al uso del NaOH en una de las etapas del intercambio, debido a que el Fe se incorpora en forma de sales (posiblemente como hidróxidos, por el enjuague alcalino utilizado); esto explica que en la imagen izquierda de la Figura 4.13a no se aprecien esos conglomerados blancos. La imagen EDX (Figura 4.13b derecha) confirma la presencia del hierro en los soportes poliméricos.

Con el uso de la técnica de Plasma Acoplado Inducido o (ICP de Inductively Coupled Plasma) se determinó la cantidad de iones de hierro intercambiado en cada resina, con y sin el uso del enjuague alcalino. La Tabla 4.4 contiene los valores en miligramos de iones de hierro por cada gramo de resina seca; dichos datos fueron útiles para conocer el total de hierro inicial utilizada en el proceso fotoelectro-Fenton.

Tabla 4.4. Cantidad de hierro soportado en las resinas de intercambio catiónico.

RESINA	CON ENJUAGUE NaOH (mg Fe/g resina)	SIN ENJUAGUE NaOH (mg Fe/g resina)
AMBERLITE IR 120	74.43	85.81
PUROLITE C-100	71.82	77.42

4.5 Tubos de vidrio conductores de la electricidad.

Para hacer los depósitos de dióxido de titanio sobre tubos de vidrio comercial aplicando la técnica de electroforesis fue indispensable hacer primeramente conductora la superficie del tubo, por lo que se recurrió al procedimiento señalado en la sección 3.5.

La Tabla 4.5 revela los valores de resistencia que se obtuvieron al aplicar de 1 a 15 recubrimientos. En ella se puede apreciar que, a partir de 9 películas formadas, la resistencia decae a centenas de ohms.

Tabla 4.5. Comportamiento de la resistencia de la superficie de vidrio en función del número de recubrimientos.

No. Recubrimientos	Resistencia (Ω)
1	Muy alta ^a
2	3200000
3	25490
4	5530
5	4180
6	1170
9	532
12	171
15	128

La curva generada para los últimos cuatro puntos se muestra en la Figura 4.14, en donde se observa que a partir de la décimo-segunda película, la resistencia se mantiene prácticamente constante, razón por la cual se empleará 15 recubrimientos para preparar los tubos conductores.

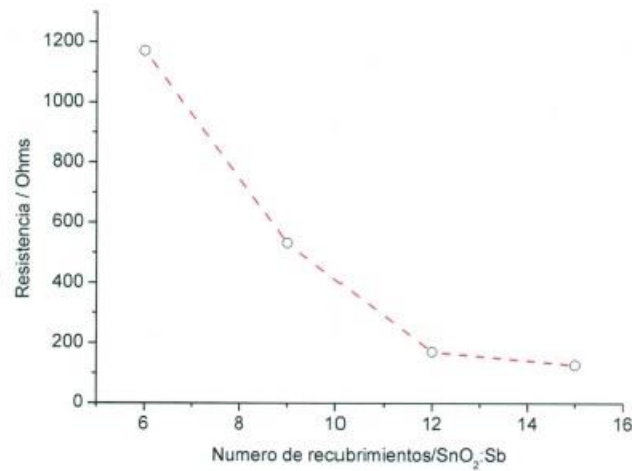
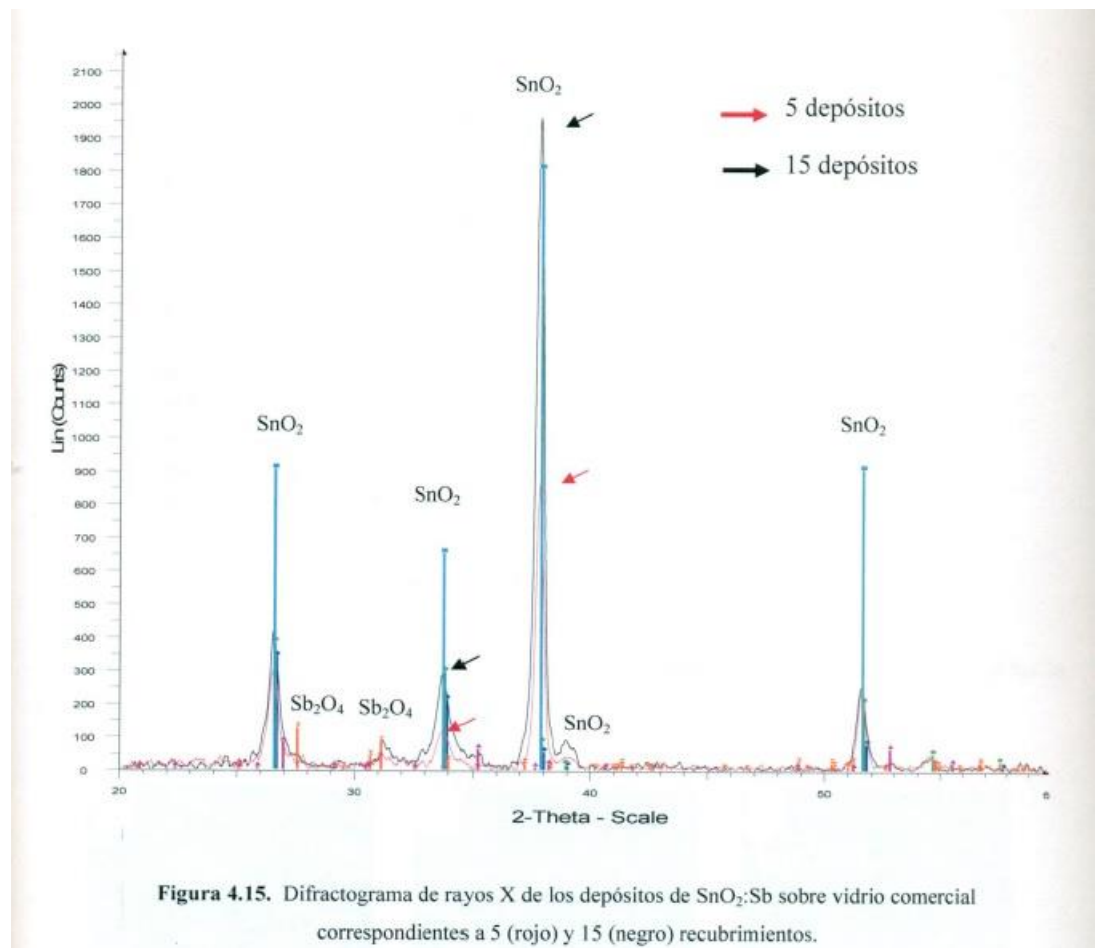


Figura 4.14. Resistencia que presenta la superficie de vidrio comercial conforme aumenta el número de recubrimientos con solución conductora SnO₂:Sb.

Con el objeto de observar la homogeneidad de la superficie, así como la composición de las películas conductoras, se realizaron estudios de SEM (Microscopio de Barrido Electrónico), EDX (Espectroscopia de Dispersión de rayos X) y DRX (Difracción de Rayos X).

Dentro de la etapa de caracterización, la difracción de rayos X (DRX) ayudó a conocer el grado de cristalinidad del material. Los picos muy anchos indican que el material es amorfo y los angostos que es cristalino.

La Figura 4.15 muestra el difractograma obtenido para 5 y 15 recubrimientos. Los picos que aparecen a un ángulo aproximado de 27, 34, 38, 39 y 52° corresponden al compuesto precursor de la disolución, óxido de estaño. Así, de forma cualitativa se corrobora que la superficie que contiene 15 recubrimientos tiene mayor cantidad del compuesto precursor y se refleja en una disminución de la resistencia eléctrica.



Siguiendo con la caracterización de la película conductora, se empleó la técnica de EDX que es utilizada para identificar la composición elemental de muestras sobre diferentes sustratos conductores.

En este caso, la Figura 4.16 muestra la presencia de los elementos que confieren al vidrio la propiedad de conducir la corriente eléctrica, como son: estaño, antimonio, oxígeno y silicio; esta última forma parte de la estructura del sustrato (vidrio).

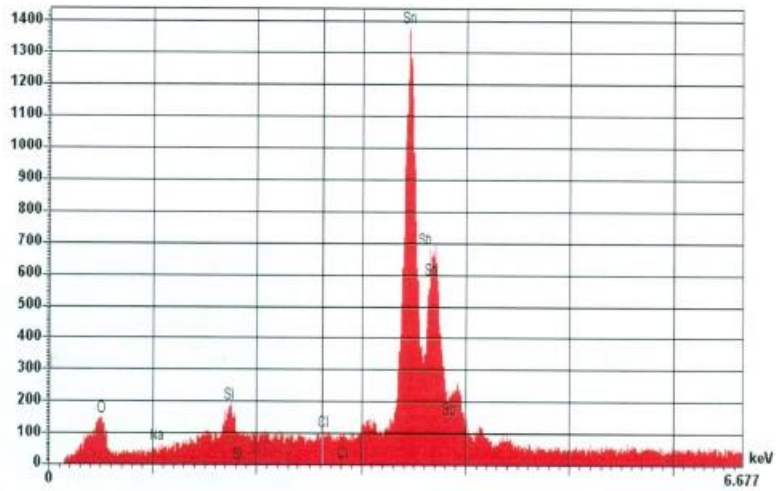


Figura 4.16. Análisis EDX para 15 recubrimientos.

Tomando como referencia los resultados obtenidos por DRX y EDX, se procedió a analizar la homogeneidad de cada película mediante SEM (200X) (Figura 4.17).

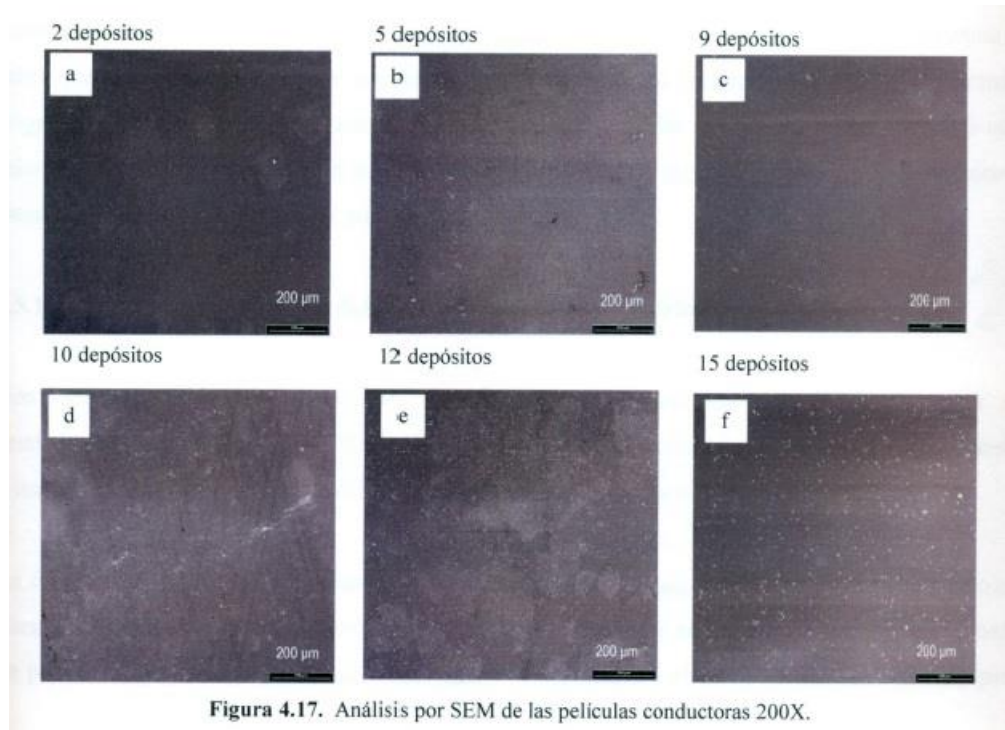


Figura 4.17. Análisis por SEM de las películas conductoras 200X.

En la Figura anterior, se puede observar que todos los depósitos de SnO₂ hechos sobre vidrio comercial presentan cierta homogeneidad en su estructura (ausencia de fracturas); sin embargo, las muestras analizadas a partir de 10 recubrimientos en adelante (Figuras 4.17d-f) muestran puntos blancos esparcidos por toda la superficie, dando la apariencia de polvo; por tal motivo se realizó un mapeo o escaneado electrónico a uno de ellos para saber su naturaleza (Figura 4.18).

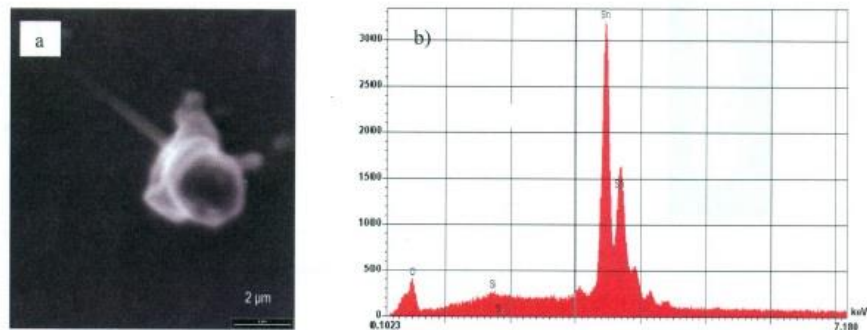


Figura 4.18. Mapeo de los puntos blancos que aparecen en la Figura 4.17 (d-f) por a) SEM 10000X y b) EDX.

Ambos análisis ayudaron a descartar alguna posible contaminación de la película conductora y saber que los puntos blancos no son espacios del sustrato sin recubrir, sino estaño aglomerado (Figura 4.18b) producidos durante el rociado de la disolución, ya que no todas las gotas que salen del atomizador llegan a la superficie del vidrio con el mismo tamaño y por consiguiente estas se concentran en pequeños puntos durante el sinterizado.

4.5.1. Depósito electroforético del TiO₂ sobre el tubo de vidrio.

Una vez obtenidas las superficies de vidrio conductoras, se procedió a depositar el semiconductor nanocrystalino (TiO₂) sobre los tubos con el empleo de la técnica de electroforesis a una diferencia de potencial de 6 V, como se describe en la sección experimental.

La caracterización de las películas de TiO₂ formadas en los tubos de vidrio se hizo tomando en cuenta la cantidad de masa que se depositó por electroforesis y se graficó en función del número de películas formadas en cada tubo. La Figura 4.19a muestra el comportamiento obtenido para un tubo al que se le aplicó cuatro depósitos. La Figura 4.19b muestra la apariencia final de los tubos.

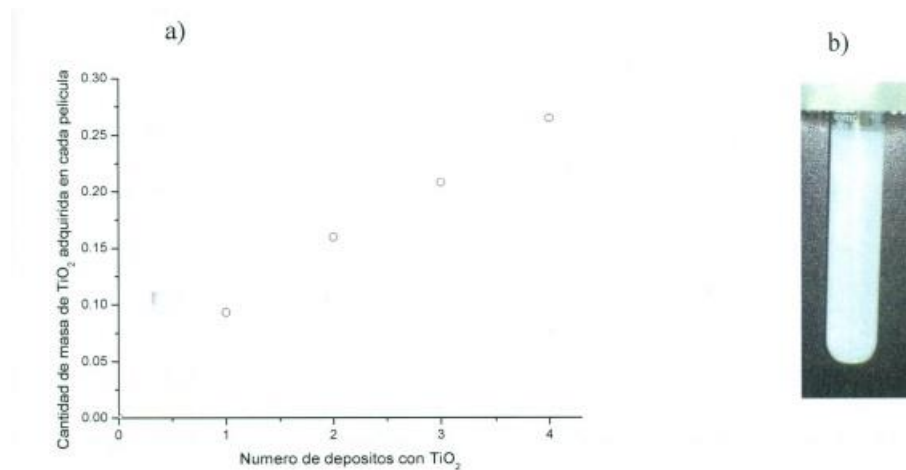


Figura 4.19. a) Masa de TiO₂ depositada sobre los tubos de vidrio y b) fotografía de un tubo de vidrio con 2 depósitos.

La tendencia lineal que sigue el gráfico 4.19a se debe a la homogeneidad que presenta esta técnica de depósito en cuanto a la obtención de concentraciones de TiO_2 similares en cada película formada.

Con el objeto de verificar la presencia de dióxido de titanio sobre el sustrato, se efectuó un microanálisis por EDX (Figura 4.20) donde se corrobora que los componentes existentes en cada película obtenida son titanio y oxígeno.

En la Figura anterior, se puede observar que todos los depósitos de SnO_2 hechos sobre vidrio comercial presentan cierta homogeneidad en su estructura (ausencia de fracturas); sin embargo, las muestras analizadas a partir de 10 recubrimientos en adelante (Figuras 4.17d-f) muestran puntos blancos esparcidos por toda la superficie, dando la apariencia de polvo; por tal motivo se realizó un mapeo o escaneado electrónico a uno de ellos para saber su naturaleza (Figura 4.18).

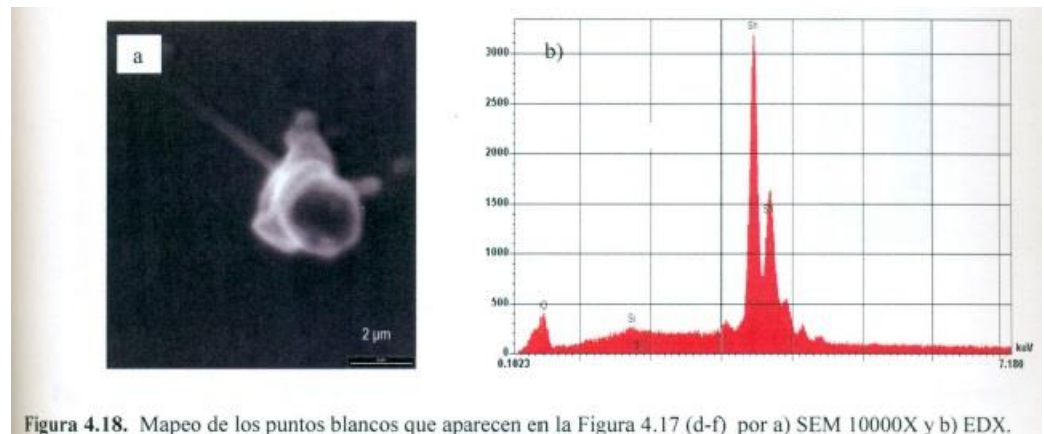


Figura 4.18. Mapeo de los puntos blancos que aparecen en la Figura 4.17 (d-f) por a) SEM 10000X y b) EDX.

Ambos análisis ayudaron a descartar alguna posible contaminación de la película conductora y saber que los puntos blancos no son espacios del sustrato sin recubrir, sino estaño aglomerado (Figura 4. 18b) producidos durante el rociado de la disolución, ya que no todas las gotas que salen del atomizador llegan a la superficie del vidrio con el mismo tamaño y por consiguiente estas se concentran en pequeños puntos durante el sinterizado.

4.5.1. Depósito electroforético del TiO₂ sobre el tubo de vidrio.

Una vez obtenidas las superficies de vidrio conductoras, se procedió a depositar el semiconductor nano cristalino (TiO₂) sobre los tubos con el empleo de la técnica de electroforesis a una diferencia de potencial de 6 V, como se describe en la sección experimental.

La caracterización de las películas de TiO₂ formadas en los tubos de vidrio se hizo tomando en cuenta la cantidad de masa que se depositó por electroforesis y se graficó en función del número de películas formadas en cada tubo. La Figura 4.19a muestra el comportamiento obtenido para un tubo al que se le aplicó cuatro depósitos. La Figura 4.19b muestra la apariencia final de los tubos.

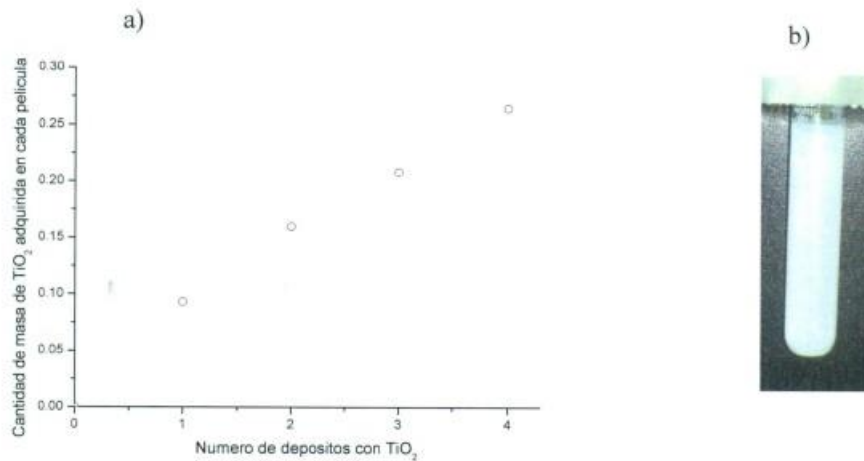


Figura 4.19. a) Masa de TiO₂ depositada sobre los tubos de vidrio y b) fotografía de un tubo de vidrio con 2 depósitos.

La tendencia lineal que sigue el gráfico 4.19a se debe a la homogeneidad que presenta esta técnica de depósito en cuanto a la obtención de concentraciones de TiO_2 similares en cada película formada.

Con el objeto de verificar la presencia de dióxido de titanio sobre el sustrato, se efectuó un microanálisis por EDX (Figura 4.20) donde se corrobora que los componentes existentes en cada película obtenida son titanio y oxígeno.

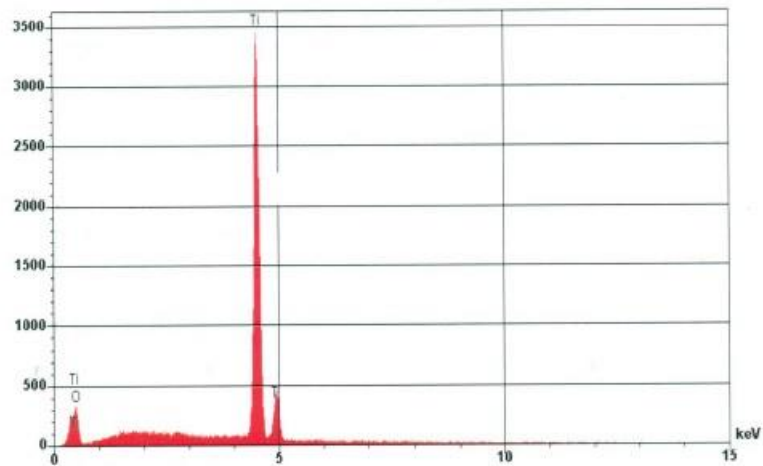
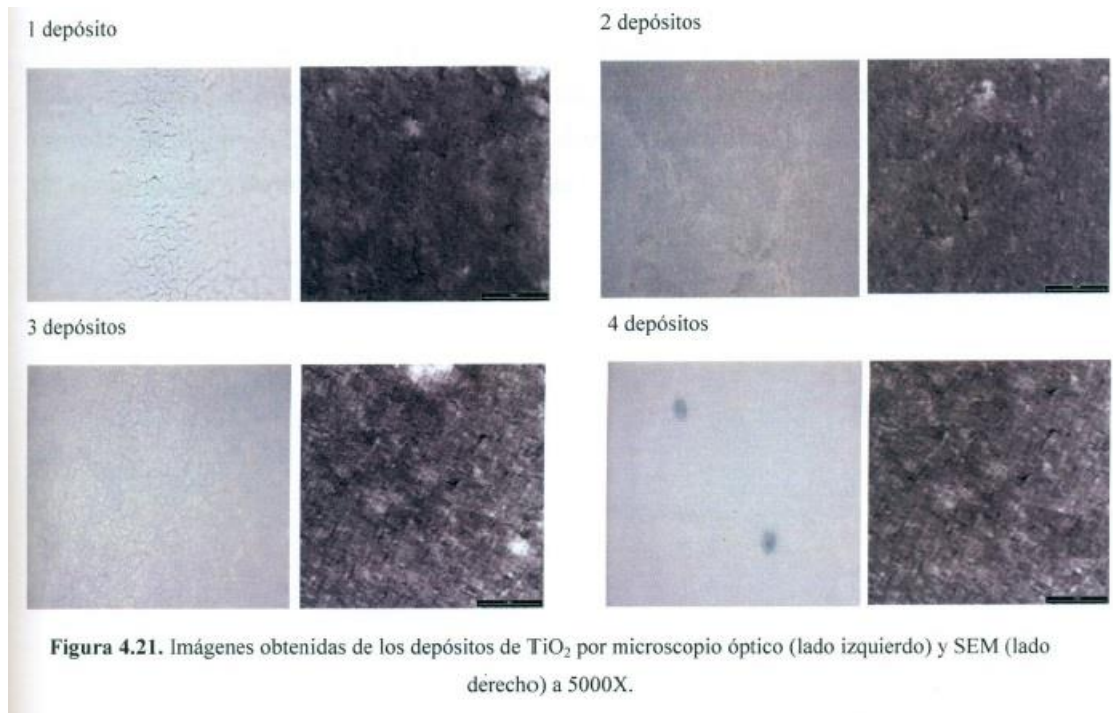


Figura 4.20. Análisis EDX para una muestra de vidrio con 2 depósitos de TiO_2 por electroforesis.

Además de analizar la muestra por EDX, cada depósito fue observado con microscopio óptico y SEM (Figura 4.21). A partir de 2 depósitos, las películas formadas con el semiconductor parecen ser homogéneas y porosas.



La resistencia mecánica de los depósitos de TiO_2 sobre los tubos de vidrio fue examinada al someterlos por espacio de cinco horas a la presión que ejerce el paso del agua a un flujo de 720 mL/min dentro del reactor; el tubo con dos recubrimientos fue el que mejor resistencia presentó, por lo que tal condición fue tomada como parte de la metodología.

4.6 Degradación del anaranjado 11

Con el propósito de comprobar la utilidad de generar in situ el H₂O₂ para tratar agua por medio de un PAO, se ensambló el reactor para degradar el colorante textil anaranjado II (Figura 3.11).

Para las pruebas de degradación de 20 y 50 ppm del contaminante se usaron 110 y 220 mg de iones de Fe anclados a ambas resinas, respectivamente, sin embargo, las de amberlite no sirvieron para fines del proyecto, ya que presentaron deserción de iones de hierro a la disolución entre 12- 15%.

Las primeras pruebas realizadas en el marco de este desarrollo, se llevaron a cabo de acuerdo a las condiciones experimentales de: a) $j = -3 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y b) $Q = 720 \text{ mL}/\text{min}$ con recirculación. El espectro de UV-Vis obtenido en estas condiciones (Figura 4.22a), muestra que las absorbancias correspondientes al enlace azo (-N=N-) a 487 nm decrecen conforme transcurre el tiempo de degradación (Figura 4.22b), reflejándose en una decoloración y disminución en la concentración del contaminante a partir de 30 min de tratamiento.

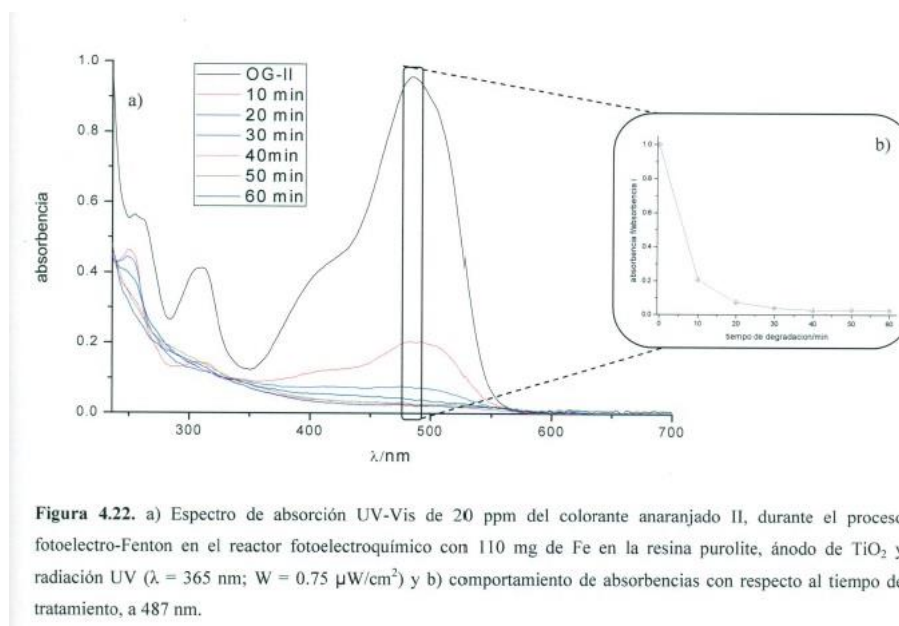


Figura 4.22. a) Espectro de absorción UV-Vis de 20 ppm del colorante anaranjado II, durante el proceso fotoelectro-Fenton en el reactor fotoelectroquímico con 110 mg de Fe en la resina purolite, ánodo de TiO₂ y radiación UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$; $W = 0.75 \text{ } \mu\text{W}/\text{cm}^2$) y b) comportamiento de absorbancias con respecto al tiempo de tratamiento, a 487 nm.

Cabe señalar que la resina utilizada en el proceso de degradación fue la de purolite con enjuague alcalino, ya que fue la que mostró menos desorción de iones Fe en disolución (0.6 ppm de Fe= 1% cuantificado por ICP), para los ensayos realizados a concentraciones de 50 ppm del naranja II, se tuvieron que hacer diluciones 1:10 para medir absorbencias con el equipo de UV-Vis y los resultados se muestran en la Figura 4.23.

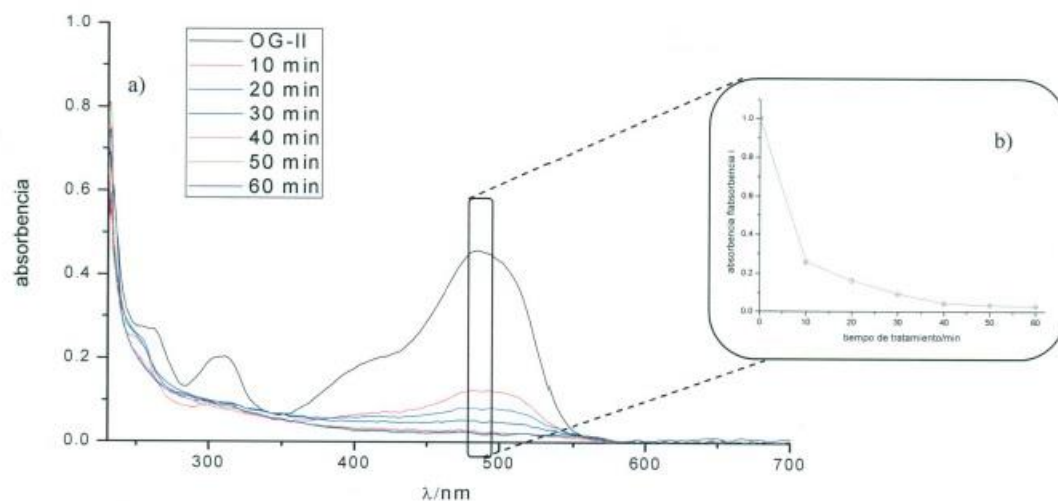


Figura 4.23. a) Espectro de absorción UV-Vis de 50 ppm del colorante anaranjado II, durante el proceso fotoelectro-Fenton en el reactor fotoelectroquímico, usando 220 mg de Fe en purolite, ánodo de TiO₂ y radiación UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$; $W = 0.75 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) y b) comportamiento de absorbencias con respecto al tiempo de tratamiento, a 487 nm.

Las Figuras 4.21 y 4.22 muestran una disminución en las bandas de absorción a 250, 308, 400 y 487 nm con el transcurso del tiempo de degradación. De acuerdo a Hou Meifang, et al., [25] y a Daneshvar et al. [36], las transiciones n-n* corresponden al grupo azoque aparece a 487 nm y las 1t*-n* para los subproductos inestables como el I -amino 2-naftol a 250 nm.

Sin embargo, la ausencia de color en la disolución no significa que la molécula se esté oxidando completamente hasta CO₂, por lo que se realizaron pruebas de carbón orgánico total (COT) para corroborar la mineralización de la molécula (Figura 4.24).

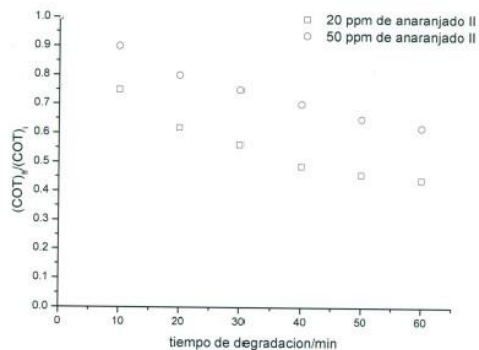


Figura 4.24. Remoción del carbón orgánico total para el colorante anaranjado II durante el proceso fotoelectro-Fenton.

Por lo anteriormente analizado se puede decir que el reactor foto electroquímico diseñado para llevar a cabo el proceso fotoelectro-Fenton pudo degradar 20 y 50 ppm de colorante anaranjado II contenido presente en disolución. Sin embargo, al final del proceso (60 minutos) únicamente se alcanzó a mineralizar un 60 y 50%, respectivamente.

Por la tendencia a disminuir que tienen las curvas del gráfico 4.24, sería interesante aumentar el tiempo de tratamiento para ver el efecto que tiene este en la degradación de la molécula.

Capítulo 5

Conclusiones

Retomando la hipótesis planteada y los objetivos trazados a lo largo del proyecto, se concluye lo siguiente:

- a) Es posible generar peróxido de hidrógeno sobre tela de grafito vía reducción bioelectrónica de oxígeno en un intervalo de potencial entre -900 a -1000 mV vs Hgi Hg₂S₀₄.
- b) Las mejores condiciones de trabajo en el reactor para electro generar peróxido de hidrógeno in situ sin iluminación fueron: potencial aplicado de -900 mV vs Hgi Hg₂S₀₄, flujo volumétrico de 720 mL/min y cátodo compuesto de 3 telas empalmadas.
- c) Se electro generó 100 ppm de peróxido de hidrógeno con las condiciones del inciso al final de dos horas de proceso, con una eficiencia farádica del 60%.
- d) Se logró obtener una conductividad eléctrica lo suficientemente alta sobre la superficie del vidrio de tal modo que sirviera para hacer depósitos de TiO₂ con la técnica de electroforesis.
- e) Las películas de TiO₂ obtenidas al aplicar dos veces la técnica de electroforesis sobre el mismo sustrato, fueron las que presentaron mejor adherencia y resistencia al paso de flujo electrolítico.
- f) Sales de hierro, necesarias para llevar a cabo el proceso de degradación por vía Fenton, se soportaron sobre resinas de intercambio catiónico Amberlite IR-120 y Purolite C-100 con capacidad de 74.43 y 71.82 mgFef gresina seca, respectivamente. Además, se logró reducir el porcentaje de desorción de iones de Fe en disolución al aplicar un enjuague con NaOH después del intercambio.
- g) Fue posible remover el color del contaminante textil (anaranjado II) presente en medio acuoso a los primeros 30 minutos de degradación por fotoelectro-Fenton.

- h) Aunque en trabajos anteriores de Peralta y col [74] se llegaron a oxidar 50 ppm del colorante anaranjado II al 80%, se puede decir que la degradación para el mismo contaminante (50%) en este proyecto presentó buenos resultados de inicio, ya que este fue operado en un reactor novedoso y con condiciones poco exploradas por los investigadores, tal es el caso del uso de resinas de intercambio iónico.

- i) El arreglo perpendicular de la tela de grafito al paso del flujo electrolítico dentro del reactor electroquímico favoreció la generación de peróxido de hidrógeno y la eficiencia faradaica se maximizó durante la reacción de reducción de oxígeno vía dos electrones.

Perspectivas

Los trabajos a desarrollar en un futuro, para completar el estudio del reactor fotoelectroquímico serían los siguientes:

- a) Diseñar otro reactor que soporte mecánicamente presiones volumétricas por encima del generado con 720 mL/min, para trabajar con flujos electrolíticos mayores a los ya estudiados y analizar el comportamiento en la producción de peróxido de hidrógeno.
- b) Hacer experimentos sobre la cantidad de resina incorporada en el reactor para maximizar la generación de radicales $\bullet\text{OH}$.
- c) Probar el reactor con una muestra real y con otras moléculas orgánicas, como los pesticidas.
- d) Aplicar técnicas que permitan conocer a detalle los subproductos formados de la degradación, tales como cromatografía líquida a alta presión (ó HPLC de High Performance Liquid Chromatography), Cromatografía de gases acoplado con espectrometría de masa (ó GC-MS de Gas Chromatography Mass Spectrometry) y por la técnica de espectrometría de Infrarrojo (ó IR de Infrared Radiation)
- e) Caracterizar el sistema mediante el cálculo del coeficiente de transferencia de masa y números adimensionales, para su posible escalamiento.

Anexos

Anexos

Reactivos y material

Todos los experimentos fueron llevados a cabo usando como disolución electrolítica, buffer de sulfatos pH 3, preparada con 0.05M Na₂SO₄ (Karal, 99%), ajustada en pH 3 con H₂SO₄ (J.T. Baker, grado analítico) y agua desionizada 18 MQ-cm.

La generación de peróxido de hidrógeno y los experimentos de degradación del colorante textil, se realizaron en una celda electroquímica tipo reactor de diseño tubular (Figura A.1), con capacidad de 200 mL, usando para el primer caso el sistema convencional de tres electrodos.

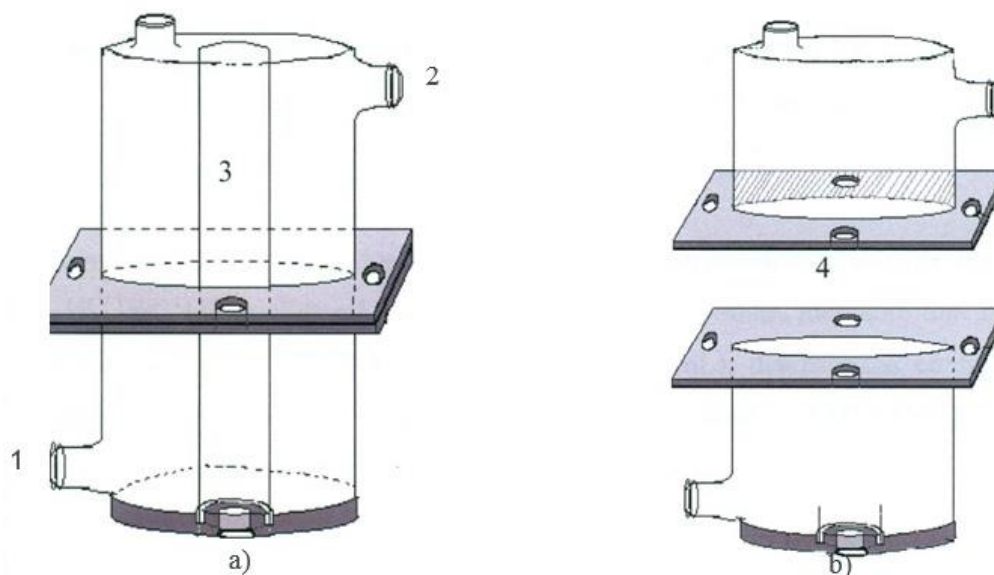


Figura A.1. Esquemas del reactor a) con ánodo de vidrio y b) sin ánodo. 1: entrada, 2: salida del flujo, 3: tubo de vidrio, 4: espacio para colocar la tela de grafito (cátodo).

Para los experimentos de electrogeneración de peróxido de hidrógeno, se emplearon como electrodo de trabajo, discos de tela de grafito (1, 2 y 3) EC-CC1-060, Carbone Lorraine, Inc., de área geométrica igual a 25.5cm² por cada uno (Figura A.2), así mismo, una barra de grafito de grado espectroscópico (PAR) de 15x0.5 cm sirvió como ánodo.



Figura A.2. Imagen SEM de la tela de grafito.

El electrodo de trabajo fue polarizado a potenciales controlados de -800, -900 y -1000 mV vs HgJ Hg₂ SO₄, seleccionados con base en experimentos previos de voltamperometría cíclica y cronoamperometría, llevados a cabo con un potenciostato BAS modelo Epsilon, tanto en presencia de oxígeno molecular disuelto medido por un sensor de oxígeno disuelto YSI Inc. Modelo #85-IOFT, como en medio inerte N₂ Praxair a 25°C, siendo éstos últimos tomados como experimentos de control.

La concentración de H₂O₂ fue acumulada en la disolución electrolítica por recirculación a razón de 58, 184, 433, y 720 mL/min por 2 horas de electrólisis, mediante una bomba peristáltica MasterFlex modelo 77200-52 (volumen total 400 mL), determinada en función del tiempo, mediante la técnica colorimétrica del Ti(SO₄)₂ (Eisenberg., 1943) [10 1] a 404nm con un espectrofotómetro con arreglo de diodos HP modelo 8452A.

El ánodo colocado en el centro de la celda-reactor (figura1) constó de un tubo de vidrio comercial , previamente lixiviado con HF acuoso J. T. Baker 48.0-51.0% obteniendo una superficie rugosa para mejorar la adhesión de la solución conductora de Cloruro de estaño (IV) pentahidratado 98% y Cloruro de antimonio (III) 99% de Strem Chemicals (SnO₂ :Sb) esparcido con un Aerógrafo marca Goni, siguiendo la metodología descrita por Elangovan y Perednis [103, 107].

El análisis microanalítico fue hecho por SEM y EDX y la resistencia al paso de corriente eléctrica sobre la parte externa del tubo fue medida con un multímetro de alta impedancia (5MQ) de dos electrodos Fluke 79III RMS.

El depósito electroforético del semiconductor TiO₂ (Degussa P-25) sobre el tubo de vidrio fue hecho utilizando una fuente poder de manufactura casera, analizando la superficie por SEM y por microscopio óptico Nikon Lquip Hot 200 para 1 a 4 depósitos con la intención de promover el proceso fotocatalítico dentro del reactor, se utilizó una lámpara UV de mercurio a baja presión con una longitud de onda de 365 nm (UVP Inc. de $\lambda=365$ nm y $P= 0.75$ j. JW/cm²).

Para llevar a cabo el proceso Fenton, se utilizó como catalizador iones Fe²⁺/Fe³⁺ provenientes de una disolución de FeC₁.6H₂O (Mallinckroot Chemicals), anclados en superficies poliméricas llamadas resinas, probando para ello Purolite C- 100 (Jimaja de Mex) y Amberlite IR-120 (Fluka).

El compuesto orgánico utilizado para llevar a cabo su degradación dentro del reactor, bajo el proceso de oxidación avanzada denominado fotoelectrofenton, fue el Orange 11 de Sigma- Aldrich a 20 y 50 ppm, colorante muy utilizado en la industria textil por su perdurabilidad, siendo éste parte de un grupo de colorantes cuya característica principal es la presencia del grupo azo (-N=N-) en su estructura.

La degradación del color fue seguida por espectrofotometría y carbón orgánico total COT (Shimadzu COT-VcsN).

A.2 Determinación de peróxido de hidrógeno

La técnica utilizada para cuantificar la cantidad de peróxido electrogenerado durante el tiempo de electrólisis en el sistema-reactor, se basó en el método colorimétrico de la medida de intensidad de color amarillo utilizando como reactivo, oxisulfato de titanio.

Para que se observara la formación del complejo $TiO_2 \cdot H_2O_2$, la relación de oxisulfato de titanio fue 1 a 10, es decir, uno del reactivo por 10 de peróxido de hidrógeno, siguiendo la reacción A.1.



La absorbancia en cada muestra está relacionada con la ley de Beer [112, 113], ya que de acuerdo a esta ley existe una dependencia exponencial entre la transmisión de luz a través de una sustancia y la concentración de la sustancia.

La relación de la ley entre concentración y absorción de luz está basada en el uso de espectroscopia para identificar sustancias.

La cantidad de radiación absorbida puede medirse de varias maneras.

a) Transmitancia: $T = P/P_0$

$$\text{Porcentaje de Transmitancia, } \%T = 100T = 100 P/P_0 = e^{-\xi bc}$$

b) Absorbancia: $A = \log_{10} P_0/P$

$$A = \log_{10} 1/T$$

$$A = \log_{10} 100I\%T$$

$$A = 2 - \log_{10} \%T$$

La relación entre la absorbancia y el transmitancia se ilustra en la Figura A.3

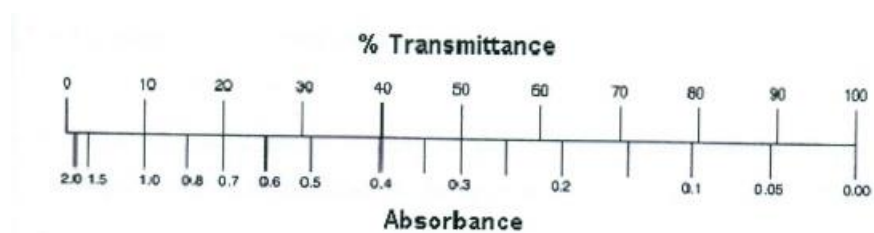


Figura A.3. Esquema que relaciona la absorbancia con la transmitancia.

La ecuación A.2 que relaciona la ley de Lambert-Beer :

$$A = \xi bc; \tag{A.2}$$

donde:

A = Es absorbancia, (adimensional por $A = \log_{10} P_0 / P$)

ξ = Es el coeficiente de absortividad molar ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

b = La longitud del camino óptico de la celda que contiene la muestra (cm)

c = Es la concentración del compuesto en la solución (mol.L^{-1})

La razón del porque se tomó esta ecuación es porque la absorbancia es directamente proporcional a los otros parámetros.

A.3 Cálculo del área real de la tela de grafito

El área superficial de un sistema se puede calcular tomando en cuenta la topografía y la homogeneidad /heterogeneidad de la superficie, las dimensiones y el material del que está conformado.

En el caso de la tela de grafito, es un material poroso, no metálico, donde el cálculo del área geométrica es distinto al área real, ya que se debe considerar crestas y valles sobre la superficie y no únicamente las dimensiones del material. Uno de los métodos aplicados para esta situación, es el uso de la técnica electroquímica como voltamperometría [114]

La voltamperometría es una de las técnicas más sencillas y rápidas de hacer. La forma de calcular áreas reales sobre materiales no conductores se basa en realizar barridos de potencial a diferentes velocidades, en una ventana de aproximadamente 10 mV a ambos lados del potencial de reposo. Así, la corriente generada (promedio de los valores absolutos de la corriente catódica y anódica) se grafica contra la velocidad de barrido (bajo la suposición de que la carga de la doble capa es el único proceso que se lleva a cabo), donde las pendientes indican la capacitancia de la interface (ecuación A.3)

$$\tau C = \frac{dQ}{dE} = \frac{I dt}{dE} = \frac{I}{\left(\frac{dE}{dt}\right)} \quad (\text{A.3})$$

La capacitancia (C) [115] así obtenida es comparada con el valor de C^* y el área real (A) es calculada a partir de la ecuación A.4, donde τ es una constante de proporcionalidad que denota la capacitancia total.

$$A = \frac{\tau C}{C^*} \quad (\text{A.4})$$

Este método asume que el valor de e^* es igual a $10.7 \mu\text{t.F.cm}^{-2}$ para la tela de grafito [53, 56]. Sin embargo, como en cualquier método, se asume que el error del valor de e^* puede estar presente, ya que es un dato empírico [116]. Bajo este criterio se llevó a cabo el cálculo del área real del electrodo de trabajo para una, dos y tres telas de grafito (Figura A.4 a-e).

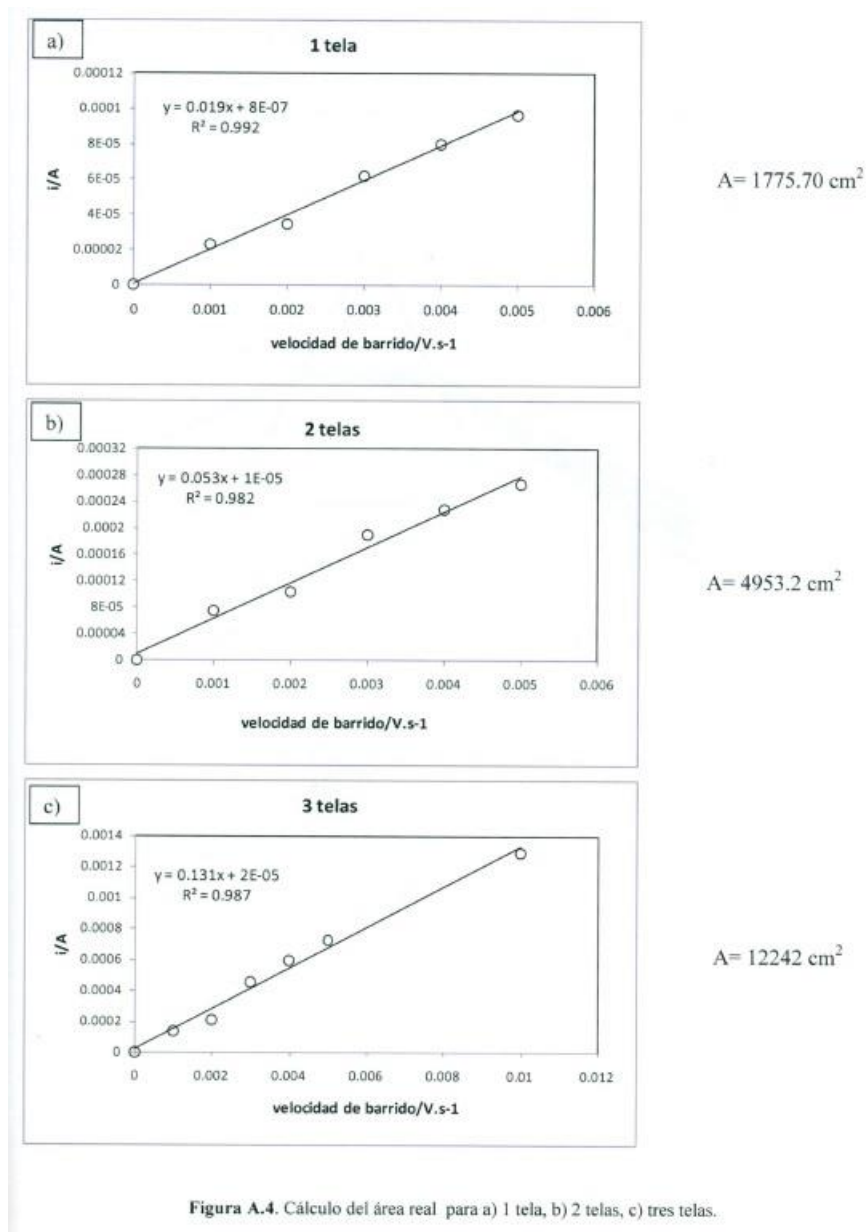


Figura A.4. Cálculo del área real para a) 1 tela, b) 2 telas, c) tres telas.

A.3 Técnicas espectroscópicas

La luz del sol (blanca) está compuesta por una gama de radiación en las zonas del ultravioleta, visible e infrarrojo (Figura A.5) [117]

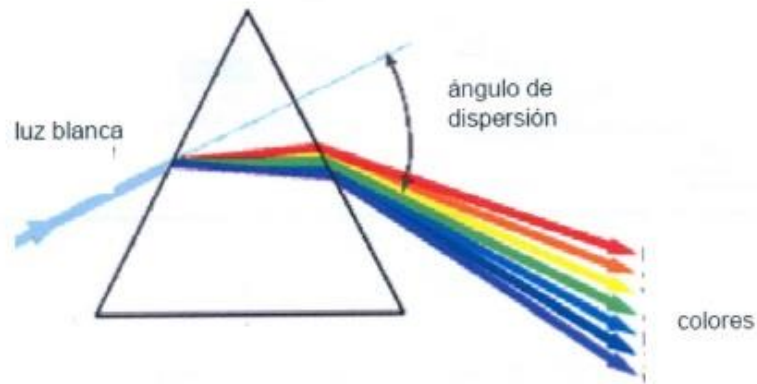


Figura A.5. Descomposición de la luz blanca a través de un prisma.

La luz ultravioleta constituye una parte del espectro electromagnético, con longitudes de onda entre 100 y 400 nanómetros, la región Visible, de 400 hasta cerca de 800nm (es la única del espectro electromagnético detectable por el ojo humano) y la infrarroja mayor de 800 nm (Figura A.6)

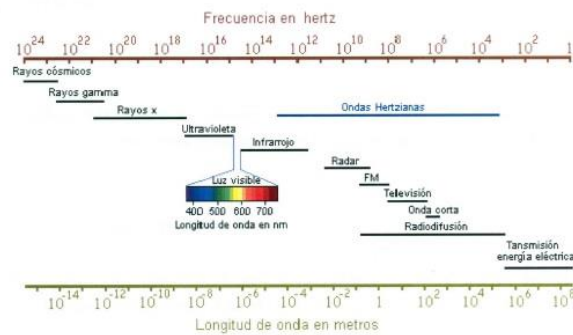


Figura A.6. Regiones del espectro electromagnético

REFERENCIAS

1. Comisión Nacional del Agua e Instituto Nacional de Estadística y Geografía.
2. Gleick P.H. (1996). In *Encyclopedia of Climate and Weather*. ed. S. H. Schneider, Oxford University, New York. *Water resources*. **2**, 817-823. Estadísticas del agua (CNA 2008).
3. Buscador Google: <http://www.epa.gov/>
4. Fujishima A., Tata N.R., y Tryk D.A. (2000). TiO₂ photocatalysts and diamond electrodes. *Electrochimica Acta*. **45**, 4683-4690.
5. Jiménez Cisneros B.E. (2001). *La contaminación Ambiental en México*. Editorial Limusa. México.
6. Moctezuma Edgar, Zamarripa Hugo y Leyva Elisa. (2003). Degradación fotocatalítica de soluciones de alta concentración de paraquat. *Rev. Int. Contam. Ambient.* **19(3)**, 117-125.
7. Murray Christine y Parsons Simon. (2006). Preliminary laboratory investigation of disinfection by-product precursor removal using an advanced oxidation process. *Water and Environment Journal*. **20**, 123-129.
8. Parsons Simon. (2004). *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA Publishing, Alliance House, London.
9. Padilla-Vivas Beatriz, Diez-Sanz Fernando y Ordóñez-García Salvador. (2005). Tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos organoclorados. *Ingeniería del agua*. **12(4)**, 361-375.
10. Dixon W.T., y Norman, C. (1962). Free radicals formed during the oxidation and reduction of peroxides. *Nature (London)*. **196**, 891-892

11. Walling Cheves. (1975). Fenton's Reagent Revisited. *Accounts of Chemical Research*. 8, 125-131.
12. Peralta J.M., Meas-Vong Y., Rodríguez F., Chapman T., Maldonado M., Godínez L. (2008). Comparison of hydrogen peroxide-based processes for treating dye-containing wastewater : Decolorization and destruction of Orange II azo dye in dilute solution . *Dyes and Pigments*. 76, 656-662.
13. Moreno Juan C., Sarria Víctor M., Polo Angel D., et al. (2007). Evaluación del peróxido de hidrógeno en la oxidación del Fenal con hierro soportado sobre tela de carbón activado. *Inf Tecnol*. **18(2)**, 67-72.
14. Sarria Víctor M, Parra Sandra, Rincón Pulgarín César G, Torres Ricardo A. (2005). New electrochemical and photochemical systems for water and wastewater treatment. *Ev. Colomb. Quim*. **34(2)**, 161-173.
15. Badellino Carla, Rodrigues Christiane y Berrazzoli Rednei. (2007). Oxidation of herbicides by in situ synthesized hydrogen peroxide and fenton 's reagent in an electrochemical flow reactor: study of the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *J Appl Electrochem*. 37, 451-459.
16. Sánchez-Sánchez Carlos M, Expósito Eduardo, Casado Juan y Montiel Vicente. (2007) Goethite as a more effective iron dosage source for mineralization of organic pollutants by electro-Fenton process. *Electrochemistry Communications*. 9, 19-24.
17. Castillo Alicia E., Rojas Julieta M., et al. (2002). Metodologías usadas para la determinación de carbofurán (2,3 dihidro 2,2-dimetilbenzofuran-7-il metilcarbamato) en muestras de distinto origen. *Química Orgánica y Biológica- Facultad de Ciencias agrarias UNNE*.
2. Chin H., Elefsiniotis P. y Singhal N. (2005). Biodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using an acidogenic anaerobic sequencing batch reactor. *J Environ. Eng. Sci*. **4**, 57- 63.

3. Bishop D.F, Stem G, Fleishman M, Marshall L.S. (1968) Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal waste water. *Process design and development*. 7(1), 110-117.
4. Bauer R., Waldner G., Hager S., Malato S. y Maletzky P. (1999). The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for wastewater treatment-novel developments. *Catal. Today*. 53, 131-144.
5. Sudoh M., Kitaguchi H. y Koide K., (1985). Electrochemical production of hydrogen peroxide by reduction of oxygen. *J of Chemical Engineering of Japan*. **18(5)**, 409-414.
6. Gupta Neeraj y Oloma Colin W. (2006) Alkaline peroxide generation using a novel perforated bipolar trickle-bed electrochemical reactor. *Journal of Applied Electrochemistry*. 36, 255-264.
7. Douhal Abderrazzak, Sanz Mikel y Tormo Laura. (2005). Femtochemistry of Orange II in solution and in chemical and biological nanocavities. National Academy of sciences of the USA. *Chemistry*. **102(52)**, 18807-18812.
8. Zhang Shu-Juan, Yu Hang-Qing y Li Qian-Rong. (2005). Radiolytic degradation of acid orange 7: A mechanistic study. *Chemosphere*. **61**, 1003-1011.
9. Hou Meifang, Li Fangbai, Liu Xinming, Wang Xugang y Wan Hongfu. (2007). The effect of substituent group on the reductive degradation of azo dyes by zerovalent iron. *Journal of Hazardous Materials*. **145**, 305-314.
18. Sirés Ignasi, Oturan Nihal, Oturan Mehmet, Rodríguez Rosa-María, Garrido José-Antonio y Brillas Enrie. (2007). Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. *Electrochimica Acta*. **52**, 5493-5503.
19. Jianhui Sun, Liping Qiao, Shengpeng Sun y Guoliang Wang. (2008). Photocatalytic degradation of orange G on nitrogen-doped TiO₂ catalysts under visible light and sunlight irradiation. *Journal of Hazardous Materials*. **155**, 312-319.
20. Perkowski Jan, Mayer Jozef y Kos Lech. (2002). Reactions of non-ionic surfactants, Triton, X-n type, with OH radicals. A review. *Fibres and textiles in Eastern Europe*. 78- 81.

21. Barbusinski K. y Majewski J. (2003). Discoloration of azo dye acid red 18 by Fenton reagent in the presence of iron powder. *Journal of Environmental Studies*. **12(2)**, 151- 155.
22. Modirshahla N y Behnajady M-A. (2005). Photooxidative degradation of malchite Green by UV/H₂O₂: Influence of operational parameters in kinetic modeling. *Dyes and pigments*. **70**, 54-59.
23. Hincapié-Pérez Margarita, Peñuela Gustavo, Maldonado Manuel-!, et al. (2006).
Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes. *Applied catalysis B: Environmental*. **64**, 272-281.
24. Hrvoje K, et al. (2006). Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **181**, 195-202.
25. Lucas Marco-S y Peres José-A. (2006) Decolorization of the azo dye reactive black 5 by fenton and photo-fenton oxidation. *Dyes and pigments*. **71**, 236-244.
2. Berberidou C., Poullos I., Xekoukoulotakis N.P. y Mantzavinos D. (2007). Photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental* / **74**, 63-72.
3. Chen C.C., Lua C.S., Chungb Y.C. y Jan, J.L. (2007). UV light induced photodegradation of malachite green on TiO₂ nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. **141**, 520-528.
4. Daneshvar Nezamaddin, Aber Soheil, Vatanpour Vahid y Hossein Rasoulifard - Mohammad. (2008). Electro-Fenton treatment of dye solution containing orange II: Influence of operational parameters. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **615**, 165- 174.

5. Cobra-Guimaraez Oswaldo-Luis, Villela-Fhilo Darcy, Nunes-Siqueira Adriano-Francisco, Izario-Fhilo Hélcio-José y Borgues-Silva Messias. (2008). Optimization of the AZO dyes decoloration process through neural networks: Determination of the H₂O₂ additional critical point. *Chemical Engineering Journal*. **141**, 35-41.
6. Andreozzi Roberto, Caprio Vincenzo, Insola Marotta y Amadeo Rafáele. (1999) Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*. 53, 51.
7. Tao Zhang, Chunjuan Li, Jun Ma, Hai Tian y Zhimin Qiang (2008). Surface hydroxyl groups of synthetic α-FeOOH in promoting •OH generation from aqueous ozone: Property and activity relationship. *Applied Catalysis B: Environmental* **82**, 131-137.
8. Nichela Daniela, Luciano-García Carlos, y Einschlag Fernando. (2008). Autocatalytic oxidation of nitrobenzene using hydrogen peroxide and Fe(III). *Applied Catalysis B: Environmental* **82**, 11-18.
9. Handbook on advanced photochemical oxidation processes. (1998). London Ontario.
EPA.
26. Fallmann H., Krutzler T.R., Bauer S. y Malato Blanco-J. (1999). Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis Today* **54**, 309-319.
27. Oropeza-Guzmán Mercedes-Teresita, Porree-de-León-Albarrán Carlos y González-Martínez Ignacio. (2000). Principios y aplicaciones de los procesos electroquímicos. UAM. Unidad Iztapalapa
28. Solvay Chemicals. Interlox, fluorides and Minerals . www.solvaychemicals.us.

29. Quiang Zhimin , Chang Jin-Hsing , Huang Chin-Pao. (2002). Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. *Water Research*. 36, 85- 94.
30. Yeager E. (1984). Electrocatalysts for O_2 reduction. *Electrochimica Acta*. **29(11)**, 1527-1537.
31. Jüttner K. (1984). Oxygen reduction electrocatalysis by underpotential deposited metal atoms at different single crystal faces of gold and silver. *Electrochimica acta*. **29(11)**, 1597-1604.
32. Yang C.Y. (1982). Catalytic electrodes for the redox flow cell energy storage device. *J Appl. Electrochem*. **12**, 425-434
33. Cheremisinoff P Nicholas. (1993). Carbon adsorption for pollution control. New Jersey. Prentice Hall.
34. Oturan Mehmet, Guivarch Elodie, Oturan Nihal , y Sirés Ignasi. (2008). Oxidation pathways of malachite green by Fe^{3+} catalyzed electro-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*. **82**, 244-254.
- Brillas Enrie, Calpe J.C y Casado J. (2000). Mineralization of 2,4-D by advanced Electrochemical oxidation process. *Wat. Res.* **34(8)**, 2253-2262.
2. Imágenes Google.com/ estructuras del carbono.
3. Kinoshita, Kim. (1988). Carbon: Electrochemical and physicochemical properties. New York. John Wiley.
4. Boehm, H.P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. **32(5)**, 759-769.

5. Allen-J. Bard. (1976). Encyclopedia of electrochemistry of elements. 7. New York.
Marcel Dekker.
6. Pandolfo A.G. y Hollenkamp A.F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*. **157**, 11-27.
7. http://nanoudla.blogspot.com/2006/10/nanoespumas-otra-forma-alotropica-del_14.html
8. Xiong Y., Strunk P.J., Xia H.Y., Zhu X.H. y Karlsson H.T. (2001). Treatment of dye wastewater containing Acid Orange II using a cell with. Three-phase three-dimensional electrode. *Water Res.* **35**, 4226-4230.
9. Wissler Mathis. (2006). Graphite and carbon powders for electrochemical applications.
Journal of Power Sources. **156**, 142-150.
10. Yi Fenyun, Chena Shuixia y Yuan Chan'e. (2008). Effect of activated carbon fiber anode structure and electrolysis conditions on electrochemical degradation of dye wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. **157**, 79-87.
11. Miravete A. (2001). Hacia la fibra de carbono. *Materiales de construcción*. **51**.
<http://www.interempresas.net/Plastico/Articulas/Articulo.asp?A=16574>
35. Afkhami Abbas, Madrakian Tayyeb, et al. (2007). The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions. *Journal of Hazardous Material*. **144**, 427-431.

36. Afkhami Abbas, Conway Brian E. (2002). Investigation of removal of Cr (VI), Mo(VI), W(VI), V(IV), and Oxy-ions from industrial wastewaters by adsorption and electrosorption at high- area carbon cloth. *Journal of Colloid and Interface Science*. **251**, 248-255.
37. Sutzkover E., Zur C. y Ariel M. (1979). Multiscreen Carbon Cloth Electrode. *Journal of Chemistry*. **18**, 99-104
38. Tesis para obtener el grado de Maestría en Electroquímica. Karen Esquivel Escalante (2008). CIDETEQ. S.C
39. Tesis para obtener el grado de Maestría en Tecnología Ambiental. Jonathan Ramirez Coutiño (2008). CIDETEQ. S.C
40. Shemer Hilla, Kunukcu Yasemin-Kac;ar y Linden Karl-G. (2006). Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere*. **63(2)**, 269-276.
41. Dos-Santos André-B., Cervantes Francisco-} y Van-Lier Jules-B. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*. **98(12)**, 2369-2385.
42. Feng Jiyun, Hu Xijun y Yue Po-Lock. (2004) Degradation of salicylic acid by photo- assisted Fenton reaction using Fe ions on strongly acidic ion exchange resinas catalyst. *Chemical Engineering Journal*. **100**, 159-165.
43. Sudarjanto Gatut, Keller-Lehmann Beatrice y Keller Jurg. (2006). Optimization of integrated chemical-biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*. **138(1)**, 160-168.

44. Sarria V., Parra S., Invernizzi M., Péringer P., Pulgarin C., (2001) Photochemicalbiological treatment of a real industrial biorecalcitrant wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone. *Water Sci. and Technol.* **44(5)**, 93-101.
45. Fernandez J., Bandara J., Lopez A., Buffat Ph. y Kiwi J. (1999). Photoassisted Fenton Degradation of Nonbiodegradable azo dye (orange II) in Fee-free solution mediated by catión transfer membranes. *Langmuir.* **15**, 185.
46. Yuranova T., Enea O., Mielczarski E., Mielczarski J., Ambers, P. y Kiwi J. (2004).
Fenton Immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C structure fabric. *Appl. Catal. B Environ.* **49**,39.
47. Tesis para obtener el grado de Doctorado en Electroquímica. Juan Manuel Peralta Hernández. (2006). CIDETEQ. SC
48. Gumy Damien, Fernández-Ibáñez Pilar, Malato Sixto, Pulgarin Cesar, Enea Octav y Kiwi, John. (2005). Supported Fe/C and Fe/Nafion/C catalysts for the photo-Fenton degradation of Orange II under solar irradiation. *Catalysis Today.* **101**, 375-382.
49. Feng Jiyun, Hu Xijun y Lock-Yue Po. (2004). Degradation of salicylic acid by photo-assisted Fenton reaction using Fe ions on strongly acidic ion exchange resin as catalyst *Chemical Engineering Journal.* **100**, 159-165.
50. Rey-May Liou, Shin-Hsiung Chen, Mu-Ya Hung y Chin-Shan Hsu. (2004). Catalytic oxidation of pentachlorophenol in contaminated soil suspensions by Fe³⁺-resin/H₂O₂. *Chemosphere* **55**, 1271-1280.

78. Panizza Marco y Cerisola Giacomo. (2001). Removal of organic pollutant from industrial wastewater by electrogenerated fenton's reagent. *Wat. Res.* **35(16)**, 3987-3992.
79. Brillas E. y Casado J. (2002). Aniline degradation by electro-Fenton and peroxicoagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. *Chemosphere.* **47(3)**, 241-246.
80. Moctezuma Edgar, Zamarripa Hugo y Leyva Elisa. (2003). Degradación fotocatalítica de soluciones de alta concentración de paraquat. *Rev. Int. Contam. Ambient.* **19(3)**, 117-125.
81. Perez M., Torrades F., Domenech X. y Peral J. (2002), Removal of organic contaminants in paper pulp effluents by AOPs: An economic study. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* **77(5)**, 525-532.
82. Satuf María-L., Brandi Rodolfo-J., Cassano Alberto-E. y Alfano Orlando-M. (2008). Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A kinetic study. *Applied Catalysis B: Environmental.* **82**, 37-49.
83. Fotiadis C., Xekoukoulotakis N.P. y Mantzavinos D. (2007), Photocatalytic treatment of wastewater from cottonseed processing: Effect of operating conditions, aerobic biodegradability and ecotoxicity. *Catalysis Today.* **124(3-4)**, 247-253.
84. Taicheng An, Xihai Zhu, Ya Xiong y Shaoji Jiang. (2001). A novel photoelectrochemical reactor three dimension electrode-slurry photocatalytic reactor. *Chemical Journal on Internet.* **3(9)**, 42-46.
85. Westerterp K.R. (1983). Chemical reactor design and operation. New York Edit. John Wiley.

86. Ralph T.R., Hitchman M.L. y Millington J.P. (1996). Mass Transport in an electrochemical laboratory filterpress reactor and its enhancement by turbulence promoters. *Electrochimica Acta*. **41(4)**, 591-603.
87. Roman Sioda-E. (1983). Flowthrough porous electrodes. *Chemical Engineering*. **21**, 57.
88. Walsh Frank. (2000). Un primer curso de ingeniería química. The electrochemical consultancy. Alicanti. Edit. Club Universitario.
89. Vel-Leitner Karpel N., Le-Bras E., Foucault E. y Bousgarbies J.L. (1997). A new photochemical reactor design for the treatment of absorbing solution. *Wat. Sci. Tech.* **35(4)**, 215-222.
90. Polcaro A.M, Vacca A, Mascia M, Palmas S, Pompei R. y Laconi S. (2007).
Characterization of a stirred tank electrochemical cell for water disinfection processes.
Electrochimica Acta. **52**, 2595-2602.
91. Butterfield I.M., Christensen P.A., et al. (1997). Applied studies on immobilized titanium dioxide films as catalysts for the photoelectrochemical detoxification of water. *Journal of Applied Electrochemistry*. **27**, 385-395.
92. Tesis para obtener el grado de Maestría en Electroquímica. Juan Manuel Peralta (2003).
CIDETEQ. SC.

93. Lhomme Ludovic, Brosillon Stephan, Wolbert Dominique y Dussaud Joseph. (2005).
Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media. *Applied Catalysis B: Environmental*. **61**, 227-235.
94. Dionysiou Dionysios-D ., Balasubramanian Ganesh, et al. (2000). Rotating disk photocatalytic reactor: Development, characterization, and evaluation for the destruction of organic pollutants in water. *Wat. Res.* **34(11)**, 2927-2940.
95. Cao Hailin, Huang Yudong, Zhang Zhiqian y Sun Jutao. (2005). Uniform modification of carbon fibers surface in 3-D fabrics using intermittent electrochemical treatment. *Composites Science and Technology*. **65**, 1655-1662.
96. Yi, Fenyun, Chen, Shuixia, Yuan, Chan'e. (2008). Effect of activated carbon fiber anode structure and electrolysis conditions on electrochemical degradation of dye wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. **157**. 79-87.
97. Dhakate, SR., Bahl, OP. (2003). Effect of carbon fiber surface functional groups on the mechanical properties of carbon/carbon composites with HTT. *Carbon*. **41**, 1193-1203.
98. Ryu SK., Park B.J. y Park SJ. (1999). XPS analysis of carbon fiber surface anodized and interfacial effects in fiber-epoxy composites. *J Colloid Interface Sci*. **215**, 167-169.
99. Ahearn C. y Rand B. (1996). The surface treatments of carbon fibers. *Carbon*. **34**, 239-245.

100. Yang Y. y Lin Z.G. (1995). In situ FTIR characterization of the electrooxidation of glassy carbon electrodes. *Journal of Applied electrochemistry*. 25, 259-266
101. Eisenberg George-M. (1943). Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Ind Eng Chem*. **15**, 327-328.
102. Peralta-Hernández J.M., Meas-Vong Yunny, Rodrríguez Francisco, Chapman-J. Thomas-W, Maldonado Manuel-!, Godínez Luis-A. (2006). In situ electrochemical and photo-electrochemical generation of the fenton reagent: A potentially important new water treatment technology. *Water Research*. **40**, 1754- 1762.
103. Elangovan E. y Ramamurthi, K. (2003). Optoelectronic properties of spray deposited SnO₂:F thin films for window materials in solar cells. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. **5(1)**. 45 -54.
104. Bertil Forslund. (1997). A simple laboratory Demonstration of Electrochromism. Department of Inorganic Chemistry. *Journal of Chemical Education*. **74(8)**, 962
105. Smestad G. y Gratzel M. (1998). Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A natural dye-sensitized nanocrystalline energy converter. *Journal of Chemical Education*. **75(6)**, 752-756.
106. Ibañez Jorge-O. y Solorza Ornar. (1991). Preparation of semiconducting Materials in the laboratory. *Journal of Chemical Education*. **68(10)**, 872-875
107. Perednis D. y Gauckler, L.J. (2005). Thin films deposition using Spray pyrolysis. *Journal of Electroceramics*. **14**, 103-111.

108. Wahl A y Augustinsky J. (1998). Charge Carrier transport in nanostructured anatase TiO₂ films assisted by the self-doping of nanoparticles. *J Phys. Chem B*. **102**, 7820
109. Manríquez J y Godínez Luis-A. (2007). Tuning the structural, electrical and optical properties of Ti(III)-doped nanocrystalline TiO₂ films by electrophoretic deposition time. *Thin Solid Films*. **515**, 3402-3413.
110. Bard Allen y Faulkner Larry. (2001). Electrochemical methods: fundamentals and applications. John Wiley, segunda edición.
111. Hoja de seguridad: AMBERLITE IR 120 H. Industrial Grade Strong Acid cation exchanger. ROHMS and HAAS.
112. Skoog Douglas, Leary James (1994). Análisis Instrumental. 4a. edic. Me Graw Hill.
113. Hans Jaffé y Orchin Milton. (1962). Theory and applications of ultraviolet spectroscopy. New York.
114. Trasatti, S. y Petri, O. A. (1991). Real surface area measurements in electrochemistry.
Pure & Appl. Chem. **63(5)**, 711-734
115. Okajima Keiichi, Ohta Keigo y Sudoh Masao. (2005). Capacitance behavior of activated carbon fibers with oxygen- plasma treatment. *Electrochimica Acta*. **50**, 2227-2231.

116. Heather, Andreas, A., y Conway, Brian E. (2006) Examination of the double-layer capacitance of an high specific-area C-cloth electrode as titrated from acidic to alkaline pHs. *Electrochimica Acta*. 51, 6510-6520

117. Harris Daniel C. (1992). Análisis químico cuantitativo. Grupo Editorial Iberoamericano. México.