

USO DE CATALIZADORES CARBÓN-Fe EN UN PROCESO
ACOPLADO CON ELECTROGENERACIÓN DE H₂O₂ *IN SITU* COMO
ESTRATEGIA DE TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON
COMPUESTOS ORGÁNICOS

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

*Doctor en Ciencia y Tecnología en la
Especialidad de Ingeniería Ambiental por el
programa del PICYT-CIDETEQ*

PRESENTA

M. en C. Ana Itzel Zárate Guzmán

**USO DE CATALIZADORES CARBÓN-Fe EN UN PROCESO
ACOPLADO CON ELECTROGENERACIÓN DE H₂O₂ *IN*
SITU COMO ESTRATEGIA DE TRATAMIENTO DE AGUAS
CONTAMINADAS CON COMPUESTOS ORGÁNICOS**

Tesis presentada por:

M en C. Ana Itzel Zárate Guzmán

Bajo la dirección de:

Dra. Linda Victoria González Gutiérrez

Dr. Luís Arturo Godínez Mora-Tovar



CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade
Coordinador de Estudios de Posgrado
PICYT – CIDETEQ
Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del Comité Tutorial de la alumna ANA ITZEL ZARATE GUZMÁN una vez leída y revisada la Tesis “USO DE CATALIZADORES CARBÓN-Fe EN UN PROCESO ACOPLADO CON ELECTROGENERACIÓN DE H₂O₂ IN SITU COMO ESTRATEGIA DE TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON COMPUESTOS ORGÁNICOS”, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por la alumna para aspirar al grado de Doctora en Ciencia y Tecnología con especialidad en INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmó la presente a los 30 días del mes de noviembre del año dos mil dieciocho.

Dr. René Antaño López

Dr. Raúl Ocampo Pérez

Dr. Carlos Frontana Vázquez

Dra. Linda Victoria González Gutiérrez




CIENCIA Y TECNOLOGÍA


Dr. Luis Antonio Ortiz Frade
Subdirector de Posgrado
PICYT – CIDETEQ
Querétaro


Los abajo firmantes, miembros del Jurado de Examen de la alumna ANA ITZEL ZARATE GUZMÁN una vez leída y revisada la Tesis “USO DE CATALIZADORES CARBÓN-Fe EN UN PROCESO ACOPLADO CON ELECTROGENERACIÓN DE H₂O₂ IN SITU COMO ESTRATEGIA DE TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON COMPUESTOS ORGÁNICOS”, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por la alumna para aspirar al grado de Doctora en Ciencia y Tecnología con especialidad en INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

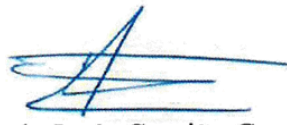
Y para que así conste firmó la presente a los 30 días del mes de noviembre del año dos mil dieciocho.


Dr. Ferdinando Tristán López
Presidente


Dr. Gerardo Torres Delgado
Secretario


Dr. René Antaño López
Vocal


Dr. Francisco Javier Rodríguez Valadez
vocal


Dr. Eduardo de Jesús Coutiño González
Vocal

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mi directora de tesis, Dra. Linda Victoria González Gutiérrez, por su apoyo y dirección durante este proyecto de investigación, pues no sólo fue un apoyo como asesora del trabajo, sino también en el ámbito personal. A sí mismo agradezco a mi co-director de tesis, Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar, quien me guió durante las primeras etapas de este proyecto.

Agradezco también a los investigadores de CIDETEQ que me apoyaron durante el desarrollo de la tesis, Dr. Carlos Frontana, Dr. Fabricio Espejel, Dr. Francisco Rodríguez, Dr. Luis Frade, Dr. René Antaño, Dr. Juan Manríquez, Dr. José de Jesús Pérez y Dr. Alejandro Medel por su asesoría, recomendaciones, apoyo en la realización de experimentos y análisis de resultados.

A sí mismo agradezco al Dr. Raúl Ocampo Pérez por su apoyo durante mi estancia en el Laboratorio de Procesos Avanzados de Oxidación de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Agradezco también, al Prof. Dr. Francisco Carrasco Marín por su apoyo en la realización de los estudios de fisisorción de nitrógeno y en el análisis mediante espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS), así como por sus valiosos comentarios en la presentación de resultados y redacción de artículos científicos.

A mis amigos y compañeros del laboratorio de procesos avanzados de oxidación, Leydis, Denys, y Alessandro con quienes compartí no solo las experiencias del trabajo diario, sino también una gran amistad, y quienes fueron un gran apoyo en el día a día. Agradezco también, a mis amigos Maricela y Juan Pablo quienes siempre estuvieron cerca para escucharme cuando más lo necesité. Y a Paty, quien también estuvo presente durante esta etapa y me brindó su apoyo en los momentos complicados.

A mi familia, a mi tíos y tías quienes siempre me apoyaron en este camino, y en especial a mi abue Esperanza que nunca ha pedido la fe en mí. A mi mamá, Ana María, quien me ha apoyado incondicionalmente en todas mis locuras y proyectos, siempre ha confiado en mí

aun cuando el panorama era difícil, ¡Gracias mami! por ser mi apoyo y mi mejor ejemplo a seguir. Este logro es tuyo también, y vamos por más.

Y por supuesto a mi amigo, confidente y compañero de vida, Alberto Romero quien estuvo presente en cada etapa de este trabajo, apoyándome de forma incondicional en cada momento, diciendo siempre, ¡Vamos, si se puede! ... ¡Gracias por todo tu apoyo, tu cariño y tus consejos y por compartir conmigo esta etapa que logramos concluir juntos, este logro es tuyo también!

Este trabajo de investigación ha sido realizado gracias al apoyo recibido por el consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT) por la concesión del apoyo número 381977 para la realización de estudios de doctorado en el periodo agosto 2014-agosto 2018

El trabajo de investigación ha sido financiado por CONACYT a través del proyecto No. 256943 del fondo de investigación de ciencia básica, convocatoria 2015, así como por la fundación Bill & Melinda Gates.

La vida no trata de encontrarse a uno mismo, sino de crearse a uno mismo”

George Bernard Shaw

A Ana María, mi mamá y Esperanza, mi abuelita.

CONTENIDO

| | |
|--|-----------|
| Contenido y estructura de la tesis | 16 |
| | |
| CAPÍTULO I: Introducción | 22 |
| 1.1.Introducción..... | 23 |
| 1.2.Marco Teórico | 23 |
| 1.2 Justificación | 41 |
| 1.5 Hipótesis | 43 |
| 1.6 Objetivos..... | 44 |
| 1.6.1 Objetivo General..... | 44 |
| 1.6.2 Objetivos Específicos | 44 |
| 1.7. Referencias | 45 |
| | |
| CAPÍTULO II: Materiales y métodos | 51 |
| 2.1 Modificación del carbón activado para ser empleado como soporte de hierro | 52 |
| 2.2 Preparación de los catalizadores carbón-Fe..... | 52 |
| 2.3 Caracterización del soporte y de los catalizadores Carbón-Fe | 53 |
| 2.4 Electro-generación de H ₂ O ₂ | 55 |
| 2.5 Identificación y cuantificación de radicales [•] OH..... | 56 |
| 2.6 Degradación fenol como molécula modelo | 58 |
| 2.6 Degradación de contaminante recalcitrante procedente de la industria farmacéutica.... | 60 |
| 2.7 Determinación de carbono orgánico total (COT)..... | 60 |
| 2.8 Ciclos de reutilización del catalizador..... | 61 |
| 2.9 Diseño de un lecho empacado de CAG para su uso como cátodo en proceso electro-Fenton | 61 |
| 2.9 Referencias | 64 |
| | |
| CAPÍTULO III: Estudio de las propiedades eléctricas de un lecho empacado de carbón activado granular, para su potencial aplicación como cátodo 3D en la electro-generación de H₂O₂..... | 67 |
| 3.1 Introducción..... | 70 |

| | |
|----------------------------------|----|
| 3.2 Materiales y métodos..... | 71 |
| 3.3 Resultados y discusión | 72 |
| 3.4 Conclusiones..... | 81 |
| 3.5 Referencias | 83 |

CAPITULO IV: Estudio de la reacción Fenton en fase heterogénea empleando catalizadores carbón-Fe acoplados a un proceso de electro-generación de H₂O₂ in situ como tecnología limpia para el tratamiento de aguas residuales..... 87

| | |
|------------------------------------|-----|
| 4.1. Introducción..... | 89 |
| 4.2. Metodología experimental..... | 90 |
| 4.3 Resultados y discusión | 92 |
| 4.4 Conclusiones..... | 115 |
| 4.5 Referencias | 117 |

CAPÍTULO V: Efecto del precursor de hierro en la generación de radicales •OH y en la degradación de sulfametoxazol durante un proceso tipo Fenton empleando catalizadores carbón-Fe 123

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 5.1 Introducción..... | 125 |
| 5.2 Materiales y métodos..... | 126 |
| 5.3. Resultados y discusión | 128 |
| 5.4 Conclusiones..... | 145 |
| 5.5 Referencias | 147 |

CAPÍTULO VI: Conclusiones generales y perspectivas..... 152

| | |
|--|-----|
| Conclusiones generales y perspectivas..... | 153 |
|--|-----|

| | |
|---------------------|------------|
| ANEXOS | 153 |
|---------------------|------------|

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1-1.- Proceso de oxidación avanzada comúnmente utilizados en el tratamiento de compuestos orgánicos recalcitrantes | 24 |
| Figura 1-2.- Reactividad de los radicales $\cdot\text{OH}$: a) sustracción de átomos de hidrógeno, b) adición a enlaces $\text{C}=\text{C}$, c) adición a anillos aromáticos. | 27 |
| Figura 1-3. - Molécula de Sulfametoxazol (SMX). | 30 |
| Figura 1-4. - Catalizador carbón-Fe y generación de radicales $\cdot\text{OH}$ en un proceso Fenton en fase heterogénea. | 35 |
| Figura 2-1.- Sistema Experimental para el proceso de electro-generación de H_2O_2 | 56 |
| Figura 2-2.- Sistema experimental para pruebas de degradación de fenol: a) Celda de electrólisis para electro-generación de H_2O_2 , b) Reactor de oxidación para proceso Fenton en fase heterogénea | 59 |
| Figura 2-3.- Sistema experimental para los estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica | 63 |
| Figura 3-1.- Espectros Infrarrojos para las muestras — C y — C-AC. | 73 |
| Figura 3-2.- Imágenes SEM para las muestras: a) Muestra C a 200x, b) Muestra C-AC a 1500x, c) Muestra C a 200x y d) Muestra C-AC a 1500x. | 74 |
| Figura 3-3.- Efecto de la densidad de compactación en la conductividad eléctrica del lecho empacado: \blacklozenge C y \blacksquare C-AC. | 75 |
| Figura 3-4.- Gráficos de Nyquist para, a) C y b) C-AC a distintos niveles de compactación: \square n ₁ , \diamond n ₂ , \triangle n ₃ , \circ n ₄ , \times n ₅ , \square n ₆ , \diamond n ₇ | 77 |
| Figura 3-5. Representación de los espectros de impedancia en el lecho empacado: a) Circuito Equivalente, b) Sistema experimental c) Grafico de Nyquist. | 78 |
| Figura 3-6.- Comparación de los diagramas de Nyquist obtenidos para \square C y \diamond C-AC. . | 79 |
| Figure 3-7.- Generación de peróxido de hidrógeno en función de la densidad de compactación y la conductividad eléctrica del electrodo 3D. | 81 |

Figura 4-1.- a) Isotermas de adsorción de N_2 □ C-AC and ◇ C-AC-Fe, b) Distribución de tamaño de poros - C-AC and - C-AC-Fe. 92

Figura 4-2.- Caracterización de los catalizadores de hierro soportado a) Espectros FTIR de las muestras: — C, — C-AC, and — C-AC-Fe; b) Difractograma de la muestra C-AC-Fe (▼ γ Fe_2O_3 y ▽ Fe_3O_4); Mapeo SEM-EDX de las muestras: c) C-AC and d) C-AC-Fe. 95

Figura 4-3.- Espectros XPS en alta resolución para las muestras C, C-AC y C-AC-Fe en las regiones: a) C_{1s} , b) O_{1s} y c) Fe_{2p} 97

Figura 4-4.- a) Espectro UV-Vis de la detección de peróxido de hidrógeno a distintas concentraciones: — 0 mM, — 0.25 mM, — 0.5 mM, — 1mM, — 1.5 mM y — 2 mM b) Curva de calibración H_2O_2 99

Figura 4-5.- Electro-generación of H_2O_2 a diferentes intensidades de corriente: ● $i_1=0.9$ mA, ◆ $i_2=5$ mA, ■ $i_3=9$ mA, ▲ $i_4=20$ mA, usando a) AI: fieltro de carbón como cátodo y barra de grafito como ánodo y b) AII: barras de grafito como cátodo y ánodo. 100

Figura 4-6.- Gráfico de superficie de respuesta para la producción de H_2O_2 empleando el AI. 101

Figura 4-7.- Gráfico de superficie de respuesta para la producción de H_2O_2 empleando el AII. 103

Figura 4-8.- a) Espectro de fluorescencia de 7-hidroxicumarina (λ excitación 232 nm y λ emisión 455 nm) a diferentes concentraciones: — 0.1 μM , — 0.3 μM , — 0.5 μM , — 0.6 μM , — 0.8 μM . b) Curva de calibración de la 7-hidroxicumarina 4

Figura 4-9.- Espectro de fluorescencia de la 7-hidroxicoumarina diferentes tiempos usando: a) 0.1 g de C-AC como referencia (muestra sin hierro soportado) b) Espectro de fluorescencia usando cinética de generación de radicales $\bullet OH$ usando 0.1 g de C-AC y 84 $mg L^{-1}$ de H_2O_2 , c) 0.1 of C-AC-Fe como fuente de hierro — 60 min., — 120 min., — 180 min., — 240 min., — 300 min., — 360 min., y d) ■ Cinética de generación de radicales $\bullet OH$ usando 0.1 g de C-AC-Fe y 84 $mg L^{-1}$ de H_2O_2 , y □ Comportamiento lineal de la cinética de generación de radicales $\bullet OH$ 106

Figura 4-10.- Proceso Fenton en fase heterogénea; ■ Cinética de formación de radicales $\bullet OH$ usando 0.1 g of C-AC-Fe y ◆ cinética de degradación de fenol..... 108

Figura 4-11.- Ciclos de reúso de C-AC-Fe como catalizador en la reacción Fenton en fase heterogénea. a) Cinética de degradación de Fenol en varios ciclos: ◆ ciclo I, ● ciclo II, ▲ ciclo III y ■ ciclo IV b) Cinética de producción de radicales $\bullet OH$ en varios ciclos: ◆ ciclo I, ○ ciclo II, ▲ ciclo III y □ ciclo IV. 110

Figura 4-12.- Proceso de gastado de la muestra C-AC-Fe: □ Formación de radicales $\bullet OH$ (%), ○ Degradación de Fenol (%). 112

| | |
|--|-----|
| Figura 4-13.- Solución tratada después de la reacción de Fenton a) Usando FeSO ₄ como fuente de hierro (reacción Fenton en fase homogénea), volumen total de lodo = 0.5 mL /10 mL de solución tratada y b) Usando C-AC-Fe como fuente de hierro y H ₂ O ₂ electro-generado. | 112 |
| Figura 4-14.- Cinética de formación de radicales [•] OH para: ◆ Fenton en fase homogénea, ▲ Fenton en fase heterogénea y ■ Reacción global (Fenton en fase homogénea +Fenton en fase heterogénea). | 113 |
| Figura 5-1.- a) Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ para las muestras: C-AC ◆ , C-AC-AFe ● , C-AC-NFe ■ , y C-AC-SFe ▲ . b) Distribución de tamaño de poro de los catalizadores carbón-Fe. | 128 |
| Figura 5-2.- Micrográficas y mapeos SEM-EDX para los catalizadores carbón-Fe: a) C-AC-AFe, b) C-AC-NFe y c) C-AC-SFe..... | 130 |
| Figura 5-3.- Patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras C-AC-AFe (—), C-AC-NFe (—) y C-AC-SFe (—). | 131 |
| Figure 5-4.- Espectros FTIR para el soporte y los catalizadores carbón-Fe: — C, — C-AC, — C-AC-AFe, — C-AC-NFe y — C-AC-SFe. | 132 |
| Figura 5-5.- Espectros XP para el soporte y los catalizadores carbón-Fe. | 135 |
| Figura 5-6.- a) Ajuste de datos experimentales al modelo de pseudo primer orden. Generación de radicales [•] OH en un proceso de Fenton heterogéneo: ● C-AC-AFe, ■ C-AC-NFe, ▲ C-AC-SFe. b) Relación entre la generación de radicales [•] OH y el % de Fe ²⁺ presente en el catalizador. Condiciones experimentales: 0.5 g de catalizador de carbón-Fe, pH = 3, T = 25 °C y H ₂ O ₂ (2.5 mM). | 137 |
| Figura 5-7.- Determinación de Fe ²⁺ lixiviado durante el proceso de oxidación utilizando catalizadores carbón-Fe: ○ C-AC-AFe, □ C-AC-NFe, Δ C-AC-SFe. b) Ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudo primer orden para la generación de radicales [•] OH en un proceso Fenton en fase homogéneo a partir del hierro lixiviado de los catalizadores carbón-Fe. | 140 |
| Figura 5-8.- Ruta uno de degradación de SMX propuesta por Ribeiro y col.,..... | 143 |
| Figura 5-9.- Ruta dos de degradación de SMX propuesta por Ribeiro y col., | 143 |
| Figura 5-10.- Ruta tres de degradación de SMX propuesta por Ribeiro y col., | 144 |

Índice de tablas

| | |
|--|-----|
| Tabla 1-1.- Comparación de catalizadores de carbono-Fe usados en la reacción de Fenton en fase heterogénea. | 39 |
| Tabla 3-1.- Estudio de las propiedades eléctricas de un lecho empacado a distintas densidades de compactación. | 76 |
| Tabla 4-1. Propiedades texturales de las muestras: C-AC y C-AC-Fe obtenidas mediante adsorción de N ₂ | 93 |
| Tabla 4-2. Energías de enlace (eV) de las regiones C _{1s} , O _{1s} , y Fe _{2p} de las muestras preparadas. | 96 |
| Tabla 4-3. Recopilación de resultados experimentales y calculados para la electrogeneración de H ₂ O ₂ empleando dos arreglos experimentales: AI (cátodo: fieltro de carbón; ánodo: barra de grafito) y AII (Cátodo: barra de grafito; ánodo: barra de grafito). | 104 |
| Table 4-4.- Monitoreo del proceso de degradación de Fenol y reuso del catalizador sólido C-AC-Fe. | 109 |
| Tabla 5-1. Propiedades texturales de las muestras: C-AC, C-AC-AFe, C-AC-NFe y C-AC-SFe. | 129 |
| Tabla 5-2.- Energías de enlace (eV) de las regiones C _{1s} , O _{1s} , y Fe _{2p} de los catalizadores carbón-Fe. | 133 |
| Tabla 5-3.- Parámetros cinéticos correspondientes a la reacción de Fenton homogénea y la reacción de Fenton heterogénea. | 138 |



PREFACIO

“Contenido y estructura de la tesis”



En la presente Tesis se describe la preparación y uso de catalizadores tipo Carbón-Fe para su uso en un proceso acoplado con electro-generación de H_2O_2 *in situ* como estrategia de tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos: fenol y sulfametoxazol. A lo largo de los distintos Capítulos que conforman esta tesis se abordan los estudios de distintos materiales de carbón (carbón activado granular, fieltro de carbón y grafito) probados en diferentes arreglos de reactores electroquímicos para producir H_2O_2 . Una vez obtenido el reactivo electro-generado se probó su uso en un proceso Fenton heterogéneo que emplea los materiales Carbón-Fe para la producción de radicales $\cdot OH$ y la eliminación de fenol y sulfametoxazol presentes en una solución acuosa.

El **Capítulo I** aborda una de las problemáticas actuales de mayor interés medio ambiental, la contaminación de los recursos hídricos con compuestos orgánicos recalcitrantes. Se presenta una revisión detallada de procesos de tratamiento de agua empleados como alternativa de remediación, destacando los procesos de oxidación avanzada. Se detalla sobre el proceso Fenton en fase heterogénea mostrando sus ventajas sobre el resto de las tecnologías de tratamiento de aguas, así también se presenta información fundamental para introducir al lector al contexto actual sobre el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos tóxicos y recalcitrantes. Posteriormente se presenta una discusión sobre el tipo de catalizadores sólidos utilizados en el proceso Fenton en fase heterogénea, destacando los de tipo carbón-Fe. Finalmente se presenta la propuesta de investigación estudiada en esta Tesis Doctoral y se muestra la hipótesis general del trabajo, así como los objetivos específicos trazados.

En el **Capítulo II** se describen la síntesis de los distintos catalizadores Carbón-Fe obtenidos, las técnicas empleadas para su caracterización a nivel textural y químico, así como los distintos métodos empleados para probar su uso en la generación de radicales $\cdot OH$ y degradación de fenol y sulfametoxazol. Se presenta también la descripción de los reactores

electroquímicos utilizados para la generación de H_2O_2 y la metodología utilizadas para la determinación de radicales $\cdot\text{OH}$.

El **Capítulo III** versa sobre el estudio de las propiedades eléctricas de un lecho empacado de carbón activado granular para mostrar su potencial aplicación como cátodo 3D en la electro-generación de H_2O_2 . Se muestra la preparación y caracterización de un carbón activado funcionalizado con grupos oxigenados y se relacionan sus propiedades fisicoquímicas con la conductividad eléctrica del material a distintos niveles de compactación. Así también, la producción de H_2O_2 se discute a detalle con la caracterización electroquímica del reactor empleando estudios de Espectroscopia de Impedancia.

En el **Capítulo IV** se emplean los catalizadores carbón-Fe para promover la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ acoplado un proceso tipo Fenton heterogéneo a un proceso de electro-generación de H_2O_2 *in situ*. A lo largo del capítulo se describe la caracterización de los materiales y se muestran estudios que ponen en evidencia que el proceso se realiza en fase heterogénea empleando el metal soportado sobre el carbón activado. Finalmente, se muestra la eficiencia del proceso evaluando la degradación de fenol y se presenta información fundamental sobre el mecanismo de generación de radicales y el decaimiento del catalizador.

En el **Capítulo V** se analiza el efecto del precursor de hierro en la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ y en la degradación de sulfametoxazol durante un proceso tipo Fenton heterogéneo empleando catalizadores carbón-Fe. Con esta finalidad se prepararon catalizadores empleando acetato de hierro II, nitrato de hierro II y sulfato de hierro II. Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores influyeron directamente en la generación máxima y cinética de generación de radicales $\cdot\text{OH}$, así como en la cinética de degradación del contaminante modelo. Los resultados obtenidos muestran la robustez del proceso haciéndolo una alternativa prometedora como tratamiento de aguas residuales contaminadas con compuestos recalcitrantes.

Finalmente, el **Capítulo VI** presenta la recopilación de las conclusiones generales obtenidas en cada uno de los capítulos anteriores, así como las perspectivas y trabajo futuro a realizar por el grupo investigación, el cual se ha definido a partir de los resultados obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo de investigación.

La mayor parte de los resultados de esta Tesis Doctoral han sido publicados en revistas científicas y libros especializados de difusión nacional e internacional:

- **A. I. Zárate-Guzmán**, J. Manríquez-Rocha, R. Antaño-López, F. J. Rodríguez-Valadez, Luis A. Godínez. “Study of the electrical properties of a packed Carbon bed for its potential application as a 3D-cathode in electrochemical processes”. *Journal of the Electrochemical Society* 165.10 (2018): E460-E465.
- **A. I. Zárate-Guzmán**, Linda V. González-Gutiérrez, Luis A. Godínez, Alejandro Medel-Reyes, Luis A. Romero-Cano, Francisco Carrasco-Marín. Towards understanding of heterogeneous Fenton reaction using Carbon-Fe catalysts coupled to in-situ H₂O₂ electro-generation as clean technology for wastewater treatment. *Chemosphere*. Manuscript Number: CHEM58636. Estatus: En revisión (10-Dic-2018).
- **A. I. Zárate-Guzmán**, Alejandro Reyes-Medel, Raúl Ocampo-Pérez, Luis A. Godínez, Linda V. González-Gutiérrez, Francisco Carrasco-Marín, Luis A. Romero Cano. Effect of the iron precursor in the generation of •OH radicals and in sulfamethoxazole degradation during a Fenton-like process using Carbon-Fe catalysts. Estatus: En progreso (22-Oct-2018).
- **A. I. Zárate-Guzmán**, Linda V. González-Gutiérrez, Alejandro Medel-Reyes. Tecnologías emergentes en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos persistentes: Fenton heterogéneo. Capítulo de Libro en “*Tópicos sobre contaminantes y contaminación del agua*”. Editorial AM Editores. Estatus: Aceptado. Publicación programada para primer semestre del 2019.

Los resultados obtenidos en el transcurso de la Tesis han sido presentados en los siguientes congresos nacionales e internacionales:

- *“Estudio de catalizadores de hierro soportados sobre carbón activado para promover la reacción Fenton heterogéneo como estrategia para degradación de sulfametoxazol presente en el agua”*. 53° Congreso Mexicano de Química y 37° Congreso Nacional de Educación Química 2018. 2 – 5 de Octubre 2018. Ciudad de México, **MÉXICO**.
- *“Heterogeneous Fenton reaction using Carbon-Fe catalysts coupled to an in situ H₂O₂ electro-generation as clean technology to degrade pharmaceuticals pollutants from water”*. 1st International Conference on Sustainable Water Treatment Using Nanomaterials. 12 – 14 de Junio 2018. Ciudad de México, **MÉXICO**.
- *“Heterogeneous Fenton reaction using Carbon-Fe catalyst coupled to an in situ H₂O₂ electrogeneration for wastewater treatment”*. The world conference on Carbon, Carbon 2018. 1 – 6 de Julio de 2018. Madrid, **ESPAÑA**.
- *“Estudio de las propiedades eléctricas de un lecho empacado de carbón para su potencial aplicación en procesos electroquímicos”*. 2do Congreso Nacional de la Asociación Mexicana del Carbón (AMEXCarb). 14 al 17 de Noviembre 2017. San Luis Potosí, **MÉXICO**. Publicación en Libro de Memorias de Congreso, páginas 42-25.
- *“Electro-generación de peróxido de hidrógeno por medio de la reacción de reducción de oxígeno empleando un lecho empacado de carbón activado”*. XXXVIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ 2017. 9 al 12 de Mayo del 2017. Ixtapa-Zihuatanejo, Guerrero, **MÉXICO**. Publicación en Libro de Memorias de Congreso, páginas 401-406. ISBN 978-607-95593-5-9
- *“Preparation and characterization of an activated Carbon packed electrode for its application in the two electron oxygen reduction reaction”*. Microchem 2016,

Energy storage Discussions. 6 al 9 Noviembre 2016. Amealco de Bonfil, Qro., **MÉXICO**.

- *“In-Situ Electrochemical Generation of the Fenton Reagent for the Treatment of Human Wastewater”*. 229th Electrochemical Society ECS MEETING. 29 de mayo a 2 de Junio del 2016. San Diego, California, **EUA**.
- *“Estudio de un lecho de carbón activado granular para su uso como cátodo en un proceso electro-fenton”*. XXXVII Congreso nacional de la AMIDIQ. 3 al 6 de Mayo 2016. Puerto Vallarta, Jalisco, **MÉXICO**. Publicación en Libro de Memorias de Congreso, páginas 15-20. ISBN 978-607-95593-4-2



CAPÍTULO I

“Introducción”



1.1. Introducción

Una de las problemáticas actuales de mayor interés es la contaminación de los recursos hídricos, el término contaminación se refiere a la presencia de cualquier agente físico, químico o biológico cuya presencia y acumulación tenga efectos nocivos sobre la flora, fauna y la salud humana. Dentro de los agentes contaminantes más comunes encontrado en aguas residuales se encuentran: los colorantes sintéticos, compuestos organoclorados y organofosforados, compuestos farmacéuticos, compuestos fenólicos entre otros. Estos compuestos se encuentran clasificados como compuestos tóxicos y recalcitrantes, esto los convierte en un problema para los sistemas de tratamiento de aguas convencionales, ya que, por lo regular, estos procesos incluyen un proceso de separación física, seguido de un proceso de degradación biológica, al ser estos compuestos muy estables son resistentes a la degradación biológica. Por tanto, una de las principales prioridades en el tratamiento de aguas contaminadas y descargas industriales es el uso de tecnologías eficientes y económicas que cumplan con los requerimientos de ser una tecnología limpia y sostenible, en las cuales, se minimice el consumo de reactivos y la generación de subproductos.

El presente trabajo muestra un estudio fundamental y de aplicación de tecnologías basadas en procesos de oxidación avanzada, para la eliminación de compuestos tóxicos y recalcitrantes presentes en agua; así mismo, incluye una breve revisión de las tecnologías empleadas en la eliminación de contaminantes tóxicos recalcitrantes y de los conceptos básicos para la comprensión de dichos procesos.

1.2. Marco Teórico

1.2.1. Procesos de Oxidación Avanzada (POA)

Los **POA** son un conjunto de técnicas que se basan en la generación de especies reactivas de oxígeno, estas especies comprenden el radical superóxido (O_2^-), radical hidropéroxilo (HO_2^*) y el **radical hidroxilo** (*OH), siendo este último de mayor reactividad [1]. Este radical es capaz de oxidar de forma no selectiva la mayoría de las moléculas

orgánicas presentes en efluentes contaminados a velocidades de reacciones cercanas al control por difusión [2–4].

Estos procesos pueden llevarse a cabo tanto en **fase homogénea** como en **fase heterogénea** (Figura 1-1) y ambos pueden ser asistidos con luz ultravioleta (procesos fotoquímicos) o bien, aplicando un voltaje o corriente (procesos electroquímicos).

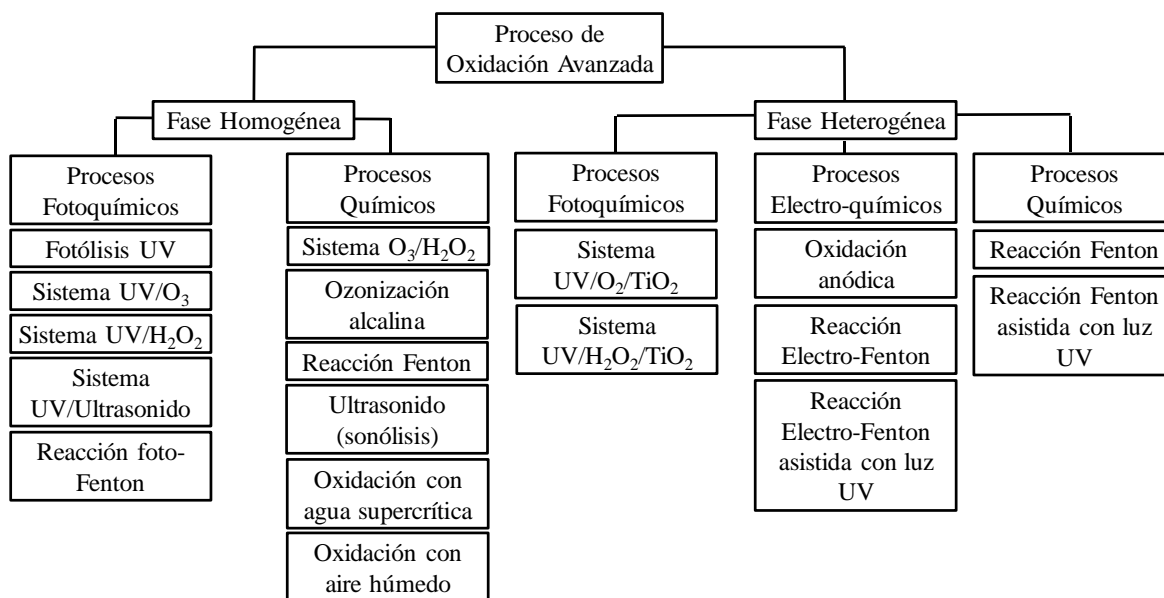


Figura 1-1. - Proceso de oxidación avanzada comúnmente utilizados en el tratamiento de compuestos orgánicos recalcitrantes [2].

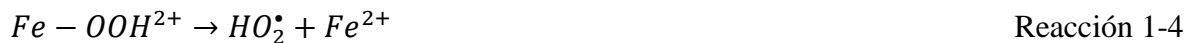
Dentro de este tipo de procesos, destaca la **reacción Fenton**. Este proceso, implica la descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno mediante el uso de iones ferrosos (Fe^{2+}), como principal producto de reacción se obtienen radicales $\bullet OH$ (Reacción 1-1) [5].



Dentro del proceso Fenton están involucradas una serie de reacciones en secuencia que implican la reacción entre el mismo radical $\bullet OH$ y los iones ferrosos (Reacción 1-2), las

INTRODUCCIÓN

descomposiciones catalíticas del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) por los iones férricos (Fe^{3+}) formados durante la reacción Fenton, (Reacción 1-3), así como la formación de especies menos reactivas como el radical hidroperoxilo (HO_2^*), que actúa como agente secuestrante de los iones férrico (Fe^{3+}) y ferroso (Fe^{2+}) (Reacciones 1-4 a 1-6).



Como se mencionó anteriormente, la reacción Fenton puede llevarse a cabo tanto en fase homogénea como en fase heterogénea. En el proceso **Fenton homogéneo**, tanto el H_2O_2 como el ion ferroso (Fe^{2+}) se encuentran presentes en la misma fase, mientras que en el proceso **Fenton heterogéneo** el hierro se encuentra soportado en una matriz o soporte sólido, por tanto, el proceso involucra una fase sólido-líquido. A diferencia del proceso en fase homogénea, donde los cambios químicos que ocurren dependen solo de las interacciones entre los reactivos, en el proceso en fase heterogénea, la reacción ocurre en la superficie del catalizador y depende de los fenómenos de difusión y transferencia de masa. El proceso Fenton en fase heterogénea destaca debido a sus ventajas sobre la reacción Fenton convencional (Fenton homogéneo), ya que, al emplear el hierro soportado sobre un **matriz sólida**, se evita la pérdida de la reactividad debida al cambio de estado de oxidación de Fe^{2+} . También, se evita la formación de lodos derivados del ajuste de pH para neutralizar el efluente tratado [6,7]. Mientras que en el proceso en fase homogénea se emplean concentraciones de hierro en solución por encima de las 50 – 80 ppm, las cuales generan grandes cantidades de lodos (oxihidróxidos de hierro III) que deben ser tratados y en la mayoría de las ocasiones confinados.

Otro aspecto significativo de estos POA, es que es posible acoplarlos a sistemas electroquímicos para la generación de H_2O_2 , evitando por tanto el consumo, manejo y almacenamiento de este reactivo.

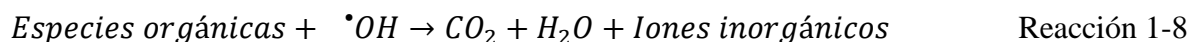
El proceso de **electro-generación de H_2O_2** consiste en la **reducción electroquímica de oxígeno** vía dos electrones sobre la superficie de un electrodo (cátodo) en medio ácido (Reacción 1-7). Un **cátodo** por definición, es un electrodo en el que se lleva a cabo una reacción de reducción. Por lo general, para este proceso se emplean **cátodos de carbón o grafito**, ya que estos materiales son los que favorecen la reducción de oxígeno a H_2O_2 [8].



Este proceso de electro-generación de H_2O_2 en combinación con un catalizador de hierro dará origen a la generación de radicales $\bullet OH$ tal como se muestra en la reacción 1.

1.2.2. Radical hidroxilo ($\bullet OH$)

El radical hidroxilo ($\bullet OH$) está formado por un átomo de hidrógeno enlazado a un átomo de oxígeno que posee un electrón desapareado haciéndolo altamente reactivo. Es uno de los radicales libres más reactivos y con mayor potencial de oxidación ($E^\circ = 2.8 \text{ V vs. ENH}$), es capaz de reaccionar con la mayoría de las moléculas orgánicas con constantes de reacción que van de 10^6 a $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [2], produciendo compuestos orgánicos más simples o bien la mineralización completa, convirtiendo las moléculas orgánicas a CO_2 , H_2O y sales inorgánicas, como se muestra en la reacción 8.



Las reacciones entre el radical $\bullet OH$ y los compuestos orgánicos siguen tres mecanismos, que incluyen: la adición y sustracción de un átomo de H de enlaces C-H, N-H

INTRODUCCIÓN

o O-H, la adición de grupos $\bullet\text{OH}$ a enlaces insaturados como C=C o a anillos aromáticos (Figura 1-2) [4,9].

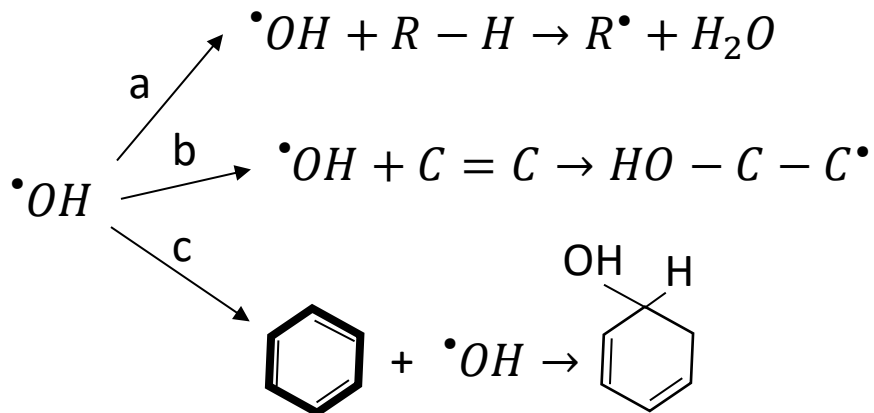


Figura 1-2.- Reactividad de los radicales $\bullet\text{OH}$: a) sustracción de átomos de hidrógeno, b) adición a enlaces C=C, c) adición a anillos aromáticos.

Los compuestos cuya estructura molecular contenga dobles enlaces Carbón-Carbón, serán más reactivos al ataque de los radicales $\bullet\text{OH}$ que las moléculas saturadas [9].

Dado que el tiempo de vida media del radical $\bullet\text{OH}$ es del orden de los nanosegundos y las distancias de migración son de solo algunos micrómetros, el radical $\bullet\text{OH}$ puede ser detectado sólo de forma indirecta, una de las técnicas comúnmente empleadas para realizar la detección de estos radicales, es el empleo de **moléculas sonda**, las cuales al reaccionar con los radicales hidroxilo forman compuestos más estables que pueden ser fácilmente detectables por técnicas espectroscópicas [4], estos compuestos al ser de naturaleza fluorescente pueden identificarse y cuantificarse mediante **espectroscopia de fluorescencia**.

La generación de esta especie oxidante está influenciada por varios factores, entre los que destacan el pH, la temperatura y la corriente aplicada.

1.2.3 Factores que afectan el proceso Fenton en fase heterogénea acoplado a la electro-generación *in situ* de H₂O₂

1.2.3.1 pH

Es el factor que más influencia tiene en los procesos Fenton. Generalmente esta reacción, en cualquiera de sus modalidades, se lleva a cabo en medio ácido, muchos estudios han reportado que el valor de pH óptimo es 3 [10]. A valores de pH mayores, las especies de hierro comienzan a precipitar en forma de oxihidróxidos de hierro III, mientras que a valores de pH muy bajos las especies de hierro forman complejos muy estables con el H₂O₂ produciendo por tanto la desactivación del catalizador [11].

1.2.3.2 Temperatura

Se ha reportado, que temperaturas muy altas o muy bajas afectan de forma negativa la eficiencia del proceso. El rango de temperaturas aceptables para llevar a cabo la reacción Fenton es de 20 °C a 30 °C [11].

1.2.3.3 Densidad de corriente

Se puede definir como el cociente entre la corriente eléctrica aplicada al electrodo y la superficie del electrodo [12]. Para el proceso Fenton las densidades de corriente altas favorecerán el incremento en la generación de H₂O₂, sin embargo, también es posible favorecer reacciones competitivas en los electrodos de la celda.

Como ya se ha mencionado antes, estas tecnologías son ampliamente usadas en el tratamiento de **contaminantes tóxicos y recalcitrantes**, los cuales se caracterizan por ser moléculas altamente estables y de baja bio-degradabilidad siendo por tanto, difíciles de eliminar mediante las **tecnologías convencionales de tratamiento de agua** (procesos de separación física y degradación biológica) ya que resultan tóxicas para los procesos biológicos [5]. Estos compuestos recalcitrantes incluyen: colorantes, pesticidas, fármacos, compuestos fenólicos, aguas residuales de la industria papelera, entre otras. [13].

1.2.4 Fenol

Es un compuesto aromático que contiene un grupo hidroxilo unido al anillo aromático. Ha sido detectado en efluentes industriales procedentes de la industria farmacéutica, la producción de pesticidas, colorantes, fertilizantes y otros químicos [14]. Su presencia constituye un riesgo ambiental, tanto para la salud humana, como para la flora y fauna incluso a concentraciones relativamente bajas de entre 1-2 mg L⁻¹, siendo completamente letal para la mayoría de los organismos a concentraciones de entre 10-100 mg L⁻¹ [8]. Por sus características, no es posible eliminarlo por completo mediante los métodos de tratamiento de aguas convencionales, entre este tipo de tecnologías se encuentran aquellos basados en procesos de separación física tales como: destilación, adsorción y extracción [15], estos procesos, presentan buenas eficiencias de remoción de fenol, sin embargo no siempre logran la degradación completa del contaminante, a su vez, involucran mayores costos de operación ya que se requiere la recuperación del fenol posterior al proceso de separación, y por otro lado, se genera una contaminación secundaria debido a los adsorbentes saturados y agentes surfactantes usados [15]. En este sentido, los procesos de oxidación avanzada y en particular de la reacción Fenton en fase heterogénea se ha propuesto como una alternativa eficiente y que minimiza la generación de lodos residuales, ya que se emplean una menor cantidad de reactivos químicos en el proceso, logrando mineralizar o degradar la molécula contaminante y no solo un cambio de fase como en los tratamientos convencionales, y finalmente no se generan lodos que requieran un tratamiento posterior.

1.2.5 Compuestos farmacéuticos: Sulfametoxazol (SMX)

Los compuestos farmacéuticos han recibido mucha atención recientemente debido a sus potenciales efectos dañinos al medio ambiente, son considerados como contaminantes emergentes y se dispone de poca regulación medioambiental con respecto a sus concentraciones en efluentes industriales y cuerpos de aguas [16]. Este tipo de compuestos son considerados como persistentes, y a pesar de estar presentes en concentraciones relativamente bajas son capaces de causar efectos perjudiciales sobre los ecosistemas acuáticos [17]. Dentro de los compuestos farmacéuticos más comúnmente encontrados en el agua se encuentran antibióticos del grupo de las sulfamidas, siendo el sulfametoxazol (SMX)

uno de los de mayor interés debido a las altas concentraciones que han sido detectadas (Figura 1-4), además de que puede llegar a ser persistente en el ambiente por más de un año, logrando dañar de forma irreversible el ecosistema, ya que tiende a biocumularse, generar resistencia bacteriana y causar disrupción endocrina en los organismos vivos [18,19].

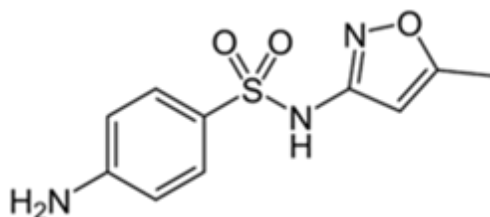


Figura 1.3 - Molécula de Sulfametoxazol (SMX).

1.3 Estado del arte: proceso de oxidación avanzada (POA) y reacción Fenton en fase heterogénea

Actualmente la calidad de los recursos hídricos es un aspecto fundamental para el desarrollo sostenible, derivado de esto, surge la necesidad de diseñar y evaluar tecnologías eficientes para el tratamiento de aguas, que no solo sean capaces de eliminar los contaminantes presentes en los efluentes, sino que también cumplan con los requerimientos de ser una tecnología económica, limpia y sostenible, capaz de minimizar el consumo de reactivos y la generación de subproductos de degradación. Una de las principales problemáticas a las cuales se enfrentan los sistemas de saneamiento son los contaminantes orgánicos recalcitrantes. Estos compuestos son altamente estables y tóxicos, esta característica los vuelve resistentes a los tratamientos de agua convencionales, y debido a sus propiedades tienden a permanecer por mucho tiempo en el medio ambiente, e incluso a bioacumularse en los organismos acuáticos. Dentro de este tipo de compuestos, se encuentran: los colorantes sintéticos, compuestos organoclorados y organofosforados, fármacos, compuestos fenólicos, entre otros. En las últimas décadas se ha registrado un incremento en la presencia de este tipo de compuestos en las aguas residuales y cuerpos de agua, esto como resultado del incremento de la actividad industrial y agrícola [6].

1.3.1 POA como alternativa en el tratamiento de efluentes tóxicos y recalcitrantes

Los POA han sido empleados con éxito en el tratamiento de efluentes con características tóxicas y recalcitrantes, son considerados como una tecnología emergente en el tratamiento de aguas, y cuando son combinados con procesos electroquímicos son considerados tecnologías limpias y amigables con el ambiente, ya que evitan o reducen el uso de reactivos químicos. La reacción Fenton, que es considerada uno de los POA más eficientes, ha sido aplicada con éxito en la degradación de compuestos orgánicos de naturaleza tóxica como: los pesticidas (amitrol, paration y atrazina), compuestos farmacéuticos (paracetamol, ácido salicílico, ácidos sulfanilicos etc.), colorantes sintéticos (naranja ácido 7, azul ácido 12, surfactantes aniónicos etc.) [20]. Una de las alternativas para mejorar los procesos basados en la reacción Fenton es acoplar la reacción con procesos electroquímicos como la electrogeneración de H_2O_2 , en este sentido, el estudio y optimización de este proceso es necesario.

1.3.2 Electro-generación de H_2O_2

Los **materiales carbonosos** son los materiales de cátodo más utilizados en el proceso de electro-generación de H_2O_2 vía reducción de oxígeno debido a sus propiedades, como la ausencia de toxicidad, buena estabilidad, conductividad, resistencia química, alta actividad electroquímica hacia la reducción de oxígeno, alto sobre-potencial para la reacción de evolución de hidrógeno y baja actividad catalítica en la descomposición de H_2O_2 [21,22]. Hasta ahora, el grafito, el carbón vítreo reticulado, la fibra de carbón, la esponja de carbón, el fieltro de carbón y grafito, el electrodo compuesto de carbón / PTFE y el carbón activado granular han sido reportados para la electro-generación de H_2O_2 . Entre todos estos materiales, el fieltro de carbón y grafito tienen ventajas sobresalientes, como una gran área superficial, buena resistencia mecánica, disponibilidad comercial y bajo costo, lo que lo convierte en un material atractivo como cátodo para el proceso de electro-generación de H_2O_2 [21].

Se ha reportado en la literatura el uso de fieltro de carbón y grafito como cátodos en la electro-generación de H_2O_2 . Los grupos de investigación de Panizza y col., así como Fangke y col., han reportado en varios trabajos el uso de fieltro de carbón y grafito como

cátodo en la electro-generación de H_2O_2 , empleando un sistema experimental en modo por lote (*batch*), el cual consiste, en una celda de electrólisis sin división y Na_2SO_4 (0.05 M) como solución electrolítica. Ambos autores, reportan concentraciones de H_2O_2 electro-generado en el orden de 30 a 40 mg L^{-1} y 450 mg L^{-1} en un tiempo de 60 min aplicando un densidad de corriente de 50 A/m^2 [22,23]. Zhou y col., reportaron concentraciones de H_2O_2 electro-generado en el orden de 120-180 mg L^{-1} empleando un sistema experimental de tres electrodos conformado por un cátodo de fieltro de carbón, un contra electrodo de platino y un electrodo de calomel saturado como referencia [24]. Por otro lado, el uso de cátodos de grafito también ha sido reportado en la literatura, los grupos de investigación de Wang y col., y Da pozzo y col., estudiaron la electro-generación de H_2O_2 empleando grafito como material de cátodo, en ambos casos, se empleó una celda de electrólisis sin división y Na_2SO_4 0.05 M como solución electrolítica, de acuerdo con los autores, después de 600 min de electrólisis, se obtuvieron concentraciones H_2O_2 en el orden de 100 mg L^{-1} [25,26]. Mientras que Petrucci y col., reportaron la electro-generación de H_2O_2 empleando el mismo sistema experimental descrito anteriormente, de acuerdo con este estudio es posible obtener concentraciones de H_2O_2 en el orden de 60 mg L^{-1} en un tiempo de 300 min, empleando como cátodo una barra de grafito [27]. Este comportamiento entre el fieltro de carbón y el grafito está asociado a la mayor área superficial que posee el fieltro, siendo por tanto una mejor alternativa para el proceso de electro-generación de H_2O_2 .

Otra de las alternativas más eficientes en la electro-generación de H_2O_2 es el uso de un **electrodo tridimensional o cátodo tridimensional (sistema 3D)**, el cual, está formado por un conjunto de partículas que bajo la influencia de un campo eléctrico son polarizadas, cada partícula forma un conjunto de microelectrodos que funcionan como cátodo para la generación de H_2O_2 mediante la reacción de reducción de oxígeno. Este tipo de arreglos pueden clasificarse en dos tipos, lecho fijo y lecho fluidizado, el primero de ellos consiste en compactar el electrodo de partículas entre dos electrodos principales, cátodo y ánodo, este arreglo mejora la eficiencia de corriente y el rendimiento de la reacción, mientras que en un lecho fluidizado las partículas del material son colocadas en la cámara catódica y separadas del resto del reactor mediante una membrana, estas partículas se mantienen en agitación permitiendo así mejorar la transferencia de masa en el reactor, sin embargo en este tipo de

arreglos el contacto eléctrico es muy pobre y la distribución de corriente y potencial no es uniforme [28]. Estudios previos han reportado el uso de partículas de grafito, metálicas, caolín modificado y carbón activado granular como electrodo de partículas. Este último es el más empleado debido a sus características tales como una gran área superficial, propiedades fisicoquímicas y texturales modificables y bajo costo [28]. Los estudios hasta ahora reportados se han centrado en el análisis de la influencia de los parámetros de operación del reactor, tales como voltaje o corriente aplicados, tiempo de electrólisis, pH e influencia del material de cátodo. Xu y col., reportaron el uso de carbón activado granular en un electrodo tridimensional empleado para la reacción Fenton, logrando remociones en el orden de 79.3% para DQO y 71.9% para carbono orgánico total (COT) en un tiempo de 180 min para el colorante naranja ácido 7, a su vez, realizó un estudio comparativo entre la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ empleando una **celda de dos electrodos (sistema 2D)** y un electrodo tridimensional (sistema 3D), encontrando que la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ mediante la reacción Fenton empleando un sistema 3D se incrementaba en un orden de 3.8 veces en comparación con un sistema 2D [29]. Otros autores han reportado resultados similares en el uso de reactores de lecho empacado [30,31].

Por su complejidad, los sistemas o arreglos 3D son poco empleados, una de las principales desventajas es la baja conductividad a través del lecho empacado de CAG, este problema se deriva del contacto eléctrico entre las partículas del carbón, lo que influye de manera significativa en la distribución de corriente y potencial a través del lecho empacado, afectando así la eficiencia del sistema.

1.3.3 Proceso Fenton en fase heterogénea

Como ya se mencionó anteriormente, el proceso Fenton en fase heterogénea se lleva a cabo mediante el uso de catalizadores de hierro soportado sobre distintas matrices. En este sentido, diversos soportes han sido evaluados en la literatura como alternativa para fijar hierro y ser empleados en la reacción Fenton en fase heterogénea. Las principales características que deben reunir estos soportes es su bajo costo, toxicidad insignificante y fácil recuperación [32]. En este sentido, se han reportado en la literatura diversos soportes

entre los que destacan: los silicatos, compuestos orgánicos y materiales basados en carbón [33].

1.3.4 Materiales basados en silicatos como soportes

Este grupo de soportes incluyen materiales como sílice mesoporosa, cuarzo, zeolitas y saponitas, como soporte de hierro en la reacción Fenton en fase heterogénea, estos son considerados como soportes eficientes debido a la buena estabilidad química, alta resistencia mecánica. Se han reportado en la literatura el uso de goetita y magnetita [33], arcillas impregnadas con hierro II [34], arcilla naturales con alto contenido de hierro [35], zeolitas impregnadas con hierro II y III [19,36]. Sin embargo, algunos de ellos representan un costo mayor.

1.3.5 Compuestos orgánicos como soporte

Las resinas de intercambio iónico, han sido empleadas como soporte de hierro en la reacción Fenton en fase heterogénea, en este caso, debido a su capacidad de intercambio catiónico la resina funciona como un transportador de los iones ferrosos, una de las ventajas principales de estos materiales es la alta estabilidad física y química, sin embargo, al tener poca área superficial, no facilitan la adsorción de los contaminantes [37].

1.3.6 Materiales basados en carbón como soporte

Este grupo de materiales lo conforman el carbón activado [38], aerogeles de carbón [39], nanotubos de carbón [40] y óxidos de grafeno decorados con Fe_3O_4 [41]. De los soportes mencionados anteriormente, el carbón activado granular (CAG) es el que resulta de mayor interés debido a sus múltiples ventajas, tales como; bajo costo, gran área superficial y propiedades texturales, químicas y morfológicas controlables [42]. Debido a su alta porosidad, este material favorece la dispersión del metal en su superficie, con un bajo grado de lixiviación y alta accesibilidad a los sitios activos [38].

1.3.7 Preparación de catalizadores de hierro soportado (catalizadores carbón-Fe).

Un catalizador de hierro soportado o catalizador carbón-Fe ha sido definido por distintos grupos de investigación como un material de carbón activado utilizado como soporte de una fase activa, el cual en este caso es Fe^{2+} , este material en su conjunto actúa como catalizador para promover la descomposición de H_2O_2 a radicales $\cdot\text{OH}$ en un proceso Fenton en fase heterogénea [44], este proceso se lleva a cabo sobre la superficie de catalizador implicando por tanto que la reacción catalítica se lleve a cabo en dos fases, sólido-líquido.

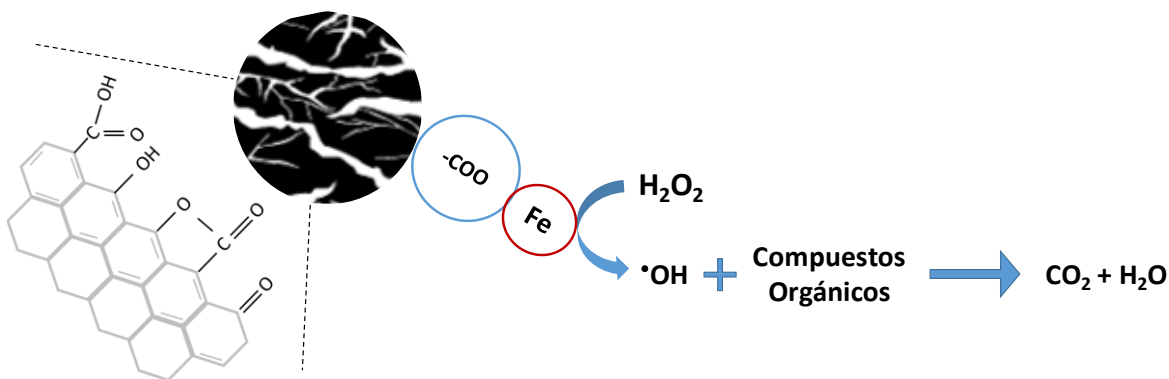


Figura 1.4.- Catalizador carbón-Fe y generación de radicales $\cdot\text{OH}$ en un proceso Fenton en fase heterogénea.

La preparación de este tipo de catalizadores es relativamente sencilla y económica, por lo general consiste en un pretratamiento o lavado de la superficie del material, seguido de un proceso de impregnación húmeda incipiente, y finalmente un tratamiento térmico en atmósfera inerte.

El pretratamiento consiste en modificar la superficie del carbón activado para introducir grupos funcionales que fungan como quelantes del Fe^{2+} que actúa como sitio activo catalítico en la descomposición de H_2O_2 . Se ha reportado el uso de hidracina e hidróxido de sodio a altas temperaturas ($95\text{-}98^\circ\text{C}$), para tratar la superficie del soporte sólido, sin embargo, se presentaron altas tasa de desorción del metal incluso en ácidos débiles. De acuerdo a lo

reportado por Ishtchenko y col., [43], al emplear un tratamiento con hidroxilamina se logró mejorar la fijación del metal debido a la formación de grupos ácidos en la superficie del soporte.

El proceso de impregnación húmeda incipiente es considerado una metodología sencilla para la preparación de catalizadores de hierro soportado, este proceso consta de dos etapas, la primera de ellas es exponer al soporte sólido a una solución que contenga la sal metálica de interés, en una segunda etapa se realiza un tratamiento térmico en atmósfera inerte. En este proceso, el fenómeno de transporte de los iones metálicos está basado en procesos capilares, y dependerá de las propiedades texturales del soporte [44].

Con el objetivo de optimizar el proceso de impregnación, variables como el tamaño de partícula del soporte, tiempo de impregnación y naturaleza de la sal precursora han sido estudiados.

De acuerdo con lo reportado por Duarte y col., [38] la accesibilidad de la solución de hierro utilizada para la impregnación del soporte depende en gran medida del tamaño de partícula, esta accesibilidad disminuye de forma lineal con el aumento del tamaño de partícula del soporte, se encontró que para un tamaño de partícula < 0.15 mm se favorece la accesibilidad de la solución hacia el interior de los poros del material y se genera una mejor dispersión del metal, también se ha reportado, que a este tamaño de partícula se generan partículas de hierro en el orden de los 20 nm. Para tamaños de partícula > 3.5 mm la dispersión de las partículas de hierro fue menos heterogénea, además, el tamaño de partícula de hierro encontrado fue mayor, alrededor de 200 nm. La variación de las fases cristalinas del hierro con respecto al tamaño de partícula del soporte también ha sido reportada encontrándose que la cristalinidad de las fases de hierro incrementa a medida que se incrementa el tamaño de partícula.

Otro aspecto importante es la actividad catalítica del catalizador preparado, de acuerdo a lo reportado por Duarte y col., [45] a menor tamaño de partícula, mayor actividad catalítica en la descomposición de H_2O_2 a radicales $\bullet OH$, encontrándose que un tamaño de partícula < 0.15 mm presenta porcentajes de conversión de H_2O_2 del 91 – 99 %, mientras que, para tamaños de partícula mayores, 0.25 - 0.85 mm, 0.80 - 1.60 y > 3.5 mm se

encontraron porcentajes de conversión en el orden de 58 – 99 %, 28 – 84 % y 14 – 23 %, respectivamente. La actividad catalítica también se ha reportado en términos de mineralización (% de COT) y en función de distintos tamaños de partícula encontrándose nuevamente, que a mayor tamaño de partícula el porcentaje de mineralización de la molécula de interés es menor.

Dado que una de las características principales de un buen catalizador es la estabilidad, se ha estudiado y reportado en la literatura el porcentaje de lixiviación del metal en solución al emplear catalizadores de hierro soportado, en este sentido, se determinó la concentración en mg L^{-1} de hierro en solución después de la reacción Fenton, se encontró que a menor tamaño de partícula ($< 0.15 \text{ mm}$) se presentaba un incremento en la concentración de hierro en solución, con concentraciones de 3.0 mg L^{-1} , por tanto, mientras el tamaño de partícula se incrementa, se consigue una mayor estabilidad, ya que a tamaños de partícula entre $0.25 - 0.80 \text{ mm}$, $0.80 - 1.60 \text{ mm}$ y $> 3.5 \text{ mm}$, se obtuvieron concentraciones de hierro en solución en el orden de 2.4 mg L^{-1} , 1.8 mg L^{-1} y 0.3 mg L^{-1} , respectivamente.

Por tanto, un menor tamaño de partícula en el catalizador soportado permitirá tener una mejor dispersión del metal, esto dará como resultado una mayor actividad catalítica en términos de mineralización de la molécula problema y en porcentaje de descomposición de H_2O_2 , sin embargo, esto también favorecerá la lixiviación de hierro hacia la solución.

La influencia de la sal precursora de hierro sobre la preparación de los catalizadores también ha sido estudiada y reportada en la literatura ya que la naturaleza de esta sal tiene gran influencia en las propiedades del catalizador obtenido, tamaño de partícula de hierro y localización dentro de la estructura porosa. De acuerdo con los grupos de investigación de Duarte y col., Rey y col., y Liu y col. [45–47] las sales precursoras de hierro más prometedoras son el acetato de hierro II ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$), nitrato de hierro III ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) y sulfato de hierro II (FeSO_4). Usando ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) como precursor, se obtienen catalizadores con buena dispersión y con pequeñas partículas de hierro localizadas al interior de la estructura porosa, principalmente en los microporos del carbón activado. Mientras que al usar FeSO_4 como precursor se obtienen grandes partículas de Fe localizadas principalmente en los mesoporos del material, por tanto, el metal estará más disponible, en

cuanto a los catalizadores preparados a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, estos presentan buena estabilidad y buena distribución de las partículas del metal por lo general con tamaños de partícula de 3 nm.

Hasta el momento, los estudios sobre la reacción Fenton en fase heterogénea empleando catalizadores carbón-Fe se ha centrado en estudiar la reacción Fenton basándose en la eliminación de una molécula modelo, así como en los factores que influyen la preparación de los catalizadores y la eficiencia del proceso Fenton, esto se puede ver en la Tabla 1-1, que presenta una compilación y comparación del uso de catalizadores de carbón-Fe para la reacción de Fenton en fase heterogénea [39,40,45,48,49]. De acuerdo con esta información, los documentos presentados hasta el momento informan la actividad catalítica de los catalizadores carbón-Fe de forma indirecta a través de la degradación de un compuesto modelo, por lo que es necesario proporcionar información fundamental sobre el proceso mediante el estudio de la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ mediante un método directo.

Tabla 1-1.- Comparación de catalizadores de carbono-Fe usados en la reacción de Fenton en fase heterogénea.

| Material de carbón | Precursor de hierro | S _{BET} m ² g ⁻¹ | W _o (N ₂) cm ³ g ⁻¹ | Estudios de degradación | Determinación de la actividad catalítica | Determinación de especies oxidantes | Referencias |
|--------------------------|--|--|---|-------------------------|--|---|-----------------------|
| GAC (Clarimex) | FeSO ₄ ·7H ₂ O | 575 | 0.21 | Fenol | Directa | Si / determinación de radicales •OH mediante espectroscopía de fluorescencia (3.5 μm) | Presente estudio |
| Norit RX 3 Extra polvo | FeSO ₄ ·7H ₂ O | 1160 | 0.62 | Naranja II | Indirecta | No | (Duarte et al., 2012) |
| Norit RX 3 Extra pellets | FeSO ₄ ·7H ₂ O | 893 | 0.51 | Naranja II | Indirecta | No | (Duarte et al., 2012) |
| Carbón mesoporoso | Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 1242 | 0.091 | 4-clorofenol | Indirecta | No | (Duan et al., 2014) |
| Carbón mesoporoso | Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 1303 | 0.102 | 4-clorofenol | Indirecta | No | (Duan et al., 2014) |
| Carbón mesoporoso | Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 1210 | 0.115 | 4-clorofenol | Indirecta | No | (Duan et al., 2014) |

| Material de carbón | Precursor de hierro | S _{BET} | W ₀ (N ₂) | Estudios de degradación | Determinación de la actividad catalítica | Determinación de especies oxidantes | Referencias |
|---------------------------------------|--|------------------|----------------------------------|-------------------------|--|-------------------------------------|-----------------------|
| Material carbonoso mesocelular | Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 834 | 1.95 | Fenol y arsénico | Indirecta | No | (Chun et al., 2012) |
| Aerogel de carbón dopado | Fe(C ₂ H ₃ O ₂) | 482 | 0 | Naranja II | Indirecta | No | (Duarte et al., 2009) |
| Aerogel de carbón impregnado | Fe(C ₂ H ₃ O ₂) | 944 543 | 0.38 0.21 | Naranja II | Indirecta | No | (Duarte et al., 2009) |
| Nanotubos de carbón de pared multiple | FeSO ₄ ·7H ₂ O | 10.85 | --- | 17α-metiltestosterona | Indirecta | No | (Hu et al., 2011) |
| Nanotubos de carbón de pared multiple | Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 84 | --- | Fenol | Indirecta | No | (Liao et al., 2009) |

1.2 Justificación

Los procesos de oxidación avanzada han sido propuestos como una alternativa en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos tóxicos y recalcitrantes, entre estos procesos, la reacción Fenton en fase heterogénea ha destacado como un proceso eficiente en la eliminación de estos compuestos y que no genera una contaminación secundaria, debido a que es posible minimizar el uso de reactivos y la generación de lodos o residuos. Uno de los principales retos en este tipo de procesos es limitar el manejo y consumo de reactivos, así como la generación de subproductos y lodos residuales. En este sentido, la generación electroquímica de H_2O_2 ha sido propuesta como una alternativa para evitar el consumo de este reactivo, mientras que los procesos Fenton en fase heterogénea han sido considerados como una alternativa eficiente en la generación de radicales $\bullet\text{OH}$, que minimiza la generación de lodos con alto contenido de hierro, así como la concentración de hierro en solución.

La generación de H_2O_2 se ha realizado mediante distintos métodos, siendo la reacción de reducción de oxígeno que involucra la transferencia de 2 electrones uno de los métodos más empleados, en este sentido, es necesario el estudio de diversos materiales y arreglos de cátodo para incrementar la eficiencia del proceso. A su vez, el mecanismo que rige la reacción Fenton en fase heterogénea aún no ha sido completamente descrito debido a las interacciones complejas entre el catalizador sólido y los compuestos en solución tales como, el H_2O_2 , radicales $\bullet\text{OH}$, moléculas orgánicas o contaminantes modelos y subproductos de degradación. Para comprender estos mecanismos no solo es necesario entender la química de la reacción, sino también, comprender los cambios que ocurren en el catalizador sólido durante el proceso.

Por tanto, el presente trabajo muestra el uso de materiales de carbón para la electrogeneración de H_2O_2 empleando arreglos de dos electrodos mediante el uso de una celda convencional de electrólisis (sistema 2D) y arreglos de tres electrodos usando un reactor de lecho fijo empacado con carbón activado granular (sistema 3D), con el propósito de realizar un estudio de las propiedades eléctricas del CAG y evaluar su efecto en la generación electroquímica de H_2O_2 ; a su vez, se evaluará el proceso Fenton en fase heterogénea empleando catalizadores de hierro soportado y H_2O_2 electro-generado y se obtendrá

INTRODUCCIÓN

información que permita dilucidar el mecanismo de la reacción, mediante el análisis de la generación de radicales $\bullet\text{OH}$, la caracterización del catalizador sólido antes y después del proceso, y la degradación de fenol como molécula modelo.

1.5 Hipótesis

Mediante un proceso acoplado de un reactor electroquímico para generación de H_2O_2 y un reactor de oxidación Fenton en fase heterogénea, será posible la degradación de contaminantes orgánicos presentes en solución (fenol y sulfametoxazol). En el reactor de oxidación será posible emplear materiales carbón-Fe dado que su actividad catalítica en la reacción será debida al cambio de oxidación del metal soportado al estar en contacto con H_2O_2 electro-generado para producir radicales $\cdot\text{OH}$; de tal forma que el agotamiento de los materiales se deberá al cambio de especies Fe^{2+} a Fe^{3+} durante el proceso.

1.6 Objetivos

1.6.1 Objetivo General

Desarrollar un sistema acoplado de un reactor electroquímico para la generación de H_2O_2 y un reactor de oxidación Fenton en fase heterogénea, el cual empleé como catalizadores materiales basados en carbón activado como soporte de un metal de transición (hierro), para promover la degradación de fenol y sulfametoxazol en solución.

1.6.2 Objetivos Específicos

1. Evaluar la electro-generación de H_2O_2 empleando carbón activado granular como electrodo 3D, mediante el estudio de las propiedades eléctricas de un lecho empacado de carbón activado granular, en el cual se estudie el efecto de la compactación del lecho, así como la influencia de la química del carbón en las propiedades eléctricas del material.
2. Estudiar la reacción Fenton en fase heterogénea empleando catalizadores tipo carbón-Fe acoplados a un proceso de electro-generación de H_2O_2 *in situ*, empleando fenol como molécula modelo.
3. Estudiar el efecto del precursor de hierro en la generación de radicales $\cdot OH$ y en la degradación de sulfametoxazol durante un proceso Fenton en fase heterogénea utilizando catalizadores tipo carbón-Fe.

1.7. Referencias

- [1] P. Fernández-Castro, M. Vallejo, M.F. San Román, I. Ortiz, Insight on the fundamentals of advanced oxidation processes: Role and review of the determination methods of reactive oxygen species, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 90 (2015) 796–820.
- [2] M. Trojanowicz, A. Bojanowska-Czajka, I. Bartosiewicz, K. Kulisa, Advanced Oxidation/Reduction Processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – A review of recent advances, *Chem. Eng. J.* 336 (2018) 170–199.
- [3] S.A.P. Christos Comninellis, Agnieszka Kapalka, Sixto Malato, I.P.D. Mantzavinos, Perspective Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83 (2008) 769–776
- [4] J. He, X. Yang, B. Men, D. Wang, Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review, *J. Environ. Sci. (China)*. 39 (2016) 97–109.
- [5] S. Rahim Pouran, A.R. Abdul Aziz, W.M.A. Wan Daud, Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 53–69.
- [6] S. Rahim Pouran, A.A. Abdul Raman, W.M.A. Wan Daud, Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions, *J. Clean. Prod.* 64 (2014) 24–35.
- [7] R. Yamaguchi, S. Kurosu, M. Suzuki, Hydroxyl radical generation by zero-valent iron/Cu (ZVI/Cu) bimetallic catalyst in wastewater treatment: Heterogeneous Fenton/Fenton-like reactions by Fenton reagents formed in-situ under oxic conditions, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 1537–1549.
- [8] M. Pimentel, N. Oturan, M. Dezotti, M.A. Oturan, Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode, *Appl.*

- Catal. B Environ. 83 (2008) 140–149.
- [9] G. Boczkaj, A. Fernandes, Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review, *Chem. Eng. J.* 320 (2017) 608–633.
- [10] P. V. Nidheesh, R. Gandhimathi, Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview, *Desalination*. 299 (2012) 1–15.
- [11] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1–84.
- [12] Coeuret F. and Costas-Lopez J., *Introducción a la ingeniería electroquímica*, 1992.
- [13] R.B.P. Marcelino, M.T.A. Queiroz, C.C. Amorim, M.M.D. Leão, F.F. Brites-Nóbrega, Solar energy for wastewater treatment: review of international technologies and their applicability in Brazil, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2014) 762–773.
- [14] A.P. Sarmiento, A.C. Borges, A.T. de Matos, L.L. Romualdo, Phenol degradation by Fenton-like process, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) 18429–18438.
- [15] L.G.C. Villegas, N. Mashhadi, M. Chen, D. Mukherjee, K.E. Taylor, N. Biswas, A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater, *Curr. Pollut. Reports.* 2 (2016) 157–167..
- [16] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere.* 93 (2013) 1268–1287.
- [17] M. Magureanu, N.B. Mandache, V.I. Parvulescu, Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment, *Water Res.* 81 (2015) 124–136.
- [18] A. Dirany, I. Sirés, N. Oturan, M.A. Oturan, Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water, *Chemosphere.* 81 (2010) 594–602.
- [19] O. González, C. Sans, S. Esplugas, S. Malato, Application of solar advanced oxidation processes to the degradation of the antibiotic sulfamethoxazole, *Photochem. Photobiol. Sci.* 8 (2009) 1032–1039.

- [20] M.A. Oturan, J.J. Aaron, Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44 (2014) 2577–2641.
- [21] L. Zhou, M. Zhou, Z. Hu, Z. Bi, K.G. Serrano, Chemically modified graphite felt as an efficient cathode in electro-Fenton for p-nitrophenol degradation, *Electrochim. Acta.* 140 (2014) 376–383.
- [22] M. Panizza, G. Cerisola, Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent, *Water Res.* 35 (2001) 3987–3992.
- [23] F. Yu, M. Zhou, X. Yu, Cost-effective electro-Fenton using modified graphite felt that dramatically enhanced on H₂O₂ electro-generation without external aeration, *Electrochim. Acta.* 163 (2015) 182–189. d
- [24] L. Zhou, Z. Hu, C. Zhang, Z. Bi, T. Jin, M. Zhou, Electrogeneration of hydrogen peroxide for electro-Fenton system by oxygen reduction using chemically modified graphite felt cathode, *Sep. Purif. Technol.* 111 (2013) 131–136.
- [25] A. Wang, J. Qu, J. Ru, H. Liu, J. Ge, Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode, *Dye. Pigment.* 65 (2005) 227–233.
- [26] A. Da Pozzo, L. Di Palma, C. Merli, E. Petrucci, An experimental comparison of a graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic production of hydrogen peroxide, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 413–419.
- [27] E. Petrucci, A. Da Pozzo, L. Di Palma, On the ability to electrogenerate hydrogen peroxide and to regenerate ferrous ions of three selected carbon-based cathodes for electro-Fenton processes, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 750–758. doi:10.1016/j.cej.2015.08.030.
- [28] C. Zhang, Y. Jiang, Y. Li, Z. Hu, L. Zhou, M. Zhou, Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 455–467.
- [29] L. Xu, H. Zhao, S. Shi, G. Zhang, J. Ni, Electrolytic treatment of C.I. Acid Orange 7

- in aqueous solution using a three-dimensional electrode reactor, *Dye. Pigment.* 77 (2008) 158–164 doi:10.1016/j.dyepig.2007.04.004.
- [30] H.Z. Zhao, Y. Sun, L.N. Xu, J.R. Ni, Removal of Acid Orange 7 in simulated wastewater using a three-dimensional electrode reactor: Removal mechanisms and dye degradation pathway, *Chemosphere.* 78 (2010) 46–51.
- [31] Z. Liu, F. Wang, Y. Li, T. Xu, S. Zhu, Continuous electrochemical oxidation of methyl orange waste water using a three-dimensional electrode reactor, *J. Environ. Sci.* 23 (2011) S70–S73.
- [32] J. He, X. Yang, B. Men, D. Wang, Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review, *J. Environ. Sci. (China).* 39 (2016) 97–109.
- [33] O. García-Rodríguez, J.A. Bañuelos, L.A. Godínez, H.C. Arredondo Valdez, E. Zamudio, V. Ramírez, F.J. Rodríguez-Valadez, Iron Supported on Ion Exchange Resin as Source of Iron for Fenton Reagent: A Heterogeneous or a Homogeneous Fenton Reagent Generation?, *Int. J. Chem. React. Eng.* 15 (2017) 1–11.
- [34] K. Hanna, Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation, 9 (2008) 955–959.
- [35] J. Herney-Ramirez, A.M.T. Silva, M.A. Vicente, C.A. Costa, L.M. Madeira, Degradation of Acid Orange 7 using a saponite-based catalyst in wet hydrogen peroxide oxidation: Kinetic study with the Fermi's equation, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 197–205.
- [36] L. Djeflal, S. Abderrahmane, M. Benzina, M. Fourmentin, S. Siffert, S. Fourmentin, Efficient degradation of phenol using natural clay as heterogeneous Fenton-like catalyst, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 3331–3338.
- [37] O.A. Makhotkina, E. V Kuznetsova, S. V Preis, Catalytic detoxification of 1, 1-dimethylhydrazine aqueous solutions in heterogeneous Fenton system, 68 (2006) 85–91.
- [38] X. Zeng, A.T. Lemley, Fenton Degradation of 4,6-Dinitro- *o* -cresol with Fe²⁺ -

- Substituted Ion-Exchange Resin, *J. Agric. Food Chem.* 57 (2009) 3689–3694.
- [39] F. Duarte, F.J. Maldonado-Hódar, L.M. Madeira, Influence of the particle size of activated carbons on their performance as Fe supports for developing Fenton-like catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 9218–9226.
- [40] F. Duarte, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, L.M. Madeira, Fenton-like degradation of azo-dye Orange II catalyzed by transition metals on carbon aerogels, *Appl. Catal. B Environ.* 85 (2009) 139–147.
- [41] X. Hu, B. Liu, Y. Deng, H. Chen, S. Luo, C. Sun, P. Yang, Applied Catalysis B: Environmental Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17 β -methyltestosterone on nano Fe₃O₄/MWCNTs in aqueous solution, *Applied Catal. B, Environ.* 107 (2011) 274–283.
- [42] W. Liu, J. Qian, K. Wang, H. Xu, Magnetically Separable Fe₃O₄ Nanoparticles-Decorated Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Catalytic Wet Hydrogen Peroxide Oxidation, (2013) 907–916.
- [43] I. Mesquita, L.C. Matos, F. Duarte, F.J. Maldonado-Hódar, A. Mendes, L.M. Madeira, Treatment of azo dye-containing wastewater by a Fenton-like process in a continuous packed-bed reactor filled with activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 237–238 (2012) 30–37.
- [44] J.H. Ramirez, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, C.A. Costa, L.M. Madeira, Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 75 (2007) 312–323.
- [45] V. V. Ishtchenko, K.D. Huddersman, R.F. Vitkovskaya, Part 1. Production of a modified PAN fibrous catalyst and its optimisation towards the decomposition of hydrogen peroxide, *Appl. Catal. A Gen.* 242 (2003) 123–137. -2.
- [46] N. van Thien Duc, S. Sufian, N. Mansor, N. Yahya, Effect of Concentration and Time Factors on Carbon Nanofiber Supported Iron Catalyst Preparation by Incipient Wetness, *Appl. Mech. Mater.* 699 (2014) 32–37.
- [47] F.M. Duarte, F.J. Maldonado-hódar, L.M. Madeira, *Applied Catalysis A: General*

- Influence of the iron precursor in the preparation of heterogeneous Fe / activated carbon Fenton-like catalysts, "Applied Catal. A, Gen. 458 (2013) 39–47.
- [48] A. Rey, A.B. Hungria, C.J. Duran-Valle, M. Faraldos, A. Bahamonde, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, On the optimization of activated carbon-supported iron catalysts in catalytic wet peroxide oxidation process, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 249–259.
- [49] X. Liu, H. Yin, A. Lin, Z. Guo, Effective removal of phenol by using activated carbon supported iron prepared under microwave irradiation as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 870–876.
- [50] Q. Liao, J. Sun, L. Gao, Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using multi-walled carbon nanotube supported Fe₂O₃ catalysts, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 345 (2009) 95–100.
- [51] J. Chun, H. Lee, S.H. Lee, S.W. Hong, J. Lee, C. Lee, J. Lee, Magnetite/mesocellular carbon foam as a magnetically recoverable fenton catalyst for removal of phenol and arsenic, *Chemosphere.* 89 (2012) 1230–1237.



CAPÍTULO II

“Materiales y Métodos”



2.1 Modificación del carbón activado para ser empleado como soporte de hierro

Se empleó un carbón activado granular comercial marca *Clarimex CAG-PR* (malla 80 x 20), denominado muestra C, como material de soporte para soportar hierro y ser utilizado como catalizador en el proceso Fenton. Con esta finalidad, en una primera etapa, se realizó una funcionalización del material con grupos oxigenados, los cuales sirvieron como sitios de anclaje del metal. Dicha funcionalización se realizó empleando un tratamiento ácido que consistió en un lavado con HCl 0.1 M, para eliminar impurezas adheridas en el material. Posteriormente, con el fin de incrementar los grupos oxigenados en su superficie, se realizó un tratamiento empleando HNO₃ al 70% v/v en una relación 1:10 (g carbón: mL de HNO₃) y se mantuvo en agitación constante a 180 rpm a temperatura ambiente durante 15 horas [1]. Finalmente, la muestra fue filtrada y lavada con abundante agua destilada hasta obtener un pH del agua de lavado constante. El material obtenido se secó a 105 °C por 24 horas (muestra C-AC).

2.2 Preparación de los catalizadores carbón-Fe

El soporte de hierro sobre la muestra C-AC se realizó mediante el método de impregnación húmeda incipiente, para lo cual se emplearon como sales precursoras nitrato de hierro II, acetato de hierro II y sulfato de hierro II, de forma similar a lo reportado por Duarte y col., [2]. Para este proceso se disolvieron en la menor cantidad de agua posible, las cantidades necesarias de estos reactivos para obtener un 9% de hierro en peso en la muestra final.

Tomando en consideración el diagrama de especiación de cada una de las sales de hierro, se ajustó el pH a un valor de 3 para cada una de las soluciones preparadas empleando HCl o NaOH 0.1 M, a fin de favorecer la presencia de la especie Fe²⁺ en solución. La solución correspondiente a cada sal precursora se añadió gota a gota hasta humedecer de forma homogénea una masa 5 g de la muestra C-AC. Esta permaneció húmeda por 12 horas, para favorecer la difusión de la sal dentro de la textura del carbón. Posteriormente se eliminó el solvente por evaporación empleando un horno convencional a 105 °C. Finalmente, la

muestra seca se colocó en un horno tubular y se realizó un tratamiento térmico a 400 °C en atmosfera inerte, empleando una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ y la temperatura programada se mantuvo durante 2 horas [3]. Los catalizadores obtenidos se denominaron como *C-AC-AFe*, *C-AC-NFe* y *C-AC-SFe* de acuerdo a cada una de las sales empleadas acetato de hierro II, nitrato de hierro III y sulfato de hierro II, respectivamente.

2.3 Caracterización del soporte y de los catalizadores Carbón-Fe

2.3.1 Caracterización textural por fisisorción de gases

Las propiedades de texturales de los materiales de carbón se estudiaron a partir de la fisisorción de N₂ a -196 °C (99.99 % de pureza), para lo cual se utilizó un equipo *QUADRASORB SI (Quantachrome Inc.)*. En una primera etapa, 0.1 g de cada una de las muestras fueron degasificadas a alto vacío (10⁻⁶ bar) a 110 °C durante 12 h, para asegurar que la superficie estuviera libre de especies fisisorbidas. A partir de las isothermas obtenidas, se calcularon las áreas de superficie específicas usando la ecuación BET, la cual relaciona el volumen de N₂ adsorbido a una presión relativa dada con el volumen adsorbido en una monocapa de N₂ sobre el adsorbente [4,5]. También se calculó la distribución de tamaños de meso-microporosidad mediante el modelo DFT o teoría de la densidad funcional [6].

2.3.2 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDX)

La morfología de los materiales se estudió mediante microscopia electrónica de barrido acoplada a espectroscopia de energía dispersiva, empleando un microscopio electrónico marca JEOL, modelo *JSM-6510LVEDS*. A partir de los mapeos SEM y los espectros EDX se obtuvo información que permitió evaluar la presencia y homogeneidad del hierro soportado, realizando un análisis elemental superficial. Cada uno de estos análisis se realizó por triplicado en tres zonas distintas de las muestras.

2.3.3 Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica es empleada para la identificación de fases cristalinas presentes en una muestra. Por tanto, este análisis se realizó con la finalidad de obtener información sobre las fases cristalográficas del hierro presentes sobre el carbón. Estos experimentos fueron realizados a temperatura ambiente empleando un difractómetro *XRD marca Bruker, modelo D8 advance* a una velocidad de $0.17^\circ \text{ min}^{-1}$ en un rango de 10 a 70° (2θ).

2.3.4 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

La química superficial de los materiales se estudió mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) en una región entre 4000 a 400 cm^{-1} empleando un espectrofotómetro marca *Shimadzu* modelo *IRaffinity-1S*. La medición de las muestras se realizó mediante la preparación de una pastilla empleando bromuro de potasio (KBr), en este proceso se homogenizaron 1 mg de muestra, finamente pulverizada, con 300 mg de KBr (previamente secado a 105°C) empleando un mortero de ágata, esta mezcla fue comprimida en una prensa manual aplicando una presión de $1\text{-}2 \text{ ton/cm}^2$. La pastilla resultante se colocó en el espectrofotómetro IR para su medición.

2.3.5 Espectroscopia de fotoemisión de rayos-X (XPS)

Para caracterizar la composición de los elementos presentes en la superficie de los materiales se empleó la técnica de espectroscopia de fotoemisión de rayos-X (XPS). El análisis se realizó empleando un equipo *Intercovamex XPS 110*. Los espectros XP se obtuvieron con una fuente monocromática de rayos X Al Ka (1486.71 eV) a una presión de $6 \times 10^{-10} \text{ Torr}$ en la cámara analítica. Para los espectros de barrido amplio, se utilizó un intervalo de energía de $0 - 1100 \text{ eV}$ con una energía de paso de 80 eV y un tamaño de paso de 1 eV . Una vez que se examinaron las señales, se realizaron exploraciones en alta resolución para las regiones C_{1s} , O_{1s} y Fe_{2p} empleando una energía de paso de 40 eV y un tamaño de paso de 0.05 eV . Cada región de interés se escaneó varias veces para obtener buenas relaciones señal/ruido. Con el fin de obtener el número de componentes, la posición

de cada pico y sus áreas, los espectros resultantes después de la corrección de la señal de fondo se ajustaron a curvas de Lorentz y Gauss (perfil de Voigt).

2.4 Electro-generación de H₂O₂

Este proceso consistió en la generación electroquímica de H₂O₂ mediante la reacción de reducción de O₂ vía dos electrones sobre la superficie de un electrodo (cátodo), este proceso se muestra en la reacción 2-1. Para ello se emplearon cátodos de carbón y grafito, ya que estos materiales son los que favorecen la reducción de oxígeno a H₂O₂. [7–9]



Para este proceso se empleó el sistema experimental descrito en la Figura 2-1, que consistió en una celda de electrólisis sin división, en la cual se colocaron 40 mL de Na₂SO₄ 0.1M como electrolito soporte, ajustado a pH 3, para lo cual se empleó una solución de H₂SO₄ 0.05M. En cada experimento la solución electrolítica se saturó con aire durante 10 min previo al proceso de electrólisis, empleando un flujo de 1500 cm³ min⁻¹, el cual se mantuvo constante durante todo el proceso. Se evaluaron dos arreglos experimentales, en el primero de ellos denominado como AI, se utilizó como cátodo fieltro de carbón (Alfa Aeser 13630, metal basis) y como ánodo barra de grafito (Alfa Aeser 10132), el segundo arreglo, fue denominado como AII, en este se empleó como cátodo y ánodo una barra de grafito (Alfa Aeser 10132), para todos los casos, se empleó un área geométrica de 3.6 cm² y una separación de electrodos de 2.5 cm. Estos materiales fueron seleccionados, debido a que han sido previamente probados con éxito en la reacción de reducción de oxígeno a H₂O₂ [10–12]. Para garantizar que se han encontrado las condiciones óptimas para la generación de H₂O₂, los estudios se realizaron aplicando distintas intensidades de corriente a la celda: 0.9 mA, 5 mA, 9 mA y 20 mA. Para controlar la corriente aplicada con respecto al tiempo, se empleó un potencióstato/galvanostato marca *AUTOLAB*, modelo *PGSTAT204*. El potencial de celda fue monitoreado durante todo el proceso.

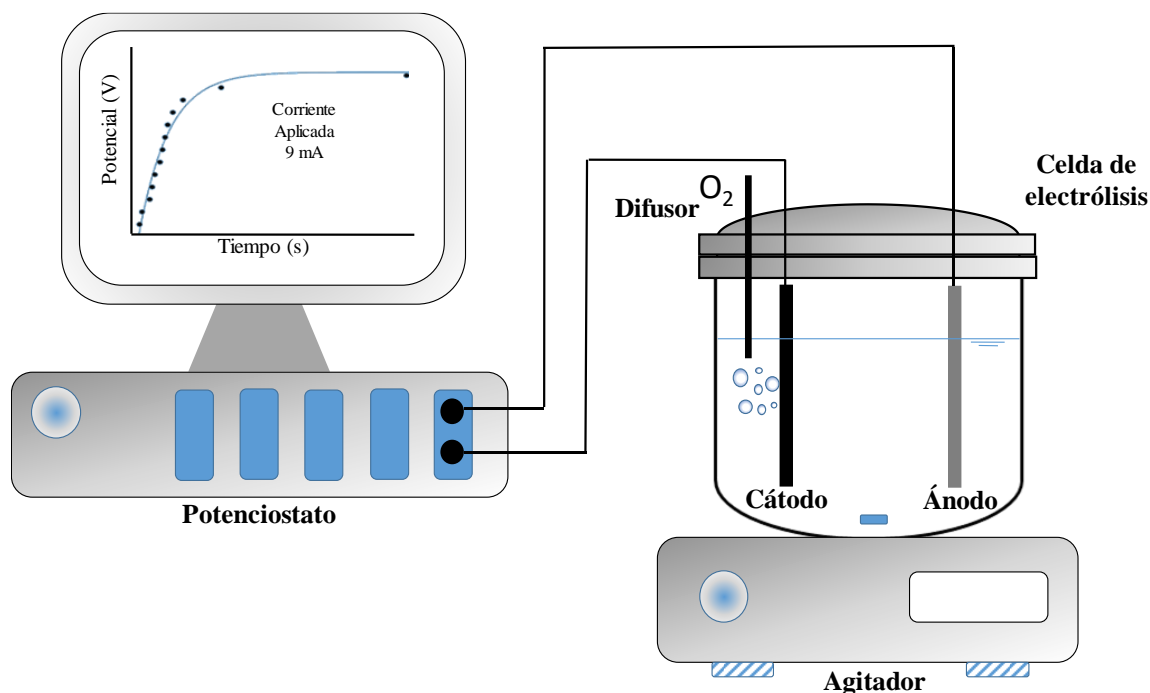


Figura 2-1.- Sistema Experimental para el proceso de electro-generación de H₂O₂

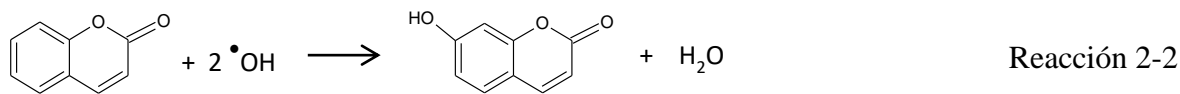
Para identificar y cuantificar el H₂O₂ presente en solución se empleó una técnica colorimétrica basada en el complejo de titanio-peróxido ($[\text{TiO}_2]^{2+}$), el cual es producto de la reacción entre Ti(IV) y H₂O₂, este complejo se caracteriza por una absorción máxima a 405 nm y puede ser detectado mediante espectroscopia UV-Vis [13]. En este sentido, con la finalidad de cuantificar el H₂O₂ electro-generado mediante el estudio de los sistemas experimentales descritos anteriormente, se empleó una solución de TiOSO₄ 0.02M para formar el complejo $[\text{TiO}_2]^{2+}$ y se realizó la curva de calibración correspondiente empleando un espectrofotómetro marca *Shimadzu* modelo *UV 2600*.

2.5 Identificación y cuantificación de radicales $\cdot\text{OH}$

Los métodos indirectos de cuantificación de especies reactivas de oxígeno asistidos por moléculas sondas, representan una buena alternativa para la identificación y cuantificación de radicales $\cdot\text{OH}$. Estos métodos se basan en la cuantificación mediante

técnicas espectroscópicas de los productos formados al reaccionar los radicales $\cdot\text{OH}$ con la molécula sonda. Se han estudiado con éxito diversas moléculas sonda tales como el ácido salicílico, dimetil sulfóxido (DMSO), atrazina, ácido 4-hidroxibenzoico, y cumarina [14], siendo esta última de gran interés debido su alta sensibilidad (límites de detección de $3 \times 10^{-18} \text{ mol L}^{-1}$) y selectividad [15,16].

La reacción que ocurre al estar en contacto la molécula de cumarina con el radical $\cdot\text{OH}$ (Reacción 1) es la formación del compuesto 7-hidroxicumarina (7HC), el cual se caracteriza por ser estable y poseer un espectro de fluorescencia conocido ($\lambda_{\text{excitación}} 323 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{emisión}} 455 \text{ nm}$) [16].



Por tanto, la identificación de los radicales $\cdot\text{OH}$ producidos mediante la reacción Fenton en fase heterogénea se realizó mediante espectroscopia de fluorescencia empleando cumarina como molécula sonda. Los espectros de todos los estudios fueron obtenidos empleando un espectrofotómetro de fluorescencia marca *AGILENT* modelo *Cary Eclipse*. La longitud de onda de excitación fue fijada en 323 nm, mientras que la longitud de onda de emisión se registró en 455 nm. Tanto el “slit” de excitación como de emisión fueron fijados en 10.0 nm para todas las determinaciones. Para la cuantificación de la 7-HC se realizó una curva de calibración empleando un estándar de 7-HC (características del reactivo), para ello se prepararon soluciones a distintas concentraciones de 7-HC y se registraron las intensidades de fluorescencia a 455nm.

Para obtener la concentración de los radicales $\cdot\text{OH}$ generados se empleó la ecuación 2 [17]. La cual relaciona la cantidad de radicales presentes en la muestra con la concentración de 7-HC multiplicado por un factor. Este factor resulta de la relación entre el número de moles de radicales que reaccionan con la molécula de cumarina (reacción 1) y el porcentaje de especies de 7-HC presentes en solución (29% de acuerdo con la literatura, [17]).

$$[C_{OH}] = \left(\frac{2}{0.29}\right) * [C_{7-HC}] \quad \text{Ecuación 2-1}$$

2.6 Degradación fenol como molécula modelo

El fenol es un compuesto orgánico de naturaleza tóxica y recalcitrante, comúnmente usado como molécula modelo, debido a que ha sido ampliamente estudiado y se conocen los intermediarios más comunes, así como las posibles rutas de degradación. Por estas razones, con la finalidad de evaluar la actividad catalítica de la muestra *C-AC-SFe* la molécula de fenol fue seleccionada como compuesto modelo.

Como primer paso se realizaron estudios de adsorción para saturar la muestra; de esta forma es posible desprejar el efecto de la remoción del fenol debido a fenómenos de adsorción. Este procedimiento se realizó empleando 5 g de muestra y una solución de 1000 mg L⁻¹ de fenol, en condiciones de agitación constante a 180 rpm y temperatura ambiente (~ 25 °C) por un periodo de 4 días. Durante este tiempo, la concentración de Fenol fue monitoreada mediante espectroscopia UV-Vis a una longitud de onda de 270 nm, mientras que la concentración en el equilibrio fue calculada mediante la ecuación 3. El tiempo de equilibrio entre el adsorbente y el adsorbato en solución fue de 42 h, lo cual implica que este punto la concentración de Fenol en solución permaneció constante. Se obtuvo una capacidad de adsorción de 19.97 mg de fenol/ g de C-AC-Fe y la concentración final de Fenol en el equilibrio fue 1.4 ppm. Una vez saturado el material, se secó a 105 °C por 12 h.

$$q = \frac{C_0 - C_f}{m} V \quad \text{Ecuación 2-2}$$

Donde q es la capacidad de adsorción del material adsorbente, C_0 y C_f representan las concentraciones inicial y final del adsorbato, respectivamente; m es la masa utilizada del material adsorbente y V el volumen de adsorbato utilizado durante el experimento.

MATERIALES Y MÉTODOS

Como segundo paso se estudió la degradación de 50 mg L^{-1} de fenol empleando el H_2O_2 electro-generado y los catalizadores carbón-Fe. Para este proceso se empleó un reactor de oxidación tipo *batch* (Figura 2-2b) de 40 mL de capacidad que contenía 0.1 g de catalizador, al cual se alimentó la solución de H_2O_2 generada en el reactor electroquímico en una relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol}$ de 4.6, para lograr la mineralización del fenol y sus intermediarios [18]. El proceso de degradación de fenol se monitoreo a distintos intervalos de tiempo mediante espectroscopia UV-Vis a una longitud de onda de 270 nm. Una vez concluido este ciclo, el catalizador gastado fue recuperado, saturado nuevamente con fenol y posteriormente secado a 105°C para estudiar su uso en repetidos ciclos de reutilización.

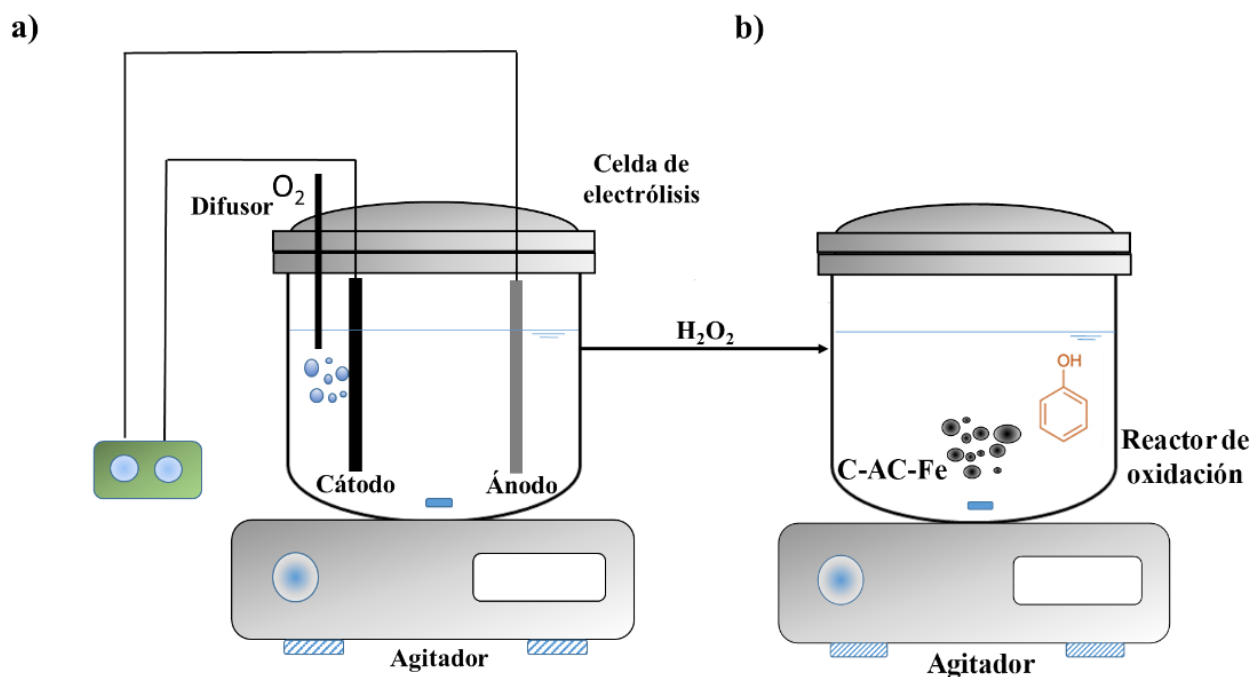


Figura 2-2.- Sistema experimental para pruebas de degradación de fenol: a) Celda de electrólisis para electro-generación de H_2O_2 , b) Reactor de oxidación para proceso Fenton en fase heterogénea.

2.6 Degradación de contaminante recalcitrante procedente de la industria farmacéutica

Con la finalidad de evaluar los catalizadores preparados en la degradación de compuestos orgánicos más complejos, se seleccionó sulfametoxazol (SMX) como molécula modelo, la cual, por sus características recalcitrantes, no puede ser eliminada por completo mediante métodos de tratamiento de agua convencionales [19].

Los estudios de degradación de SMX fueron realizados en modo *batch* empleando un reactor de mezcla completa. Este sistema consistió en un baño de temperatura dentro del cual se colocó un reactor de tanque agitado de mezcla completa. El volumen de operación fue de 500 mL empleando 20 mg L⁻¹ de SMX y 0.5 g de catalizador. La velocidad de agitación se fijó en 200 rpm. Con la finalidad de disminuir los vórtices del fluido y mejorar la eficiencia del mezclado se colocó un bafle sobre las paredes del reactor.

La detección y cuantificación de SMX se realizó mediante cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC, por sus siglas en inglés) empleando un equipo *HPLC* marca *Waters modelo e2695*. La separación cromatográfica se realizó usando una columna *Waters symmetry C18* (150 mm x 4,6 mm, 5 m). La fase móvil consistió en 0.1% de ácido acético y acetonitrilo con una relación de 70:30 (v/v). La velocidad de flujo de la fase móvil se estableció en 1 mL min⁻¹ mientras que la temperatura de la columna se mantuvo a 30 °C. La longitud de onda de detección fue de 265 nm y el tiempo de retención para la detección de SMX correspondió a 5.01 min [20].

2.7 Determinación de carbono orgánico total (COT)

Con la finalidad de evaluar el porcentaje de mineralización (conversión de la molécula orgánica a CO₂ y H₂O), se determinó la concentración de COT presente en la muestra posterior al proceso Fenton en fase heterogénea. Esta determinación se realizó mediante el método de oxidación catalítica por combustión, este método logra la combustión total de las muestras empleando temperaturas de 680°C, en un ambiente rico en oxígeno, y usando platino como catalizador, el CO₂ generado durante el proceso de oxidación se detectó usando un analizador de gases infrarrojos (AGI). La concentración de CT (carbono total) en

la muestra se obtiene mediante la comparación con una curva de calibración. La muestra oxidada se somete a un proceso de burbujeo, el CI (carbono inorgánico) en la muestra se convierte en dióxido de carbono, y la concentración de CI se obtiene al detectar esto con el AGI. Finalmente, la concentración de COT se calcula restando la concentración de CI de la concentración de CT obtenido. Como primera etapa, con la finalidad de eliminar sólidos sedimentados y partículas, las muestras fueron filtradas empleando filtros de 0.45 μm , posteriormente, las muestras fueron colocadas en un analizador de carbono orgánico total marca *SHIMADZU*, modelo *TOC-L CSN*.

2.8 Ciclos de reutilización del catalizador

Con la finalidad de evaluar la capacidad de reutilización y el proceso por el cual se agotan los catalizadores preparados, se realizó un estudio de reutilización de estos materiales. Una vez se concluido el primer ciclo de utilización de los materiales y evaluado su capacidad en la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ y la degradación de fenol como molécula modelo, el catalizador se recuperó y se enjuagó con abundante agua destilada, se secó por un periodo de 12 h a 105 °C. En el segundo ciclo evaluado, se empleó el catalizador usado del primer ciclo, se evaluó nuevamente la capacidad de la muestra en la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ y degradación de Fenol como molécula modelo. Este proceso se realizó durante cuatro ciclos. Con la finalidad de obtener información sobre el proceso de agotamiento del catalizador, al finalizar el cuarto ciclo, el material fue recuperado y secado durante 12 h a 105 °C, posteriormente, se realizó nuevamente la caracterización del catalizador mediante espectroscopia de fotoemisión de rayos X y microscopia electrónica de barrido.

2.9 Diseño de un lecho empacado de CAG para su uso como cátodo en proceso electro-Fenton

Para evaluar las propiedades eléctricas de un lecho empacado de carbón, se construyó un sistema experimental empleando un cilindro de polipropileno que tenía 2 cm de diámetro interno y 10 cm de altura. En la parte inferior del cilindro, se colocó una placa de acero inoxidable de 1.9 cm de diámetro que funcionó como un contacto eléctrico. El

carbón activado granular (muestra *C* y *C-AC*) se empacó a lo largo de todo el cilindro para cerrar finalmente el sistema con un pistón móvil; en el extremo del pistón, se colocó otra placa de acero inoxidable de las mismas dimensiones que la anterior.

Para llevar a cabo los estudios electroquímicos, las placas de acero se conectaron a los terminales de un potencióstato marca *AUTOLAB* modelo *PGSTAT101*, equipado con un módulo de impedancia *FRA 32 M*. Se estudiaron diferentes niveles de compactación de las muestras *C* y *C-AC*, que fueron definidas por la distancia vertical entre el cátodo y el ánodo al compactar una masa de 1 g de carbón. Se estudiaron un total de 7 niveles, definidos por las siguientes distancias entre cátodo y ánodo: $h_1 = 10.0$ mm, $h_2 = 9.5$ mm, $h_3 = 9.0$ mm, $h_4 = 8.5$ mm, $h_5 = 8.0$ mm, $h_6 = 7.5$ mm y $h_7 = 7.0$ mm.

Las resistencias (d.c.) de las muestras de carbón activado se determinaron a temperatura ambiente utilizando la técnica de las cuatro puntas [21,22]. El experimento consistió en colocar 1 g de carbón activado, previamente tamizado (en un rango de 0.5 y 2.0 mm), en el sistema experimental descrito anteriormente y se aplicó una diferencia de potencial de 1 V. Los niveles de compactación se variaron, y las propiedades eléctricas de las muestras *C* y *C-AC* fueron determinadas. Para determinar la conductividad de los materiales, se consideró que la conducción es de naturaleza óhmica y se calculó empleando la siguiente expresión [23].

$$\sigma = h/(R \cdot A) \quad \text{Ecuación 2-3}$$

Donde σ es la conductividad en $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, R es la resistencia eléctrica en Ω , A es el área de la placa de acero en m^2 , y h es la distancia o separación de las dos placas en m.

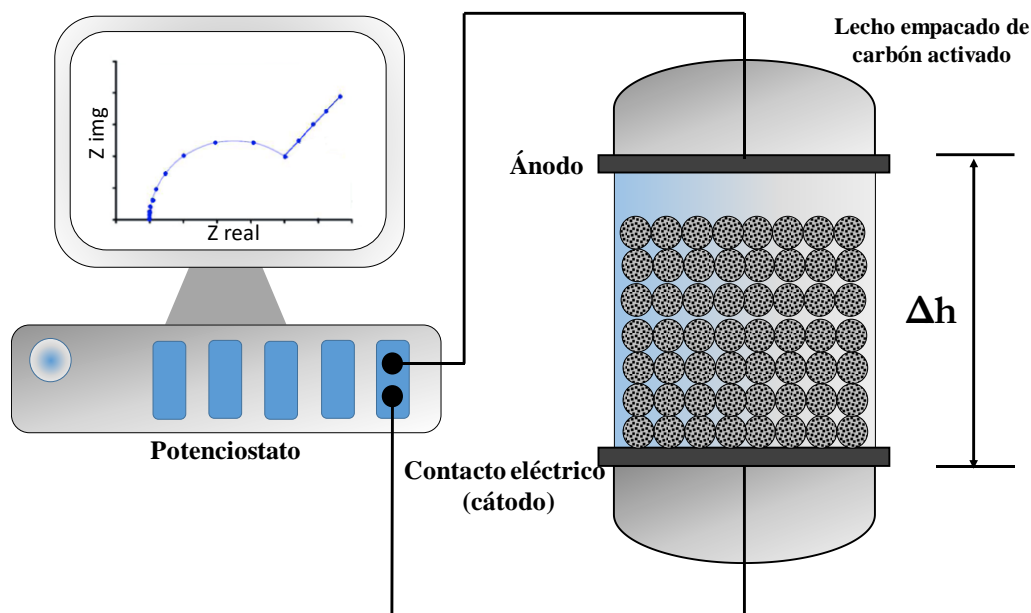


Figura 2-3.- Sistema experimental para los estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica.

Las propiedades eléctricas de las muestras de carbón cuando se sumergieron en una solución de electrolito soporte se estudiaron por espectroscopia de impedancia electroquímica. Para este fin, se colocó 1 g de muestra de carbón en el sistema experimental descrito anteriormente y se estudiaron los diferentes niveles de compactación del material. Como solución electrolítica se usó Na_2SO_4 0.05 M, y las mediciones de impedancia se realizaron en un rango de frecuencia de 1 MHz a 100 mHz con una perturbación sinusoidal a.c. (corriente alterna) de amplitud ± 10 mV y 7 puntos por década. El potencial d.c. (corriente directa) aplicado corresponde al potencial de circuito abierto (OCP,). Finalmente, los datos obtenidos fueron analizados y ajustados a un modelo de circuito equivalente utilizando el software Zview 2.7

2.9 Referencias

- [1] Z.L. Shi, F.M. Liu, S.H. Yao, Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe(III) oxide, *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.* 26 (2011) 299–306.
- [2] F.M. Duarte, F.J. Maldonado-hódar, L.M. Madeira, *Applied Catalysis A : General Influence of the iron precursor in the preparation of heterogeneous Fe / activated carbon Fenton-like catalysts*, "Applied Catal. A, Gen. 458 (2013) 39–47.
- [3] I. Mesquita, L.C. Matos, F. Duarte, F.J. Maldonado-Hódar, A. Mendes, L.M. Madeira, Treatment of azo dye-containing wastewater by a Fenton-like process in a continuous packed-bed reactor filled with activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 237–238 (2012) 30–37.
- [4] K.S. Walton, R.Q. Snurr, Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal - Organic Frameworks, (2007) 8552–8556.
- [5] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catal. Today.* 41 (1998) 207–219.
- [6] J. Landers, G.Y. Gor, A. V. Neimark, Density functional theory methods for characterization of porous materials, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 437 (2013) 3–32.
- [7] M. Panizza, G. Cerisola, Electrochemical generation of H₂O₂ in low ionic strength media on gas diffusion cathode fed with air, *Electrochim. Acta.* 54 (2008) 876–878.
- [8] L. Wang, N. Balasubramanian, Electrochemical regeneration of granular activated carbon saturated with organic compounds, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 763–768.
- [9] A. Da Pozzo, L. Di Palma, C. Merli, E. Petrucci, An experimental comparison of a graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic production of hydrogen peroxide, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 413–419.
- [10] C.A. Martínez-Huitle, E. Brillas, Decontamination of wastewaters containing

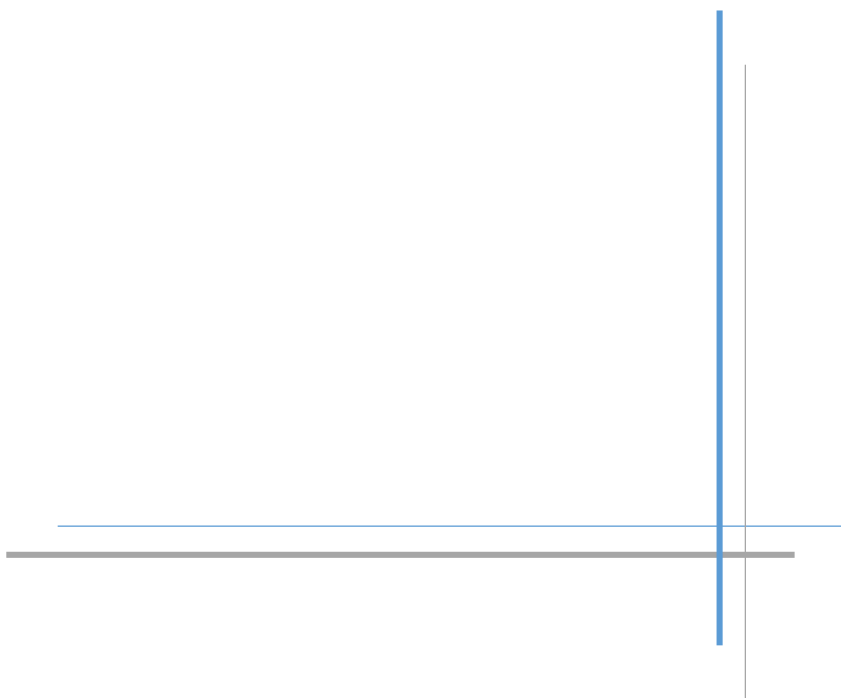
- synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Appl. Catal. B Environ.* 87 (2009) 105–145.
- [11] A. Özcan, M.A. Oturan, N. Oturan, Y. Şahin, Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 1213–1220.
- [12] M. Pimentel, N. Oturan, M. Dezotti, M.A. Oturan, Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode, *Appl. Catal. B Environ.* 83 (2008) 140–149.
- [13] J.P.N. Ribeiro, M.A. Segundo, S. Reis, J.L.F.C. Lima, Spectrophotometric FIA methods for determination of hydrogen peroxide: Application to evaluation of scavenging capacity, *Talanta.* 79 (2009) 1169–1176.
- [14] B.C. Rutely C., F. Jean-M., T. Walter Z., D.-B. Xochitl, S. Mika, Towards reliable quantification of hydroxyl radicals in the Fenton reaction using chemical probes, *RSC Adv.* 8 (2018) 5321–5330.
- [15] G. Louit, S. Foley, J. Cabillic, H. Coffigny, F. Taran, A. Valleix, J.P. Renault, S. Pin, The reaction of coumarin with the OH radical revisited: Hydroxylation product analysis determined by fluorescence and chromatography, *Radiat. Phys. Chem.* 72 (2005) 119–124.
- [16] K.I. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 207–210. d
- [17] M. Tokumura, R. Morito, R. Hatayama, Y. Kawase, Iron redox cycling in hydroxyl radical generation during the photo-Fenton oxidative degradation: Dynamic change of hydroxyl radical concentration, *Appl. Catal. B Environ.* 106 (2011) 565–576.
- [18] J.C. Espinosa, S. Navalón, A. Primo, M. Moral, J.F. Sanz, M. Álvaro, H. García, Graphenes as Efficient Metal-Free Fenton Catalysts, *Chem. - A Eur. J.* 21 (2015) 11966–11971.
- [19] A. Dirany, I. Sirés, N. Oturan, M.A. Oturan, Electrochemical abatement of the

- antibiotic sulfamethoxazole from water, *Chemosphere*. 81 (2010) 594–602.
doi:10.1016/j.chemosphere.2010.08.032.
- [20] Y. Song, J. Tian, S. Gao, P. Shao, J. Qi, F. Cui, Photodegradation of sulfonamides by g-C₃N₄ under visible light irradiation: Effectiveness, mechanism and pathways, *Appl. Catal. B Environ.* 210 (2017) 88–96.
- [21] A. Celzard, J.F. Marêché, F. Payot, G. Furdin, Electrical conductivity of carbónaceous powders, *Carbon N. Y.* 40 (2002) 2801–2815.
- [22] a. Barroso-Bogeat, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, Electrical conductivity of activated carbon–metal oxide nanocomposites under compression: a comparison study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 25161–25175.
- [23] J. Sánchez-González, A. Macías-García, M.F. Alexandre-Franco, V. Gómez-Serrano, Electrical conductivity of carbon blacks under compression, *Carbón N. Y.* 43 (2005) 741–747.



CAPÍTULO III

“Estudio de las propiedades eléctricas de un lecho empacado de carbón activado granular, para su potencial aplicación como cátodo 3D en la electro-generación de H_2O_2 ”



Resumen

El uso de electrodos 3D ha ganado gran aceptación en los últimos años debido a las propiedades y ventajas que ofrece su uso, la característica principal de este tipo de sistemas es alto rendimiento espacio-tiempo y la eficiencia de corriente. Estos arreglos, han sido efectivamente empleados en el tratamiento de una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos mediante procesos electroquímicos, como la electro-adsorción, electro-coagulación, electro-oxidación, electro-Fenton y la electro-generación de H_2O_2 para procesos Fenton. Sin embargo, los electrodos 3D son mucho más complicados que los arreglos 2D convencionales, ya que estos arreglos 3D están conformados por un conjunto de partículas que son empacadas entre dos electrodos principales (cátodo y ánodo), por tal motivo, este electrodo es altamente sensible a cambios en el potencial, corriente, distancias entre electrodos, concentración de electrolito y modo de aireación, todos estos factores influyen directamente en la eficiencia del reactor (actividad catalítica y de adsorción según sea el proceso). En este sentido, un estudio profundo de los procesos que ocurren al emplear este tipo de electrodos es necesario. Tales estudios deben centrarse en aspectos teóricos y prácticos, el tipo de material que conforma el electrodo y la distribución de potencial y corriente a través de este, el grado de contacto eléctrico entre las partículas y el efecto de estos parámetros sobre la aplicación del electrodo. Hasta el momento, los estudios presentados en la literatura se han enfocado en el estudio de las variables de operación del proceso, tales como pH, potencial o corriente aplicadas, tiempo de reacción y concentración del contaminante [1], sin embargo, al ser procesos que buscan promover una reacción en particular mediante el uso de una corriente o potencial eléctricos, la conductividad que ofrezcan las partículas que conforman el electrodo 3D es de vital importancia. En este contexto, un estudio de la conductividad eléctrica a través del lecho de partículas proporcionará información que permita optimizar el funcionamiento del electrodo 3D.

Dentro de los aspectos que influyen de manera significativa en la conductividad de estos arreglos es el tipo de material, su química superficial y el grado de contacto que existe entre cada una de las partículas. Por lo cual, es necesario un estudio que aborde estos aspectos.

El presente capítulo muestra un estudio fundamental de las propiedades eléctricas de un lecho empacado de carbón activado para ser utilizado como cátodo 3D en la electro-generación de H_2O_2 . Se estudiaron distintos niveles de compactación del carbón y se evaluaron sus propiedades eléctricas mediante la técnica de las cuatro puntas y espectroscopia de impedancia para cada uno de los niveles. Los resultados mostraron que es posible incrementar la conductividad del lecho a medida que incrementa la compactación del carbón, obteniéndose un incremento de hasta un 94% a una densidad de compactación de 0.52 g cm^{-3} , a partir de la cual la conductividad del lecho permanece constante. Se estudió el efecto de la química superficial del carbón activado, tipo y cantidad de sitios activos, mostrando que la presencia de grupos funcionales oxigenados ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$) en su superficie tiene influencia directa en la conductividad del material, los resultados mostraron que al incrementar dichos grupos en un factor de 1.7 la conductividad incrementó en la misma proporción. Finalmente, los estudios de espectroscopia de impedancia empleando un circuito equivalente para electrodos porosos mostraron que a lo largo del lecho empacado de carbón se pueden detectar dos procesos: el primero a altas frecuencias asociado a la interacción carbón-carbón y el segundo a bajas frecuencias asociado a fenómenos de difusión de iones. Así también, mediante esta técnica fue posible corroborar el efecto de la compactación y química superficial del carbón en la conductividad del lecho. Finalmente, este arreglo fue probado como cátodo 3D en la electro-generación de H_2O_2 .

3.1 Introducción

En años recientes ha ganado gran aceptación el uso de electrodos tridimensionales en procesos electroquímicos, tales como electro-Fenton, electro-coagulación, electro-oxidación directa de contaminantes y la electro-generación de H_2O_2 [2–4]. Los resultados reportados hasta el momento muestran que este tipo de electrodos proporcionan una excelente solución a las desventajas que limitan a la aplicación de los electrodos 2D. En un electrodo 3D se emplea una red tridimensional conformada por un lecho empacado de un material conductor, este pueden ser carbón activado granular (CAG), tela de carbón, fieltro de carbón, grafito o partículas metálicas [5–7]. Este material es colocado en una columna de lecho fijo y es utilizado como cátodo en el proceso electroquímico. Durante este proceso las partículas de CAG son sometidas a la influencia de un campo eléctrico y mediante la aplicación de un voltaje apropiado pueden ser polarizadas formando microelectrodos que proporcionan una gran área superficial, mejoran la conductividad, la transferencia de masa e incrementan el área interfacial del electrodo resultando en una eficiencia electrolítica mayor en comparación con los sistemas 2D [1,8,9]. Algunos de los trabajos presentados en la literatura que emplean este tipo de electrodos, han sido utilizados para dar soluciones medioambientales obteniendo excelentes porcentajes de remoción de contaminantes recalcitrantes presentes en solución acuosa difíciles de remover por las tecnologías de tratamiento convencionales. Los resultados presentados muestran excelentes remociones de contaminantes tales como: compuestos fenólicos, surfactantes aniónicos, quinolinas, colorantes azoicos, ácidos orgánicos, hidrocarburos, metales pesados, así como tratamiento de aguas residuales contaminadas provenientes de la industria del papel y del refinamiento del petróleo, todos estos estudios han sido realizado a escala laboratorio [10–15]. Sin embargo, el reto frente al cual se encuentran este tipo de procesos es lograr su escalamiento para ser utilizados como tecnología de tratamiento de aguas a escala industrial, para conseguirlo es necesario realizar un estudio fundamental sobre los aspectos teóricos de proceso (termodinámica, cinética y mecanismos de reacción), estudiar el tipo de CAG y sus propiedades fisicoquímicas, la distribución de potencial, corriente y la conductividad del lecho empacado de las partículas de carbón y así lograr mejorar la eficiencia del proceso y reducir costos de operación [1]

El presente capítulo muestra el estudio de las propiedades eléctricas de un lecho empacado de carbón activado granular, en el cual se estudió el efecto de la compactación del

lecho, así como la influencia de la química del carbón en estas propiedades. Se empleó la técnica de las cuatro puntas para obtener mediciones más precisas, en comparación con las técnicas de detección habituales, así también se realizaron estudios de espectroscopia de impedancia para evaluar los procesos fisicoquímicos, tales como transferencia de carga, fenómenos de transporte, difusión de iones en el electrolitos o reacciones químicas que ocurren en el sistema y afectan la conductividad del lecho [16]

3.2 Materiales y métodos

3.2.1 Funcionalización y caracterización

Se empleó un carbón activado granular proporcionado por *Clarimex* (CAGR 8x30, de origen lignítico) con una composición elemental de 0% N, 7.10 % O, 0.44% S, 89.00 % C, 0% H, 0% P, un área superficial BET de $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un volumen total de poros de $0.93 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ al cual se denominó como *C*. Con la finalidad de mejorar sus propiedades eléctricas y estudiar el efecto de la química superficial sobre estas propiedades la muestra *C* fue modificada químicamente empleando una solución de HNO_3 a una concentración del 10% v/v siguiendo la metodología descrita en el Capítulo II, sección 2.1. Este nuevo carbón fue denominado *C-AC*.

Ambos materiales fueron caracterizados para determinar los grupos funcionales y la cantidad de sitios activos disponibles en su superficie mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR) de acuerdo con la metodología reportada en la sección 3.3.4 y mediante el método de Boehm [17]. El método Boehm consistió en colocar 1 g de carbón en 50 mL de las siguientes soluciones: NaOH (0.05 M) y HCl (0.05 M), dependiendo de los sitios activos a determinar, estas soluciones se mantuvieron en agitación ocasional durante 5 días para asegurar que el equilibrio se hubiese alcanzado. Los sitios totales ácidos fueron determinados empleando NaOH 0.05 M, y los sitios básicos empleando HCl 0.05 M [17]. La morfología de las muestras fue estudiada mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) en base a lo descrito en el Capítulo II, sección 2.3.2.

3.2.2 Sistema experimental

Con la finalidad de evaluar las propiedades eléctricas de un lecho empacado de carbón activado se construyó un sistema experimental el cual fue descrito en la sección 2.8. Se estudiaron distintos niveles de compactación de las muestras de carbón activado, las cuales fueron definidas por la distancia vertical existente entre cátodo y ánodo al compactar una masa de 1 g de carbón. De esta manera se estudiaron un total de 7 densidades, esto para las dos muestras de carbón activado, las distancias estudiadas fueron: $n_1 = 10.0$ mm, $n_2 = 9.5$ mm, $n_3 = 9.0$ mm, $n_4 = 8.5$ mm, $n_5 = 8.0$ mm, $n_6 = 7.5$ mm y $n_7 = 7.0$ mm (Tabla 3-1).

La resistencia (d.c.) de las muestras de carbón activado fue determinada a temperatura ambiente mediante la técnica de las cuatro puntas [18,19]. La metodología experimental fue descrita en el Capítulo II, sección 2.8.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Caracterización de las muestras de carbón activado

Con la finalidad de corroborar la modificación de la química superficial del carbón se realizó un análisis mediante FT-IR y se determinaron los sitios ácidos totales. Los espectros FT-IR de las muestras *C* y *C-AC* se muestran en la Figura 3-1, al compararlos se observa la aparición de nuevas bandas de absorción posterior al tratamiento químico que corresponden a grupos funcionales oxigenados [20]. Se pueden observar señales intensas en 1450 y 1520 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo [21]. Así también se observó una banda de absorción nueva en 1710 cm^{-1} la cual corresponde a la presencia de grupos carboxílicos en la superficie del carbón oxidado, y puede ser atribuida a vibraciones de estiramiento de estos grupos [22–25], también se observaron bandas de absorción entre 2000 cm^{-1} y 2500 cm^{-1} , las cuales se asociaron a grupos isocianato ($\text{C}=\text{N}=\text{O}$) y vibraciones de estiramiento de los enlaces triples $\text{C}\equiv\text{N}$, los cuales fueron agregados durante la funcionalización de la muestra con HNO_3 [26]. Finalmente la absorción de energía en la región en 3735 cm^{-1} puede asociarse a vibraciones de estiramiento de grupos hidroxilos [22].

Con el propósito de cuantificar estos grupos funcionales, se realizó su determinación empleando el método de Boehm, mediante el cual se encontró que la cantidad de sitios totales ácidos para las muestras *C* y *C-AC* fue de 0.30 y 0.55 mmol g⁻¹ respectivamente, mostrando un incremento en un factor de 1.8. Este incremento se debe al fuerte carácter oxidante del ácido nítrico, el cual puede oxidar átomos de carbón y causar que la superficie del carbón pierda electrones, adquiriendo por tanto una carga positiva favoreciendo que aniones oxigenados presentes en solución puedan adsorberse para formar óxidos superficiales, incrementando así considerablemente el número de grupos funcionales oxigenados [15,19].

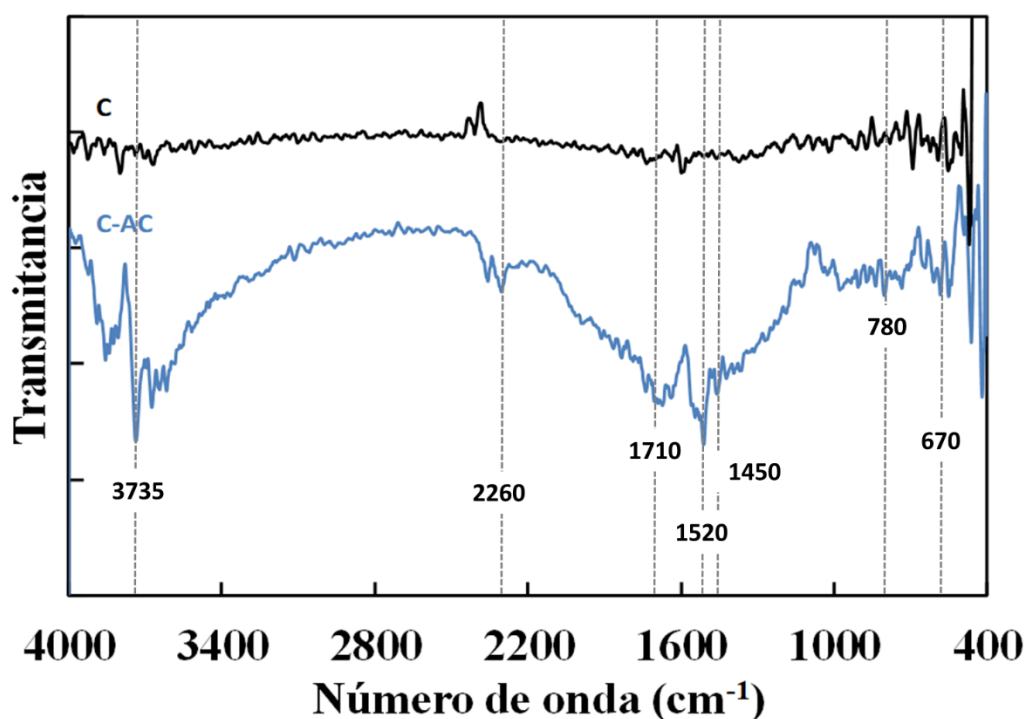


Figura 3-1.- Espectros Infrarrojos para las muestras —C y —C-AC.

Para analizar el efecto del tratamiento ácido en la morfología del carbón, se obtuvieron micrografías SEM para las muestras *C* y *C-AC* las cuales se muestran en la Figura 3-2. Se puede observar que la muestra *C-AC* (Figura 3-2c y 3-2d), se vuelve más rugosa, debido al efecto corrosivo del ácido nítrico sobre la superficie del carbón [22,25], sin embargo se conserva en esencia la morfología del carbón original.

3.3.2 Estudio de las propiedades eléctricas del lecho empacado de carbón

Se obtuvo la conductividad eléctrica del lecho de carbón activado a distintas densidades de compactación, los resultados experimentales se muestran en la Figura 3-3. De acuerdo con estos resultados al incrementar la densidad de compactación se incrementa la conductividad eléctrica del lecho empacado, en el primer caso donde no se ha realizado la compactación de las partículas de carbón activado que conforman el lecho empacado (densidad de 0.39 g cm^{-3}) se encontró una conductividad eléctrica de $0.007 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para *C* y de $0.008 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para *C-AC*. A medida que se compactan las partículas que conforman el electrodo 3D, se incrementa su conductividad alcanzando un máximo de 0.12 y $0.22 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para *C* y *C-AC* respectivamente, a una densidad de compactación de 0.52 g cm^{-3} , lo cual corresponde a incrementos mayores al 94% en la conductividad eléctrica del lecho de carbón.

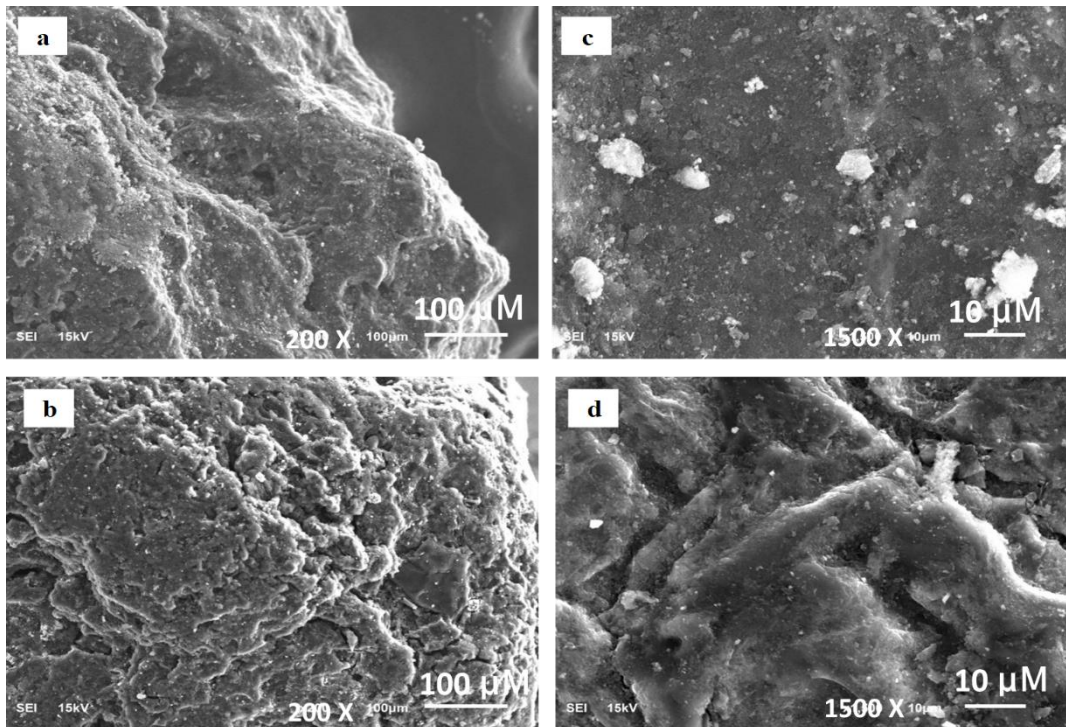


Figura 3-2.- Imágenes SEM para las muestras: a) Muestra *C* a 200x, b) Muestra *C-AC* a 1500x, c) Muestra *C* a 200x y d) Muestra *C-AC* a 1500x.

A partir de este punto, se obtuvo un valor constante de conductividad al seguir compactando el lecho. Este efecto es debido a que la conductividad del lecho empacado de

Estas páginas fueron eliminadas debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2017, y con el Artículo 116 de la Ley General de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2015.

5.3.2 Identificación y cuantificación de radicales $\cdot\text{OH}$ en la reacción Fenton en fase heterogénea

Con la finalidad de determinar el efecto de la sal precursora de hierro sobre la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, se realizó la identificación y cuantificación de radicales $\cdot\text{OH}$ empleando los catalizadores carbón-Fe. Como ya fue mencionado, se empleó cumarina como molécula sonda, debido a que al estar en contacto con el radical $\cdot\text{OH}$ ocurre la formación la 7-HC. La cual es fácilmente detectable por espectroscopia de fluorescencia. Para ello se realizó una curva de calibración empleando un estándar de 7-HC. Se prepararon soluciones a distintas concentraciones de 7-HC y se registraron las intensidades de fluorescencia a 455 nm. Para obtener la concentración de los radicales $\cdot\text{OH}$ generados se empleó la ecuación 1 [35]. La cual relaciona la cantidad de radicales presentes en la muestra con la concentración de 7-HC multiplicado por un factor, el cual resulta de la relación entre el número de moles de radicales que reaccionan con la molécula de cumarina (reacción 1) y el porcentaje de especies de 7-HC presentes en solución [35].

$$[C_{OH}] = \left(\frac{2}{0.29}\right) * [C_{7-HC}] \quad \text{Ecuación 5-1}$$

Los datos experimentales obtenidos para cada uno de los catalizadores se muestran en la Figura 5-6. De acuerdo con Voelker [36], se ha considerado que la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ sigue un modelo de pseudo primer orden, descrito por la ecuación 2:

$$\frac{-d[OH]}{dt} = K_{\cdot OH}[OH] \quad \text{Ecuación 5-2}$$

Donde: $K_{\cdot OH}$ es la constante de formación de radicales $\cdot\text{OH}$, $[OH]$ es la concentración de radicales $\cdot\text{OH}$ y t es el tiempo.

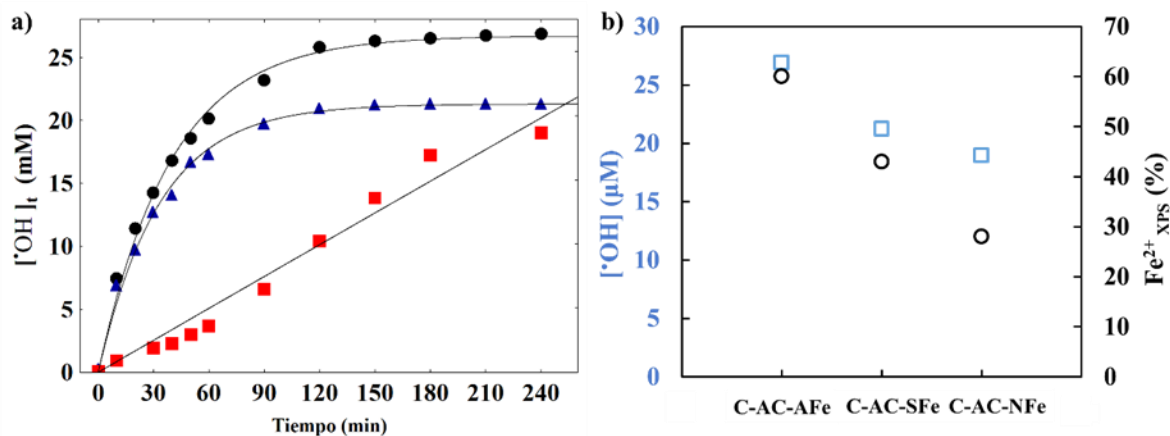


Figura 5-6.- a) Ajuste de datos experimentales al modelo de pseudo primer orden. Generación de radicales $\cdot\text{OH}$ en un proceso de Fenton heterogéneo: ● C-AC-AFe, ■ C-AC-NFe, ▲ C-AC-SFe. b) Relación entre la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ y el % de Fe^{2+} presente en el catalizador. Condiciones experimentales: 0.5 g de catalizador de carbón-Fe, pH = 3, T = 25 °C y H_2O_2 (2.5 mM).

Se probó el ajuste de los datos experimentales a este modelo (Figura 5-6, línea continua) y los parámetros cinéticos calculados para cada uno de los catalizadores, se muestran en la Tabla 5-3. Se observa que los datos experimentales se ajustan satisfactoriamente ($R > 0.98$), indicando que los datos experimentales pueden ser bien descritos por el modelo propuesto. Para los catalizadores C-AC-AFe y C-AC-SFe se observó que la concentración de radicales obtenida de forma experimental, $[\cdot\text{OH}]_{\text{exp}}$, y la concentración de radicales calculada a partir del modelo, $[\cdot\text{OH}]_{\text{calc}}$, presentan valores muy cercanos, mostrando la exactitud del modelo. Sin embargo, para el catalizador C-AC-NFe se encontró una diferencia significativa entre los valores $[\cdot\text{OH}]_{\text{exp}}$ vs. $[\cdot\text{OH}]_{\text{calc}}$ evidenciando que la cinética de formación de radicales es gobernada por un proceso distinto.

Las constantes de velocidad de formación de radicales, k_{OH} , para los catalizadores, C-AC-AFe y C-AC-SFe, presentaron valores de muy similares; 0.0252 min^{-1} y 0.0299 min^{-1} , respectivamente. En ambas muestras las cinéticas siguieron un comportamiento similar, durante los primeros 120 minutos se observó una rápida generación de radicales $\cdot\text{OH}$, la cual está asociada a que la reacción se realiza rápidamente empleando el hierro se encuentra

fácilmente accesible en la superficie del carbón, tal como se observó en los mapeos SEM-EDX.

Tabla 5-3.- Parámetros cinéticos correspondientes a la reacción de Fenton homogénea y la reacción de Fenton heterogénea.

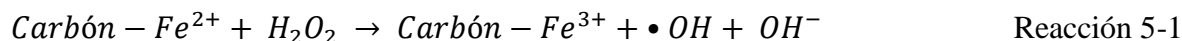
| Ajuste a modelo de pseudo primer orden | | | | | | | | |
|--|---|--------------------------------------|---|--------|---|--------------------------------------|---|--------|
| Muestra | Reacción Fenton en fase heterogénea | | | | Reacción Fenton en fase homogénea | | | |
| | [$\cdot\text{OH}$] _{exp} μmol | K _{OH} min ⁻¹ | [$\cdot\text{OH}$] _{cal} μmol | R | [$\cdot\text{OH}$] _{exp} μmol | K _{OH} min ⁻¹ | [$\cdot\text{OH}$] _{cal} μmol | R |
| C-AC-AFe | 26.90 | 0.0252 | 26.71 | 0.9973 | 1.35 | 0.0358 | 1.52 | 0.9678 |
| C-AC-NFe | 18.97 | 0.0005 | 1562.12 | 0.9855 | 0.73 | 0.0251 | 0.70 | 0.9547 |
| C-AC-SFe | 21.23 | 0.0299 | 21.29 | 0.9943 | 3.12 | 0.0304 | 3.26 | 0.9856 |

Posterior a los primeros 120 minutos los datos experimentales comienza a tender a un valor constante, alcanzándose una concentración máxima promedio de 42.46 μM g⁻¹ y 53.8 μM g⁻¹, respectivamente. Este comportamiento puede atribuirse a que la cumarina, responsable de la detección de los radicales $\cdot\text{OH}$, comienza a estar en una concentración menor a la requerida, limitando por tanto la reacción.

En el caso del catalizador *C-AC-NFe*, la cinética de formación de radicales $\cdot\text{OH}$ es mucho más lenta ($k_{OH} = 0.0005 \text{ min}^{-1}$) y presenta un comportamiento diferente. Durante todo el experimento la generación de radicales incrementa gradualmente, sin llegar a un valor constante. Este efecto puede asociarse a la disponibilidad del hierro en la superficie del material. De acuerdo con la caracterización del catalizador, el hierro se encuentra mayoritariamente dentro de la estructura porosa del carbón, lo cual implica que la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ estará gobernada por procesos de difusión dentro del poro.

Un dato importante a resaltar es que, para todas las muestras, las concentraciones máximas alcanzadas en la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, son proporcionales a la cantidad de Fe²⁺ presente en el catalizador, tal como se muestra en la Figura 5-6b, en la cual se relacionó el % de Fe²⁺ obtenido mediante XPS con las concentraciones máximas de radicales obtenidas

para cada catalizador. A partir de esta información es posible concluir que el proceso de generación de radicales en un proceso tipo Fenton en fase heterogénea es debido a la reacción entre el ion ferroso (Fe^{2+}) presente en el catalizador carbón-Fe y el peróxido de hidrogeno (H_2O_2), teniendo como consecuencia un cambio en el estado de oxidación del hierro en el catalizador, de manera similar a como ocurre la reacción de oxidación en fase homogénea:



De tal manera que el agotamiento de estos catalizadores será debido a que todas las especies Fe^{2+} presentes en el carbón cambien su estado de oxidación por consecuencia de la reacción Fenton en fase heterogénea.

5.3.3 Identificación y cuantificación de radicales $\bullet OH$ en la Reacción Fenton en fase Homogénea

Con el objetivo de determinar si la generación de radicales evaluada con anterioridad se realiza debido al hierro soportado en el carbón o al hierro lixiviado durante el proceso se estudió la estabilidad del catalizador en términos de la lixiviación del metal, para lo cual se determinó la concentración de Fe^{2+} en solución. La Figura 5-7a muestra la cinética de lixiviación de Fe^{2+} empleando los catalizadores carbón-Fe, de acuerdo con estos resultados, las concentraciones máximas de hierro lixiviado fueron: $C-AC-SFe = 0.24 \text{ mg L}^{-1}$, $C-AC-AFe = 0.23 \text{ mg L}^{-1}$ y $C-AC-NFe = 0.18 \text{ mg L}^{-1}$. Es importante señalar, que la concentración de hierro en solución, no excede los límites máximos permisibles (LMP) establecidos por la EPA y la legislación Europea vigente, las cuales establecen como LMP una concentración de 2 mg L^{-1} de hierro en agua. Una vez determinadas las cinéticas de lixiviación del metal se realizaron experimentos empleando las concentraciones de hierro obtenidas para evaluar la reacción Fenton.

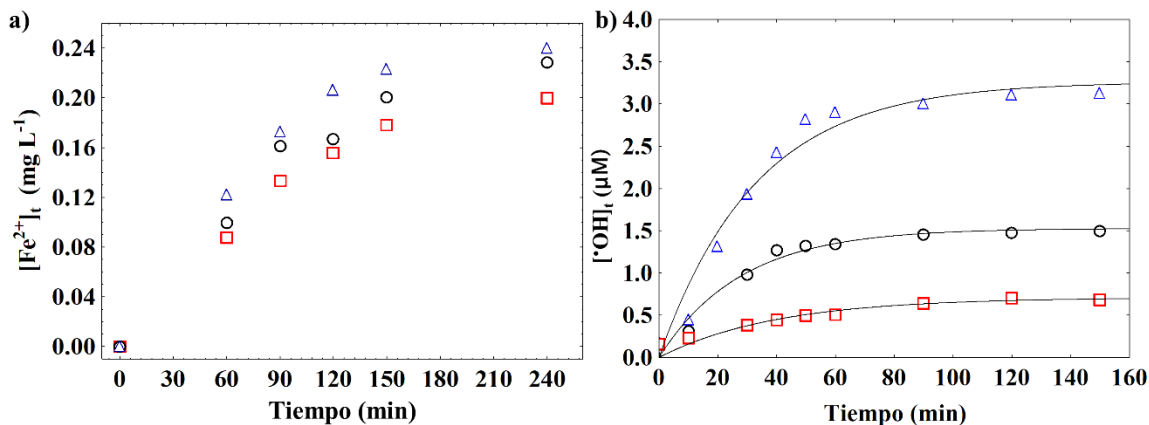


Figura 5-7.- Determinación de Fe^{2+} lixiviado durante el proceso de oxidación utilizando catalizadores carbón-Fe: \circ C-AC-AFe, \square C-AC-NFe, Δ C-AC-SFe. b) Ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudo primer orden para la generación de radicales $\cdot OH$ en un proceso Fenton en fase homogénea a partir del hierro lixiviado de los catalizadores carbón-Fe.

La Figura 5-7b muestra las cinéticas de generación de radicales $\cdot OH$ empleado el hierro lixiviado de los catalizadores carbón-Fe. Una vez obtenidos los datos experimentales se probó su ajuste al modelo de pseudo primer orden. Todos los catalizadores presentaron un comportamiento similar, la reacción Fenton homogénea sigue un comportamiento exponencial durante los primeros 60 min, a partir de este momento la generación de radicales tiende a un valor constante debido a que el hierro presente en solución comienza a agotarse. Las máximas concentraciones de radicales obtenidas fueron: C-AC-AFe = 1.35 μmol , C-AC-NFe = 0.73 μmol y C-AC-SFe = 3.12 μmol . Los parámetros cinéticos obtenidos se muestran en la Tabla 3. Para todos los materiales se obtuvieron buenos coeficientes de correlación (R). La constante de formación de radicales $\cdot OH$, k_{OH} , fue similar para todos los catalizadores, indicado que las cinéticas en homogéneo son idénticas independientemente del tipo de sal de hierro utilizada. La concentración de radicales $\cdot OH$ calculada para todos los catalizadores se relaciona adecuadamente con la obtenida experimentalmente, indicando que los datos experimentales son bien descritos por el modelo propuesto.

De acuerdo con la información presentada se concluye que la generación de radicales $\cdot OH$ empleando catalizadores Carbón-Fe se lleva a cabo mediante dos procesos: La reacción tipo Fenton en fase heterogénea, que se lleva a cabo empleando el hierro anclado a la superficie del carbón y la reacción Fenton en fase homogénea, que se lleva a cabo mediante

el hierro lixiviado que se encuentra en solución. Los resultados obtenidos muestran que la reacción tipo Fenton en fase heterogénea contribuyó a la generación total de radicales $\cdot\text{OH}$ en un 95%, 97% y 88% para los catalizadores *C-AC-AFe*, *C-AC-NFe* y *C-AC-SFe*, respectivamente. El resto corresponde a la participación de la reacción Fenton en fase homogénea: 5%, 3% y 12%.

5.3.4. Degradación de Sulfametoxazol (SMX) como contaminante modelo

La reacción tipo Fenton en fase heterogénea, empleando los catalizadores descritos anteriormente, se evaluó en la degradación de sulfametoxazol como molécula modelo. Se probó el ajuste de los datos experimentales obtenidos a un modelo cinético de primer orden, descrito por la ecuación 3:

$$\frac{-d[\text{SMX}]}{dt} = k_{\text{SMX}}[\text{SMX}] \quad \text{Ecuación 5-3}$$

Dónde: $[\text{SMX}]$ es la concentración Sulfametoxazol, k_{SMX} es la constante de velocidad de degradación de Sulfametoxazol y t representa el tiempo de reacción.

La Figura 5-8 muestra los resultados obtenidos, así como el ajuste de los datos experimentales al modelo; esta información fue contrastada con las cinéticas de generación de radicales $\cdot\text{OH}$ descritas en el apartado anterior. Los coeficientes de correlación (R) del ajuste del modelo fueron aceptables para todos los catalizadores (R = 0.99). Para todas las muestras la cinética de degradación de SMX presentó un decaimiento exponencial. Para las muestras *C-AC-AFe* y *C-AC-SFe* la concentración de SMX alcanzó un valor de cero a un tiempo de 120 min, siendo consistente con la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, ya que, a este tiempo, también se alcanza la concentración máxima de radicales $\cdot\text{OH}$ para cada uno de los catalizadores. Sin embargo, la muestra *C-AC-NFe* presentó un comportamiento distinto, a partir de los 210 min la concentración de SMX se mantuvo en un valor casi constante de 2 mg L⁻¹, no lográndose eliminar por completo la molécula de SMX. La reacción tipo Fenton

en fase heterogénea empleando esta muestra, está asociada a proceso de difusión, siendo por tanto el proceso de degradación de SMX más lento y menos eficiente.

Se obtuvieron también las constantes de velocidad de degradación de la molécula de SMX, k_{SMX} , para cada uno de los catalizadores, estos valores se contrastaron con las constantes de formación de radicales para cada catalizador (Figura 5-7), para las muestras *C-AC-AFe* y *C-AC-SFe* se obtuvieron constantes cinéticas similares: $k_{SMX} = 0.0262 \text{ min}^{-1}$ vs. $k_{OH} = 0.0252 \text{ min}^{-1}$ y $k_{SMX} = 0.0297 \text{ min}^{-1}$ vs. $k_{OH} = 0.0299 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Corroborando así que ambos procesos se llevan a cabo con la misma velocidad de reacción.

El mecanismo por el cual se logra la degradación del contaminante no es una tarea sencilla, por lo que aún se encuentra en discusión, al momento han sido propuestas tres posibles rutas de degradación [37]. La primera, se basa en la hidroxilación del anillo isoxazol presente en la molécula del SMX, esto lleva a la formación de dos productos hidroxilados: $C_{10}H_{12}N_2O_4S$ y $C_9H_{10}N_2O_4S$.

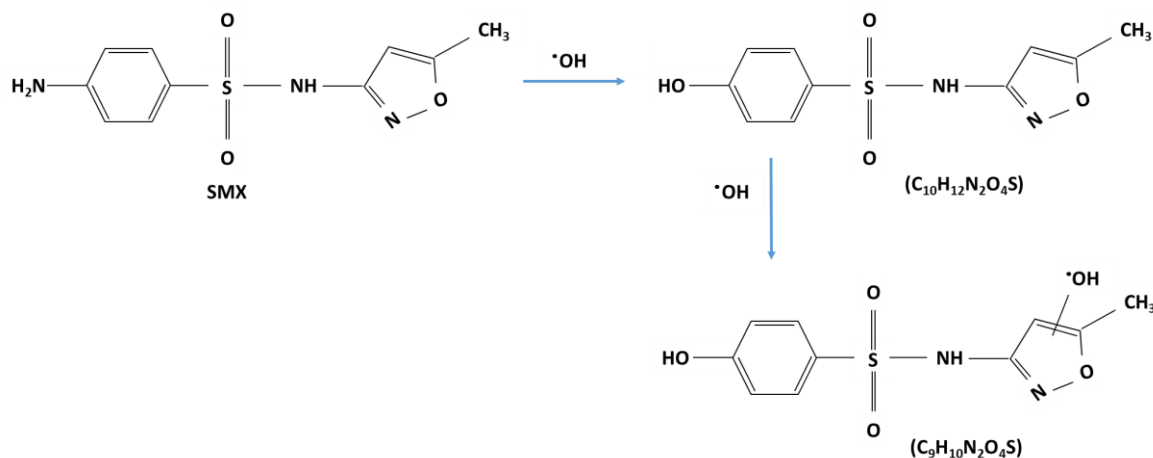


Figura 5-8.- Ruta uno de degradación de SMX propuesta por Ribeiro y col., [37].

La segunda ruta está basada en la oxidación del grupo amino en el anillo bencénico del SMX, esto conduce a la formación de nitro derivados como el $C_{10}H_8N_3O_5S$, el cual es susceptible de ser hidroxilado a otros subproductos de degradación de menor peso molecular,

este proceso es seguido del rompimiento del anillo isoxazol, llevando a la formación de subproductos más simples como el $C_6H_4NO_5S$.

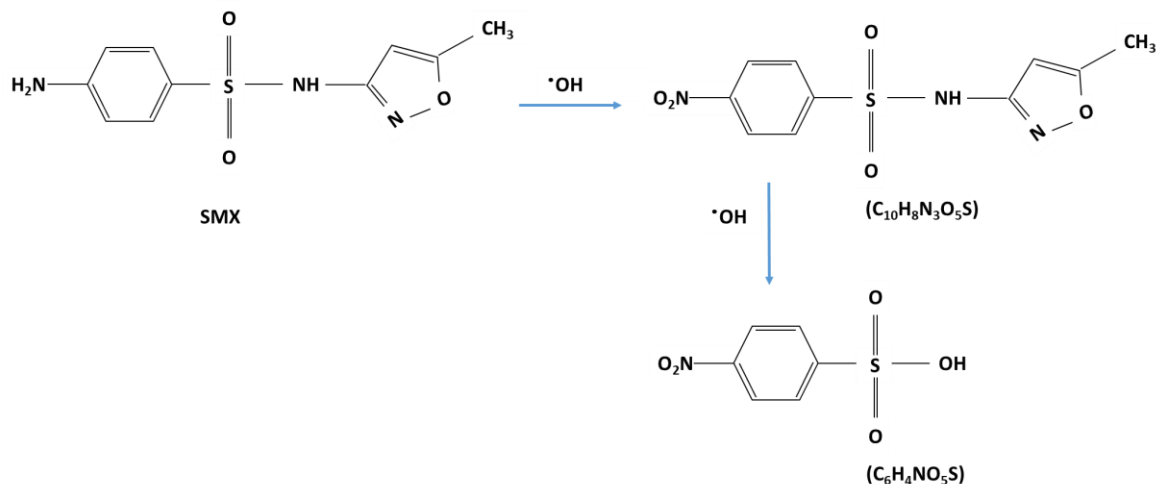


Figura 5-9.- Ruta dos de degradación de SMX propuesta por Ribeiro y col., [37].

Finalmente, la tercera ruta de degradación propuesta se basa en un ataque a través del enlace sulfonamida (S-N) y el enlace C-S del SMX, dando lugar a la formación de ácido 4-aminobencensulfónico ($C_5H_8NO_3S$) y ácido 5-metilisoxazol-3-sulfonamida ($C_4H_5N_2O_4S$), la oxidación subsecuente de estas moléculas genera el rompimiento del anillo bencénico e isoxazol, lo cual conlleva a la formación de compuestos de bajo peso molecular como alcoholes, aldehídos y ácidos carboxílicos. En ninguna de estas rutas propuestas se logra la mineralización completa del SMX a CO_2 y agua. Sin embargo, de acuerdo con Ribeiro y col., mediante la tercer ruta es posible obtener porcentajes de mineralización en el orden de 42% [37]. En el presente trabajo, se obtuvieron porcentajes de remoción de carbono orgánico total (COT) en el orden 80%, 64% 76% y para *C-AC-AFe*, *C-AC-NFe* y *C-AC-SFe*, respectivamente. Al tratarse de porcentajes de mineralización más altos a los obtenidos por Ribeiro y col., se propone que la degradación de SMX sigue la tercera ruta propuesta, ya que compuestos de bajo peso molecular tipo alcoholes, aldehídos y ácidos carboxílicos aportarían una baja concentración de COT.

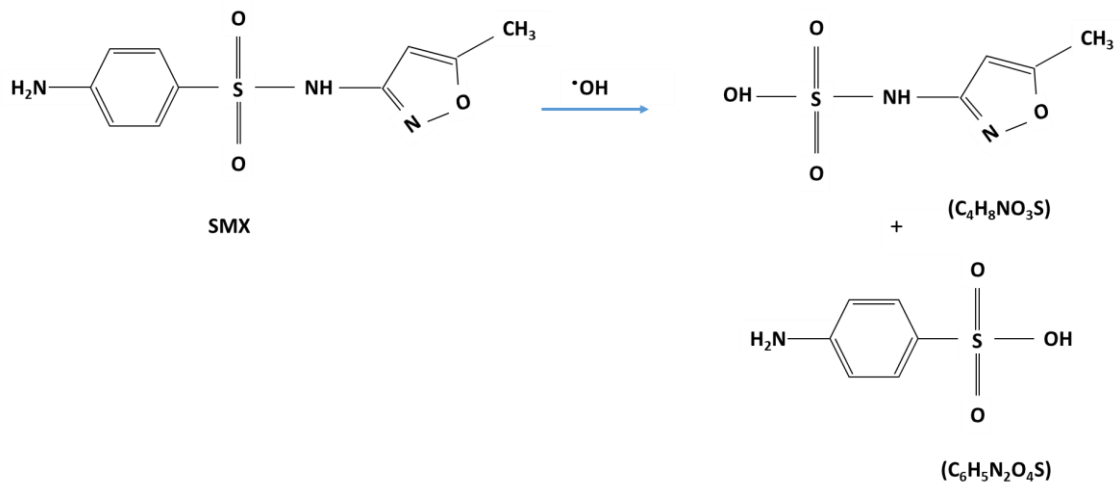


Figura 5-10.- Ruta tres de degradación de SMX propuesta por Ribeiro y col., [37].

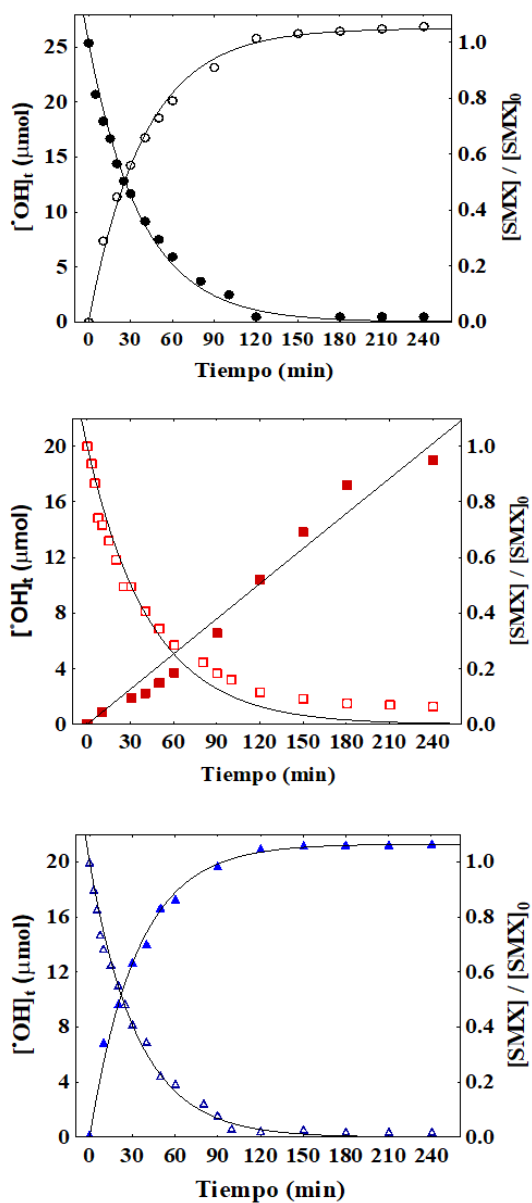


Figura 5-9. Ajuste de datos experimentales a modelos cinéticos de pseudo primer orden (marcadores rellenos) y primer orden (marcadores vacíos) para la generación de radicales OH y degradación de Sulfametoxazol (SMX) en un proceso Fenton Heterogeneo empleando catalizadores: a) C-AC-AFe, b) C-AC-NFe, c) C-AC-SFe.

5.4 Conclusiones

El tipo de sal precursora de hierro incide directamente en la presencia de Fe^{2+} en la superficie del carbón, siendo favorecida en el orden: $C\text{-AC-AFe} > C\text{-AC-SFe} > C\text{-AC-NFe}$. Así también, se observó que el uso de nitrato de hierro favorece la dispersión de la fase activa

en la superficie del carbón, lo que resulta en una mayor estabilidad, pero una menor actividad catalítica. La reacción tipo Fenton utilizando catalizadores de carbón-Fe se compone de dos procesos: la reacción tipo Fenton en fase heterogénea, la cual contribuye en un 97% a la generación total de radicales $\cdot\text{OH}$, y la reacción de Fenton en fase homogénea, la cual contribuye un 3% a la generación total de radicales $\cdot\text{OH}$.

Los procesos catalizadores de carbón-Fe se probaron con éxito en la degradación del sulfametoxazol como una molécula modelo, obteniendo la eliminación del contaminante en un 98% a 120 min. En términos de mineralización, se consiguió convertir la molécula de SMX a CO_2 y agua en 80%. Tanto la cinética de la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ como la cinética de la degradación de SMX son similares, es decir, se llevan a cabo al mismo tiempo.

5.5 Referencias

- [1] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere*. 93 (2013) 1268–1287.
- [2] M. Magureanu, N.B. Mandache, V.I. Parvulescu, Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment, *Water Res.* 81 (2015) 124–136.
- [3] A. Dirany, I. Sirés, N. Oturan, M.A. Oturan, Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water, *Chemosphere*. 81 (2010) 594–602.
- [4] O. González, C. Sans, S. Esplugas, S. Malato, Application of solar advanced oxidation processes to the degradation of the antibiotic sulfamethoxazole, *Photochem. Photobiol. Sci.* 8 (2009) 1032–1039.
- [5] J.H. Ramirez, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, C.A. Costa, L.M. Madeira, Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 75 (2007) 312–323. doi:10.1016/j.apcatb.2007.05.003.
- [6] F.M. Duarte, F.J. Maldonado-hódar, L.M. Madeira, *Applied Catalysis A: General Influence of the iron precursor in the preparation of heterogeneous Fe / activated carbpn Fenton-like catalysts*, "Applied Catal. A, Gen. 458 (2013) 39–47.
- [7] J. Ramírez, L.A. Godínez, M. Méndez, Y. Meas, F.J. Rodríguez, Heterogeneous photo-electro-Fenton process using different iron supporting materials, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1729–1736.
- [8] J. a. Banuelos, O. Garcia-Rodriguez, F.J. Rodriguez-Valadez, L. a. Godinez, Electrochemically Prepared Iron-Modified Activated Carbon Electrodes for Their Application in Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Processes, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) E154–E159.
- [9] Z.L. Shi, F.M. Liu, S.H. Yao, Adsorptive removal of phosphate from aqueous

- solutions using activated carbon loaded with Fe(III) oxide, Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater. 26 (2011) 299–306.
- [10] I. Mesquita, L.C. Matos, F. Duarte, F.J. Maldonado-Hódar, A. Mendes, L.M. Madeira, Treatment of azo dye-containing wastewater by a Fenton-like process in a continuous packed-bed reactor filled with activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 237–238 (2012) 30–37.
- [11] K.S. Walton, R.Q. Snurr, Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal - Organic Frameworks, (2007) 8552–8556.
- [12] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catal. Today.* 41 (1998) 207–219.
- [13] J. Landers, G.Y. Gor, A. V. Neimark, Density functional theory methods for characterization of porous materials, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 437 (2013) 3–32.
- [14] K.I. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 207–210.
- [15] B.C. Rutely C., F. Jean-M., T. Walter Z., D.-B. Xochitl, S. Mika, Towards reliable quantification of hydroxyl radicals in the Fenton reaction using chemical probes, *RSC Adv.* 8 (2018) 5321–5330.
- [16] G. Loutit, S. Foley, J. Cabillic, H. Coffigny, F. Taran, A. Valleix, J.P. Renault, S. Pin, The reaction of coumarin with the $\cdot\text{OH}$ radical revisited: Hydroxylation product analysis determined by fluorescence and chromatography, *Radiat. Phys. Chem.* 72 (2005) 119–124.
- [17] Y. Song, J. Tian, S. Gao, P. Shao, J. Qi, F. Cui, Photodegradation of sulfonamides by g-C₃N₄ under visible light irradiation: Effectiveness, mechanism and pathways, *Appl. Catal. B Environ.* 210 (2017) 88–96.
- [18] B. Xue, J. Zhang, X. Tang, C. Yang, Q. Chen, X. Man, W. Dang, Micro-pore Structure and Gas Accumulation Characteristics of Shale in the Longmaxi Formation,

- Northwest Guizhou, *Pet. Res.* 1 (2016) 191–204.
- [19] L.A. da Silva, S.M.S. Borges, P.N. Paulino, M.A. Fraga, S.T. de Oliva, S.G. Marchetti, M. do C. Rangel, Methylene blue oxidation over iron oxide supported on activated carbon derived from peanut hulls, *Catal. Today*. 289 (2017) 237–248.
- [20] S. Zhang, X. yan Li, J.P. Chen, An XPS study for mechanisms of arsenate adsorption onto a magnetite-doped activated carbon fiber, *J. Colloid Interface Sci.* 343 (2010) 232–238.
- [21] A. Khelifi, M.C. Almazán-Almazán, M. Pérez-Mendoza, M. Domingo-García, F.J. López-Domingo, L. Temdrara, F.J. López-Garzón, A. Addoun, Influence of nitric acid concentration on the characteristics of active carbons obtained from a mineral coal, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 1338–1344.
- [22] J.C. Rodríguez Estupiñan, Paola; Giraldo, Liliana; Moreno, Oxidación de la superficie de carbon activado mediante HNO₃ y H₂O₂: Efecto Sobre La remoción de Níquel (II) en solución acuosa., *Rev. Colomb. Química*. 40 (2011) 349–364.
- [23] Y. Gokce, Z. Aktas, Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol, *Appl. Surf. Sci.* 313 (2014) 352–359
- [24] A. Swiatkowski, M. Pakula, S. Biniak, M. Walczyk, Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 3057–3069.
- [25] A. Cuña, M.R. Ortega Vega, E.L. da Silva, N. Tancredi, C. Radtke, C.F. Malfatti, Nitric acid functionalization of carbon monoliths for supercapacitors: Effect on the electrochemical properties, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 12127–12135.
- [26] A. Rey, A.B. Hungria, C.J. Duran-Valle, M. Faraldos, A. Bahamonde, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, On the optimization of activated carbon-supported iron catalysts in catalytic wet peroxide oxidation process, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 249–259.
- [27] M.A. Alvarez-Merino, F. Carrasco-Marín, J.L.G. Fierro, C. Moreno-Castilla, Tungsten catalysts supported on activated carbon I. preparation and characterization

- after their heat treatments in inert atmosphere, *J. Catal.* 192 (2000) 363–373.
- [28] M.A. Fontecha-Cámara, M.A. Álvarez-Merino, F. Carrasco-Marín, M. V. López-Ramón, C. Moreno-Castilla, Heterogeneous and homogeneous Fenton processes using activated carbon for the removal of the herbicide amitrole from water, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 425–430.
- [29] A. Rey, A.B. Hungria, C.J. Duran-Valle, M. Faraldos, A. Bahamonde, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, On the optimization of activated carbon-supported iron catalysts in catalytic wet peroxide oxidation process, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 249–259.
- [30] M.J. Borda, A.R. Elsetinow, D.R. Strongin, M.A. Schoonen, A mechanism for the production of hydroxyl radical at surface defect sites on pyrite, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 67 (2003) 935–939.
- [31] B.G.C. Allen, M.T. Curtis, A.J. Hooper, P.M. Tucker, C.E. Generat-, B.N. Laboratories, G.G. L, R.F.L.D. Parkinson, S. Mallett, J.C.S. Dalton, 1974 1525, *Spectrum.* (1974).
- [32] K. Idczak, R. Idczak, R. Konieczny, An investigation of the corrosion of polycrystalline iron by XPS, TMS and CEMS, *Phys. B Condens. Matter.* 491 (2016) 37–45.
- [33] N. Sobti, A. Bensouici, F. Coloma, C. Untiedt, S. Achour, Structural and photoelectrochemical properties of porous TiO₂ nanofibers decorated with Fe₂O₃ by sol-flame, *J. Nanoparticle Res.* 16 (2014) 1–10.
- [34] Z. Kónya, J. Kiss, A. Oszkó, A. Siska, I. Kiricsi, XPS characterisation of catalysts during production of multiwalled carbon nanotubes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 155–158.
- [35] M. Tokumura, R. Morito, R. Hatayama, Y. Kawase, Iron redox cycling in hydroxyl radical generation during the photo-Fenton oxidative degradation: Dynamic change of hydroxyl radical concentration, *Appl. Catal. B Environ.* 106 (2011) 565–576.
- [36] B.M. Voelker, Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound

Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems, 37 (2003) 1150–1158.

- [37] R.S. Ribeiro, Z. Frontistis, D. Mantzavinos, D. Venieri, M. Antonopoulou, I. Konstantinou, A.M.T. Silva, J.L. Faria, H.T. Gomes, Magnetic carbon xerogels for the catalytic wet peroxide oxidation of sulfamethoxazole in environmentally relevant water matrices, *Appl. Catal. B Environ.* 199 (2016) 170–186.



CAPÍTULO VI

“Conclusiones generales y perspectivas”



Conclusiones generales y perspectivas

Se obtuvo un carbón activado granular funcionalizado con grupos oxigenados, los estudios de caracterización revelaron un incremento en la cantidad de grupos superficiales ácidos tales como grupos carboxilos, carbonilo e hidroxilos, estos grupos funcionales además de incrementar la conductividad del material, contribuyeron como sitios de anclaje para la preparación de catalizadores carbón-Fe.

Las propiedades eléctricas de un electrodo 3D fueron evaluadas mediante la técnica de las cuatro puntas y espectroscopia de impedancia electroquímica, este estudio reveló la importancia de la compactación de las partículas en un lecho empacado de carbón activado, ya que al acortar la distancia entre dichas partículas se favorece la conducción eléctrica a través de lecho empacado que conforma el electrodo 3D. De acuerdo con los estudios que se muestran en el capítulo III, es posible incrementar la conductividad de un lecho empacado de carbón activado hasta en un 94% empleando una densidad de compactación de 0.52 g cm^{-1} , esta conductividad, no solo estará asociada a la distancia entre las partículas de carbón, sino también a la química superficial de estas. A su vez, es posible describir las propiedades eléctricas de un lecho empacado de carbón activado mediante un circuito equivalente propuesto a partir de estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica. Finalmente, se evaluó el efecto de la compactación de CAG y la conductividad sobre la electro-generación de H_2O_2 , estos estudios mostraron, que existe una relación lineal entre la conductividad eléctrica y la generación de H_2O_2 .

Se estudió la reacción Fenton en fase heterogénea, mediante un proceso acoplado, conformado por un proceso de electro generación de H_2O_2 y catalizadores de hierro soportados (carbón-Fe), en base a este estudio, se encontró que la reacción Fenton se lleva a cabo sobre la superficie del material, ya que el metal que se encuentra soportado realiza la descomposición catalítica del H_2O_2 y como resultado de esta reacción se obtiene una producción de radicales de $3.5 \text{ } \mu\text{M}$ empleando una masa de 0.1 g C-AC-Fe . Mediante estudios de lixiviación del hierro, se encontró que el metal se encuentra estable sobre la

superficie del metal, ya que presentó bajas concentraciones de hierro en solución. El agotamiento del catalizador es debido a que durante la reacción Fenton el estado de oxidación del hierro cambia de Fe^{2+} a Fe^{3+} , este afectará directamente la eficiencia en la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ y en la degradación del contaminante modelo.

Mediante este sistema acoplado, se obtuvo un proceso que no requirió el consumo de reactivos químicos, este proceso se aplicó con éxito en la degradación de fenol como molécula modelo, obteniendo la eliminación completa de la molécula y logrando minimizar la cantidad de lodos en la solución tratada, mostrando que el proceso propuesto es una tecnología limpia para el tratamiento de aguas residuales.

El tipo de sal precursora, afectará directamente la presencia de hierro II en la superficie del carbón. En base a los estudios que se muestran en el capítulo IV, de las tres sales evaluadas, se observó que el nitrato de hierro favorece la dispersión de la fase activa en la superficie del carbón, lo que resulta en una mayor estabilidad, pero una menor actividad catalítica, pues el hierro se encontrará principalmente dentro de la estructura porosa del carbón. La reacción tipo Fenton utilizando catalizadores de carbón-Fe se compone de dos procesos: la reacción tipo Fenton en fase heterogénea, la cual contribuye en un 97% a la generación total de radicales $\cdot\text{OH}$, y la reacción de Fenton en fase homogénea, la cual contribuye un 3% a la generación total de radicales $\cdot\text{OH}$. Los catalizadores carbón-Fe se probaron con éxito en la degradación del sulfametoxazol como una molécula modelo, obteniendo la eliminación del contaminante en un 98% a 120 min. En términos de mineralización, se consiguió convertir la molécula de SMX a CO_2 y agua en 80%. Mostrando así la eficiencia del proceso.

Finalmente, las perspectivas o trabajos futuros a realizar como parte de esta investigación son:

- Realizar estudios de regeneración de los catalizadores empleados durante la reacción Fenton en fase heterogénea, mediante la evaluación de distintos métodos: químicos y electroquímicos.
- Estudiar el proceso Fenton en fase heterogénea en modo continuo.

ANEXOS



Study of the Electrical Properties of a Packed Carbon Bed for Its Potential Application as a 3D-Cathode in Electrochemical Processes

A. I. Zarate'-Guzman,¹ J. Manríquez-Rocha,² R. Antano'-Lopez,² F. J. Rodríguez-Valadez,² and Luis A. Godínez^{1,2}

Center for Research and Technological Development in Electrochemistry (CIDETEQ), Sanfandila Technology Park, Pedro Escobedo, Queretaro 76703, Mexico

The electrical properties of an activated carbon packed bed were studied for its potential application as a 3D cathode in electrochemical processes. In this way, different levels of carbon compaction and their electrical properties were evaluated in an electrochemical reactor using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and the four-point conductivity measurement technique. The results showed that by increasing the compaction from 0.39 to 0.52 g cm⁻³, it is possible to improve the conductivity of the material by a factor between 17 and 28 times. The effect of carbon chemistry on this property was also explored; showing that increasing the number of oxygenated functional groups results in an increase of the electrical conductivity of the packed carbon bed by a factor of 1.7. As expected, the conductivity promoted by carbon compaction also resulted in an improved performance of the material as a cathode. Finally, studies using EIS were carried out and analyzed with an equivalent circuit for porous electrodes. These experiments showed that along the packed carbon bed, two charge transfer processes can be detected: the first, at high frequencies, was associated with charge transfer at the carbon particles, and the second, at low frequencies, was associated with ion diffusion phenomena. © 2018 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.0731810jes]

Manuscript submitted March 27, 2018; revised manuscript received June 20, 2018. Published July 17, 2018.

In recent years, many research groups around the world have reported results on the development of environmentally oriented electrochemical technologies,¹⁻⁹ and in this context, three-dimensional electrodes have been successfully used in processes such as Electro-Fenton, Electro-coagulation and direct Electro-oxidation of contaminants in aqueous effluents.¹⁰⁻¹² The results reported so far, show that these electrodes provide an excellent solution to the disadvantages that limit the application of 2D electrodes. In a 3D electrode, a three-dimensional network formed by a porous aggregate of conductive material is used. The charge conducting material can consist on granular activated carbon (GAC), carbon cloth, carbon felt, graphite or metal particles.¹³⁻¹⁵ When using GAC particles, the material is placed in a packed bed column and can be used as a cathode in an electrochemical process. During this process, the GAC particles are subjected to the influence of an electric field, and by applying an appropriate voltage, they can act as polarized microelectrodes that provide a large adsorption surface area, increased mass transfer and an extended interfacial electroactive area. This results in higher electro-catalytic efficiency compared to 2D systems.¹⁶⁻¹⁸

Reports using this type of electrode¹²⁻¹⁹ have proved their potential to offer environmental solutions, showing excellent degradation rates of recalcitrant contaminants in aqueous solution that are difficult to remove by conventional treatment technologies. According to these results it is possible to improve wastewater treatment processes to eliminate pollutants such as phenolic compounds, anionic surfactants, quinolines, azo dyes, organic acids, hydrocarbons, heavy metals, contaminated waste water from the paper industry and petroleum refining. These studies, however, have been carried out at laboratory scale¹⁹⁻²⁴ and therefore, one of the challenges facing these types of processes is to achieve sufficient scaling to be used as a water treatment technology on an industrial level. To achieve this goal, it is necessary to carry out specific studies on the theoretical aspects of the process such as charge transfer in this type of GAC electrode and how this is affected by the physicochemical properties of the material. Among the subjects that still need to be investigated, the distribution of potential along the electrode, the conductivity of the polarized packed carbon bed of carbon particles and the factors that control and limit the current efficiency of the process, stand out as important unanswered questions.¹⁸

In the context of the development of electrochemical reactors for water treatment that is being carried out in our group^{25,26} in this work we are presenting the results of a study of the electrical properties of a packed carbon bed of granular activated carbon, in terms of the

effect of bed compaction and the influence of carbon chemistry on the conductivity. The four-point probe technique was used to obtain more accurate measurements compared to standard techniques, and electrochemical impedance spectroscopy was used to evaluate physico-chemical processes such as charge transfer, transport phenomena and ion diffusion in the electrolyte that occur in the system and affect the conductivity of the packed carbon bed.

Materials and Methods

Materials and characterization.—For this study, Lignitic granular activated carbon (CAGR8X30, activated by steam) provided by Clarimex, was used. This material was designated as C and is characterized by an elemental composition of 89.52% C, 7.10% O, 2.80% Si, 0.44% S and 0.14% Al. To improve its electrical properties and study the effect of surface chemistry on these properties, sample C was chemically treated using a solution of HNO₃ at a concentration of 10% v/v following the methodology of Shi et al.²⁷ This modified carbon was called C-AC. Both carbons were exhaustively washed with deionized water (pH 6.56 and conductivity 0.05 μS cm⁻¹) until the pH of the rinse water was constant in the range 6.0 to 6.5. Then, the samples were dried at 110 °C for 12 hours.

Both materials were characterized to identify their surface functional groups using infrared spectroscopy (FT-IR) and the Boehm method. The Boehm method consists of placing 1 g of carbon in 50 mL of the following solutions: NaOH (0.05 M) and HCl (0.05 M). The solution used depends on the surface groups to be determined; finally the carbon is kept under occasional agitation for 5 days to ensure that equilibrium has been reached. Total acid sites were determined using 0.05 M NaOH, and the basic sites were quantified using 0.05 M HCl.²⁸ The FT-IR spectra were obtained by reflectance using a Thermo-nicolet infrared spectrophotometer model Nexus in a wavelength range of 4000–400 cm⁻¹ with an incidence angle of 30°.

The morphology of the samples was studied by scanning electron microscopy (SEM) using an SEM-EDS electronic microscope, model JSM-6510LV.

Textural properties, pore volume and average pore size of activated carbon, were studied by adsorption of N₂ at 77K using a Quantachrome Autosorb apparatus. BET surface areas were calculated from the corresponding nitrogen adsorption isotherms.

Experimental system.—To evaluate the electrical properties of a packed carbon bed, an experimental system was constructed with a polypropylene cylinder that was 2 cm in diameter and 10 cm in height. At the bottom of the cylinder, a stainless-steel plate with 1.9 cm diameter was placed and operated as an electrical contact. The granular