



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

c i d e t e q

OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN DE
UN PROTOTIPO INDUSTRIAL QUE EMPLEA LA
TECNOLOGÍA FOTOELECTROQUÍMICA DE FENTON
PARA LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUA

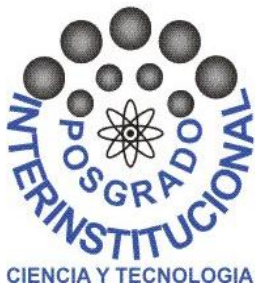
Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

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

PRESENTA

I.Q. Irma Robles Gutiérrez



Santiago de Querétaro, Qro., México, noviembre del 2011.



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

Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar

Agradecimientos

Agradezco el apoyo de las siguientes instituciones:

- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)
- Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro (CONCyTEQ)
- Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C. (Cideteq)

Agradecimientos especiales a:

- Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar
- Dr. Eduardo Castaño Tostado
- Dr. Francisco Rodríguez Valadéz
- M. C. Esteban Torres Peña
- M. I. Carlos Estrada Arteaga
- Dr. Juan Manríquez Rocha
- Dra. Érika Bustos Bustos
- Dr. Luis Antonio Ortiz Frade
- Dra. Karen Esquivel Escalante
- Q. Daniel Beltrán
- M. C. Erika Méndez
- M. C. Víctor Ramírez Coutiño

Familiares y amigos

GRACIAS

Resumen

Se desarrolló en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica un prototipo industrial que genera como principal especie oxidante el radical hidroxilo (OH^\bullet) mediante el proceso foto-electro Fenton, para degradar compuestos orgánicos presentes en agua. El prototipo fue desarrollado con el fin de establecer una nueva tecnología de tratamiento de agua para compuestos de difícil degradación, que pueda competir con las tecnologías actualmente utilizadas. Se utilizó como contaminante modelo el colorante textil anaranjado II (OG-II), cuya particularidad es el enlace *azo* ($-\text{N}=\text{N}-$) en su estructura.

Se probó como primera opción introducir el contaminante directamente en el sistema (OG-II [50 mg/L]) con el fin de tratarlo dentro del mismo. En 2.5 h de recirculación se obtuvo hasta un 85% de disminución de color, sin embargo gran porcentaje de la decoloración es debida a la acción electroquímica, no a la acción de la especie oxidante. Se decidió apartar el efecto electroquímico para las pruebas de optimización, con el objeto de obtener las mejores condiciones de generación de la especie oxidante. Por lo tanto, se generó la especie oxidante a partir de una disolución electrolito, la cual se agregó al contaminante modelo y se evaluó la disminución de color (medida indirecta de la generación de la especie oxidante) después de 2.5 y 24 h de reacción, mediante absorbancia en espectrofotómetro UV-Vis a 485 nm.

Por otro lado, se optimizó el funcionamiento del prototipo en base a las variables independientes que son pH, flujo, corriente y cantidad de resina. Se establecieron 2 niveles para cada variable y en base a éstas, se estableció un diseño factorial 2^4 . De este diseño se encontraron las mejores condiciones de operación utilizando como función respuesta la decoloración del contaminante modelo. Se obtuvo además, la ecuación que modela el comportamiento del prototipo, la cual presenta un ajuste de 0.82, relativamente bueno por tratarse de un proceso tan complejo. Los valores de las variables que maximizan la generación de especie oxidante son: pH 3, flujo: 0.5 L, corriente 0.3 A, cantidad de resina: 1 g, presentando un 96% en 2.5 h. La variable de mayor peso en este proceso es el pH de 3, mientras que la variable flujo no representa influencia significativa; sin embargo existe una fuerte interacción “pH-corriente-cantidad de resina” la cual es la principal responsable de la generación de la especie oxidante, por lo que no pueden analizarse las variables por separado.

Índice general

Resumen	i
Índice general.....	ii
Índice de tablas	vi
Índice de figuras	viii
Capítulo 1. Antecedentes	1
1.1 Antecedentes	2
1.2 Definición del proyecto	2
1.3 Justificación	3
1.4 Hipótesis	3
1.5 Objetivos.....	3
1.5.1 Objetivo general.....	3
1.5.2 Objetivos particulares	3
1.6 Prototipo industrial	4
Capítulo 2. Fundamentos	6
2.1 Agua, elemento indispensable	7
2.2 Métodos de tratamiento de agua	7
2.3 Procesos Avanzados de Oxidación	8
2.4 Reactivo de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)	9
2.4.1 Peróxido de hidrógeno	10
2.4.2 Hierro.....	11
2.4.3 Resina de intercambio iónico como soporte de hierro.....	11
2.5 Otros procesos para generar el radical hidroxilo mediante el reactivo de Fenton	12
2.5.1 Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).....	13
2.5.2 Métodos electroquímicos.....	13
2.5.3 Procesos fotocatalíticos ($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$).....	14
2.6 Prototipo industrial, fundamento	15
2.6.1 Celda electroquímica	16
2.6.2 Electroodos	16
2.6.3 Potencial	17
2.6.4 Electrolito	18
2.6.5 Oxígeno.....	18
2.6.5.1 Transferencia de oxígeno en solución.....	19

2.6.5.1.1	Solubilidad del oxígeno.....	19
2.6.5.1.2	Temperatura	19
2.6.5.1.3	Salinidad.....	19
2.6.5.1.4	Presión atmosférica	20
2.6.6	Aire como medio de aporte de oxígeno	20
2.7	Contaminante modelo	21
2.7.1	Anaranjado-II.....	21
2.8	Diseño de experimentos	22
2.8.1	Etapas de un diseño experimental.....	23
2.8.2	Factores y niveles	23
2.8.3	Rangos	24
2.8.4	Selección de la variable de respuesta.....	24
2.8.5	Efectos principales e interacciones.....	24
2.8.6	Réplicas.....	24
2.8.7	Aleatorización.....	25
2.8.8	Diseño factorial.....	25
2.8.9	Diseño factorial a dos niveles	25
2.8.10	Puntos centrales	26
2.8.11	Optimización.....	27
2.8.12	Análisis estadístico de los datos	28
Capítulo 3.	Procedimientos	30
3.1	Metodología.....	31
3.1.1	Reactivos, equipo y métodos	31
Capítulo 4.	Diferencias entre sistemas: reactor de laboratorio-prototipo	34
4.1	Diferencias	35
4.2	Modificaciones propuestas	35
4.2.1	Cambio del material usado como ánodo.....	36
4.2.2	Modificación del contacto corriente-electrodo	38
4.2.3	Disminución de la distancia entre electrodos	38
4.3	Modificaciones al sistema del prototipo industrial	39
Capítulo 5.	Resultados	40
5.1	Pruebas control	41
5.2	Pruebas preliminares de disminución de color	43
5.3	Saturación de oxígeno en el electrolito.....	46

5.4	Prueba de factibilidad de uso de aire como medio de saturación de oxígeno	49
5.5	Efecto de la luz UV	50
5.6	Blancos, influencia de la dilución con y sin especie oxidante.....	52
5.7	Selección de variables.....	54
5.8	Selección de condiciones de operación	57
5.8.1	Corriente	57
5.8.2	Flujo.....	58
5.8.3	Cantidad de resina.....	60
5.8.4	pH	61
5.9	Diseño experimental	62
5.9.1	Niveles de cada variable	62
5.10	Análisis estadístico	64
5.10.1	Etapas del proceso de generación de la especie oxidante	64
5.10.2	Análisis de resultados	67
5.10.3	Las mejores condiciones.....	72
5.10.4	Condiciones ineficientes.....	74
5.10.5	Interacciones entre variables.....	79
5.10.6	Análisis de las interacciones.....	82
5.10.7	Ecuación que modela el comportamiento.....	84
5.10.8	Análisis de la ecuación	86
5.10.8.1	Variable flujo	86
5.10.8.2	Variable corriente.....	86
5.10.8.3	Variable cantidad de resina.....	86
5.10.8.4	Variable pH.....	87
	Conclusiones.....	88
	Glosario.....	91
	Referencias	93
Anexo A	Técnicas.....	98
	Voltametría cíclica.....	98
	Espectrometría de absorción Ultravioleta/Visible.....	100
	Espectroscopía de Masas por Plasma Acoplado Inducido (ICP)	103
Anexo B	Tratamientos	105
	Deposito electroforético de dióxido de titanio (TiO ₂).....	105
	Determinación colorimétrica de peróxido de hidrógeno	105

Resina de intercambio iónico	106
Tratamiento previo de tela de carbono usada como cátodo.....	106
Anexo C Análisis Estadístico	107
Apartado 1. Diseño 2 ³ , análisis estadístico de la etapa de generación de H ₂ O ₂	107
1 Variable de Respuesta: H ₂ O ₂	107
2 Variable de Respuesta: Voltaje.....	108
Apartado 2. Comportamiento entre relaciones de volumen	110
Apartado 3. Selección de las mejores condiciones	114
Apartado 4. Análisis de varianza y método de estimación de parámetros.	115

Índice de tablas

Tabla 2.1:	Métodos de tratamiento de agua.....	8
Tabla 2.2:	Procesos Avanzados de Oxidación.....	9
Tabla 2.3:	Propiedades del hierro	11
Tabla 2.4:	Ventajas/desventajas de los PAO	14
Tabla 2.5:	Solubilidad del oxígeno en función de la temperatura y salinidad.....	20
Tabla 2.6:	Gases que componen el aire en la atmósfera.....	20
Tabla 2.7:	Grupos cromóforos	22
Tabla 2.8:	Uso de métodos estadísticos en trabajos de investigación para la optimización de procesos	27
Tabla 3.1:	Metodología para la generación d la especie oxidante	33
Tabla 4.1:	Especificaciones de los electrodos usados en prototipo industrial.....	35
Tabla 4.2:	Material usado como ánodo en sustitución del ánodo con TiO ₂	36
Tabla 5.1:	Porcentaje de decoloración de pruebas control (contaminante dentro del sistema) 41	
Tabla 5.2:	Condiciones de generación de la especie oxidante, pruebas preliminares	43
Tabla 5.3:	Porcentaje de decoloración variando la relación de volumen de especie oxidante agregado al contaminante modelo	44
Tabla 5.4:	Constantes de la ley de Henry que son ligeramente solubles en agua.....	47
Tabla 5.5:	Condiciones de generación de la especie oxidante, aire como medio de saturación de oxígeno.....	49
Tabla 5.6:	Porcentajes de disminución de color utilizando aire como medio de saturación de oxígeno	49
Tabla 5.7:	Condiciones de generación de la especie oxidante, influencia de la luz UV	50
Tabla 5.8:	Comparativo de disminución de color con diferentes diluyentes.....	53
Tabla 5.9:	Consideración para la selección de las variables independientes.....	56
Tabla 5.10:	Interacción flujo-corriente	59
Tabla 5.11:	Influencia en la decoloración variando cantidad de resina catiónica	61
Tabla 5.12:	Contenido de hierro en resina catiónica	61
Tabla 5.13:	Niveles de cada variable	62
Tabla 5.14:	Diseño factorial completo 2 ⁴	63
Tabla 5.15:	Diseño factorial 2 ³ , etapa 1 de la generación de la especie oxidante	65
Tabla 5.16:	Estimación de parámetros para la generación de peróxido de hidrógeno	65
Tabla 5.17:	Mejores condiciones de generación de H ₂ O ₂	66

Tabla 5.18:	Comportamiento de tratamientos según su patrón de decoloración	70
Tabla 5.19:	Efecto de disminución de color por influencia pH-H ₂ O ₂ (Blancos).....	72
Tabla 5.20:	Prueba de Wilcoxon / Kruskal-Wallis (Suma de rangos), 2.5 h.....	72
Tabla 5.21:	Prueba de Wilcoxon / Kruskal-Wallis (Suma de rangos), 24 h.....	73
Tabla 5.22:	Condiciones de los mejores tratamientos	74
Tabla 5.23:	Condiciones de los tratamientos ineficientes	74
Tabla 5.24:	Análisis de Varianza.....	79
Tabla 5.25:	Estimación de parámetros, generación de la especie oxidante.....	80
Tabla 5.26:	Ecuación de ajuste lineal de la interacción entre variables respecto a la variable cantidad de resina	82
Tabla 5.27:	Cálculo del porcentaje de remoción de color con ecuación obtenida en JMP	87
Tabla C.1:	Método de mínimos cuadrados, etapa de generación del H ₂ O ₂	107
Tabla C.2:	Pares de medias que representan diferencia significativa, (H ₂ O ₂).....	107
Tabla C.3:	Estimación de parámetros. Respuesta Voltaje	108
Tabla C.4:	Análisis de mínimos cuadrados de la interacción flujo-pH	108
Tabla C.5:	Análisis de mínimos cuadrados de la interacción flujo-corriente.....	109
Tabla C.6:	Pares de medias que representan diferencia significativa, (Potencial de celda)..	109
Tabla C.7:	Comparativo del comportamiento entre relaciones de volumen respecto al tiempo	110
Tabla C.8:	Aproximación Chi cuadrada (Relación 1:2, 2.5 h)	114
Tabla C.9:	Aproximación Chi cuadrada (Relación 1:2, 24 h)	114
Tabla C.10:	Resumen de ajuste (Figura 5.31)	115
Tabla C.11:	Análisis de Varianza (Figura 5.31)	115
Tabla C.12:	Estimación de parámetros (Figura 5.31).....	115
Tabla C.13:	Resumen de ajuste (Figura 5.32)	115
Tabla C.14:	Análisis de Varianza (Figura 5.32)	115
Tabla C.15:	Estimación de parámetros (Figura 5.32).....	116
Tabla C.16:	Resumen de ajuste (Figura 5.33)	116
Tabla C.17:	Análisis de Varianza (Figura 5.33).....	116
Tabla C.18:	Estimación de parámetros (Figura 5.33).....	116
Tabla C.19:	Resumen de ajuste (Figura 5.34)	116
Tabla C.20:	Análisis de varianza (Figura 5.34).....	117
Tabla C.21:	Estimación de parámetros (Figura 5.34).....	117

Índice de figuras

Figura 1.1:	Prototipo Industrial.....	4
Figura 2.1:	Proceso de generación de la especie oxidante en prototipo	16
Figura 2.2:	Celda Electroquímica	16
Figura 2.3:	Espectro de absorbancia y estructura del tinte <i>azo</i> anaranjado-II	22
Figura 4.1:	Voltametría Cíclica, ánodo: malla de titanio con depósito de $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$	37
Figura 4.2:	Impedancia ánodo: malla de titanio con depósito de $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$	37
Figura 4.3:	Contenedor del prototipo industrial	39
Figura 4.4:	Recipiente con difusor que sustituyó al contenedor del prototipo	39
Figura 5.1:	Disminución de color del anaranjado-II (pruebas control)	41
Figura 5.2:	Voltametría Cíclica, adición de OG-II.	42
Figura 5.3:	Efecto de la especie oxidante en el contaminante modelo	44
Figura 5.4:	Efecto de la especie oxidante en muestra real después de 24h.	45
Figura 5.5:	Curva típica de disminución de color.....	46
Figura 5.6:	Comportamiento del oxígeno en el electrolito	48
Figura 5.7:	Comparación de la disminución de color con y sin Luz UV, relación 1:1	51
Figura 5.8:	Comparativo de la disminución de color con y sin Luz UV, relación 1:2	51
Figura 5.9:	Voltametría Cíclica, tela de carbono con depósito electroforético de TiO_2	58
Figura 5.10:	Adaptación del electrodo de referencia en sistema con recirculación	58
Figura 5.11:	Interacción flujo-corriente respecto al potencial catódico.	60
Figura 5.12:	Variables correspondientes a las etapas del proceso de generación de la especie oxidante.....	64
Figura 5.13:	Dispersión entre réplicas en función del coeficiente de variación, a) Relación 1:1, 2.5h; b) Relación 1:1, 24h; c) Relación 1:2, 2.5h; d) Relación 1:2, 24h.	68
Figura 5.14:	Porcentaje de disminución de color, dilución 1:2 (2.5h)	69
Figura 5.15:	Porcentaje de disminución de color, dilución 1:2 (24h)	69
Figura 5.16:	Comportamiento de tratamientos correspondientes a pH 3	71
Figura 5.17:	Comportamiento de tratamientos correspondientes a pH 7	71
Figura 5.18:	Espectro de absorbancia UV-Vis, tratamiento 1, relación 1:1	75
Figura 5.19:	Espectro de absorbancia UV-Vis, tratamiento 1, relación 1:2	75
Figura 5.20:	Espectro de absorbancia UV-Vis, tratamiento 13, relación 1:1	75
Figura 5.21:	Espectro de absorbancia UV-Vis, tratamiento 13, relación 1:2	76
Figura 5.22:	Espectro de absorbancia UV-Vis, tratamiento 15, relación 1:1	76

Figura 5.23:	Espectro de absorbancia UV-Vis, tratamiento 15, relación 1:2.....	76
Figura 5.24:	Espectro de absorbancia UV-Vis, tratamiento 17, relación 1:1	77
Figura 5.25:	Espectro de absorbancia UV-Vis, tratamiento 17, relación 1:2.....	77
Figura 5.26:	Espectro de absorbancia UV-Vis, tratamiento 2, relación 1:1	77
Figura 5.27:	Espectro de absorbancia UV-Vis, tratamiento 2, relación 1:2.....	78
Figura 5.28:	Espectro de absorbancia UV-Vis, tratamiento 8, relación 1:1	78
Figura 5.29:	Espectro de absorbancia UV-Vis, tratamiento 8, relación 1:2.....	78
Figura 5.30:	Variables de la interacción principal.....	80
Figura 5.31:	Influencia de la variable resina en la variable de respuesta (Relación 1:2, 2.5 h, pH=3, corriente=0.3A)	81
Figura 5.32:	Influencia de la variable resina en la variable de respuesta (Relación 1:2, 2.5h, pH=3, corriente=0.4A)	81
Figura 5.33:	Influencia de la variable resina en la variable de respuesta (Relación 1:2, 2.5h, pH=7, corriente=0.3A)	81
Figura 5.34:	Influencia de la variable resina en la variable de respuesta (Relación 1:2, 2.5h, pH=7, corriente=0.4A)	81
Figura 5.35:	Comportamiento de la interacción pH-corriente-resina. a) pH=3, 0.5 L/min; b) pH=3, 1 L/min; c) pH=7, 0.5 L/min; d) pH=7, 1 L/min.....	83
Figura 5.36:	Ajuste de los datos experimentales a la ecuación obtenida.....	85
Figura A.1:	Variación de de un potencial aplicado con el tiempo en Voltametría Cíclica.	98
Figura A.2:	Barrido de potencial	99
Figura B.1:	Celda para depósito Electroforético	105
Figura C.1:	Gráfico de mínimos cuadrados, variable de respuesta: H ₂ O ₂	107
Figura C.2:	Gráfico mínimos cuadrados, interacción pH-flujo	109
Figura C.3:	Gráfico mínimos cuadrados, interacción flujo-corriente.....	109

Capítulo 1. Antecedentes



1.1 ANTECEDENTES

De estudios previos surgieron las bases para desarrollar una nueva tecnología de tratamiento de agua, que mediante el proceso foto-electro Fenton genera como principal especie oxidante el radical hidroxilo (OH^\bullet), el que por su alto poder oxidante es capaz de degradar compuestos orgánicos presentes en agua⁽¹⁻⁴⁾. Esta tecnología se implementó, mediante ingeniería, en un prototipo industrial que incluye cuatro sistemas independientes para la generación de la especie oxidante. Luego de contar con el prototipo, surgió la idea de encontrar las condiciones de operación más apropiadas, con el fin de ofrecer un equipo útil para el tratamiento de aguas contaminadas, y promover un aprovechamiento de recursos.

El interés personal por este estudio surgió por la posibilidad de participar en un proyecto de ingeniería ambiental aplicada, con el objeto de ampliar los conocimientos en el tema, basados en la solución de un problema real como lo es el tratamiento de aguas contaminadas.

1.2 DEFINICIÓN DEL PROYECTO

El presente tema de investigación tuvo como fin encontrar las mejores condiciones de operación de un prototipo industrial para la generación de una especie oxidante capaz de degradar compuestos orgánicos presentes en agua contaminada, mediante un diseño factorial y con la ayuda de técnicas y paquetes estadísticos. Se utilizó un contaminante modelo para escalar los resultados obtenidos a cualquier tipo de agua contaminada.

Este proceso es potencialmente útil en el tratamiento de aguas ya que mediante los procesos de oxidación química se puede eliminar tanto la materia orgánica biodegradable como la no biodegradable, y pueden aplicarse de varias maneras:

- Como etapa principal de tratamiento de aguas residuales degradando la materia orgánica a CO_2 , H_2O , produciendo una descarga que cumpla las normas exigidas.
- Como etapa de pre-tratamiento a cualquier proceso biológico, cambiando la estructura de los compuestos orgánicos (tóxicos o no biodegradables para los microorganismos) y convirtiéndolos en biodegradables.
- Como etapa de pos-tratamiento, se utiliza antes de ser descargado a la red de alcantarillado cuando la descarga no cumple la normatividad a la salida del tratamiento biológico.

1.3 JUSTIFICACIÓN

Se diseñó un prototipo en base trabajos de investigación previa ⁽¹⁻⁴⁾, de cuyos resultados, se ha visto que se trata de una tecnología potencialmente viable para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos.

Al encontrar las mejores condiciones de operación de este prototipo que aseguren una mayor generación de la especie oxidante, será promovido además, un aprovechamiento de los recursos.

Con la realización de este trabajo de investigación se habrá logrado la aplicación de los conocimientos, y se contará con una nueva alternativa de tratamiento de agua.

1.4 HIPÓTESIS

En base a la implementación de un diseño experimental se encontrarán las condiciones más apropiadas de operación de un prototipo industrial, con el fin de obtener un diseño atractivo comercialmente para el tratamiento de aguas residuales.

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 Objetivo general

Caracterizar y optimizar el desempeño de un prototipo industrial, utilizando la tecnología foto-electroquímica de Fenton para remover contaminantes orgánicos del agua.

1.5.2 Objetivos particulares

- *Analizar e identificar las variables independientes que influyen en el funcionamiento del prototipo.*
- *Encontrar las mejores condiciones de operación mediante un diseño experimental.*
- *Analizar el comportamiento entre variables para obtener las interacciones con ayuda de un análisis estadístico.*
- *Obtener una ecuación matemática que modele el proceso de la generación de la especie oxidante en el prototipo.*

1.6 PROTOTIPO INDUSTRIAL

El prototipo industrial en estudio se presenta en la Figura 1.1. Cuenta con cuatro sistemas independientes de generación de la especie oxidante mediante el proceso foto-electro Fenton. Enseguida se mencionan las principales características del prototipo.



Figura 1.1: Prototipo Industrial

Las principales partes que conforman el prototipo son:

- Caja de Control PLC con pantalla interfaz
- Medidor de conductividad
- Conexión para entrada de oxígeno con válvula de regulación de presión
- Cuatro sistemas independientes de generación del reactivo de Fenton, cada uno con:
 - Reactor electroquímico
 - Fuente de poder
 - Columna para resina con lámpara de luz UV adaptada.
 - Tanque contenedor de agua
 - Sistema de bombeo y recirculación (bomba centrífuga, válvulas y tubería de acero inoxidable)
 - Fluxómetro

Los principales materiales de fabricación del prototipo son:

- Reactor electroquímico y celda para resina, fabricados con Nylamid®

- Tubería de acero inoxidable ½” 304 soldable, grado alimenticio.
- Tanque rectangular de polipropileno 42 L de capacidad.

Especificaciones de equipo

- Fuente de poder Novak Technologies, 120-220 VAC 3A RMS, 60Hz, 1 phase.
- Lámpara de luz UV Spectroline 36 380, tipo pluma 11 SC-1. En cuarzo, 57mm, diámetro de 0.95mm. Absorbe en 254nm mientras transmite la intensidad UV máxima.
- Fuente de poder PS-1 para lámpara de Luz UV.
- Controlador digital estándar, modelo SC 100 Hach.
- Sensor digital de conductividad 5.00K Hach.
- Bomba centrífuga horizontal 5gpm, 1/40 HP
- Fluxómetro en línea 316SS, conexión en ½” NPT de 0.2 a 2gpm
- Válvulas automáticas

Capítulo 2. Fundamentos



2.1 AGUA, ELEMENTO INDISPENSABLE

El agua es un componente indispensable de la materia viva, su estructura es la responsable de las propiedades que la caracterizan. Entre sus propiedades químicas destacan su gran capacidad de formación de enlaces de hidrógeno y su capacidad de disociación, mientras que sus propiedades físicas más importantes son: su carácter dipolar, translucidez, un amplio margen de temperaturas (0 a 100 °C), su calor específico (1 cal/(g °C)), viscosidad (0.0100 poises), y su elevada constante dieléctrica (78.5 ϵ) comparada con otras sustancias. ⁽⁵⁾

Las aguas salobres representan un 97% del agua total, se caracterizan por presentar en disolución diversas sales. La salinidad del agua varía según las zonas marinas y la profundidad; los factores más importantes que influyen en la salinidad son el aporte de aguas continentales, el clima y la latitud.

Las aguas dulces representan un 3% del agua total de la tierra. La mayor parte de ésta se encuentra concentrada en los polos en forma de hielo, formando extensos glaciares, otra porción se encuentra en el agua subterránea que procede de la infiltración a través del suelo hasta encontrar una capa impermeable formando entonces un acuífero. El resto de agua dulce constituye las aguas superficiales de lagos, ríos y el vapor de agua de la atmósfera. ⁽⁶⁾

2.2 MÉTODOS DE TRATAMIENTO DE AGUA

Por las propiedades que hacen este líquido vital para los seres vivos, y de gran utilidad para la mayoría de las actividades del ser humano, hoy en día el agua es víctima de una creciente contaminación que afecta y reduce su disponibilidad. Por lo tanto es indispensable aplicar métodos de tratamiento que garanticen su reutilización, y que con ello se disminuya la contaminación de los matos acuíferos y de los seres vivos que habitan en lagos o ríos en los que es descargada el agua contaminada.

Entre los métodos de tratamiento destacan los que se presentan en la Tabla 2.1 ⁽⁷⁾.

Tabla 2.1: Métodos de tratamiento de agua

MÉTODOS DE TRATAMIENTO DE AGUA	Tratamientos convencionales	Eliminación de materia en suspensión	Desbaste	
			Sedimentación	
			Filtración	
			Flotación	
			Coagulación-Floculación	
		Eliminación de materia disuelta	Precipitación	
			Procesos Electroquímicos	
			Intercambio iónico	
			Adsorción	
			Desinfección	
		Tratamientos biológicos	Aerobios	
			Anaerobios	
			Eliminación de nutrientes	
		Tratamientos emergentes	Oxidación	Oxidación química
				Procesos Avanzados de Oxidación
Membranas	Microporosas			
	Densas			
	Cargadas Eléctricamente			
	Anisótropas			

La selección del proceso de tratamiento depende básicamente de las características del agua residual y de la calidad requerida al final del tratamiento. La elección de los tratamientos convencionales dependerá de la forma en que se encuentran presentes los contaminantes en el agua, ya sea como materia en suspensión, materia coloidal o materia disuelta y del tipo de contaminante. Por otra parte, cuando los contaminantes son de difícil degradación se utilizan los tratamientos emergentes, una buena alternativa son los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), los cuales son la base de este estudio. ⁽⁶⁾

Los PAO son procesos costosos, por lo que su utilización debe restringirse a situaciones en las que otros procesos más baratos, como los biológicos, no sean posibles. Su máximo potencial se explota cuando se integran con otros tratamientos. ⁽⁷⁾

2.3 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Estos procesos implican la generación de radicales intermediarios altamente reactivos, particularmente el radical hidroxilo (OH^\bullet). Los radicales son especies moleculares o atómicas que contienen electrones desapareados con un electrón complementario de espín opuesto. El

radical hidroxilo es el oxidante más potente usado en el tratamiento de aguas. Éste tiene un potencial de oxidación (E°) de 2.8V vs NHE (Normal Hydrogen Electrode) comparado con 2.07 del ozono, 1.78 del peróxido de hidrógeno, y 1.36V para el Cloro; este radical reacciona rápidamente con la mayoría de las sustancias debido a su electrón desapareado. El alto potencial de oxidación y reactividad del radical hidroxilo hacen a los PAO métodos atractivos para el tratamiento de una variedad de contaminantes refractarios. ⁽⁷⁻¹⁰⁾

Los PAO se diferencian entre sí en la forma en la que genera el radical hidroxilo, los más comunes se muestran en la Tabla 2.2. ⁽⁷⁾

Tabla 2.2: Procesos Avanzados de Oxidación

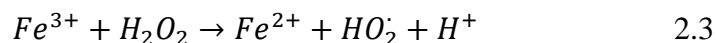
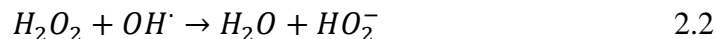
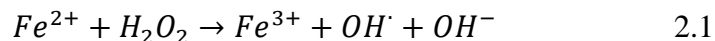
PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN	Sin aporte externo de energía	Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)		
		Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)		
		Peróxido de hidrógeno y promotor (H_2O_2/Fe^{2+})		
	Procesos homogéneos	Con aporte externo de energía	Energía procedente de radiación UV	Ozonización y Radiación UV (O_3/UV)
				Peróxido de hidrógeno y Radiación UV (H_2O_2/UV)
				Ozono, peróxido de hidrógeno y Radiación UV ($O_3/H_2O_2/UV$)
		Energía procedente de Ultrasonido	Foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)	
			Ozonización y Ultrasonido (O_3/US)	
			Peróxido de hidrógeno y Ultrasonido (H_2O_2/US)	
	Electroquímica	Oxidación Electroquímica		
		Oxidación anódica		
		Electro-Fenton		
	Procesos heterogéneos	Ozonización catalítica (O_3/cat)		
Ozonización fotocatalítica ($O_3/TiO_2/UV$)				
Fotocatálisis Heterogénea ($H_2O_2/TiO_2/UV$)				

Uno de los métodos más comunes para la generación del radical hidroxilo es mediante el reactivo de Fenton (fundamento de este trabajo de investigación), el cual se describe enseguida.

2.4 REACTIVO DE FENTON (H_2O_2/Fe^{2+})

La interacción entre el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y las sales de hierro se descubrió en 1894 por H.J.H. Fenton. Se trata de un sistema catalítico homogéneo en el cual la oxidación del ion

ferroso (Fe^{2+}) a ion férrico (Fe^{3+}) promueve la descomposición de peróxido de hidrógeno a radical hidroxilo (reacción 2.1), el promotor es regenerado en una porción por el peróxido de hidrógeno (reacción 2.3). El mecanismo es el siguiente:



La velocidad de generación de radicales está determinada por la reacción del Fe^{2+} con el peróxido de hidrógeno, por lo que la concentración de hierro limita la velocidad de oxidación. Típicamente, las relaciones $Fe:H_2O_2$ están en el rango 1:10 ya que para cargas menores de hierro, la velocidad de reacción es demasiado baja. El rango de aplicabilidad de la técnica está limitado también por el pH del medio. El pH óptimo se sitúa en el intervalo 3-6, la pérdida de eficacia en medio básico se relaciona con la transición del hierro de la forma ferrosa hidratada a especies férricas coloidales, bajo las cuales el hierro descompone el peróxido de hidrógeno en oxígeno en agua, pero sin promover la formación de radicales⁽⁷⁻¹¹⁾. Algunos desarrollos actuales investigan la posibilidad de extender el rango de pH, pero no existen aplicaciones comerciales para medio básico. Un pH menor de 3 propicia una eficacia mayor, pero afecta considerablemente a la economía del proceso y, en el caso de corrientes concentradas, es necesario controlar el pH de forma permanente con un costo asociado de reactivos.^(7, 9-11)

Enseguida se mencionan algunas propiedades de los componentes del reactivo de Fenton.

2.4.1 Peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno es más denso que el agua pero es miscible en ella en todas las proporciones. Las disoluciones acuosas del peróxido de hidrógeno se parecen al agua pero tienen un olor picante débil. Es un líquido no combustible, pero el calor y el oxígeno liberados durante la descomposición pueden inflamar los materiales combustibles.

El peróxido de hidrógeno, aunque con un potencial de oxidación menor que el radical hidroxilo, es uno de los oxidantes convencionales más utilizados, su uso no genera precipitados y se descompone en agua y oxígeno, lo que aumentan la biodegradabilidad del efluente. Además, en bajas concentraciones no es biocida, por lo que no afecta a un tratamiento biológico posterior.

Por lo anterior, el peróxido de hidrógeno es un oxidante medioambientalmente aceptable para el tratamiento de las aguas a las que se añade, ya que no introduce agentes extraños en el medio de reacción y, además, es totalmente miscible en agua por lo que no presenta problemas de solubilidad.^(7, 12, 13)

2.4.2 Hierro

El hierro es un elemento químico de símbolo Fe, es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre (5%). Este metal es un buen agente reductor. En la mayor parte de los compuestos de hierro está presente el ion ferroso (hierro (II)), o ion férrico (hierro (III)), como una unidad distinta. Por lo general, los compuestos ferrosos son de color amarillo claro hasta café verdoso oscuro⁽¹⁴⁾. Las propiedades de este elemento se muestran en la Tabla 2.3.⁽¹⁵⁾

Tabla 2.3: Propiedades del hierro

Propiedades	
Masa Atómica	55.845 uma
Punto de Fusión	1808 K
Punto de Ebullición	3023 K
Densidad	7874 kg/m ³
Dureza (Mohs)	4.5
Estados de Oxidación	-2, -1, +1, +2, +3, +4, +5, +6
Afinidad Electrónica	15.7 KJ/mol
Radio Atómico	1.26 Å
Radio Covalente	1.17 Å
Radio Iónico	Fe+2 = 0.76 Å, Fe+3 = 0.64 Å
Calor Específico	459.80 J/kg °K
Calor de Fusión	14.9 KJ/mol
Calor de Vaporización	351.0 KJ/mol

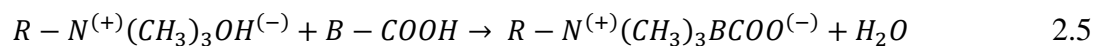
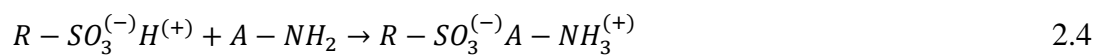
Por lo general el reactivo de Fenton es promovido con hierro en disolución. Estudios recientes⁽²⁾, han demostrado que dicho elemento puede ser soportado en materiales que favorecen la disposición del mismo y facilitan la reacción, evitando con ello un tratamiento posterior para eliminarlo del agua tratada. Uno de estos materiales son las resinas de intercambio iónico, las cuales se describen a continuación.

2.4.3 Resina de intercambio iónico como soporte de hierro

El intercambio iónico es una operación de separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido. Implica la transferencia de uno o más iones de la fase fluida al sólido por

intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales. La eficacia del proceso depende del equilibrio sólido-fluido y de la velocidad de transferencia de materia. Los sólidos suelen ser de tipo polimérico, siendo los más habituales los basados en resinas sintéticas.

Las resinas de intercambio iónico son de naturaleza polimérica e insolubles en agua, contienen grupos ionizados (aniones o cationes), en forma repetitiva a lo largo de la cadena que las forman. Estos grupos tienen su carga neutralizada por iones de signo contrario, que pueden ser intercambiados de manera estequiométrica por otros iones de igual signo. Las resinas intercambiadoras de cationes se denominan catiónicas (reacción 2.4) y las de aniones, aniónicas (reacción 2.5). Las reacciones de intercambio pueden ser esquematizadas como sigue:



R representa la resina, mientras que A-NH₂ y B-COOH representan un compuesto básico y uno ácido, respectivamente.

Las resinas de intercambio iónico se caracterizan por su capacidad de intercambio, directamente relacionada con la naturaleza y el número de grupos ionizables en su estructura. Se expresa en miliequivalentes de un ion por gramo de resina, usualmente H⁽⁺⁾ en las catiónicas o Cl⁽⁻⁾ si son aniónicas. ^(2, 16-18)

Enseguida se describen algunos Procesos Avanzados de Oxidación que se basan en la generación del radical hidroxilo mediante el reactivo de Fenton.

2.5 OTROS PROCESOS PARA GENERAR EL RADICAL HIDROXILO MEDIANTE EL REACTIVO DE FENTON

Se han adaptado procesos al reactivo de Fenton para promover la generación del radical hidroxilo de una manera más práctica, los cuales incluyen la fotocatalisis y la electroquímica.

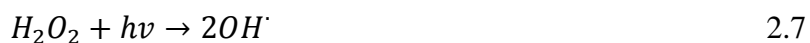
2.5.1 Foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)

El proceso foto-Fenton es un tratamiento homogéneo fotocatalítico basado en la producción de radicales hidroxilo mediante el reactivo de Fenton. La velocidad de degradación de contaminantes orgánicos con este sistema resulta notablemente acelerada por la irradiación con luz Ultravioleta-Visible (longitudes de onda entre 160 y 780 nm). En estas condiciones, la fotólisis de complejos Fe^{3+} , permite la regeneración de la forma reducida del promotor favoreciendo el ciclo catalítico ^(7, 9-11), reacción 2.6.



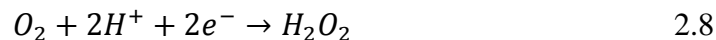
El radical hidroxilo es producido principalmente de dos formas durante el proceso foto-Fenton:

- a) Fotólisis del peróxido (reacción 2.7)
- b) Reacción Redox entre Fe^{2+} y H_2O_2 (reacción 2.1)



2.5.2 Métodos electroquímicos

Los procesos electroquímicos se basan en la utilización de energía eléctrica. La principal ventaja de este tipo de procesos es evitar la introducción de reactivos en disolución, los cuales se generan electroquímicamente, como el peróxido de hidrógeno que se produce en el cátodo, a partir del oxígeno disuelto en el medio (reacción 2.8), en el ánodo ocurre la reacción 2.9.



La capacidad oxidativa del peróxido de hidrógeno se incrementa en medio ácido con la introducción de una sal de Fe^{2+} . En este caso, el hierro puede regenerarse mediante reducción catódica directa (reacción 2.10)



El proceso descrito se conoce como *electro-Fenton* y, en caso de que se combine con radiación ultravioleta, *foto-electro Fenton*. Este tipo de procesos presenta como desventaja fundamental su

costo elevado en comparación con otros procesos de oxidación avanzada. Además, es necesario que la disolución tenga una buena conductividad^(10, 11, 19-22).

2.5.3 Procesos fotocatalíticos ($O_3/TiO_2/UV$ y $H_2O_2/TiO_2/UV$)

La oxidación fotocatalítica se basa en la fotoexcitación de un semiconductor sólido como resultado de la absorción de radiación electromagnética, en general en la zona del ultravioleta cercano. La radiación provoca la excitación de electrones en la banda de valencia del sólido, lo que origina la formación de huecos caracterizados por un potencial de oxidación muy elevado. En estos huecos no sólo se produce la oxidación de compuestos orgánicos adsorbidos, sino que es posible que tenga lugar la descomposición del agua para originar radicales hidroxilo que participan a su vez en las reacciones de degradación de la materia orgánica. El principal fotocatalizador es el dióxido de titanio (TiO_2). El dióxido de titanio puede ser activado mediante radiación ultravioleta hasta 380 nm.⁽⁷⁾

Como es sabido, todos los procesos presentan ventajas/desventajas respecto a otros, la Tabla 2.4 muestra las ventajas y desventajas de los procesos mencionados anteriormente.^(7-9, 12)

Tabla 2.4: Ventajas/desventajas de los PAO

Proceso	Ventajas	Desventajas
Peróxido de hidrógeno y promotor (H_2O_2/Fe^{2+})	<ul style="list-style-type: none"> • Método probado y con amplio desarrollo industrial • Eficaz como pre-tratamiento 	<ul style="list-style-type: none"> • Se generan lodos de hidróxido de hierro • El pH del medio debe ser controlado en un intervalo estrecho • Los ácidos orgánicos pueden secuestrar el hierro
Foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)	<ul style="list-style-type: none"> • Reduce la generación de lodos respecto al Fenton clásico • La velocidad de reacción es alta 	<ul style="list-style-type: none"> • Baja eficacia de la radiación • Necesidad de controlar el pH
Métodos electroquímicos (Electro-Fenton)	<ul style="list-style-type: none"> • Mejoran la eficacia de los procesos • Evitan o reducen la necesidad de reactivos 	<ul style="list-style-type: none"> • Duración de los electrodos • Costo elevado debido a la energía
Procesos fotocatalíticos ($O_3/TiO_2/UV$ y $H_2O_2/TiO_2/UV$)	<ul style="list-style-type: none"> • Se puede combinar con otros procedimientos de oxidación 	<ul style="list-style-type: none"> • Bajo rendimiento de la radiación • Limitación en la disponibilidad de fotocatalizadores

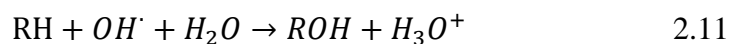
Como se muestra en la Tabla 2.4, el reactivo de Fenton no es muy utilizado como tratamiento por sus desventajas, sin embargo es la base de los procesos para generar el radical hidroxilo, este

trabajo de investigación se basa en el procesos foto-electro Fenton, para generar el peróxido de hidrogeno de maneara electroquímica y posteriormente poner en contacto con el hierro (en resina catiónica) y regenerarlo mediante la luz UV. Este proceso es la base del prototipo industrial, el cual se describe a continuación.

2.6 PROTOTIPO INDUSTRIAL, FUNDAMENTO

En este prototipo se promueve la generación de la especie oxidante (radical hidroxilo) en dos etapas, en la primera se genera el peróxido de hidrógeno en el reactor electroquímico vía reducción de oxígeno en el cátodo (reacción 2.8). La segunda etapa consiste en hacer pasar el peróxido generado en la primera etapa a una columna que contiene resina catiónica intercambiada con una sal de hierro, se hace incidir luz UV para favorecer la regeneración del hierro, en esta etapa se genera la especie oxidante, Figura 2.1^(1, 7-11, 19, 22, 23) (reacciones 2.1-2.3, 2.6 y 2.7).

Posteriormente, la especie oxidante reacciona con el compuesto orgánico, como lo muestra la reacción 2.11, R representa un compuesto orgánico.



La etapa 1 del proceso opera bajo el fundamento de un reactor intermitente tipo tanque, el cual consta de un reactor tubular (reactor electroquímico), la sustancia en estudio se almacena en un depósito y se hace recircular por el reactor mediante una bomba. En este sistema no hay producto ni alimentación continua, sólo una alimentación inicial y un producto al final de la recirculación. Con una velocidad determinada de recirculación este método se llama *reactor intermitente con recirculación*, la Figura 2.1 esquematiza dicho proceso. Al modificar la velocidad de recirculación, el reactor de flujo continuo puede operarse con cualquier grado de mezclado deseado.⁽²³⁾

Enseguida se describen los conceptos básicos de una celda electroquímica, que se utiliza para generación del reactivo limitante en el proceso, el peróxido de hidrógeno.

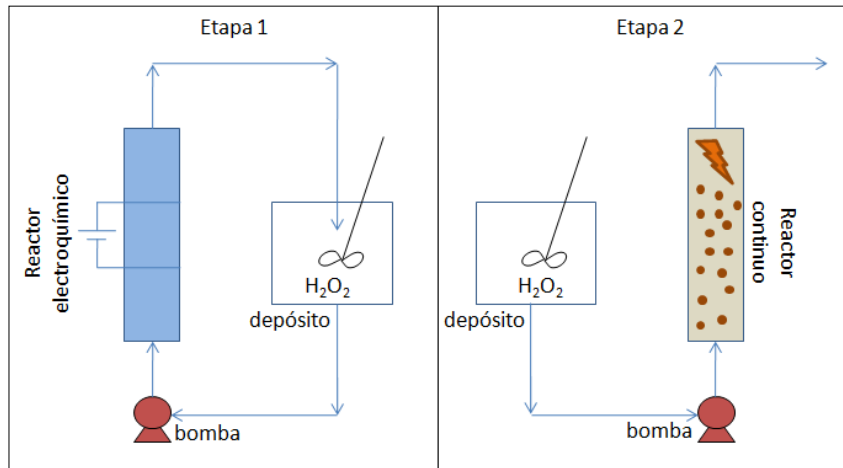


Figura 2.1: Proceso de generación de la especie oxidante en prototipo

2.6.1 Celda electroquímica

Una celda electroquímica es un dispositivo en el cual se puede generar electricidad mediante una reacción química (*celda Galvánica*). O por el contrario, se produce una reacción química al suministrar una energía eléctrica al sistema (*celda Electrolítica*). Estos procesos electroquímicos son conocidos como “reacciones electroquímicas” o “reacción Redox” donde se produce una transferencia de electrones de una sustancia a otra, son reacciones de oxidación-reducción.

La celda electroquímica consta de dos electrodos (ánodo y cátodo), sumergidos en disoluciones apropiadas, y conectados por un voltímetro que permite el paso de los electrones. La reacción que toma lugar en el cátodo es la reducción, mientras que en el ánodo la oxidación. La Figura 2.2 representa una celda electroquímica típica. ^(19, 24, 25)

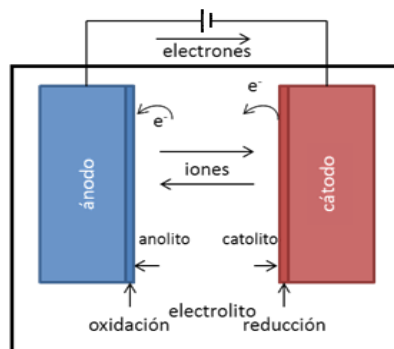


Figura 2.2: Celda Electroquímica

2.6.2 Electroodos

Un amplio rango de materiales es usado como electrodos de trabajo dependiendo del objeto de estudio en particular. Debido a sus propiedades, el carbono ha sido objeto de estudio de diversos

trabajos experimentales en el centro, presentando buenos resultados para la reacción de reducción de oxígeno y con ello la formación de peróxido de hidrógeno.

El carbono es uno de los más abundantes los elementos encontrados en la tierra. Se produce libremente en formas cristalina como el diamante y el grafito, debido a las diferencias en su estructura, el diamante es un aislante mientras que el grafito es un buen conductor eléctrico. Sólo los materiales carbonos con estructuras cristalográficas relacionados con grafito se encuentran en aplicaciones comerciales en electroquímica.

Las propiedades que hacen del carbono un material adecuado en aplicaciones electroquímicas (como electrodo) son las siguientes ⁽²⁶⁾:

- Buena conductividad eléctrica
- Resistencia a la corrosión aceptable
- Disponibilidad de alta pureza
- Bajo costo
- Alta conductividad térmica
- Estabilidad dimensional y mecánica
- Facilidad de manejo
- Disponibilidad de una variedad de estructuras físicas
- Facilidad de fabricación en estructuras de materiales compuestos

2.6.3 Potencial

El potencial eléctrico en un punto, es el trabajo (W) que se debe realizar en un campo electrostático para mover una carga positiva desde el punto de referencia, dividido por unidad de carga de prueba (q), se expresa como:

$$V = \frac{W}{q} \qquad \text{Ec. 2.1}$$

El voltaje o diferencia de potencial, es la presión que ejerce una fuente de suministro de energía eléctrica o fuerza electromotriz (FEM) sobre las cargas eléctricas o electrones en un circuito eléctrico cerrado, para que se establezca el flujo de una corriente eléctrica. A mayor diferencia de potencial o presión que ejerza una fuente de FEM sobre las cargas eléctricas o electrones

contenidos en un conductor, mayor será el voltaje o tensión existente en el circuito al que corresponda ese conductor (Ec. 2.2).

$$|E_{cel}| = E_{mayor} - E_{menor} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Una diferencia de potencial de 1V indica que se realiza un trabajo de 1 J por cada 1C de carga que pasa por el circuito eléctrico; o que hay que suministrar una energía de 1 J para que pase 1C de carga (según el convenio de signos).

No existe una escala absoluta de potenciales de electrodo, por lo que se ha definido una escala arbitraria (por convenio internacional), por medio de la asignación de un potencial cero al electrodo estándar de hidrógeno, y se elige el signo de la FEM de modo que a mayor valor del potencial, mayor tendencia a reducirse (poder oxidante).^(19, 24, 25)

2.6.4 Electrolito

La conducción de la corriente eléctrica en conductores puede ser electrónica o iónica, dependiendo del tipo de carga envuelta. La conducción electrónica se da en todos los metales y en otras sustancias específicas como materiales de carbón. Los conductores iónicos son también llamados electrolitos.

Los ácidos, bases y sales se disocian en iones cuando se disuelven en agua (o en otro disolvente), esta disociación puede ser completa o parcial. La fracción de las moléculas originales que se han disociado es conocido como el grado de disociación, las sustancias que presentan bajo grado de disociación (α) en solución son llamados electrolitos débiles, mientras que cuando el valor de α se acerca a la unidad se habla de electrolitos fuertes. Los iones en disolución están en un estado de continua cinética molecular.^(24, 25)

2.6.5 Oxígeno

La principal reacción en este proceso es la de reducción de oxígeno vía electroquímica para generar peróxido de hidrógeno⁽¹⁻⁴⁾, por ello se mencionan enseguida las propiedades del oxígeno y sus mecanismos de transferencia.

El oxígeno es un gas incoloro e inodoro que forma un 20.95% del volumen del aire atmosférico. Su solubilidad en el agua depende de la temperatura de ésta, la presión parcial del oxígeno en la atmósfera y el contenido de sales en el agua. ⁽²⁷⁾

2.6.5.1 Transferencia de oxígeno en solución

La transferencia de gases puede ser definida como el proceso por el cual un gas es transportado de una fase a otra, usualmente de la fase gaseosa a la líquida. La cantidad real de oxígeno (y otros gases) que pueden estar presentes en solución se rigen por la solubilidad del gas, la temperatura, la pureza (salinidad, sólidos suspendidos, etc.) y la presión parcial del gas en la atmósfera. Enseguida se describen estos procesos. ⁽²⁷⁾

2.6.5.1.1 Solubilidad del oxígeno

Es importante distinguir entre la *solubilidad* del oxígeno, que es la máxima concentración de este gas disuelto en el equilibrio, y la concentración de oxígeno disuelto que, generalmente, no es la concentración en equilibrio y está limitada por la velocidad a la que éste se disuelve. La concentración de oxígeno disuelto en el agua a 25°C en equilibrio con el aire a la presión atmosférica es sólo 8.32 mg/L. Así el agua en equilibrio con el aire no puede contener un alto nivel de oxígeno disuelto comparado con muchas otras especies de solutos. Si en el agua están ocurriendo procesos consumidores de oxígeno, el nivel de oxígeno disuelto puede acercarse rápidamente a cero, al menos que exista un mecanismo eficaz para añadir oxígeno del aire al agua; el problema se convierte fundamentalmente en un problema de cinética, en el que existe un límite para la velocidad a la que el oxígeno se transfiere a través de la interface aire-agua.

2.6.5.1.2 Temperatura

La concentración de oxígeno en agua es inversamente proporcional con la temperatura. Si la temperatura es elevada a su punto de ebullición se genera una solución libre de oxígeno. Se puede generalizar que a cualquier presión atmosférica, aguas frías saturadas con oxígeno contienen una mayor cantidad de oxígeno disuelto que aguas a una temperatura mayor.

2.6.5.1.3 Salinidad

La salinidad es una medida de la cantidad total de sales disueltas en un volumen determinado de agua. La presencia de algunos minerales en una solución reduce la solubilidad de los gases. Las sales disueltas en agua reducen los espacios intermoleculares disponibles para la disolución del oxígeno. El efecto de la exclusión de oxígeno en función de la concentración de sales disueltas

es mínimo excepto en ambientes hipersalinos, tales como los salitrales. La Tabla 2.5 muestra la solubilidad del oxígeno respecto a la temperatura y salinidad. ⁽²⁷⁻²⁹⁾

Tabla 2.5: Solubilidad del oxígeno en función de la temperatura y salinidad

Temperatura (C)	Salinidad (‰)					
	0.03	9.05	18.08	27.11	36.13	45.16
0	14.62	13.73	12.89	12.10	11.35	10.66
5	12.77	12.02	11.32	10.66	10.03	9.44
10	11.29	10.66	10.06	9.49	8.96	8.45
15	10.08	9.54	9.03	8.54	8.08	7.64
20	9.09	8.62	8.17	7.45	7.35	6.96
25	8.26	7.85	7.46	7.08	6.73	6.39
30	7.56	7.19	6.84	6.51	6.10	5.81
35	6.95	6.62	6.31	6.02	5.73	5.46
40	6.41	6.12	5.84	5.58	5.32	5.08
45	5.93	5.66	5.41	5.17	4.94	4.72
50	5.48	5.24	5.02	4.80	4.59	4.39

Datos tomados del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater; la salinidad promedio del agua de mar es de 35‰.

2.6.5.1.4 Presión atmosférica

La solubilidad de un gas está determinada por su presión parcial (Ley de Henry), la cual está afectada por cambios en altitud o presión atmosférica; en cuerpos de agua no contaminados la concentración de oxígeno disminuye con la altitud. ⁽²⁷⁾

2.6.6 Aire como medio de aporte de oxígeno

El aire atmosférico es una mezcla de oxígeno, nitrógeno, bióxido de carbono, hidrógeno, vapor de agua, y un porcentaje muy pequeño de gases raros como argón, neón, ozono, etc. En la Tabla 2.6, se muestran los porcentajes de estos gases, tanto en peso, como en volumen, para el aire seco (sin vapor de agua). ⁽³⁰⁾

Tabla 2.6: Gases que componen el aire en la atmósfera

Nombre	Símbolo Químico	Aire seco	
		% en Peso	% en Volumen
Nitrógeno	N ₂	75.47	78.03
Oxígeno	O ₂	23.19	20.99
Bióxido de Carbono	CO ₂	0.04	0.03
Hidrógeno	H ₂	0.00	0.01
Gases raros	–	1.3	0.94

Cada uno de estos gases que componen el aire, se comporta de acuerdo a la ley de Dalton. Esta ley dice que una mezcla de dos o más gases, pueden ocupar el mismo espacio al mismo tiempo, y que cada uno actúa independientemente de los otros, como si los otros no estuvieran allí. Esto es, si un cuarto está completamente lleno de aire, también está completamente lleno de oxígeno, de nitrógeno, vapor de agua, etc., cada uno independiente del otro. Cada uno tiene su propia densidad, su propia presión (presión parcial), y cada uno responde a los cambios de volumen y temperatura a su propia manera.⁽³⁰⁻³²⁾

2.7 CONTAMINANTE MODELO

Se utilizó como contaminante modelo el colorante sintético “anaranjado-II” debido a su estructura y además porque el color es el primer contaminante que se reconoce en las aguas residuales. Los colorantes se definen como sustancias que son capaces de conferir color a otras sustancias, este término engloba tanto a tintes como a pigmentos. Ambos se diferencian por sus características de solubilidad: los tintes son compuestos solubles, que se aplican principalmente a materiales textiles en disolución acuosa; los pigmentos son compuestos insolubles, que se incorporan a productos tales como pinturas, tintas de imprenta o plásticos.

2.7.1 Anaranjado-II

Los tintes *azo* constituyen la familia más importante entre los colorantes industriales, son utilizados en más del 50% de todos los colorantes comerciales. Se caracterizan por tener un grupo funcional *azo* (enlace $-N=N-$), unido a átomos de carbono con hibridación sp^2 . Generalmente el grupo *azo* se une a dos anillos aromáticos. Los tintes *azo* aportan un rango de matices prácticamente completo y una alta intensidad de color, además presentan propiedades como: solidez a la luz, al calor, al agua y a otros disolventes. A escala industrial estos tintes tienen un elevado rendimiento económico, debido a la naturaleza de los procesos utilizados en su fabricación. Por esta razón frecuentemente se emplean tintes *azo* como modelo en el estudio del tratamiento de efluentes coloreados. La Figura 2.3 muestra el espectro de absorbancia y la estructura del anaranjado-II.^(12, 33, 34)

La producción o cambio de color de una molécula está relacionado con la deformación de la estructura normal de misma. La irradiación causa variaciones en la energía electrónica de moléculas que contienen uno o más *grupos cromóforos* (que son los responsables del color). Los cromóforos contienen orbitales π^* vacíos hacia los cuales pueden ir los electrones excitados. En

la Tabla 2.7 se muestran algunos grupos cromóforos típicos con sus posiciones de absorción para compuestos simples que contengan estos grupos.

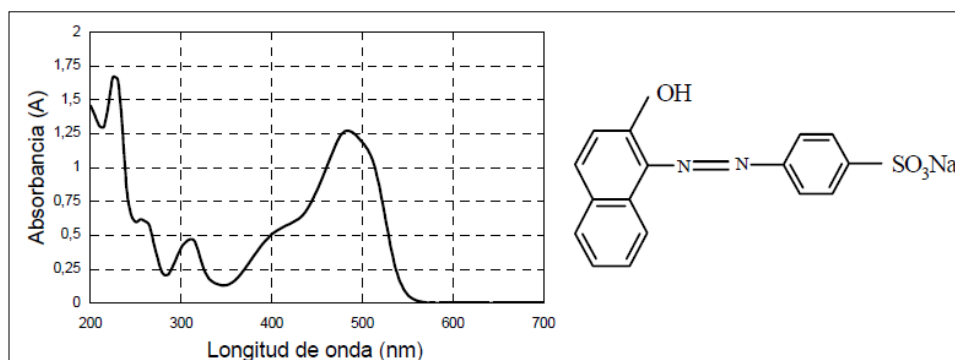


Figura 2.3: Espectro de absorbancia y estructura del tinte *azo* anaranjado-II

Tabla 2.7: Grupos cromóforos

Grupo cromóforo	λ máxima /(nm)
>C=C<	180
Benceno	255
>C=O	277
-N=N=	347
>C=S	400
>N=O	665

El color de una molécula puede ser intensificada por sustituyentes llamados *grupos auxocrómicos* (CH₃, Cl, NH₂, OH, SH, Br). Su efecto es debido a la habilidad para impulsar electrones dentro o fuera de los orbitales moleculares del cromóforo, por lo que aumentan o disminuyen la energía del orbital π^* vacío. ⁽³³⁻³⁶⁾

Hasta este apartado se mencionaron los conceptos básicos del proceso. Enseguida se describe brevemente el fundamento del diseño experimental planteado como el medio para encontrar las mejores condiciones de operación del prototipo.

2.8 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El diseño estadístico de experimentos es una metodología general para intensificar la eficiencia de adquisición de información técnica. Diseñar un experimento significa planearlo de modo que reúna la información pertinente al problema bajo investigación. Es la secuencia completa de pasos para asegurar que los datos apropiados se obtendrán de modo que permitan un análisis objetivo que conduzca a deducciones válidas con respecto al problema establecido. ⁽³⁷⁾

2.8.1 Etapas de un diseño experimental

- Enunciado o planteamiento del problema.
- Formulación de hipótesis.
- Análisis de sucesos que aseguren que el experimento proporcionará la información requerida y en la extensión adecuada.
- Consideración de los posibles resultados desde el punto de vista de los procedimientos para asegurar que sean válidos.
- Proposición del diseño experimental.
- Ejecución del experimento.
- Aplicación de las técnicas estadísticas a los resultados experimentales.
- Extracción de conclusiones con medidas de la confiabilidad de las estimaciones generadas.

En el diseño experimental se determinan cuáles variables (denominadas comúnmente x) tienen mayor influencia en la respuesta (Y). Enseguida se describen brevemente los conceptos más comúnmente utilizados en el diseño experimental. ⁽³⁸⁾

2.8.2 Factores y niveles

Cuando se planea un experimento o un estudio, se considera una variedad de variables, comúnmente denominados factores. El número de factores difiere de experimento a experimento. Lo mejor es seleccionar los factores tan específicamente como sea posible.

Los factores potenciales del diseño son aquellos en los que el experimentador posiblemente quiera hacer variar en el experimento. Es frecuente encontrar muchos factores potenciales de diseño, por lo que puede hacerse una clasificación de los mismos, los más importantes son los factores de diseño y los factores que se mantienen constantes. Los factores del diseño son los que se seleccionan realmente para estudiarlos en el experimento. Los factores que se mantienen constantes son variables que pueden tener cierto efecto sobre la respuesta, pero que para los fines del experimento en curso no son de interés, por lo que se mantendrán fijos en un nivel específico.

Es común el objetivo de encontrar los ajustes de los factores controlables del diseño que minimicen la variabilidad transmitida por los factores de ruido, a esto se le llama en ocasiones estudio de robustez del proceso. ^(37, 38)

2.8.3 Rangos

Una vez seleccionados los factores del diseño se deben elegir los rangos en que se harán variar estos factores, así como los niveles específicos con los que se realizarán las corridas. Para la selección de rangos se debe conocer a fondo el proceso que combina la experiencia práctica y los conocimientos teóricos. Es importante investigar todos los factores que puedan ser de importancia. Conforme se sepa más de las variables que son importantes y de los niveles que produzcan mejores resultados, la región de interés se hará por lo general más estrecha y más específica. ^(37, 38)

2.8.4 Selección de la variable de respuesta

Para seleccionar la variable de respuesta se debe tener la certeza de que esta variable proporciona en realidad información útil acerca del proceso en estudio. Es de suma importancia identificar los aspectos relacionados las respuestas de interés y cómo van a medirse antes de llevar a cabo el experimento. ^(37, 38)

2.8.5 Efectos principales e interacciones

Se dice que hay una interacción cuando uno de los factores no produce el mismo efecto en la respuesta con niveles diferentes de otro factor. El principal efecto de cierto factor es el significado del efecto por ese factor en los valores experimentales en los distintos niveles de los otros factores. ^(37, 38)

2.8.6 Réplicas

La realización de réplicas posee dos propiedades importantes. Primera, permite al experimentador obtener una estimación del error experimental, esta estimación del error se convierte en una unidad de medición básica para determinar si las diferencias observadas en los datos son en realidad estadísticamente diferentes. Segunda, si se usa la media muestral para estimar el efecto de un factor en el experimento, la realización de réplicas permite al

experimentador obtener una estimación más precisa de este efecto. En las réplicas se reflejan las fuentes de variabilidad entre las corridas. ^(37, 38)

2.8.7 Aleatorización

La aleatorización es la piedra angular en la que se fundamenta el uso de los métodos estadísticos en el diseño experimental. Por aleatorización se entiende que tanto la asignación del material experimental como el orden en que se realizarán las corridas o ensayos individuales del experimento se determinan al azar. Uno de los requisitos de los métodos estadísticos es que las observaciones (o los errores) sean variables aleatorias con distribuciones independientes. La aleatorización hace por lo general que este supuesto sea válido. La aleatorización correcta del experimento ayuda también a “sacar del promedio” los efectos de factores extraños que pudieran estar presentes. Puede recurrirse a tablas de números aleatorios para asegurar que las asignaciones se hacen al azar. O utilizar programas de computadora, que a menudo presentan las corridas del diseño experimental de manera aleatoria. ^(37, 38)

Existe gran variedad de diseños experimentales, para este trabajo se estableció un diseño factorial ya que no se tenía mucho conocimiento de la influencia de las variables.

2.8.8 Diseño factorial

Es una estrategia experimental en la que los factores o variables se hacen variar en conjunto, en lugar de uno a la vez. En estos diseños se estudian los efectos producidos por dos o más factores, se investigan todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores en cada ensayo completo o réplica del experimento. Se establece una tabla de contrastes con un nivel alto y bajo. El efecto de un factor se define como el cambio en la respuesta producido por un cambio en el nivel del factor. El número de condiciones experimentales en un experimento factorial se incrementa multiplicativamente con un número de niveles de cada factor.

2.8.9 Diseño factorial a dos niveles

En éste se establecen dos niveles para cada variable. Requieren pocos experimentos por factor estudiado, pueden indicar mayor tendencia y determinar una dirección para más experimentos. Estos diseños tienen algunos inconvenientes, dado que cada factor se mide sólo en dos niveles, es imposible juzgar si los efectos producidos por variaciones en un factor son lineales o, quizás, parabólicos o exponenciales. ⁽³⁷⁻³⁹⁾

2.8.10 Puntos centrales

Una de gran preocupación en el diseño factorial a dos niveles es el supuesto de la linealidad de los efectos de los factores. Si se agregan términos de interacción a un modelo de efectos principales o de primer orden, se puede obtener un modelo con la capacidad de representar cierta curvatura en función de la respuesta, cuya ecuación es la siguiente:

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum \sum_{i<j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad \text{Ec. 2.3}$$

La curvatura está dada por el término de interacción $\beta_{ij} x_i x_j$. Habrá situaciones en que la curvatura de la función respuesta no esté modelada adecuadamente por la ecuación anterior, en tales casos el modelo lógico a considerar es:

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum \sum_{i<j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \varepsilon \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde β_{jj} representa los efectos cuadráticos de segundo orden puros. La ecuación anterior es llamada modelo de superficie de respuesta de segundo orden.

Cuando se realiza un experimento factorial de dos niveles, por lo general se anticipa el ajuste del modelo de primer orden (Ec. 2.3), pero se deberá tener cuidado ante la posibilidad de que el modelo de segundo orden (Ec. 2.4) sea más apropiado.

Existe un método para hacer una réplica de ciertos puntos de un diseño factorial 2^k que ofrece protección contra la curvatura de los efectos de segundo orden a la vez que permite una estimación independiente del error que va a obtenerse. El método consiste en agregar puntos centrales en el diseño 2^k , estos consisten en n réplicas que se corren en los puntos $x_i=0$ ($i=1,2,\dots,k$). Los puntos centrales no afectan las estimaciones usuales de los efectos en un diseño 2^k . Cuando se agregan puntos centrales los k factores son cuantitativos por lo que se conserva reducido el tamaño y la complejidad del diseño, y al mismo tiempo se obtiene protección contra la curvatura. ^(37, 38)

Cuando se agregan puntos en el centro del diseño 2^k , con la prueba de la curvatura (utilizando la ecuación (2.3) en realidad se están probando las hipótesis:

$$H_0 = \sum_{j=1}^k \beta_{jj} = 0 \quad \text{Ec. 2.5}$$

$$H_1 = \sum_{j=1}^K \beta_{jj} \neq 0 \quad \text{Ec. 2.6}$$

Donde la hipótesis nula (H_0) indica que no hay diferencia significativa entre grupos o tratamientos (Ec. 2.5).

2.8.11 Optimización

La optimización consiste en determinar la región de los factores importantes que conduzca a la mejor respuesta posible.

Un diseño óptimo se basa en el conjunto de decisiones que se presentan para mejorar una función en base a la optimización de ciertas variables. ⁽³⁷⁻³⁹⁾

En muchos trabajos de investigación han utilizado diseños experimentales y técnicas estadísticas para encontrar las condiciones óptimas de sus procesos. Se realizó una revisión bibliográfica para verificar la aplicabilidad de la estadística en este tipo de estudios, algunos de los reportes se muestran en la Tabla 2.8. ⁽⁴⁰⁻⁶⁰⁾

Tabla 2.8: Uso de métodos estadísticos en trabajos de investigación para la optimización de procesos

Título del artículo	Autores	Caso de estudio
Optimization of laccase catalyzed degradation of reactive textile dyes in supercritical carbon dioxide medium by response surface methodology	Cristóvão Raquel O., et al (2010)	Diseño factorial 2^2 Box-Behnken acoplado con Metodología de superficie de respuesta (RSM) para optimizar y encontrar interacciones principales. Se obtuvo un modelo para cada colorante
Simplified model to predict the effect of the leakage current on primary and secondary current distributions in electrochemical reactors with a bipolar electrode	Henquín E.R. and Bisang J. M. (2005)	Se propuso un modelo para calcular la distribución de corriente en un reactor EQ bipolar.
Degradation of biopolymeric pigments in distillery spentwash by electrocoagulation using copper anodes: statistical and canonical analysis	R. Krishna Prasad (2010)	Diseño experimental Box-Behnken de análisis de superficie de respuesta para encontrar un modelo y parámetros óptimos de remoción de color. MINITAB 14
Optimization of activated carbon production from empty fruit bunch fibers in one-step steam pyrolysis for cadmium removal from aqueous solution	Ma'an F. Alkhatib, Suleyman A. Muyibi, Jeminat Omotayo Amode (2011)	Diseño factorial completo (2^3), uso de <i>design Expert Software</i>
Optimization of process variables and	Bahaedin Nikrooz,	Box-Behnken, DOE 3^3 , con RSM para

corrosion properties of a multi layer silica sol gel coating on AZ91D using the Box–Behnken design	Morteza Zandrahimi (2011)	evaluar las principales interacciones entre variables
Statistical optimization of Rhodamine B removal by factorial design using reaction rate constant in electrochemical reaction	Youngwoong Song, Dongseog Kim, and Youngseek Park (2010)	Diseño 2^4 para la optimización de independiente y combinada de 4 factores, ajuste a constante de 1º y 2º orden
The influence of some parameters on the surface roughness of thin copper foils using statistical analysis	M.A. Getrouw and A. J. B. Dutra (2001)	Diseño 2^4 , se encontró un modelo para determinar el promedio de espesor de la superficie para un electrodeposición y ecuación que modela el proceso
Electrochemical quantification of copper-based alloys using voltammetry of microparticles: optimization of the experimental conditions	Farzin Arjmand & Annemie Adriaens (2011)	<i>Central Composite Design, statistical software package Essential Regression 97, Anova, RSM,</i>
The effect of environmental variables on atmospheric corrosion of carbon steel in Shenyang	Wang C, Wang Z Y, Ke W. (2009)	7 tipos de contaminantes y 12 tipos de parámetros meteorológicos que afectan la corrosión, uso de Análisis de regresión múltiple.
Influence of various parameters on the electrochemical treatment of landfill leachates	A.G. Vlyssides, P.K. Karlis and G. Mahnken (2003))	Uso de diseño factorial 2^6 para generar modelos lineales mediante el Criterio de Fisher
Statistical Modeling of Electrochemical Reactivation Conditions for Detecting Sensitization to IGC of Austenitic Stainless Steel Type 316L1	A. Kriaa et al (2007)	Se obtuvo un modelo de 1º orden usando un diseño factorial 2^4 . Todos los factores y sus interacciones tienen efectos significativos en la respuesta.
Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology	L. C. Almeida, et al (2011)	RSM para optimizar las variables
The use of D-optimal design to model the effects of process parameters on mineralization and discoloration kinetics of Fenton-type oxidation	I. Gr, Dinko Vujević, N. Koprivanac (2010)	RSM y <i>D-optimal design</i> para análisis de mineralización y decoloración de colorante.

2.8.12 Análisis estadístico de los datos

Existen varias técnicas para realizar el análisis estadístico de los datos, entre los más utilizados están los paquetes estadísticos

Un *paquete estadístico* es un programa informático de cálculo de análisis estadístico, es decir un conjunto de programas informáticos diseñados para el análisis estadístico de datos, con el objetivo de resolver problemas de estadística descriptiva, inferencial o ambos. Incluye frecuentemente la confección de gráficos para tener una interpretación más visual de los resultados. En la actualidad existen muchos y variados paquetes estadísticos en el mercado, desde los más simples, que sólo incluyen la estadística descriptiva, hasta los más complejos que

realizan todo tipo de cálculos, incluso algunos de ellos se han especializado en concreto para el desarrollo de las técnicas estadísticas más avanzadas.⁽⁶⁰⁾

Entre los paquetes estadísticos más difundidos destacan: Statistical Analysis System (SAS), Statistical Package for the Social Sciences (SPSS), Epi Info, Minitab Statistical Software, Stata Statistical Package, Microsoft Excel, Statcrunch, entre otros.⁽⁶²⁻⁶⁹⁾

Se seleccionó el software JMP que pertenece al paquete Statistical Analysis System (SAS Institute Inc., Cary, NC). SAS es un paquete estadístico que ofrece numerosas posibilidades en cuanto a análisis estadístico y gestión de bases de datos, aunque requiere de conocimientos bastante elevados en programación.

Para el análisis estadístico de los datos se utilizó el software estadístico JMP versión 7.0.2 (SAS Institute Inc. 2007), el cual contiene una biblioteca completa de diseño de experimentos clásicos, posee también una capacidad de diseño innovadora que adapta el diseño para responder preguntas específicas. Una vez que se han recolectado los datos, en el software se realiza el análisis y se construye el modelo, en el que se puede observar el patrón de respuesta, identificar factores activos y respuestas óptimas.⁽⁷⁰⁾

Capítulo 3. Procedimientos



3.1 METODOLOGÍA

Con el objetivo de encontrar las mejores condiciones de operación en base a un análisis estadístico, se seleccionaron inicialmente las variables independientes en las que se fundamenta el proceso, enseguida se procedió a analizar cada una de ésta para establecer el rango de operación más apropiado. Del rango de operación analizado se seleccionaron los niveles para cada variable, con los cuales se estableció un diseño factorial. Luego se realizaron las pruebas correspondientes al diseño experimental, posteriormente se realizó un análisis estadístico en software JMP para obtener las mejores condiciones de operación, las interacciones entre variables y finalmente la ecuación que modele el proceso. Para no perder de vista este proceso, se enlistan enseguida estos pasos, los cuales se discuten en el Capítulo 5

1. Seleccionar las variables independientes
2. Establecer los rangos de operación más apropiados de las variables independientes
3. Establecer un diseño experimental adecuado
4. Realizar las pruebas correspondientes al diseño experimental
5. Realizar el análisis estadístico de resultados
6. Obtener las mejores condiciones de operación
7. Identificar las interacciones entre variables
8. Obtener la ecuación que modela el proceso

La metodología y reactivos utilizados para las pruebas correspondientes al diseño experimental se mencionan a continuación.

3.1.1 Reactivos, equipo y métodos

Los reactivos utilizados para las pruebas correspondientes al diseño experimental fueron:

- Colorante textil Orange –II Sodium Salt, Fluka Analytical, P.M. 350.32 g/mol, longitud de detección 485 nm.
- Sulfato de sodio, Sodium Sulfate, Anhydrous, Granular Powder, J. T. Baker, P.M. 142.04 g/mol.
- Ácido sulfúrico, Karal, P.M. 98.08 g/mol
- Agua destilada
- Tiras indicadoras de peróxido, Peroxide Test Merckoquant.
- Oxígeno Industrial comprimido, ONU 1072.

- Resina Purolite, Ion Exchange resins.
- Tela de carbono ElectroChem Inc.

Se utilizó el siguiente equipo de laboratorio:

- Prototipo industrial generador del reactivo de Fenton para la degradación de compuestos orgánicos en agua.
- Espectrofotómetro OCEAN OPTICS DT-Mini-2.
- Multímetro, Fluke 117, TRUE RMS MULTIMETER
- Fuente de poder, Novak Technologies, DCE 10-24-9, 120-220 VAC 3A RMS, 60Hz, 1 phase.
- Potenciostato Bas Epsilon
- Electrodo de referencia de sulfatos
- Potenciómetro LaMotte, pH5.

La metodología fue la siguiente:

1. Preparar electrodos. (Según metodología citada en Anexo B). Los electrodos usados fueron: *ánodo* de tela de carbono con depósito electroforético de TiO_2 , *cátodo* de tela de carbono previamente tratada con HNO_3 . En cada prueba se aseguró el lavado del sistema a usar y armado del mismo con electrodos nuevos para evitar errores de reproducibilidad asociados al uso continuo de los electrodos.
2. Lavar y armar el sistema a utilizar.
3. Preparar solución de Na_2SO_4 0.05M, En cada prueba se utilizó un volumen de 7L de electrolito. La conductividad de esta disolución es de 5.79 mS/cm.
4. Ajustar pH según la prueba correspondiente.
5. Oxigenar disolución hasta saturación.
6. Recircular electrolito en reactor electroquímico durante 3.5h para la generación del peróxido de hidrógeno, aplicar corriente según corresponda.
7. Hacer pasar el H_2O_2 generado a la columna que contiene resina catiónica con hierro, (etapa de generación de la especie oxidante en disolución).
8. Recibir la disolución oxidante en recipiente previamente contenido con el contaminante modelo a una concentración de 50 mg/L, en proporciones de volumen de 1:1 y 2:1 (especie oxidante:colorante).
9. Tapar recipiente con *parafilm* y someter a agitación.

10. Medir absorbancia en espectrofotómetro UV-Vis a 485nm después de 2.5 y 24h de reacción, una explicación de esta técnica se muestra en el Anexo A.
11. Calcular el porcentaje de remoción de color (Ec. 3.1). Donde A_a es la absorbancia de la muestra original y A_b la absorbancia de la muestra tratada.

$$Y(\%) = \frac{\sum A_a - \sum A_b}{\sum A_a} \times 100 \quad \text{Ec. 3.1}$$

La Tabla 3.1 muestra de manera esquematizada la metodología seguida para generar la especie oxidante en el prototipo, descrita en el apartado 3.1.3.

Tabla 3.1: Metodología para la generación d la especie oxidante

Esquemización de la metodología utilizada para la generación de la especie oxidante			
			
Preparación de electrolito	Saturación de oxígeno	Colocar de electrodos	Armado del equipo
			
Recirculado del electrolito en celda electroquímica	Programación del equipo * válvulas * corriente	Peróxido de hidrogeno electro-generado a columna con resina.	Obtención de solución oxidante y agregado a contaminante modelo.

*Capítulo 4. Diferencias entre
sistemas: reactor de laboratorio-
prototipo*



La especie limitante en el reactivo de Fenton es el peróxido de hidrógeno, trabajos previos ⁽¹⁻⁴⁾ reportan concentraciones electro-generadas de peróxido de hidrógeno mayores a 100 ppm en tiempos de 180 min, concentración difícilmente alcanzada con el reactor electroquímico del prototipo industrial, pudiendo atribuir lo anterior a los diferentes lotes de insumos utilizados o a las diferencias entre sistemas, las cuales se presentan enseguida.

4.1 DIFERENCIAS ENTRE EL REACTOR DE LABORATORIO Y EL REACTOR ELECTROQUÍMICO DEL PROTOTIPO

Las principales diferencias entre los sistemas son:

- Configuración del sistema

El reactor de laboratorio está dispuesto en forma horizontal, mientras que el reactor del prototipo se encuentra en posición vertical. Los dos sistemas son de iguales dimensiones y los electrodos se separan por la misma distancia.

- Contacto electrodo-corriente

El contacto “corriente-electrodo” en el reactor de laboratorio es hecho mediante la misma tela de los electrodos, mientras que en el reactor del prototipo industrial es hecho con un tornillo de acero inoxidable y un trozo de grafito.

En la tabla 4.1 se muestran las características de los electrodos usadas en ambos sistemas.

Tabla 4.1: Especificaciones de los electrodos usados en prototipo industrial

Electrodo	Material	Tratamiento previo
Ánodo	Tela de carbono ElectroChem Inc.	Depósito electroforético de TiO ₂
Cátodo	Tela de carbono ElectroChem Inc.	Tratamiento en HNO ₃ [10%]

4.2 MODIFICACIONES PROPUESTAS PARA FAVORECER UN AUMENTO EN LA GENERACIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN EL REACTOR ELECTROQUÍMICO DEL PROTOTIPO INDUSTRIAL

Inicialmente se realizaron pruebas en el prototipo para alcanzar una reproducibilidad en las concentraciones de H₂O₂ electro-generado, alcanzando concentraciones entre 30 y 40 ppm en tiempos de 4 h. El propósito siguiente fue tratar de aumentar la concentración de éste, por lo que

se probaron algunas configuraciones distintas; como lo fue el cambio del material del electrodo, una modificación del contacto corriente-electrodo, así como la disminución de la distancia entre electrodos, la descripción de estas pruebas se menciona enseguida.

4.2.1 Cambio del material usado como ánodo

Se realizaron pruebas de electro-generación de peróxido de hidrógeno en el sistema del prototipo en las cuales se sustituyó el material del ánodo con el objetivo de favorecer un aumento en la generación del H_2O_2 , se probaron los materiales que se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Material usado como ánodo en sustitución del ánodo con depósito electroforético de TiO_2

Material	Observaciones
Malla de Ti 	No se observa generación de H_2O_2
Malla de titanio con depósito $RuO_2-Ta_2O_5$ ^[65] 	No se observa aumento de la generación de H_2O_2
Tela de carbono sin depósito electroforético de TiO_2 	No se observa aumento de la generación de H_2O_2 en comparación con los resultados obtenidos usando como ánodo tela de carbono con depósito electroforético de TiO_2 .

De estos estudios se pudo observar que al aplicar el potencial necesario para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno en la malla de titanio, el electrodo se tornó color violeta, lo que indicó la *pasivación* del mismo, por lo tanto no hubo presencia de peróxido de hidrógeno. Se decidió entonces realizar un depósito de $RuO_2-Ta_2O_5$ (elaborado en Cideteq) sobre la malla de titanio para analizar el comportamiento del electrodo.

Se realizó la técnica de Voltametría Cíclica (Figura 4.1) para el sistema en batch (ánodo: malla de titanio con depósito $RuO_2-Ta_2O_5$, cátodo: tela de carbono) con el objeto de conocer la energía requerida para favorecer la reducción de oxígeno en el cátodo. Luego se aplicó este potencial en el sistema del prototipo sin observarse aumento en la generación de H_2O_2 . Se realizó además la técnica de Impedancia para conocer la resistencia del sistema (Figura 4.2). Para la realización de

estas técnicas electroquímicas se utilizó Potenciostato Zanker, Thales Z y simulador Sim. Aunque en estas condiciones si hubo presencia de peróxido de hidrógeno, la concentración de éste no fue la esperada, es decir no hubo un aumento en comparación con el electrodo inicialmente propuesto (tela de carbono con depósito electroforético de TiO_2).

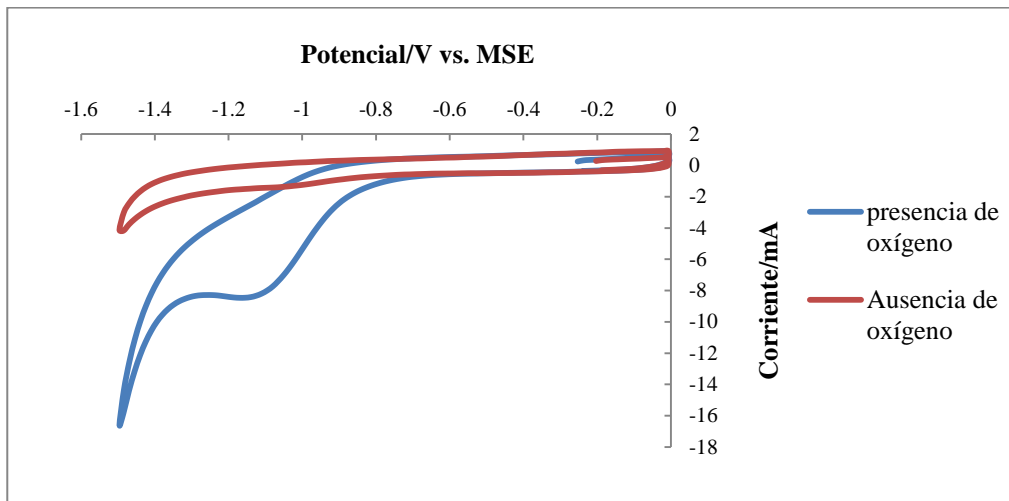


Figura 4.1: Voltametría Cíclica, ánodo: malla de titanio con depósito de $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, cátodo: tela de carbono ElectroChem Inc., velocidad de barrido: 25mV/s, electrodo de referencia: MSE

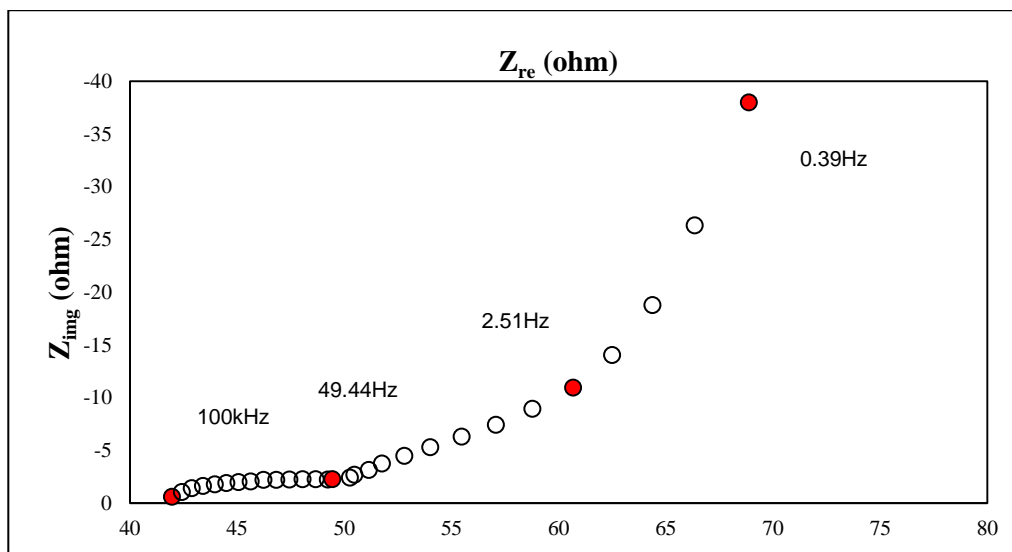


Figura 4.2: Impedancia ánodo: malla de titanio con depósito de $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, cátodo: tela de carbono ElectroChem Inc., velocidad de barrido: 25mV/s, electrodo de referencia: MSE.

Finalmente se probó como ánodo tela de carbono sin el depósito electroforético, de igual manera no se observó un aumento en la concentración generada de H_2O_2 . Se descartó la posibilidad de cambiar el material del ánodo.

4.2.2 Modificación del contacto corriente-electrodo

Al no observarse aumento significativo en la concentración de H_2O_2 cambiando el material del electrodo, otra alternativa fue modificar el contacto electrodo-corriente, que en el reactor de laboratorio este contacto se hace con la misma tela del electrodo, mientras que en el reactor electroquímico del prototipo industrial se hace dicho contacto mediante un tornillo de acero inoxidable al que se adapta la terminal eléctrica tipo anillo, para conducir la corriente proveniente de la fuente de poder. Del extremo interior del tornillo el contacto con el electrodo se hace con un trozo de grafito.

Se decidió analizar una configuración diferente con el objeto de disminuir la posible resistencia que el contacto tornillo-grafito pudiera proporcionar al electrodo, mismo que estuviera limitando la reacción de reducción de oxígeno.

En esta prueba se hizo el contacto a la terminal eléctrica con la misma tela, lo que aumentó la dificultad en el armado del sistema ya que para evitar fugas se selló el orificio con pegamento. Al no presentarse fugas, se obtuvo un ligero aumento en la concentración de H_2O_2 , no significativa en comparación de la concentración ya alcanzada sin hacer esta modificación al sistema, además de que el tiempo del armado del sistema en esta configuración es de aproximadamente medio día por el secado del sello.

4.2.3 Disminución de la distancia entre electrodos

La última opción fue disminuir la distancia entre electrodos con el fin de reducir la resistencia en el sistema, se probaron 3 distancias distintas y en ninguna de estas se mejora la generación de peróxido de hidrogeno.

Las opciones probadas no ofrecieron mejores condiciones de generación de H_2O_2 , por lo que se atribuye la mayor diferencia al lote de tela utilizado como electrodos. Por lo tanto se trabajó con el sistema originalmente utilizado, Tabla 4.1.

La única modificación que se hizo finalmente fue para mejorar la distribución del oxígeno en la disolución, en el apartado 4.3 se describe esta adaptación.

4.3 MODIFICACIONES AL SISTEMA DEL PROTOTIPO INDUSTRIAL

Se observó que la distribución del oxígeno en el contenedor del prototipo (Figura 4.3) no era homogénea y había pérdidas de este gas. Con el fin de asegurar una mayor distribución del oxígeno dentro del sistema se realizaron algunas modificaciones al prototipo industrial. Se adaptó un recipiente de aproximadamente 9L de capacidad, en cuyo fondo se encuentra un difusor (de los comúnmente utilizados para aireación de reactores biológicos, Figura 4.4). Mediante el difusor se conectó la alimentación del oxígeno con el fin de saturar la disolución y favorecer la generación del peróxido de hidrógeno vía reducción de oxígeno en el reactor electroquímico. Tal recipiente fue tapado, de tal manera que no hubiera pérdida de oxígeno por la parte superior. A este recipiente se adaptaron la entrada y salida de flujo mediante manguera de plástico. La salida del flujo del recipiente es la entrada al reactor electroquímico, el cual se proporciona con una bomba centrífuga; la salida del reactor electroquímico se conectó a la entrada del recipiente.



Figura 4.3: Contenedor del prototipo industrial (izquierda: vista lateral, derecha: vista trasera)

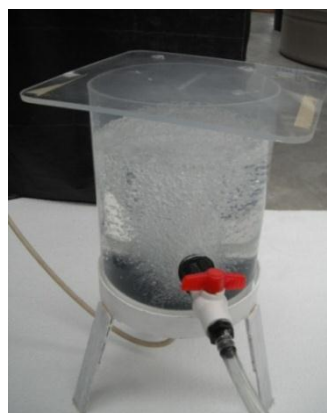


Figura 4.4: Recipiente con difusor que sustituyó al contenedor del prototipo

Capítulo 5. Resultados



5.1 PRUEBAS CONTROL

Con el fin de establecer las condiciones de generación de la especie oxidante y el procedimiento de para determinar la decoloración del contaminante modelo se realizaron las denominadas “pruebas control”. Se preparó una disolución 0.05 M de Na_2SO_4 ajustada a un pH de 3, contaminada con anaranjado-II a una concentración de 50 mg/L, esta disolución se hizo recircular en el sistema 1 del prototipo, para lo cual se abrieron las válvulas de paso al reactor electroquímico y a la columna en la que se deposita la resina catiónica, por lo que el flujo se distribuyó equitativamente en ambas celdas.

Se aplicó una corriente de 0.3 A y un flujo de 1 L/min, tras un tiempo de recirculación de 2.5 h se determinó el porcentaje de remoción de color. Esta prueba se realizó variando las condiciones de corriente, luz UV y cantidad de resina, como se indica en la Tabla 5.1 y cuyo comportamiento de disminución de color respecto al tiempo se muestra en la Figura 5.1.

Tabla 5.1: Porcentaje de decoloración de pruebas control (contaminante dentro del sistema)

Prueba	Corriente	Luz UV	Cantidad de resina	Decoloración/(%)
1	X	X	1g	0.97
2	✓	✓	1g	87.8
3	✓	✓	5g	77.0
4	✓	X	1g	81.2

Donde

✓ Indica presencia, y X ausencia.

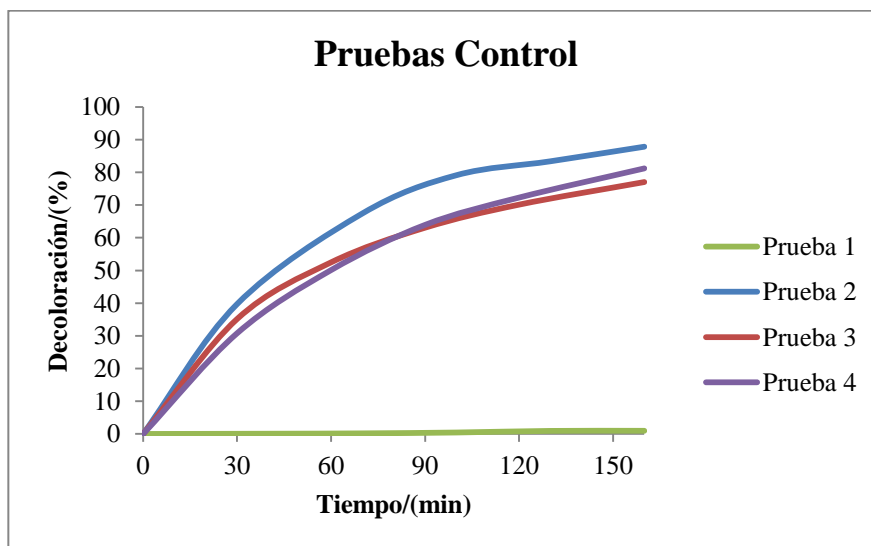


Figura 5.1: Disminución de color del anaranjado-II (pruebas control)

De la Tabla 5.1 se puede destacar que la prueba 1, que fue el blanco, no se aplicó ni corriente ni luz UV, se observa que el hierro no proporciona efecto significativo en la decoloración de la disolución. De la prueba 2 y 3 se observa que con 1 g de resina se favorece la decoloración en comparación con 5 g, debido a que un exceso de hierro inhibe la generación de la especie oxidante. De la prueba 4 se pudo observar que al aplicar corriente sin utilizar luz UV se obtiene un porcentaje de disminución de color considerable, para conocer el efecto que la corriente proporciona al contaminante se realizó la técnica de Voltametría Cíclica (Figura 5.2) para el sistema en modo batch.

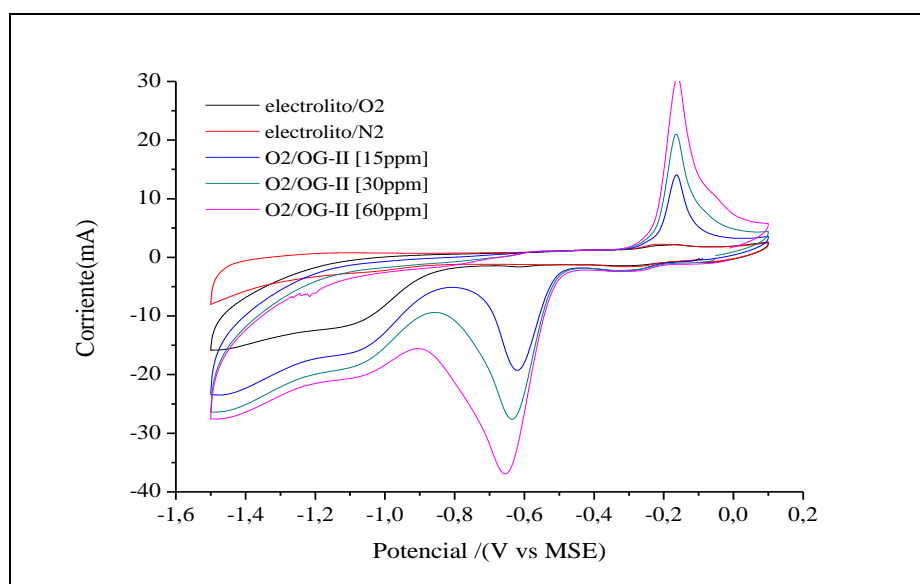


Figura 5.2: Voltametría Cíclica, adición de OG-II. Ánodo: tela de carbono con depósito electroforético de TiO_2 , cátodo: tela de carbono ElectroChem Inc., velocidad de barrido: 25mV/s, electrodo de referencia: MSE

Esta prueba consistió en hacer un barrido de potencial en sentido de reducción. Inicialmente se armó la celda y se agregó una disolución 0.05 M de Na_2SO_4 , la cual se saturó con nitrógeno para desplazar el oxígeno presente en el medio (línea roja). Luego se saturó con oxígeno para observar la señal correspondiente a la reducción de oxígeno o generación de peróxido de hidrógeno (línea negra). Posteriormente se agregó el colorante en distintas concentraciones, y se fue monitoreando a la misma velocidad de barrido el comportamiento de las señales. Se distinguen para todas las concentraciones analizadas dos señales que no aparecen en la ausencia de colorante, estas señales se incrementan de manera proporcional a la cantidad de colorante agregada, las cuales corresponden a la oxidación y reducción del contaminante. Se observó por lo tanto que gran parte del OG-II es degradado por la acción electroquímica del sistema, ya que

al aplicar la energía para que sea reducido el oxígeno (-1.0 V vs MSE), se llevan a cabo las reacciones que requieren esa energía o menor.

Ya que el colorante es degradado por la corriente aplicada se descartó la posibilidad de introducirlo en el sistema, ya que con éste sería optimizando el funcionamiento del prototipo en base a un contaminante en particular, el cual se degrada al potencial de generación de H₂O₂ en una reacción paralela.

Por lo tanto para evitar la influencia de la desaparición de color asociada a la corriente aplicada, se decidió generar la especie oxidante en dos etapas:

1. Generación del peróxido de hidrógeno en reactor electroquímico.
2. Poner en contacto el peróxido de hidrógeno con la resina y hacer incidir luz UV en esta columna para promover la generación de la especie oxidante.

La especie oxidante generada en dos etapas se agregó posteriormente al contaminante modelo, se midió la desaparición de color para encontrar las mejores condiciones de operación que maximicen el poder oxidante de la especie generada en el prototipo.

5.2 PRUEBAS PRELIMINARES DE DISMINUCIÓN DE COLOR

Luego de decidir la metodología de generación de la especie oxidante (“pruebas control”) se realizaron pruebas preliminares para definir la relación de volumen de disolución oxidante que se agregaría al contaminante. Se estudiaron relaciones 1:1, 1:2 y 1:3 (colorante: especie oxidante), se utilizó una concentración de colorante de 50 mg/L. Se hizo el comparativo de la disminución de color con agua. Las condiciones a las que se generó la especie oxidante se presentan en la siguiente Tabla 5.2.

Tabla 5.2: Condiciones de generación de la especie oxidante, pruebas preliminares

Variable	Condición
pH	3
Flujo	1 L/min
Corriente	0.3 A
Cantidad de resina	2 g
Medio de saturación de oxígeno	Oxígeno puro grado industrial

Con las condiciones mencionadas en la Tabla 5.2 se generó una concentración de 25 ppm de peróxido de hidrógeno en un tiempo de 3 h, que luego se puso en contacto con la resina catiónica que contiene el hierro para generar la especie oxidante, la cual se agregó al contaminante modelo en las relaciones de volumen antes mencionadas. La Figura 5.3 a) y b) muestra la disminución del color después de 24 h, a la izquierda se muestra la disolución de 50 ppm de anaranjado II. En la Figura 5.3a) se muestra en la parte superior las relaciones 1:1, 1:2 y 1:3 (contaminante:especie oxidante) de izquierda a derecha respectivamente, las muestras de la parte inferior son el comparativo de las mismas diluciones con agua. La Figura 5.3b) muestra únicamente la disminución de color de las relaciones de volumen con especie oxidante, se aprecia una gran disminución de color.

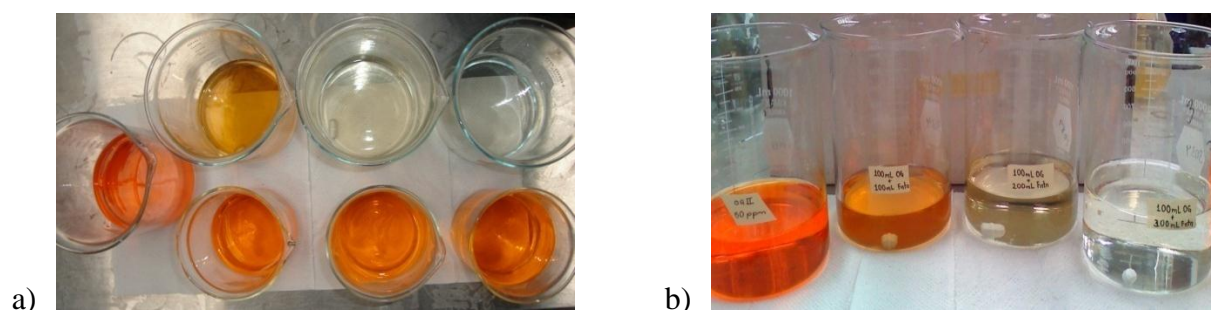


Figura 5.3: Efecto de la especie oxidante en el contaminante modelo, a) Comparativo de diluciones con agua, b) Efecto de la especie oxidante.

Los porcentajes de decoloración para las relaciones de volumen antes mencionadas se muestran en la Tabla 5.3. Estos resultados representan el porcentaje de decoloración respecto a su correspondiente dilución con agua.

Tabla 5.3: Porcentaje de decoloración variando la relación de volumen de especie oxidante agregado al contaminante modelo

Relación		% Decoloración (2.5 h)	% Decoloración (24 h)
1:1	OG-II: especie oxidante	30.6	72.2
1:2	OG-II: especie oxidante	29.5	93.2
1:3	OG-II: especie oxidante	38.1	99.9

Aunque la disminución de color es muy buena con una dilución 1:3, el volumen de especie oxidante es 3 veces mayor que la de colorante, se observa también que una relación 1:2 presenta buenos resultados.

Por otra parte se realizó la misma prueba, utilizando agua contaminada proveniente de una empresa relacionada al tratamiento de efluentes, para observar el efecto de la especie oxidante en este tipo de agua. La Figura 5.4 muestra el efecto que la especie oxidante proporciona en la muestra real, de la cual se observa que aunque se forma un precipitado se observa una disminución importante en la turbidez. Se realizaron determinaciones de Carbono Orgánico Total, obteniéndose porcentajes de mineralización de hasta 35%.

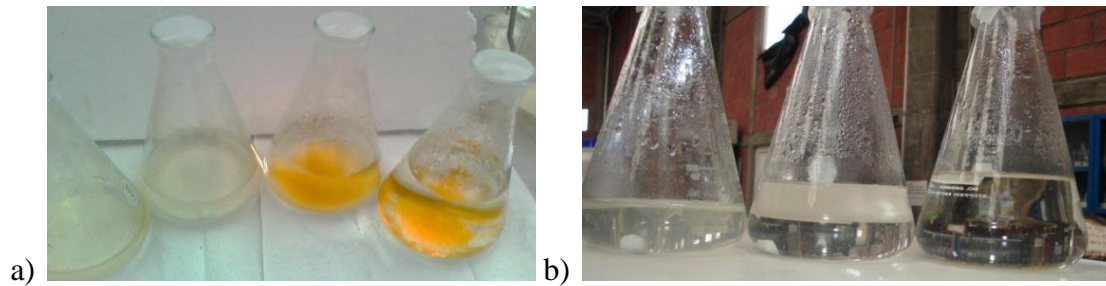


Figura 5.4: Efecto de la especie oxidante en muestra real después de 24h. a) Muestra original, relación 1:1, 1:2 y 1:3 (izquierda a derecha, respectivamente), b) Relación 1:1, 1:2, 1:3, vista frontal.

De los resultados anteriores se seleccionaron por lo tanto las relaciones de volumen 1:1 y 1:2 (contaminante modelo: especie oxidante) para encontrar las mejores condiciones de operación.

Se construyó a partir de pruebas preliminares el gráfico del efecto de disminución de color del colorante debido a la especie oxidante (Figura 5.5)⁽³³⁾, para lo cual se midió la absorbancia de la muestra con respecto al tiempo para la relación 1:1 y 1:2. En la figura se identifican como: “1:1 (OG-II:A)” para la relación 1:1 (colorante:agua), “1:1 (OG-II:EO)” para la relación 1:1 (colorante: especie oxidante), “1:2 (OG-II:A)” para la relación 1:2 (colorante:agua) y “1:2 (OG-II:EO)” para la relación 1:2 (colorante: especie oxidante). Se observa que a 24 h se logra el mayor efecto de la decoloración proporcionado por la especie oxidante. Se tomó como punto intermedio 2.5 h con el objetivo de conocer el comportamiento de la decoloración.

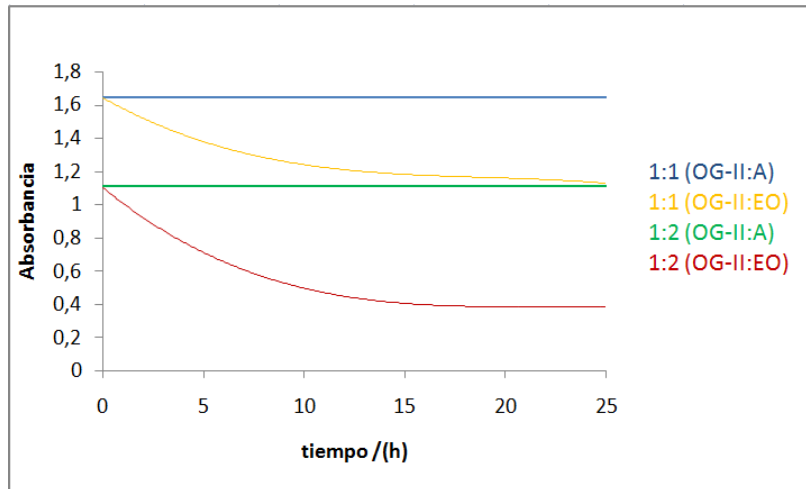


Figura 5.5: Curva típica de disminución de color

Luego de haber decidido la metodología de generación de la especie oxidante y las relaciones de volumen a utilizar, otros aspectos a definir antes de comenzar con el estudio estadístico son el tiempo de oxigenación previa que asegure una saturación y la influencia de la Luz UV, los cuales se describen a continuación.

5.3 SATURACIÓN DE OXÍGENO EN EL ELECTROLITO

El equilibrio o concentración de saturación de un gas disuelto en un líquido es función del tipo del gas y la presión parcial del gas adyacente al líquido. La relación entre la presión parcial del gas en la atmósfera por encima del líquido y la concentración del gas en el líquido está dada por la Ley de Henry:

$$P_g = Hx_g \quad \text{Ec. 5.1}$$

Donde:

P_g = presión parcial del gas en atm

H = constante de la ley de Henry

x_g = fracción mol del gas disuelto

La fracción mol se puede obtener mediante la Ley Dalton.

$$x_g = \frac{\text{mol gas}(n_g)}{\text{mol gas}(n_g) + \text{mol agua}(n_w)} \quad \text{Ec. 5.2}$$

La Ley Dalton indica que para una mezcla de gases que ocupa un volumen dado a cierta temperatura, la presión total de la mezcla es igual a la suma de presiones parciales de los constituyentes de la mezcla (Ec. 5.3), la presión parcial ejercida por cada constituyente en la mezcla es independiente de la existencia de otros gases en la mezcla. ⁽¹⁸⁾

$$P_T = p_1 + p_2 + p_3 + p_n \quad \text{Ec. 5.3}$$

La constante de la ley de Henry es función del tipo, temperatura, y constituyentes del líquido, los valores de H para varios gases se presentan en la Tabla 5.4. ⁽³¹⁾

Tabla 5.4: Constantes de la ley de Henry que son ligeramente solubles en agua

T, °C	H x 10 ⁻⁴ , atm/fracción mol							
	Aire	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ S	CH ₄	N ₂	O ₂
0	4.32	0.0728	3.52	5.79	0.0268	2.24	5.29	2.55
10	5.49	0.1040	4.42	6.36	0.0367	2.97	6.68	3.27
20	6.64	0.1420	5.36	6.83	0.0483	3.76	8.04	4.01
30	7.71	0.1860	6.2	7.29	0.0609	4.49	9.24	4.75
40	8.70	0.2330	6.96	7.51	0.0745	5.20	10.40	5.35
50	9.46	0.2830	7.61	7.65	0.0884	5.77	11.30	5.88
60	10.10	0.3410	8.21	7.65	0.1030	6.26	12.00	6.29

La solución está en contacto con oxígeno, cuyas propiedades son:

- La temperatura promedio del ambiente fue de 15°C (cuando se realizaron las pruebas)

Calculando la presión parcial del oxígeno:

$$p_{O_2} = X_{O_2} P_T \quad \text{Ec. 5.4}$$

$$p_{O_2} = (1)(1\text{atm}) = 1\text{ atm}$$

La fracción mol puede fácilmente calculada por:

$$X_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{H_{O_2}} \quad \text{Ec 5.5}$$

Para la temperatura citada anteriormente, la constante de la Ley de Henry es: 3.64×10^4 .

Sustituyendo valores, se obtiene el valor de la fracción mol:

$$X_{O_2} = 2.75 \times 10^{-5}$$

$$X_{O_2} = \frac{C_{O_2}}{C_{O_2} + C_{soln}}$$

Ec. 5.6

$$C_{soln} = \frac{\rho}{PM} = \frac{1110 \frac{g}{L}}{18 \frac{g}{mol}} = 61.67 \frac{mol}{L}$$

$$C_{O_2} = (C_{O_2} + C_{soln}) 2.75 \times 10^{-5}$$

Como la concentración del oxígeno multiplicada por 1.26×10^{-5} resultaría ser aún menor, se desprecia este valor; así que

$$C_{O_2} = (C_{soln}) 2.75 \times 10^{-5}$$

Sustituyendo valores:

$$C_{O_2} = \left(61.67 \frac{mol}{L}\right) 2.75 \times 10^{-5}$$

$$C_{O_2} = 1.69 \times 10^{-3} \frac{mol}{L}$$

La concentración de saturación de oxígeno es:

$$C_s = \left(1.69 \times 10^{-3} \frac{mol}{L}\right) \left(32 \frac{g}{mol}\right) \left(\frac{1000mg}{1g}\right) = 5.4 \frac{mg}{L}$$

Se realizó la medición experimental del oxígeno disuelto durante la generación de peróxido de hidrógeno (Figura 5.6).

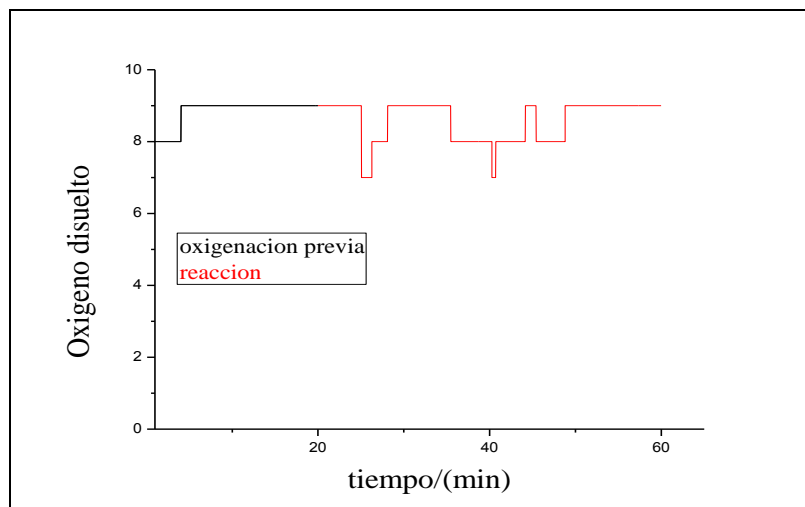


Figura 5.6: Comportamiento del oxígeno en el electrolito

Se observa de la Figura 5.6 que aunque desde el inicio hay un exceso de oxígeno (respecto al cálculo teórico), estos niveles de oxígeno coinciden con lo presentados en la Tabla 2.5 ya que la salinidad del electrolito es de 4.5%. Se puede decir por tanto que 15 minutos de oxigenación previa son suficientes para asegurar una saturación del electrolito. En la etapa de reacción hay una variación de consumo y exceso debido a que se burbujea oxígeno durante el experimento, estas variaciones pueden atribuirse al medidor puesto que estos sensores hacen la determinación en base a un consumo de oxígeno. ⁽⁷¹⁾

5.4 PRUEBA DE FACTIBILIDAD DE USO DE AIRE COMO MEDIO DE SATURACIÓN DE OXÍGENO

Con la idea de disminuir costos asociados al oxígeno, se analizó la opción de utilizar aire como medio de saturación de oxígeno. Se realizó una prueba de disminución de color utilizando aire, obteniéndose una generación de H₂O₂ de 14 ppm en un tiempo de 4 h, mismo que se puso en contacto con la resina que contiene hierro. Las condiciones en que se generó la especie oxidante se presentan en la Tabla 5.5. La Tabla 5.6 muestra los porcentajes de remoción de color con estas condiciones, cabe destacar que estos resultados son los mejores de una serie de pruebas realizadas con aire.

Tabla 5.5: Condiciones de generación de la especie oxidante, aire como medio de saturación de oxígeno

Variable	Condición
Ánodo	Tela de carbono ElectroChem Inc. con depósito electroforético de TiO ₂
Cátodo	Tela de carbono ElectroChem Inc. previo tratamiento HNO ₃
Corriente aplicada	0.3 A
Flujo	1 L/min
pH	3
Cantidad de resina	1 g

Tabla 5.6: Porcentajes de disminución de color utilizando aire como medio de saturación de oxígeno

Dilución	Porcentaje de disminución de color (2.5 h)	Porcentaje de disminución de color (24 h)
1:1	7,1	30
1:2	23,15	65,7

Se observa de la Tabla 5.6 que los porcentajes de decoloración son significativamente menores a los alcanzados cuando se utilizó oxígeno puro grado industrial (Tabla 5.3), en los cuales se

obtuvieron porcentajes de decoloración de hasta 72.2% respecto a 30% obtenido con aire para una relación 1:1, mientras que para la relación 1:2 se obtuvo un 93.2% con oxígeno respecto a 65% con aire.

Se observó que la generación de peróxido de hidrógeno es muy lenta al utilizar aire como fuente de oxígeno, por lo que habría que dar un tiempo mayor de recirculación en reactor electroquímico para alcanzar una mayor concentración, sin embargo esto implica mayor tiempo al proceso y mayor costo energético. Por lo tanto, en lo sucesivo se realizaron las pruebas de optimización con oxígeno puro grado industrial.

5.5 EFECTO DE LA LUZ UV

La luz UV tiene un efecto importante en la regeneración de los iones de Fe^{3+} (forma oxidada) a Fe^{2+} (iones necesarios para llevar a cabo la reacción de generación de la especie oxidante), como se indica en la reacción 2.6.

Se corroboró el efecto de la Luz UV en este sistema haciendo el comparativo de decoloración del anaranjado-II cuando se hace incidir Luz UV y sin la incidencia de la misma en la columna con resina. Las Figuras 5.7 y 5.8 muestran el espectro de absorbancia para las relaciones 1:1 y 1:2 respectivamente, donde se puede ver el efecto que la especie oxidante proporciona en el colorante cuando la especie es generada en presencia y ausencia de luz UV. Las condiciones para generar la especie oxidante de esta prueba se mencionan en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7: Condiciones de generación de la especie oxidante, influencia de la luz UV

Variable	Condición
pH	3
flujo	1 L/min
corriente	0.3 A
cantidad de resina	1g

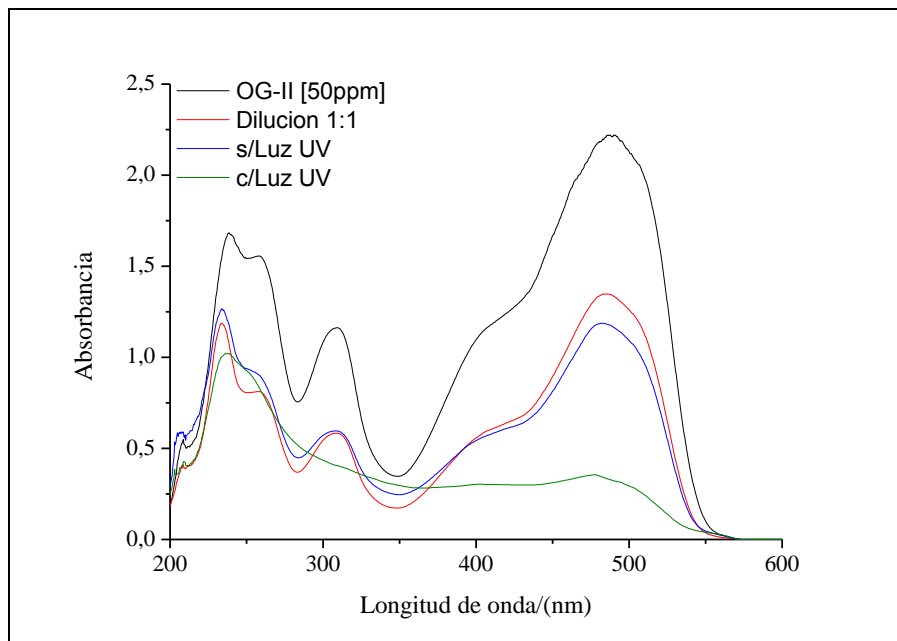


Figura 5.7: Comparación de la disminución de color con y sin Luz UV, Relación 1:1

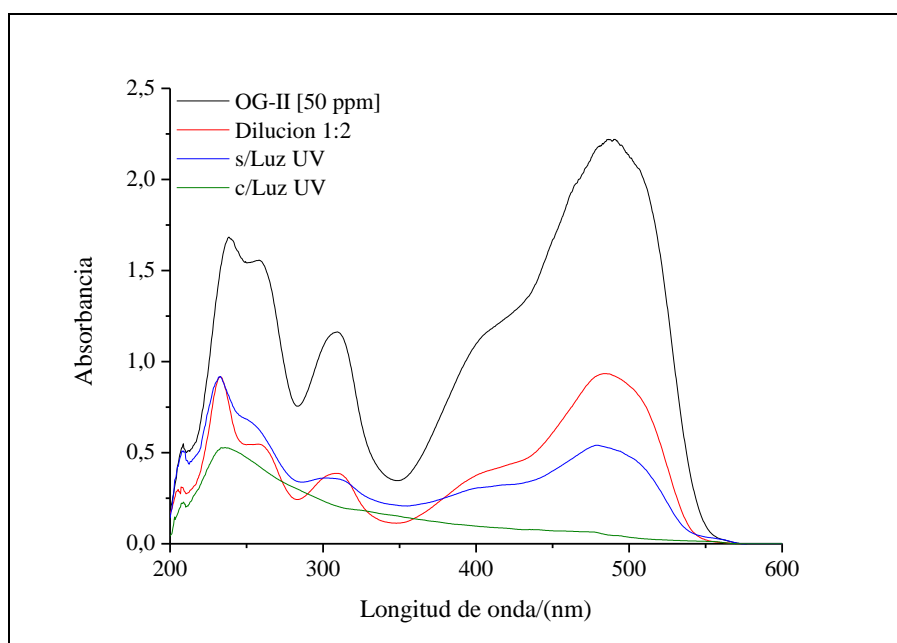


Figura 5.8: Comparativo de la disminución de color con y sin Luz UV, Relación 1:2

Se aprecia en las Figuras 5.7 y 5.8 la diferencia en la disminución de la señal a 485 nm (pico característico del enlace *azo*, que le proporciona el color a la molécula) en presencia y ausencia de luz UV, siendo considerablemente mayor la disminución de la señal en presencia de la luz, en el caso de la relación 1:2 se aprecia una mejor eficiencia, disminuyendo incluso en alguna proporción las señales entre 220 y 320 nm.

De los estudios presentados hasta el momento se tuvieron los requerimientos del proceso para la generación de la especie oxidante, los cuales se enlistan enseguida:

- Utilizar el sistema de electrodos reportados por el grupo de trabajo ⁽¹⁻⁴⁾.
- Generar la especie oxidante en 2 etapas para evitar la influencia electroquímica en el contaminante modelo.
- Utilizar relaciones de volumen 1:1 y 1:2 (OG-II:especie oxidante)
- Utilizar oxígeno puro para la generación del peróxido de hidrógeno (especie limitante en el proceso).
- Oxigenar durante 20 min previa corrida para asegurar una saturación de la disolución.
- Aplicar luz UV en la columna con resina para favorecer la generación de la especie oxidante.
- En un tiempo de 24 h se presenta el mayor efecto de decoloración en el contaminante modelo proporcionado por la especie oxidante.

Cabe destacar que se analiza la influencia de la especie oxidante generada en el prototipo, en la cual se considera principalmente el radical hidroxilo (OH^\bullet), sin embargo se sabe de literatura ⁽³⁴⁾ que hay otras especies que se pueden generar en este proceso, las cuales también presentan efectos oxidativos en el contaminante, por lo que en adelante se mencionará como “especie oxidante” a la disolución generada en el prototipo. No es motivo de estudio en este proyecto analizar dichas especies, únicamente se busca la eficiencia del proceso para generar una especie con alto poder oxidante.

5.6 BLANCOS, INFLUENCIA DE LA DILUCIÓN CON Y SIN ESPECIE OXIDANTE

La especie generada en el prototipo reduce el color por simple efecto de dilución, por ello se restó dicho efecto a la muestra de colorante (50 mg/L) a usar en todas las pruebas, se realizó el comparativo con agua destilada, electrolito (Na_2SO_4 0.05M) saturado con oxígeno para verificar la posible degradación por la presencia de este último; y también se hizo el comparativo con H_2O_2 generado en el prototipo (a dos distintas concentraciones de las generadas en sistema) ya que el peróxido de hidrógeno es también un agente oxidante, aunque de menor potencial de oxidación que el radical OH^\bullet . Finalmente se comparan estos efectos con el de la especie oxidante generada por el reactivo de Fenton, mediante electro-Fenton y foto-electro Fenton. La Tabla 5.8

muestra el comparativo de la disminución de color a 2.5 y 24 h. La columna “Relación” se refiere a la proporción de *colorante: diluyente* respectivamente.

Tabla 5.8: Comparativo de disminución de color con diferentes diluyentes

Relación	Muestra	% Decoloración	
	Diluyente	2.5 h	24 h
1: 1	Na ₂ SO ₄ saturado con O ₂	0.1	0.3
1: 2	Na ₂ SO ₄ saturado con O ₂	0.4	1.2
1: 1	H ₂ O ₂ generado en prototipo [15 ppm]	0.5	1.2
1: 2	H ₂ O ₂ generado en prototipo [15 ppm]	1.5	2.4
1: 1	H ₂ O ₂ generado en prototipo [30 ppm]	7.1	22.3
1: 2	H ₂ O ₂ generado en prototipo [30 ppm]	7.3	31.0
1:1	Electro-Fenton (30 ppm de H ₂ O ₂)	9.3	27
1:2	Electro-Fenton (30 ppm de H ₂ O ₂)	11.1	44
1: 1	Foto-electro Fenton (30 ppm de H ₂ O ₂)	84.3	95.7
1: 2	Foto-electro Fenton (30 ppm de H ₂ O ₂)	87.6	98.8

El efecto dilución con agua destilada no proporciona decoloración a la muestra (Figura 5.5). En los casos cuando el diluyente fue Na₂SO₄ saturado con O₂, H₂O₂ a distintas concentraciones y la especie oxidante, se obtuvo el porcentaje de disminución de color respecto a su dilución correspondiente con agua destilada.

En las diluciones con Na₂SO₄ saturado con O₂, H₂O₂ generado en prototipo [15 ppm], H₂O₂ generado en prototipo [30 ppm], y Reactivo de Fenton (con 30 ppm de H₂O₂) se observa una remoción de color. La decoloración por la presencia de oxígeno es despreciable, con peróxido de hidrógeno (15 ppm) no es significativa, mientras que con una concentración de 30 ppm de H₂O₂ presenta una mayor disminución de color del color; aunque al hacer el comparativo de la remoción de color con la especie oxidante generada con una concentración de 30 ppm de H₂O₂ se observa una remoción de color significativamente mayor.

De lo anterior, se observa que la decoloración no es debida al efecto dilución. Se está generando la especie oxidante y su efecto es mayor en comparación con la del peróxido de hidrógeno.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriormente descritas se procedió a realizar el análisis de las variables para seleccionar aquellas en las que se fundamenta el proceso.

5.7 SELECCIÓN DE VARIABLES

Se identificaron las variables que intervienen en el proceso, las cuales se enlistan enseguida:

- Contaminante
- Concentración del H_2O_2
- Densidad de corriente
- Estabilidad de los electrodos
- Flujo
- pH de operación
- Potencial
- Presión
- Temperatura
- Tiempo de tratamiento
- Cantidad de resina
- Presencia de luz UV

Algunas de estas variables son dependientes de otras, por lo que para realizar la optimización de las condiciones de operación del prototipo, es necesario encontrar el conjunto de éstas que sean linealmente independientes. Hay variables de las que se puede tener poco control, por lo que es conveniente mantenerlas constantes en todo el proceso como fue el caso de la presión y temperatura. Enseguida se presentan las consideraciones tomadas en cuenta para seleccionar el conjunto de variables independientes.

- Contaminante

Con la finalidad de encontrar las mejores condiciones de las variables que generen la mayor cantidad de especie oxidante (medida indirecta de la disminución de color). Se usó para todas las pruebas una concentración de 50 mg/L de anaranjado de metilo usado como contaminante modelo. Las mejores condiciones serán aplicables a cualquier tipo de agua contaminada con la seguridad que a esas condiciones se genera la mayor cantidad de especie oxidante.

- Concentración del H_2O_2

La concentración de peróxido generada en el prototipo depende de la corriente aplicada al reactor electroquímico, del flujo, de los electrodos, de la facilidad con que se conduzca la corriente por la concentración del electrolito, ésta es por tanto una variable dependiente.⁽¹⁰⁾

- Cantidad de resina

La resina utilizada es del tipo catiónica, contiene depositados los iones de hierro necesarios para que, en contacto con el peróxido de hidrógeno, se dé la generación del reactivo de Fenton. Es una variable importante a considerar para conocer la influencia que tiene en el proceso.⁽⁷²⁾

- Densidad de corriente

Es una variable de gran importancia, ya que la energía que se aplica reactor electroquímico es proporcional a la cantidad de la especie que se forma (H_2O_2). La densidad de corriente es, la corriente aplicada por unidad de área activa del electrodo. Los electrodos utilizados para todas las pruebas fueron preparados de acuerdo a una metodología establecida por el grupo de trabajo ^[1-4], se decidió utilizar electrodos nuevos en cada prueba para evitar desviaciones entre resultados asociadas al desgaste de los mismos. Bajo esta consideración, se decidió buscar mediante Voltametría Cíclica el potencial que requiere el sistema y aplicarlo, mediante control potencioestático, al reactor electroquímico en forma de corriente; con esto se simplificó la técnica ya que no hubo que determinar del área del electrodo, ni la densidad de corriente aplicada al sistema.^(72, 73)

- Flujo

Parámetro hidrodinámico que proporciona información de la velocidad de generación de peróxido de hidrógeno. Es una variable independiente que se estudió para analizar la influencia que tiene ésta en la generación de la especie oxidante.

- pH de operación

Se sabe que la reacción tipo Fenton ofrece mejores resultados a pH entre 2 y 5. Comúnmente en las reacciones tipo Fenton el hierro se agrega en disolución, evitándose a pH ácidos que se forme un precipitado, el cual habrá de removerse posteriormente. En este estudio, el hierro se soportó en una resina de intercambio catiónica, no en disolución; en este sentido tendría que ser diferente el proceso ya que en todo momento al hierro ha de estar en la resina menos cuando tiene contacto con el peróxido. Por esta razón se quiso estudiar la influencia de un pH de 3 y de un pH de 7 (sin acidificar), típico de las aguas residuales.⁽⁷⁴⁾

- Potencial

El potencial es la energía que requiere el sistema para la transformación de las especies. Sería indistinto aplicar corriente o potencial, ya que al inducir uno, por ende se da como respuesta el otro; sin embargo, en la industria es más conveniente hablar en términos de corriente. Por lo tanto esta variable es dependiente de la corriente.^(24, 25)

- Presión y temperatura

Se operó el prototipo a condiciones estándar de presión y temperatura (TPE), debido a la dificultad de trabajar en ambientes controlados en laboratorio y en la industrial.

- Tiempo de tratamiento

Se obtuvo la curva típica de disminución de color del contaminante modelo, se observó que a 24 h la decoloración alcanzó su punto de equilibrio. Se estableció como tiempo de tratamiento 24 h, constante para todas las pruebas.

- Presencia de Luz UV

La Luz UV tiene como objeto la regeneración del ion ferroso. Se estableció utilizar la luz UV en todas las pruebas ya que al realizar pruebas preliminares de decoloración con y sin luz se observa un aumento significativo en la disminución del enlace *azo*, medido por absorbancia, con la presencia de la luz UV (Figuras 5.7 y 5.8).^(7, 10)

Se presenta en la Tabla 5.9 un resumen de las consideraciones presentadas anteriormente para la selección de las variables independientes.

Tabla 5.9: Consideración para la selección de las variables independientes

Parámetro	Consideraciones	
pH de electrolito	Variables independientes	
Flujo		
Corriente		
Cantidad de resina		
Electrodos	Variables dependientes	Cambios periódicos
Contaminante		Contaminante modelo
Potencial		f (corriente)
Concentración de H ₂ O ₂		f (corriente, electrodos, flujo)
Presión		Condiciones atmosféricas
Temperatura		Condiciones ambientales
Luz UV		Constante. Presencia en todas las pruebas

Por lo tanto las variables en base a las cuales se enfocó el proceso de optimización del prototipo son:

- pH
- Corriente
- Flujo
- Cantidad de resina

El procedimiento que se siguió para encontrar las mejores condiciones de operación, luego de haber seleccionado las variables independientes, fue:

- Seleccionar el rango más apropiado para cada variable
- Identificar los niveles deseados para cada variable
- Establecer el diseño experimental adecuado
- Seleccionar la variable de respuesta
- Realizar las pruebas correspondientes al diseño experimental
- Analizar resultados para encontrar las mejores condiciones de operación, las interacciones entre variables y la ecuación que modela el proceso

5.8 SELECCIÓN DE CONDICIONES DE OPERACIÓN

Se analizaron las cuatro variables para seleccionar los rangos más adecuados de trabajo. Enseguida se mencionan las consideraciones tomadas en cuenta.

5.8.1 Corriente

Como es bien sabido, la generación del peróxido de hidrógeno en el reactor electroquímico se lleva a cabo por la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo (reacción 2.8). Para conocer el potencial requerido por el sistema para que se lleve a cabo esta reacción se realizó la técnica de Voltametría Cíclica^(24, 25) (Figura 5.9) en Potenciostato Bas Epsilon, en la cual se debe apreciar una señal característica a la reacción de reducción de oxígeno, atribuida a la reacción de generación de peróxido de hidrógeno. Esta prueba se llevó a cabo en el reactor electroquímico del prototipo en modo batch.

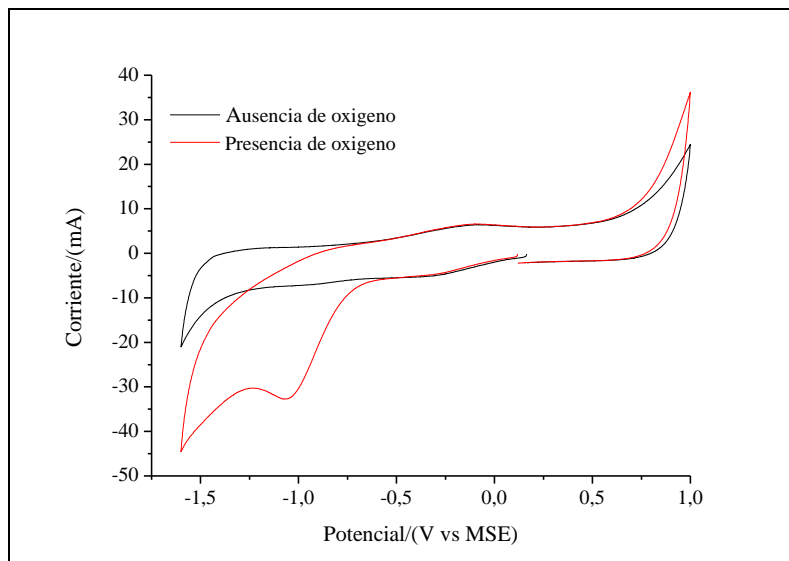


Figura 5.9: Voltametría Cíclica, ánodo: tela de carbono con depósito electroforético de TiO_2 , cátodo: tela de carbono ElectroChem Inc., velocidad de barrido: 25mV/s , electrodo de referencia: MSE

Se puede observar en la Figura 5.9 la aparición de una señal de -1.1 a -1.2 V cuando hay presencia de oxígeno, la cual no se muestra en ausencia de éste; lo que indica la reacción de reducción de oxígeno, es decir éste es el potencial necesario para favorecer la reacción de generación de peróxido de hidrógeno.

5.8.2 Flujo

Posteriormente se adaptó el sistema con recirculación en el prototipo (Figura 5.10), para encontrar la región de flujo y corriente que favorecen el potencial de la reacción catódica. Se fue variando la corriente para cada valor de flujo aplicado. Se registró para cada valor de flujo: la corriente aplicada en fuente de poder, el potencial de celda (EC), el potencial del cátodo (E_c) que es el de interés, y el potencial del ánodo (E_a), los resultados se presentan en la Tabla 5.10.

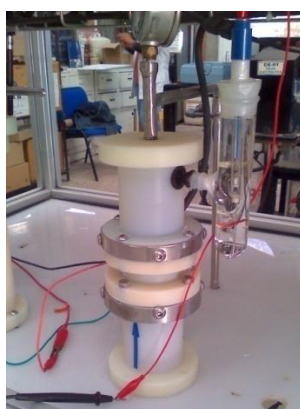


Figura 5.10: Adaptación del electrodo de referencia en sistema con recirculación

Tabla 5.10: Interacción flujo-corriente

Q/(L/min)	i/(A)	EC/(V)	Ec/(V)	Ea/(V)
0.5	0.05	3.1	-0.67	2.40
	0.10	4.6	-0.75	3.84
	0.20	7.6	-0.87	6.69
	0.30	10.5	-0.98	9.47
	0.40	13.4	-1.10	12.21
1	0.05	2.8	-0.59	2.49
	0.10	4.6	-0.60	4.16
	0.20	8.0	-0.76	7.31
	0.30	11.4	-0.88	10.51
	0.40	14.7	-1.00	13.66
2	0.05	3.1	-0.62	2.45
	0.10	4.8	-0.68	4.09
	0.20	8.1	-0.76	7.31
	0.30	11.3	-0.82	10.43
	0.40	14.5	-0.87	13.42
3	0.05	3.0	-0.61	2.42
	0.10	4.7	-0.67	4.04
	0.20	7.9	-0.74	7.19
	0.30	11.1	-0.79	10.23
	0.40	14.1	-0.84	13.23
4	0.05	3.0	-0.62	2.37
	0.10	4.6	-0.68	3.92
	0.20	7.7	-0.75	6.92
	0.30	10.7	-0.79	9.79
	0.40	13.6	-0.84	12.63
5	0.05	2.9	-0.61	2.27
	0.10	4.5	-0.67	3.78
	0.20	7.4	-0.74	6.68
	0.30	10.3	-0.79	9.50
	0.40	13.2	-0.83	12.27

Donde:

Q es el flujo, (L/min)

Ec el potencial de cátodo, (V)

i es la corriente, (A)

Ea el potencial de ánodo, (V)

EC es el potencial de celda, (V)

Se observa de la Tabla 5.10 que los valores de flujo en que se presenta el potencial de reducción respecto a la corriente aplicada se encuentran entre 0.5 y 1 L/min, siendo la corriente más favorable a 0.3 y 0.4 A, se puede observar también que a mayor valor de flujo se disminuye el potencial catódico, aunque el potencial de celda permanece relativamente constante para cada

valor de corriente aplicada, el cual varía entre 10 y 14 V. La Figura 5.11 muestra el comportamiento del potencial catódico respecto al flujo y corriente aplicados. La finalidad de evaluar esta región de flujo y corriente es facilitar este proceso y evitar el uso del electrodo de referencia para controlar el potencial requerido.

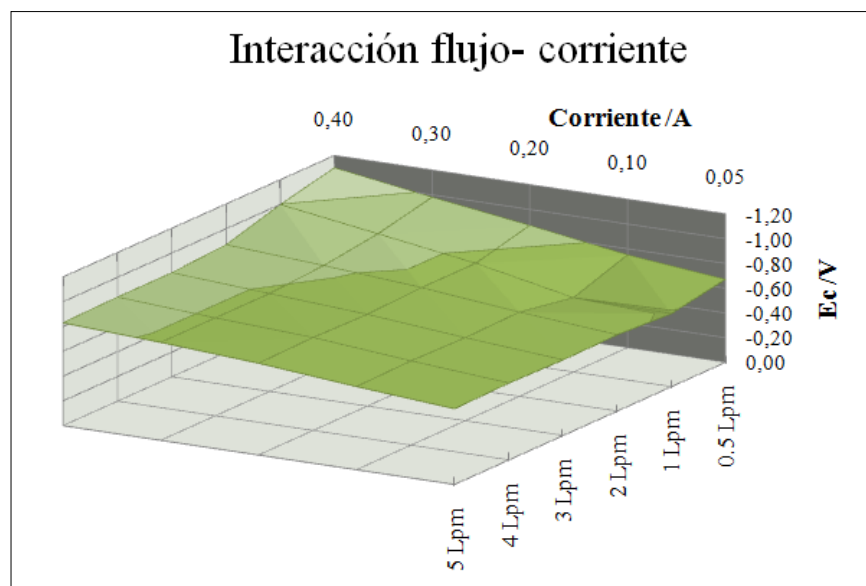


Figura 5.11: Interacción flujo-corriente respecto al potencial catódico.

Se aprecia de la Figura 5.11 que para alcanzar el potencial de reducción de oxígeno de -1.0 a -1.2 V se requiere un flujo entre 0.5 y 1 L/min, y una corriente entre 0.3 y 0.4 A.

5.8.3 Cantidad de resina

Se utilizó resina de intercambio Purolite C-100 para intercambiar el hierro y evitar introducirlo al proceso en disolución como se hace comúnmente con el reactivo de Fenton. Estudios anteriores del grupo de estudio⁽²⁾ indicaron que el uso de resinas para este fin es una buena alternativa, ya que se evita la formación de un precipitado por la oxidación del hierro; el cual habría de ser removido posteriormente. Con el uso de estas resinas no hay presencia de precipitado, además de que la luz UV regenera el ion Fe^{2+} . Se realizaron pruebas para analizar el comportamiento del hierro variando la cantidad de resina. Los resultados se muestran en la Tabla 5.11.

Tabla 5.11: Influencia en la decoloración variando cantidad de resina catiónica

Cantidad de resina	Disminución de color/(%)
1g	94
2g	95
3g	75
4g	30

Se observa de la Tabla 5.11 que una cantidad de resina entre 1 y 2 g favorece la decoloración. Una cantidad mayor a la necesaria disminuye la generación de la especie oxidante limitando la degradación del contaminante.

Se determinó, mediante la técnica de Espectroscopía de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP, Inducted Coupled Plasma, por sus siglas en inglés), la cantidad de hierro presente en la resina antes de ser usada en la prueba de generación de la especie oxidante y posterior a su uso, en la Tabla 5.12 se presentan los resultados.

Tabla 5.12: Contenido de hierro en resina catiónica

Muestra	Cantidad de hierro (mg Fe/g de resina)
Resina sin usar	34.992
Resina usada	28.686

Se consume aproximadamente el 19% del hierro presente en la resina en cada tratamiento.

5.8.4 pH

Es bien sabido que el reactivo de Fenton presenta mejores eficiencias a valores de pH entre 3 y 6 ya que en este rango de pH se evita el precipitado de hierro debido a la oxidación del mismo, sin embargo la mayoría de los estudios reportados se han hecho utilizando hierro en disolución.

En el proceso en estudio el hierro se introduce mediante una resina de intercambio iónico, de los trabajos previos no se conocía como tal la influencia del pH, se sabía únicamente que con un pH de 3 se presentan buenas eficiencias. Ya que se ha visto que la luz UV regenera los iones de hierro es posible que se evite, por lo menos en una proporción, el precipitado de hierro. Por esta razón se decidió estudiar esta variable a valores típicos como es el pH de 3 y a pH de 7 ya que las aguas residuales se encuentran generalmente en valores de pH entre 7 y 8. Esta variable es de suma importancia en el proceso ya que de no ser necesario disminuir el pH sería evitado el costo asociado, de otra manera habría que ajustar el pH antes y después del tratamiento ya que el agua no puede ser descargada en condiciones ácidas puesto que afecta el ecosistema.

Ya que se identificaron las regiones de operación para cada variable, se procedió enseguida con la elección de diseño experimental.

5.9 DISEÑO EXPERIMENTAL

Luego de seleccionar las variables en que se basa el funcionamiento del prototipo, se procedió a la selección del diseño experimental. Hasta el momento no se sabía del comportamiento de las variables en el proceso y se quería conocer las mejores condiciones de operación del prototipo en cuanto a eficiencia del proceso y aquellas que requieren menor costo energético o de reactivos.

Se buscó un diseño del que se pudiera adquirir información suficiente del proceso, por lo que un diseño factorial resultó ser el más adecuado, ya que con éstos se obtiene información completa del proceso con respecto a las variables analizadas.

Para realizar este tipo de diseños se requiere seleccionar niveles por variable, es decir valores entre los cuales se obtengan buenos resultados del proceso, o simplemente los que se quieran analizar, van desde 2 niveles hasta los que el experimentados decida, sin embargo un diseño de con muchos niveles complica demasiado el análisis ya que se plantean todas las combinaciones posibles entre los niveles de las variables a analizar. Se decidió utilizar un diseño factorial 2^4 , dos niveles por cada variable, con la adición de puntos centrales. ⁽³⁷⁻³⁹⁾

5.9.1 Niveles de cada variable

Los niveles se seleccionaron en base a las consideraciones mencionadas en el apartado 5.8. En la Tabla 5.13 se presentan los niveles para cada variable y los puntos centrales, que son los valores intermedios de los niveles. Cuando se trata de dos niveles se identifican comúnmente como nivel alto (+) y nivel bajo (-). Los puntos centrales se identifican como (0).

Tabla 5.13: Niveles de cada variable

Factores		(-)	(+)	(0)
A	pH	3	7	5
B	flujo (L/min)	0.5	1	0.75
C	corriente (A)	0.3	0.4	0.35
D	cantidad de resina (g)	1	2	1.5

En base a estos niveles se crea una tabla de contrastes, en la que se presentan todas las posibles combinaciones de los niveles de las variables. La Tabla 5.14 muestra el diseño factorial completo. Los tratamientos del 21 al 36 son la réplica de los tratamientos 1 al 16. Los tratamientos del 17 al 20 son los puntos centrales.

Tabla 5.14: Diseño factorial completo 2^4

Interacción	Tratamiento	pH	Flujo	Corriente	Cantidad de resina
		A	B	C	D
-	1	-	-	-	-
a	2	+	-	-	-
b	3	-	+	-	-
a-b	4	+	+	-	-
c	5	-	-	+	-
a-c	6	+	-	+	-
b-c	7	-	+	+	-
a-b-c	8	+	+	+	-
d	9	-	-	-	+
a-d	10	+	-	-	+
b-d	11	-	+	-	+
a-b-d	12	+	+	-	+
c-d	13	-	-	+	+
a-c-d	14	+	-	+	+
b-c-d	15	-	+	+	+
a-b-c-d	16	+	+	+	+
puntos centrales	17	0	0	0	0
	18	0	0	0	0
	19	0	0	0	0
	20	0	0	0	0
-	21	-	-	-	-
a	22	+	-	-	-
b	23	-	+	-	-
a-b	24	+	+	-	-
c	25	-	-	+	-
a-c	26	+	-	+	-
b-c	27	-	+	+	-
a-b-c	28	+	+	+	-
d	29	-	-	-	+
a-d	30	+	-	-	+
b-d	31	-	+	-	+
a-b-d	32	+	+	-	+
c-d	33	-	-	+	+
a-c-d	34	+	-	+	+
b-c-d	35	-	+	+	+
a-b-c-d	36	+	+	+	+

Los tratamientos se realizaron en orden aleatorio para evitar el error asociado al experimentador. Para facilitar la nomenclatura de las variables se identifican como: A (pH), B (flujo), C (corriente) y D (cantidad de resina). Las interacciones entre las variables o combinaciones entre las mismas se presentan con las letras minúsculas correspondientes.

Se midió como función respuesta el porcentaje de disminución de color, a 2.5 y 24 h para tener información del comportamiento de remoción de color en un punto intermedio (2.5 h) y en el punto final de la decoloración, según la Figura 5.5. Se registró además para cada tratamiento el potencial de celda y la concentración de peróxido de hidrógeno generada.

5.10 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis estadístico se realizó en Paquete Estadístico JMP 7.0.2 SAS Institute Incorporated.⁽⁷⁰⁾

5.10.1 Análisis estadístico de las etapas del proceso de generación de la especie oxidante

Al analizar los resultados se observó que, debido a que la especie oxidante es generada en dos etapas: la primera de generación de peróxido de hidrógeno y la segunda, que incluye la anterior, de generación de la especie oxidante (Figura 5.12). Se pudo hacer un análisis previo al del diseño completo, el cual corresponde a la generación de peróxido de hidrógeno, etapa que incluye 3 de las cuatro variables. Este análisis se presenta enseguida en el apartado a) para analizar el comportamiento de las variables flujo, corriente y pH en la generación del peróxido de hidrógeno. Más adelante se menciona el análisis del diseño completo (apartado b)).

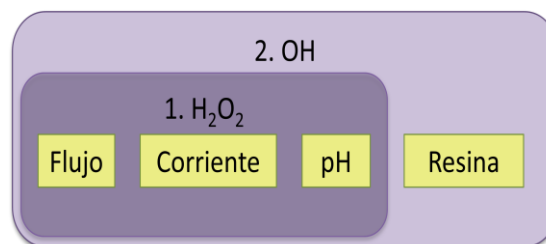


Figura 5.12: Variables correspondientes a las etapas del proceso de generación de la especie oxidante

a) Generación de peróxido de hidrógeno

Con las tres variables se construyó un diseño factorial 2^3 , cuya combinación de variables se tomó del diseño factorial completo. La función respuesta para este previo análisis fue la concentración de peróxido de hidrógeno generada y el potencial de celda. La Tabla 5.15 presenta el diseño

factorial 2^3 , con los tratamientos del diseño factorial según combinación de las variables (A-B-C) correspondiente, para cada una de las combinaciones correspondientes al diseño factorial 2^3 se tienen 4 tratamientos que tienen esta combinación, es decir cuatro réplicas. De las cuatro réplicas se tomó el promedio para el análisis de la función respuesta, representados como $\overline{H_2O_2}$ y $\overline{Voltaje}$ para la concentración de peróxido de hidrógeno y potencial de celda respectivamente. Los signos de las variables corresponden a los niveles bajo y alto mostrados en la Tabla 5.13. la concentración de peróxido de hidrógeno se determinó mediante detección colorimétrica con oxisulfato de titanio, ésta técnica se menciona en el Anexo B.

Tabla 5.15: Diseño factorial 2^3 , etapa 1 de la generación de la especie oxidante

pH	flujo	corriente	Tratamiento (réplica)				$\overline{H_2O_2}$	$\overline{Voltaje}$
			A	B	C			
-	-	-	1	9	21	29	19,67	11,93
+	-	-	2	10	22	30	22,33	11,47
-	+	-	3	11	23	31	20,33	11,33
+	+	-	4	12	24	32	18,25	11,75
-	-	+	5	13	25	33	16,00	16,63
+	-	+	6	14	26	34	24,60	14,80
-	+	+	7	15	27	35	26,67	12,83
+	+	+	8	16	28	36	17,48	14,35

Tomando como función respuesta la cantidad de peróxido de hidrógeno generada se realizó la prueba estadística de estimación de parámetros para identificar las interacciones entre variables (Tabla 5.16), el estudio completo se presenta en el Anexo C.

Tabla 5.16: Estimación de parámetros para la generación de peróxido de hidrógeno

Término	Estimado	Error estándar	Proporción t	Prob> t
Intercepto	21.137	0.6637	31.85	<.0001
pH[3]	-0.220	0.6637	-0.33	0.7437
flujo[0.5]	0.146	0.6637	0.22	0.8289
pH[3]*flujo[0.5]	-2.729	0.6637	-4.11	0.0008
corriente[0.3]	-0.887	0.6637	-1.34	0.1999
pH[3]*corriente[0.3]	-0.029	0.6637	-0.04	0.9655
flujo[0.5]*corriente[0.3]	0.604	0.6637	0.91	0.3762
pH[3]*flujo[0.5]*corriente[0.3]	1.645	0.6637	2.48	0.0247

Se encontró que la interacción “pH-flujo-corriente” presenta una gran influencia en la generación del peróxido de hidrógeno, como se muestra en la Tabla 5.16 considerando que los valores más pequeños de la probabilidad son los que proporcionan las interacciones más

significativas, ya que son los valores que más se alejan del promedio. Las mejores condiciones de generación de H₂O₂ se presentan en la Tabla 5.17.

Tabla 5.17: Mejores condiciones de generación de H₂O₂

Condición	pH	Flujo	Corriente	[H ₂ O ₂]/ppm
1	3	1	0.4	27
2	7	0.5	0.3	23
3	7	0.5	0.4	25

Como se puede observar de la Tabla 5.17 una corriente de 0.4 A proporciona una mayor concentración de peróxido de hidrógeno, siendo el pH de 3 el que proporciona una mejor respuesta, sin embargo no hay una diferencia significativa respecto a un pH de 7. La generación del peróxido de hidrógeno no depende del pH, pero ésta variable influye en la interacción para la obtención del H₂O₂.

En cada prueba se midió además la diferencia de potencial requerido para la generación del H₂O₂ (Tabla 5.15). Se realizó la prueba de estimación de parámetros para esta respuesta, los resultados del análisis se presentan en el Anexo C. Se observó que la prueba más económica (pH= 7, flujo 0.5 L/min y corriente de 0.3 A) se presentó dentro de las mejores condiciones para la generación de H₂O₂ (Tabla 5.17).

b) Generación de la especie oxidante

Se realizaron las pruebas correspondientes al diseño factorial completo (Tabla 5.14), siendo la función respuesta el porcentaje de decoloración medido por espectroscopía de UV-Vis, como se indicó en el capítulo 3, se tomaron mediciones de absorbancia para las relaciones de volumen 1:1 y 1:2 (colorante:especie oxidante) a 2.5 y 24 h de tiempo de reacción. Se determinaron para todas las pruebas los siguientes conjuntos de datos en función del porcentaje de decoloración:

Relación 1:1, 2.5 h

Relación 1:1, 24 h

Relación 1:2, 2.5 h

Relación 1:2, 24 h

Se realizó también la medición de Carbón Orgánico Total (COT) para cada uno de los tratamientos a 24 h. Se obtuvo un máximo porcentaje de mineralización de 40%. Siendo este proceso atractivo como de terminación o acoplado a un proceso biológico para degradar compuestos que mediante un tratamiento biológico no sea posible eliminar.

5.10.2 Análisis de resultados

Luego de tener concentrados los resultados del porcentaje de decoloración para todas las pruebas, en las relaciones antes mencionadas y a los distintos tiempos, se determinó la dispersión entre cada prueba y su réplica en función al coeficiente de variación calculado con la siguiente ecuación:

$$\text{Coeficiente de variación} = \left[\frac{|X_1 - X_2|}{\bar{X}} \right] * 100 \quad \text{Ec. 5.7}$$

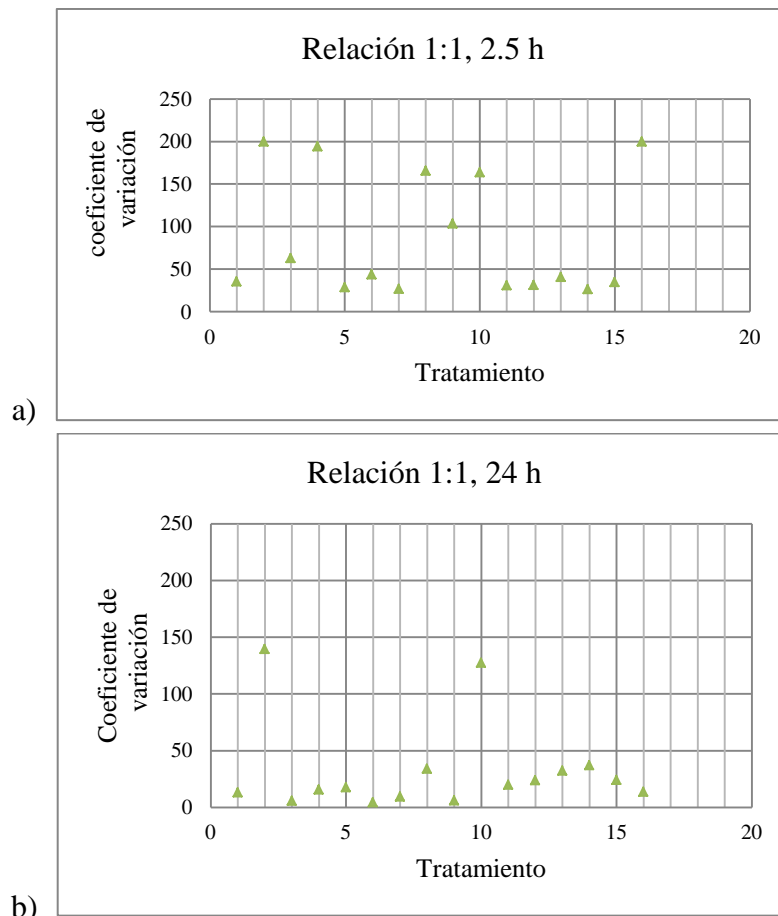
Donde:

X_1 Corresponde al valor del porcentaje de decoloración de la prueba

X_2 Corresponde al valor del porcentaje de decoloración de la réplica

\bar{X} Corresponde al valor del porcentaje de decoloración del promedio de ambos.

Se presenta en la Figura 5.13 la dispersión entre prueba y su réplica, en función del coeficiente de variación, para los conjuntos de datos obtenidos.



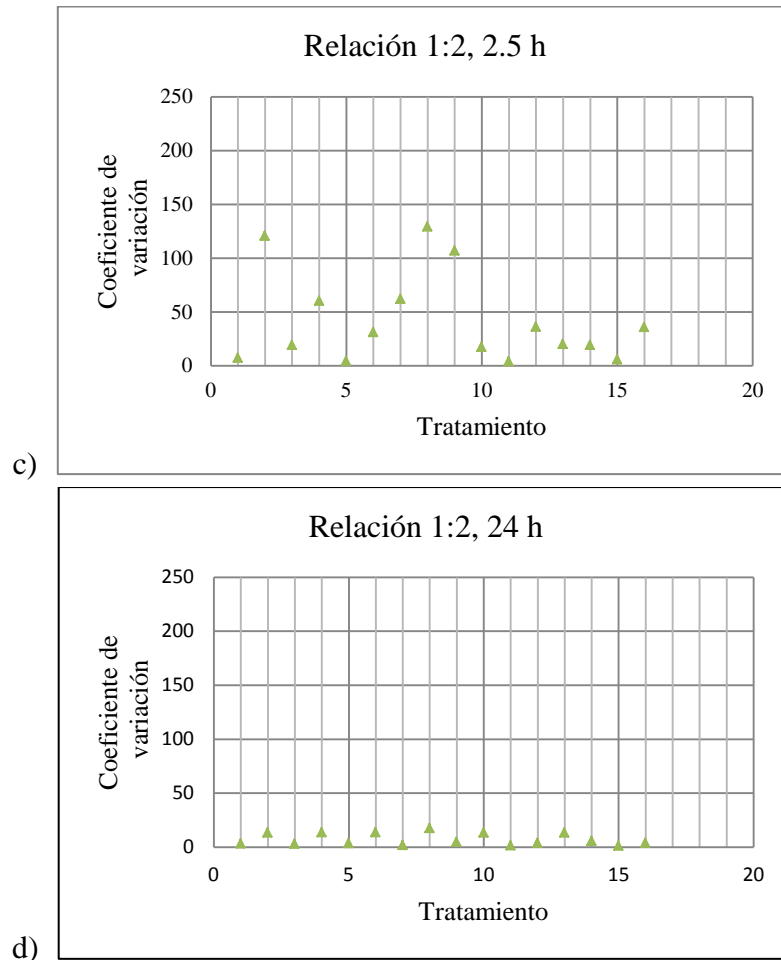


Figura 5.13: Dispersión entre réplicas en función del coeficiente de variación, a) Relación 1:1, 2.5h; b) Relación 1:1, 24h; c) Relación 1:2, 2.5h; d) Relación 1:2, 24h.

Se puede observar de la Figura 5.13 que hay menor dispersión en b) y d) correspondientes a un tiempo de 24 h, para ambas relaciones de volumen, en este tiempo ya no hay mayor decoloración, y por lo tanto una mayor estabilidad entre resultados. Comparando a) y d) se observa una menor dispersión en la relación 1:2, por lo tanto en lo sucesivo se analizaron los datos de la relación 1:2 con el fin de realizar el análisis estadístico del que se obtengan resultados confiables.

Se muestra en las siguientes figuras los porcentajes de decoloración para cada tratamiento con su desviación correspondiente para la relación de volumen 1:2. La Figura 5.14 para un tiempo de 2.5 h, mientras que la Figura 5.15 para 24 h.

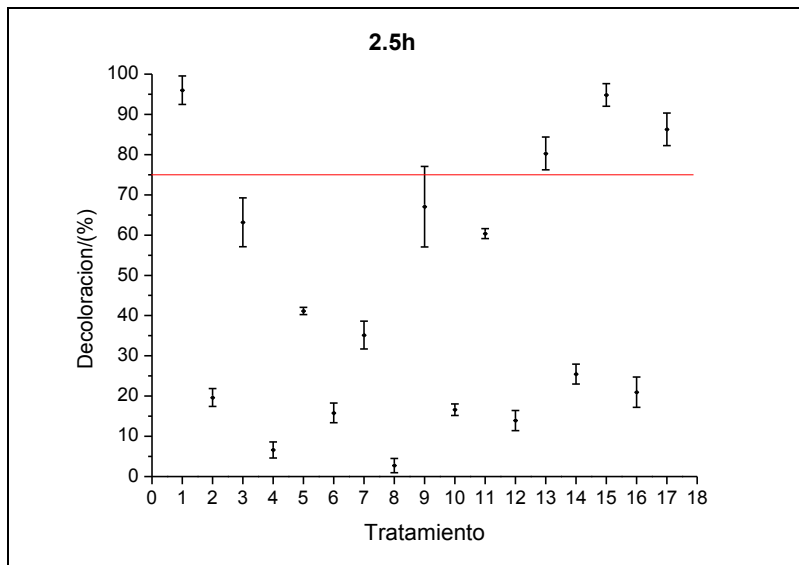


Figura 5.14: Porcentaje de disminución de color, dilución 1:2 (2.5h)

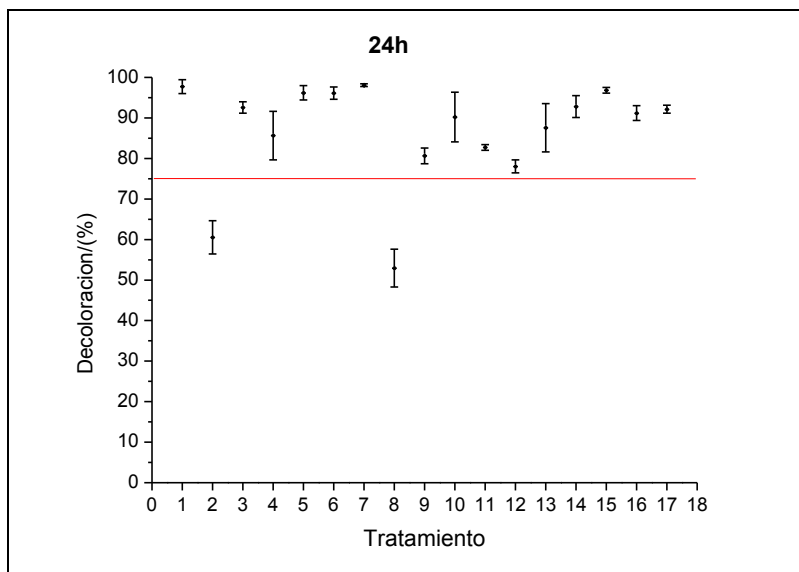


Figura 5.15: Porcentaje de disminución de color, dilución 1:2 (24h)

Se obtuvieron además las curvas del comportamiento de disminución de color respecto al tiempo para cada prueba y su respectiva comparación entre relaciones 1:1 y 1:2, las que por cuestiones de espacio no se muestran en este apartado sino en el Anexo C. De tales comportamientos se pudo observar que:

- El comportamiento de decoloración entre la relación 1:1 y 1:2 es similar para cada tratamiento.
- Destacan como mejores tratamientos el 1, 13, 15 y 17 por su rápida velocidad de decoloración a 2.5.

- Hay en general dos patrones de decoloración, unos tratamientos son lineales en el tiempo mientras que otros muestran una primera fase de rápida disminución de color a 2.5 horas.

Al analizar las curvas del comportamiento de la decoloración respecto al tiempo, presentadas en Anexo C, se observa que los tratamientos correspondientes a cada patrón de decoloración presentan un aspecto semejante entre ellos, el pH. En la Tabla 5.18 se agrupan las pruebas según el comportamiento presentado y la característica principal.

Tabla 5.18: Comportamiento de tratamientos según su patrón de decoloración

Comportamiento	Tratamientos correspondientes	Característica principal
Casi lineal	2 4 6 8 10 12 14 16	pH=7 nivel alto (+)
Fase rápida de disminución de color a 2.5 h	1 3 5 7 9 11 13 15	pH=3 nivel bajo (-)
Fase rápida de disminución de color a 2.5 h	17	pH=5 punto central (0)

Se logra apreciar que las pruebas pares muestran un comportamiento casi lineal, mientras que en las impares hay un aumento en la decoloración a las 2.5 h, lo que resta linealidad al tratamiento. Al revisar las condiciones del diseño experimental (Tabla 5.14) se observa que la diferencia entre ambos comportamientos es el pH, el nivel bajo (3) aumenta la velocidad de decoloración, mientras que el nivel alto (7) proporciona una decoloración lenta con respecto al tiempo. Los resultados a 24 h de los tratamientos a pH 7 son similares a los de pH 3. Cabe destacar que el tratamiento 17, punto central a pH de 5, presenta un comportamiento similar al los tratamientos de pH 3,

En las Figuras 5.16 y 5.17 se muestra el comportamiento de los tratamientos a pH de 3 y 7 respectivamente. Debido a que el comportamiento del tratamiento 17 se asemeja a los de pH 3 se muestra en la Figura 5.16.

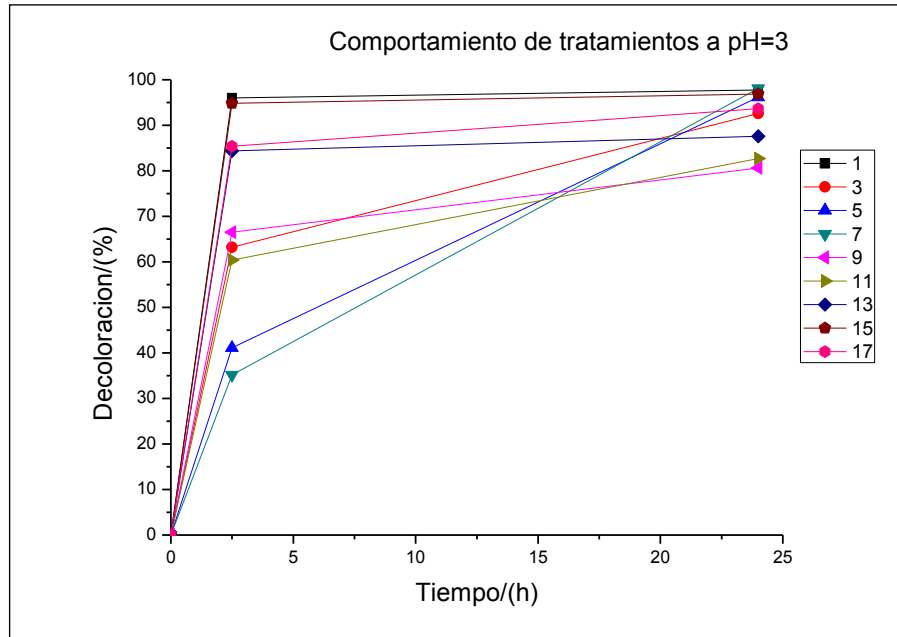


Figura 5.16: Comportamiento de disminución de color de tratamientos correspondientes a pH 3

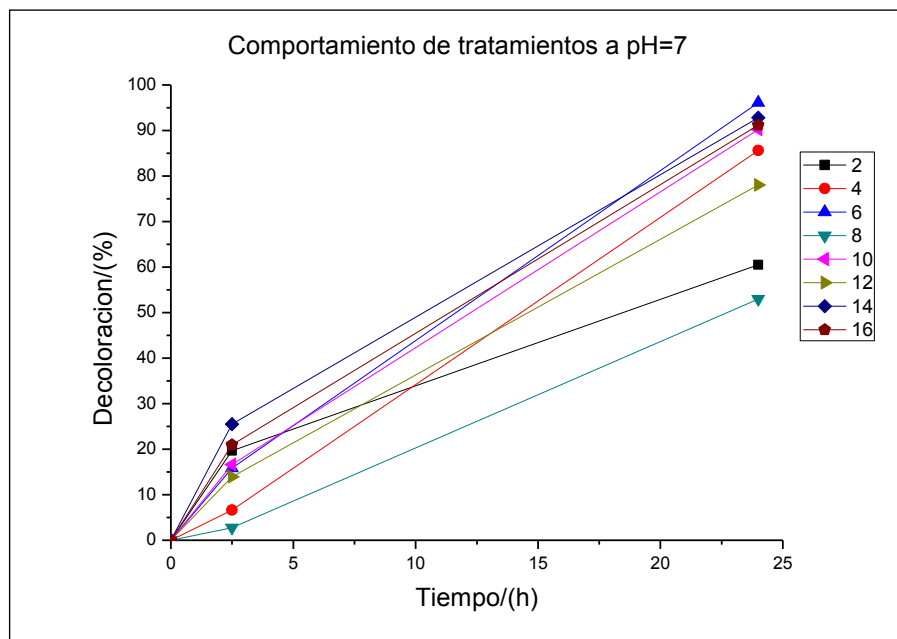


Figura 5.17: Comportamiento de disminución de color de tratamientos correspondientes a pH 7

Haciendo un comparativo de las Figuras 5.16 y 5.17 se observa que el pH presenta un efecto en la aceleración en la decoloración del contaminante modelo.

Para analizar si en este proceso se presenta una decoloración significativa por el efecto del pH, se realizaron los blancos correspondientes para analizar si el peróxido de hidrógeno a pH 3 proporciona una decoloración similar, y corroborar la generación de la especie oxidante. Los resultados en términos del porcentaje de decoloración se presentan en la Tabla 5.19.

Tabla 5.19: Efecto de disminución de color por influencia pH-H₂O₂ (Blancos)

pH	Relación 1:1		Relación 1:2	
	2.5 h	24 h	2.5 h	24 h
	Porcentaje de decoloración			
3	3.48	5.65	5.71	7.86
7	3.01	4.41	5.07	5.57

Se puede observar que el efecto decoloración debido al peróxido de hidrógeno a pH ácido, aunque ligeramente mayor que a pH de 7, no es significativo. Por lo tanto el peróxido de hidrógeno a diferentes valores de pH no proporciona efecto significativo en la decoloración.

Luego de descartar el efecto asociado al pH, se procedió a la identificación de las mejores condiciones de operación del prototipo.

5.10.3 Las mejores condiciones

En la Figura 5.14 (correspondiente a 2.5 h de tratamiento) se aprecia mayor diferencia entre tratamientos, es claro que el 1, 13, 15, y 17 presentan una mejor decoloración que el resto, mientras que a 24 h (Figura 5.15) la mayoría de los tratamientos presentan porcentajes de decoloración por encima del 75%, lo que indica una buena eficiencia en la mayoría de los tratamientos. Con el objeto de corroborar estadísticamente los mejores tratamientos se realizó la prueba de Wilcoxon para identificarlos a 2.5 y 24 h, los cuales se muestran en las Tablas 5.20 y 5.21.

Tabla 5.20: Prueba de Wilcoxon / Kruskal-Wallis (Suma de rangos), 2.5 h

Nivel	Conteo	Suma de rangos	Rango promedio	(Mean-Mean0)/Std0
1	2	68.00	34.00	2.106
10	2	18.00	9.00	-1.278
11	2	49.00	24.50	0.794
12	2	13.00	6.50	-1.623
13	2	60.00	30.00	1.554
14	2	31.00	15.50	-0.380

15	2	66.00	33.00	1.968
16	2	25.00	12.50	-0.794
17	4	112.00	28.00	1.888
2	2	23.00	11.50	-0.932
3	2	49.00	24.50	0.794
4	2	7.00	3.50	-2.037
5	2	43.00	21.50	0.380
6	2	18.00	9.00	-1.278
7	2	38.00	19.00	0.035
8	2	3.00	1.50	-2.314
9	2	43.00	21.50	0.380

Tabla 5.21: Prueba de Wilcoxon / Kruskal-Wallis (Suma de rangos), 24 h

Nivel	Conteo	Suma de rangos	Rango promedio	(Mean-Mean0)/Std0
1	2	63.000	31.5000	1.761
10	2	43.000	21.5000	0.380
11	2	24.000	12.0000	-0.863
12	2	12.000	6.0000	-1.692
13	2	32.000	16.0000	-0.311
14	2	42.000	21.0000	0.311
15	2	59.000	29.5000	1.485
16	2	35.000	17.5000	-0.104
17	4	77.500	19.3750	0.151
2	2	6.000	3.0000	-2.107
3	2	40.500	20.2500	0.207
4	2	27.000	13.5000	-0.656
5	2	58.000	29.0000	1.416
6	2	57.000	28.5000	1.347
7	2	68.000	34.0000	2.107
8	2	4.000	2.0000	-2.245
9	2	18.000	9.0000	-1.278

Se pueden observar en la Tabla 5.20 las filas marcadas en azul que corresponden a los mejores tratamientos, los cuales coinciden con los más destacados en la Figura 5.14, ya que el valor de $(\text{Mean-Mean}_0)/\text{Std}_0$ presenta los valores más altos, éste es el valor de la diferencia del rango promedio de cada tratamiento y el rango promedio total, siendo los valores significativos son los que se encuentran por encima de la media; lo que indica una diferencia significativa entre las interacciones, por lo que se rechaza la hipótesis nula (H_0). De la Tabla 5.21 se destacan en color azul aquellos tratamientos que presentan las más bajas eficiencias aún en 24 h, ya que en este tiempo la mayoría de los tratamientos presentan altas remociones de color.

Por lo tanto las condiciones de los mejores tratamientos (seleccionados a 2.5 h, relación 1:2), se presentan en la Tabla 5.22. Los valores de los niveles se muestran en la Tabla 5.13.

Tabla 5.22: Condiciones de los mejores tratamientos

Tratamiento	pH (A)	Flujo (B)	Corriente (C)	Resina (D)	% Decoloración (2.5 h)	% Decoloración (24 h)
1	-	-	-	-	96.0	97.8
13	-	-	+	+	84.3	87.6
15	-	+	+	+	94.8	96.8
17	0	0	0	0	85.41	93.7

Como se muestra en la Tabla 5.22 la característica similar entre los mejores tratamientos es un pH de 3 (nivel bajo (-)), o simplemente ácido en el caso del tratamiento 17 a pH 5 (punto central (0)).

5.10.4 Condiciones ineficientes

Únicamente los tratamientos 2 y especialmente 8, aún a 24 horas son ineficientes como lo muestra la Tabla 5.21, las condiciones de estos tratamientos se presentan en la Tabla 5.23.

Tabla 5.23: Condiciones de los tratamientos ineficientes

Tratamiento	pH (A)	Flujo (B)	Corriente (C)	Resina (D)	% Decoloración (2.5 h)	% Decoloración (24 h)
2	+	-	-	-	19.6	60.5
8	+	+	+	-	2.7	53.0

Se observa que estos dos tratamientos presentan un nivel de pH alto y resina baja, mientras que las variables corriente y el flujo son ambos bajos o altos respectivamente.

Se presentan enseguida los espectros UV-Vis de los mejores tratamientos (Figuras 5.18-5.25) así como de los ineficientes (Figuras 5.26-5.29). Se muestra para cada uno de éstos el espectro de la disolución de OG-II [50 ppm], así como el comparativo de la decoloración a un tiempo de 2.5 y 24 h para las dos relaciones de volumen analizadas, estos últimos respecto a la dilución con agua mostrada en línea roja.

Mejores condiciones

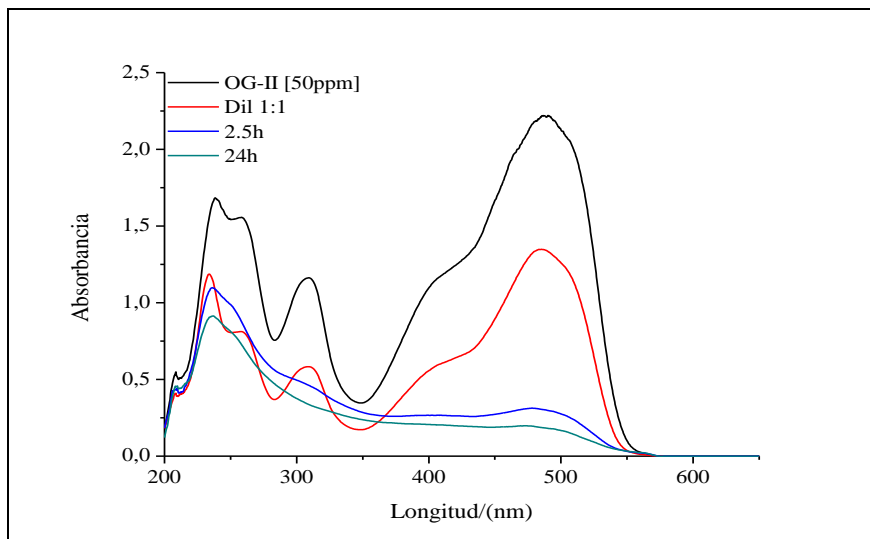


Figura 5.18: Espectro de absorbancia UV-Vis, tratamiento 1, relación 1:1

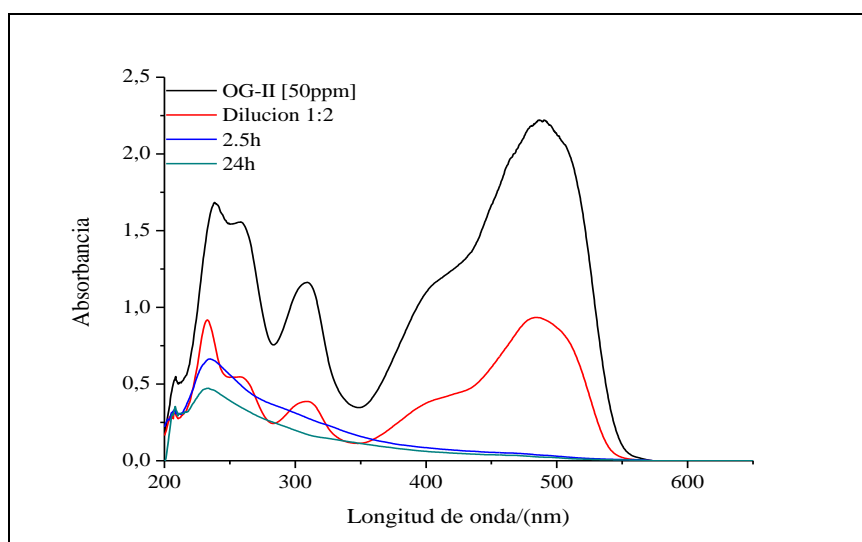


Figura 5.19: Espectro de absorbancia UV-Vis, tratamiento 1, relación 1:2

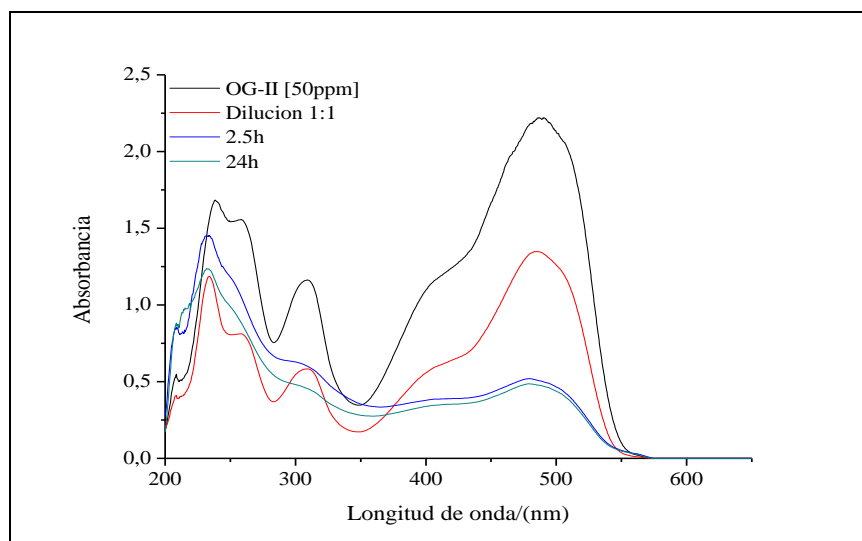


Figura 5.20: Espectro de absorbancia UV-Vis, tratamiento 13, relación 1:1

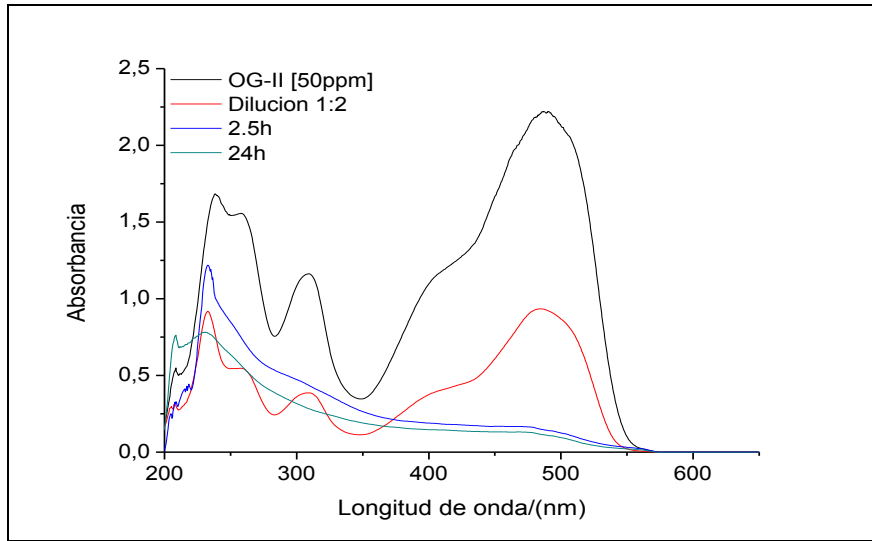


Figura 5.21: Espectro de absorbanca UV-Vis, tratamiento 13, relación 1:2

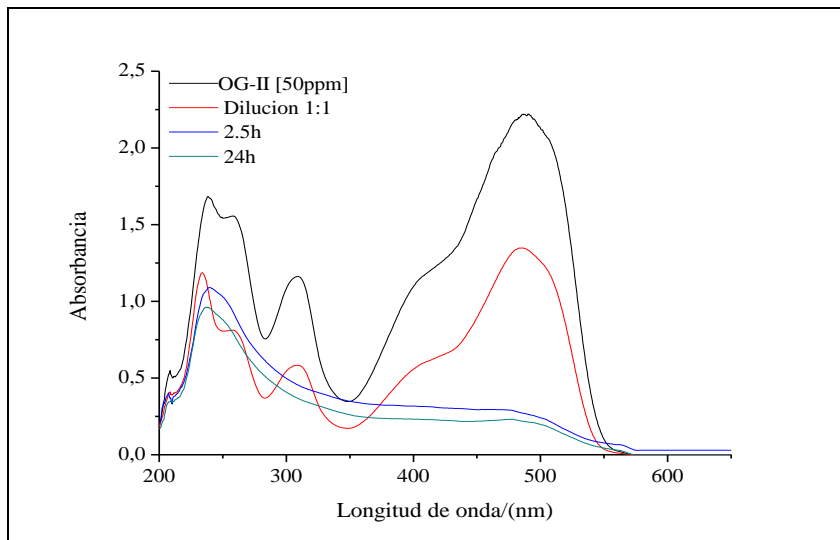


Figura 5.22: Espectro de absorbanca UV-Vis, tratamiento 15, relación 1:1

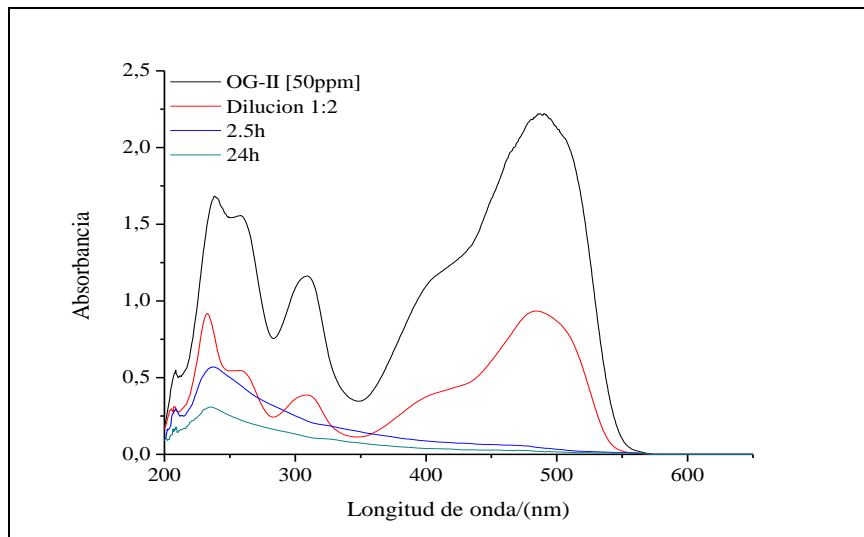


Figura 5.23: Espectro de absorbanca UV-Vis, tratamiento 15, relación 1:2

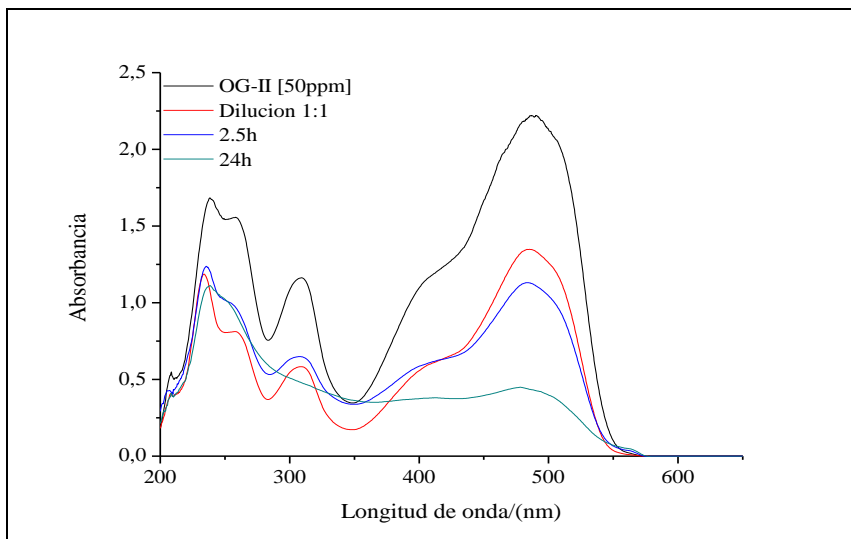


Figura 5.24: Espectro de absorbancia UV-Vis, tratamiento 17, relación 1:1

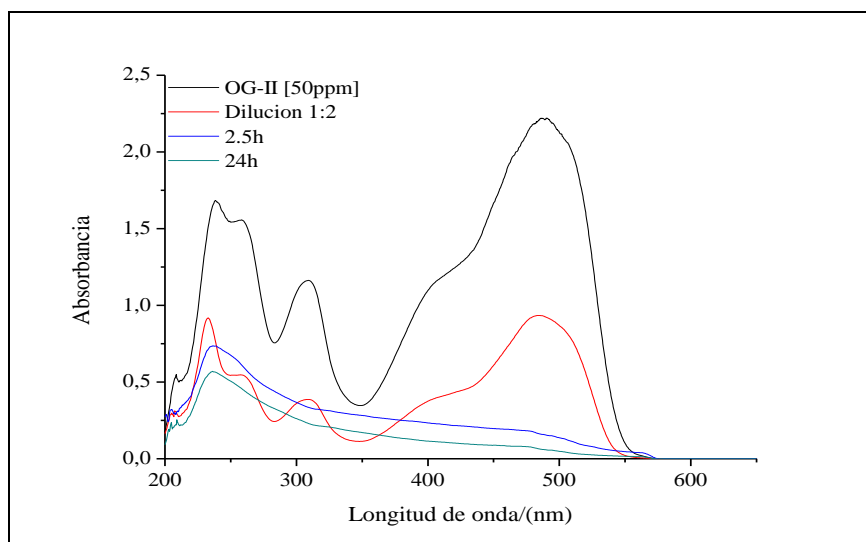


Figura 5.25: Espectro de absorbancia UV-Vis, tratamiento 17, relación 1:2

Pruebas ineficientes

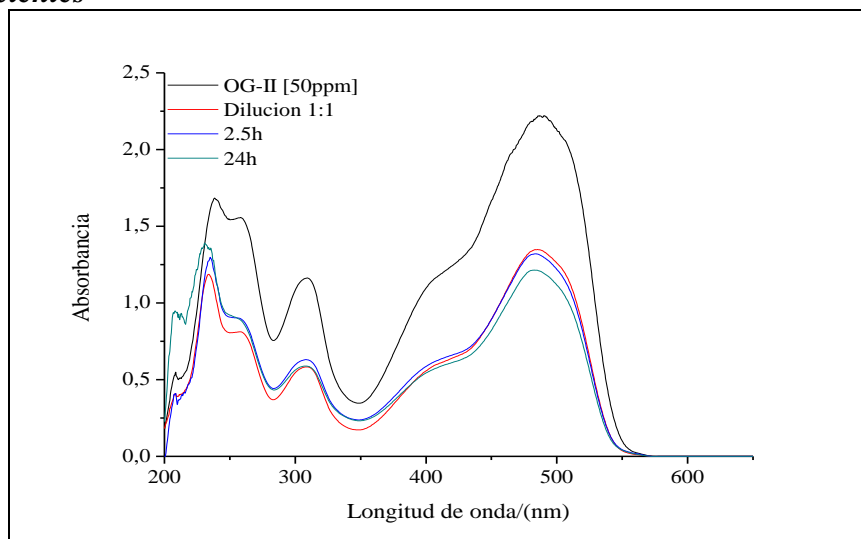


Figura 5.26: Espectro de absorbancia UV-Vis, tratamiento 2, relación 1:1

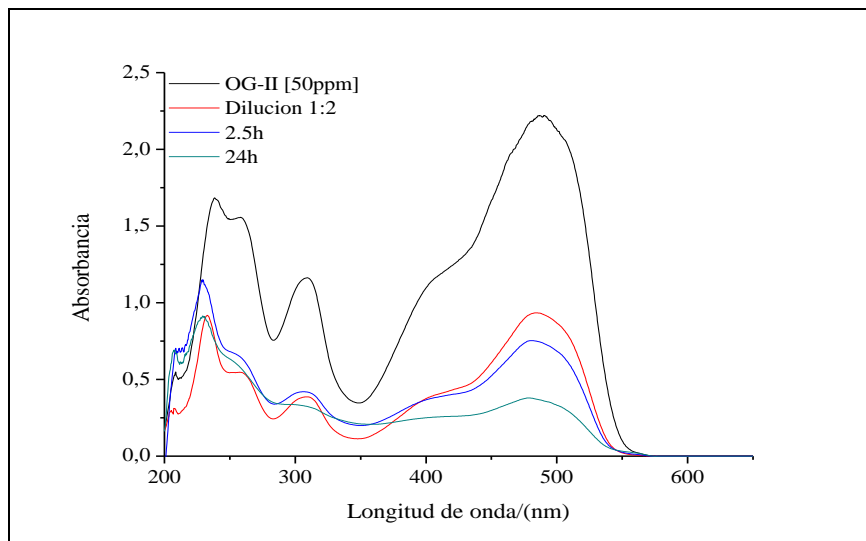


Figura 5.27: Espectro de absorbanca UV-Vis, tratamiento 2, relación 1:2

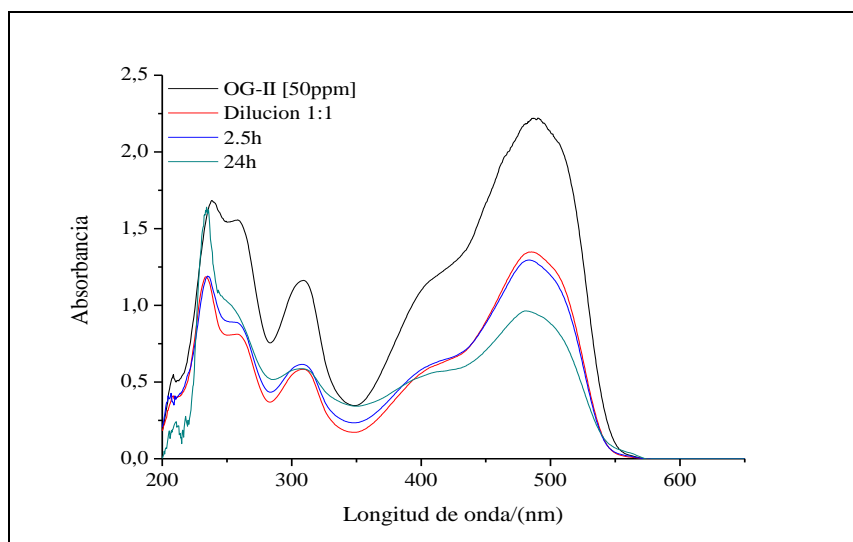


Figura 5.28: Espectro de absorbanca UV-Vis, tratamiento 8, relación 1:1

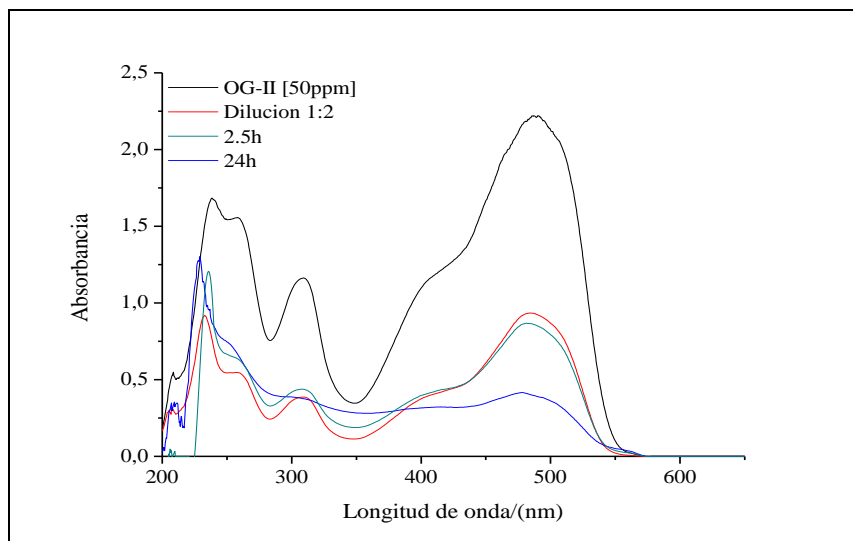


Figura 5.29: Espectro de absorbanca UV-Vis, tratamiento 8, relación 1:2

Se observa que para las mejores condiciones (Figuras 5.18 a 5.25) se presenta una disminución significativamente en la señal a 485 nm respecto a las condiciones ineficientes (Figuras 5.26-5.29), mostrando para estas últimas una decoloración apreciable sólo a las 24 h, aunque ni aun a este tiempo se consideran altos porcentajes de disminución de color.

En los espectro correspondientes a los tratamientos 1, 15 y 17 en relación de volumen 1:2 (Figuras 5.19, 5.23 y 5.25 respectivamente) se observa una disminución considerable no solo en la señal correspondiente al enlace *azo*, sino también a las señales mostradas de 200 a 350 nm.

Luego de conocer las mejores condiciones de operación y observar la influencia que el pH presenta en el proceso, se decidió analizar las posibles interacciones entre variables, para tener mayor conocimiento de la influencia de éstas en el proceso.

5.10.5 Interacciones entre variables

Para encontrar las interacciones entre las variables se seleccionó el conjunto de datos de la relación 1:2 (por ser los que menor desviación presentan entre réplicas) y un tiempo de tratamiento de 2.5 h, ya que a este tiempo se observa una diferencia mayor entre resultados. Como se mencionó anteriormente, en las mejores condiciones únicamente el pH de 3 es constante en todos los casos, mientras que los niveles de las demás variables varían entre tratamientos, lo cual indica una fuerte interacción entre las variables.

Se realizó análisis de varianza y el método de estimación de parámetros con el fin de encontrar las interacciones entre variables. Los resultados de estos análisis se presentan en las Tablas 5.24 y 5.25. En el Anexo C se muestra el estudio completo.

Tabla 5.24: Análisis de Varianza

Origen	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F
Model	15	30120.736	2008.05	6.2520
Error	19	6102.536	321.19	Prob > F
C. Total	34	36223.271		0.0002

Tabla 5.25: Estimación de parámetros, generación de la especie oxidante

Término	Estimado	Error estándar	Proporción t	Prob> t
Intercepto	114.06	27.2835	4.18	0.0005
pH	-13.12	1.58406	-8.28	<.0001
flujo	-16.95	12.6725	-1.34	0.1969
(pH-5)*(flujo-0.75)	0.15	6.33626	0.02	0.9814
corriente	-28.01	63.3626	-0.44	0.6635
(pH-5)*(corriente-0.35)	24.28	31.6813	0.77	0.4528
(flujo-0.75)*(corriente-0.35)	208.12	253.450	0.82	0.4217
(pH-5)*(flujo-0.75)*(corriente-0.35)	-113.43	126.725	-0.90	0.3819
resina	12.85	6.33626	2.03	0.0568
(pH-5)*(resina-1.5)	-2.40	3.16813	-0.76	0.4576
(flujo-0.75)*(resina-1.5)	31.02	25.3450	1.22	0.2360
(pH-5)*(flujo-0.75)*(resina-1.5)	-6.07	12.6725	-0.48	0.6376
(corriente-0.35)*(resina-1.5)	396.94	126.725	3.13	0.0055
(pH-5)*(corriente-0.35)*(resina-1.5)	-139.46	63.3626	-2.20	0.0403
(flujo-0.75)*(corriente-0.35)*(resina-1.5)	-119.95	506.901	-0.24	0.8155
(pH-5)*(flujo-0.75)*(corriente-0.35)*(resina-1.5)	42.42	253.450	0.17	0.8688

Se observó de estos análisis, que el pH tiene gran influencia, como se había visto anteriormente, sin embargo se encontró la presencia de interacciones entre variables, una doble (corriente-resina), y una interacción triple (pH-corriente-resina), las cuales se encuentran marcadas en azul, por presentar los valores más pequeños de probabilidad, es decir valores alejados del promedio, lo que indica una diferencia significativa entre las interacciones, por lo que se rechaza la hipótesis nula que indica que no hay diferencia significativa entre términos. La interacción triple es la principal responsable del comportamiento entre tratamientos, la Figura 5.30 muestra los niveles de la interacción principal. Por otra parte se observó que el flujo no tiene gran influencia en la generación de la especie oxidante.

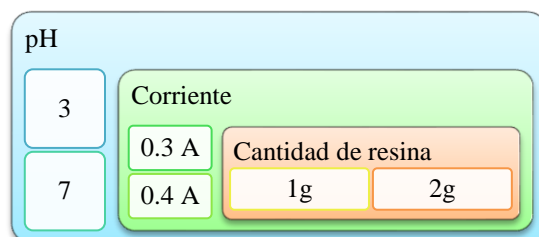


Figura 5.30: Variables de la interacción principal

Se muestra en las siguientes figuras la tendencia que se sigue al variar los niveles de las variables pH y corriente, respecto a la cantidad de resina (para una relación 1:2, 2.5 h). Este análisis se muestra en Anexo C.

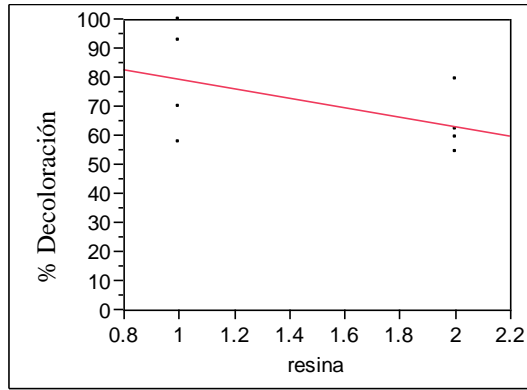


Figura 5.31: Influencia de la variable resina en la variable de respuesta (Relación 1:2, 2.5 h, pH=3, corriente=0.3A)

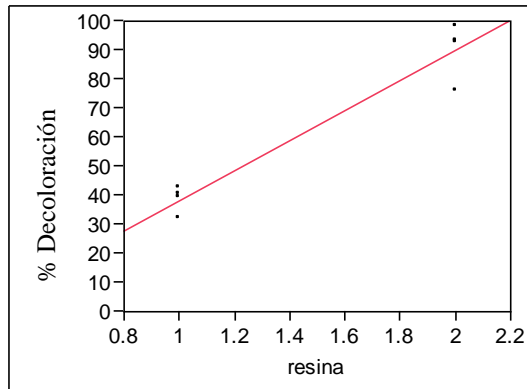


Figura 5.32: Influencia de la variable resina en la variable de respuesta (Relación 1:2, 2.5h, pH=3, corriente=0.4A)

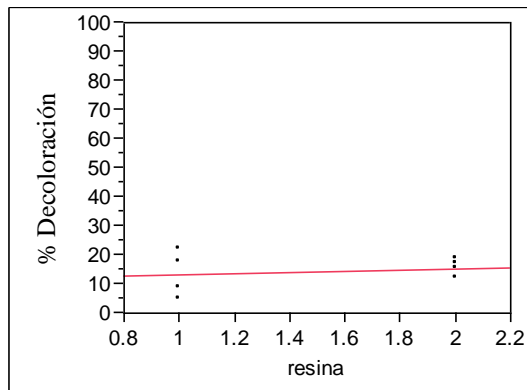


Figura 5.33: Influencia de la variable resina en la variable de respuesta (Relación 1:2, 2.5h, pH=7, corriente=0.3A)

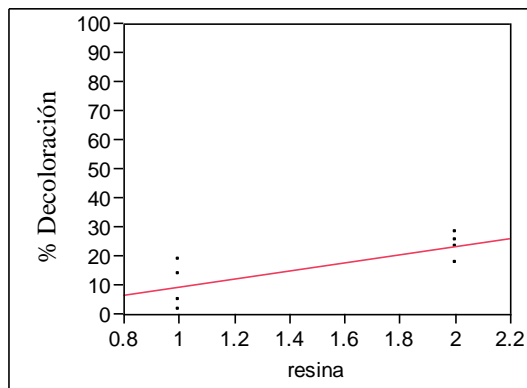


Figura 5.34: Influencia de la variable resina en la variable de respuesta (Relación 1:2, 2.5h, pH=7, corriente=0.4A)

Se aprecia de la Figura 5.31 que a un pH=3 y corriente 0.3 A, se presenta una mejor disminución de color con 1 g de resina (nivel bajo de esta variable); cosa distinta sucede cuando la corriente es de 0.4 A (Figura 5.32), hay una mejor remoción de color con 2 g de resina. Por otra parte, cuando el pH es de 7 y la corriente de 0.3 A no hay diferencia significativa al cambiar entre niveles de la variable resina (Figura 5.33), mientras que cuando la corriente es de 0.4 A y el pH de 7 se logra apreciar una mejora en la remoción de color con el nivel alto de resina (Figura 5.34).

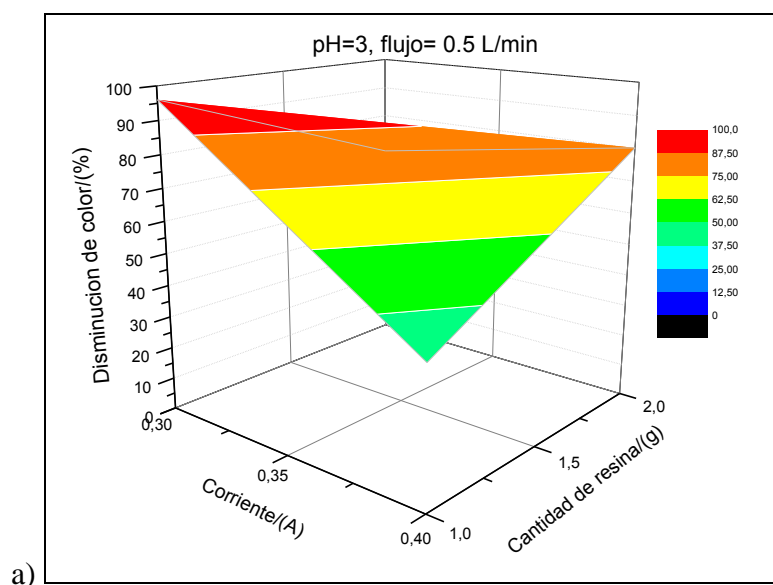
En la Tabla 5.26 se presentan los ajustes lineales para el comportamiento de la variable resina de las Figuras 5.31-5.34.

Tabla 5.26: Ecuación de ajuste lineal de la interacción entre variables respecto a la variable cantidad de resina

Figura	Ecuación de ajuste lineal
5.31	% disminución de color = $95.735 - 16.1375 \cdot \text{resina}$
5.32	% disminución de color = $-13.3 + 51.4475 \cdot \text{resina}$
5.33	% disminución de color = $10.9825 + 2.145 \cdot \text{resina}$
5.34	% disminución de color = $-4.665 + 13.9475 \cdot \text{resina}$

5.10.6 Análisis de las interacciones

Con el objetivo de analizar el comportamiento de la interacción “pH-corriente-resina” se realizaron las curvas tridimensionales correspondientes (Figura 5.35⁽⁷⁵⁾), manteniendo la variable flujo constante, ya que ésta no proporciona efecto significativo en el proceso.



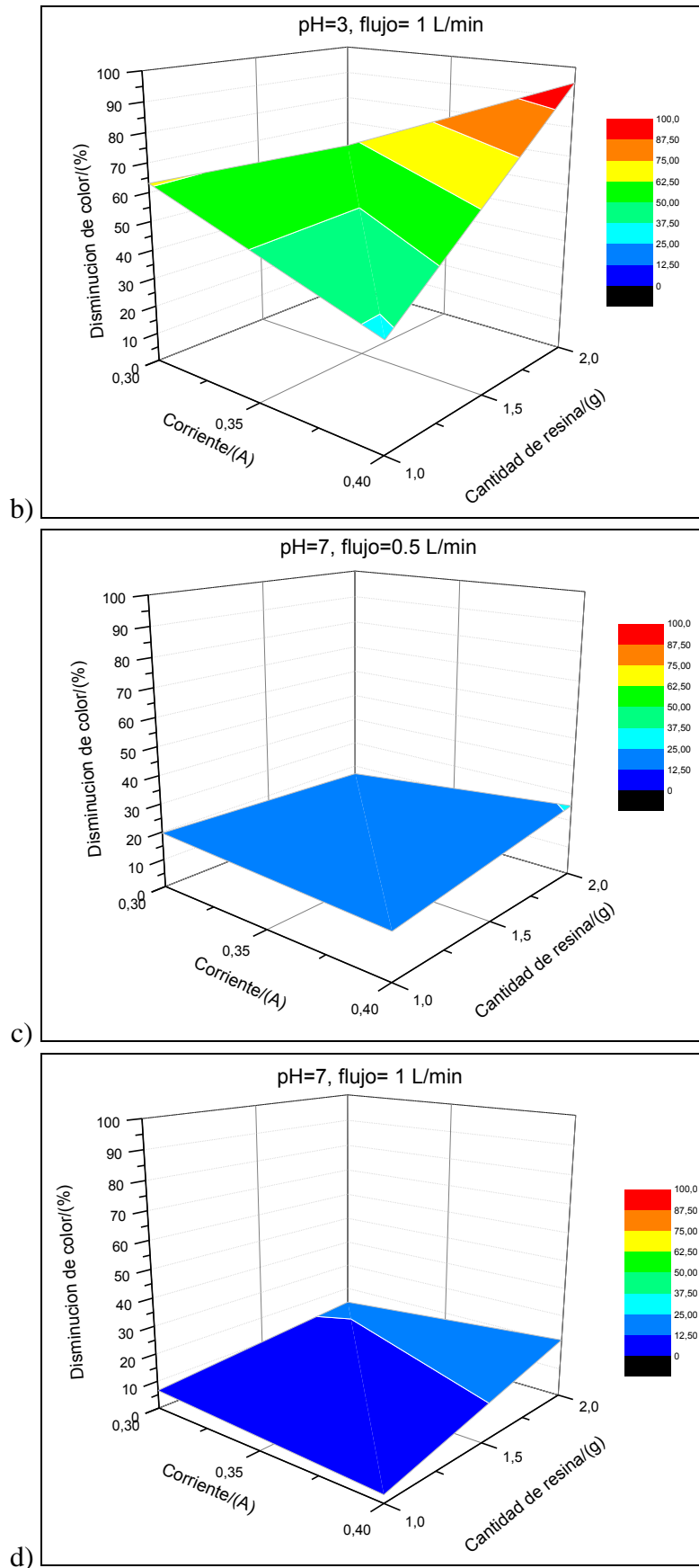


Figura 5.35: Comportamiento de la interacción pH-corriente-resina. a) pH=3, 0.5 L/min; b) pH=3, 1 L/min; c) pH=7, 0.5 L/min; d) pH=7, 1 L/min.

De este análisis se aprecia que el cambio de pH es determinante en la disminución de color a 2.5 horas. Un pH de 7 propicia baja decoloración mientras que el pH de 3 proporciona mejores resultados pero en patrones diferentes dependiendo de la combinación de resina y corriente. El factor flujo no fue significativo, por lo tanto debe ubicarse en un nivel conveniente.

De esta interacción se procedió a calcular la ecuación que modela este proceso.

5.10.7 Ecuación que modela el comportamiento

Tomando en cuenta la interacción más significativa (pH-corriente-resina), y la adición de un término cuadrático en pH, se construyó el modelo mediante el Software JMP 7.0.2, SAS Institute Incorporated, el cual se presenta enseguida:

Porcentaje de disminución de color (Relación 1: 2)

$$\begin{aligned}
 &= 140.18 - 13.12pH - 10.65(pH - 5)(pH - 5) - 28.01 \text{ corriente} \\
 &+ 12.85 \text{ resina} + 24.28(\text{corriente} - 0.35)(pH - 5) \\
 &- 139.46 (\text{corriente} - 0.35)(pH - 5)(\text{resina} - 1.5)
 \end{aligned}$$

Al introducir los valores de las variables en esta ecuación se puede predecir el comportamiento del sistema, dependiendo de si los valores insertados son mayores o menores que los que acompañan a la variable entre paréntesis, se puede decir si el coeficiente será positivo o negativo.

Desarrollando términos, esta ecuación queda de la siguiente forma:

Porcentaje de disminución de color (Relación 1: 2)

$$\begin{aligned}
 &= 290.476 + 11.59(pH) - 1195.285(\text{corriente}) - 231.187(\text{resina}) \\
 &- 10.65(pH)^2 + 233.455(pH * \text{corriente}) + 697.25(\text{corriente} * \text{resina}) \\
 &+ 48.807(pH * \text{resina}) - 139.46(pH * \text{corriente} * \text{resina})
 \end{aligned}$$

Esta ecuación se puede simplificar nombrando a los coeficientes como sigue:

$$a = 290.476$$

$$b = 11.59$$

$$c = -1195.285$$

$$d = -231.187$$

$$e = -10.65$$

$$f = 233.455$$

$$g = 697.25$$

$$h = 48.807$$

$$i = -139.46$$

Por lo tanto la ecuación queda de la siguiente manera:

Porcentaje de disminución de color (Relación 1: 2)

$$= a + b(\text{pH}) + c(\text{corriente}) + d(\text{resina}) + e(\text{pH})^2 + f(\text{pH} * \text{corriente}) \\ + g(\text{corriente} * \text{resina}) + h(\text{pH} * \text{resina}) + i(\text{pH} * \text{corriente} * \text{resina})$$

Este modelo presenta una $R^2=0.81$ (Figura 5.36), sin embargo muestra sobreestimación, es decir carencia de ajuste en valores de decoloración en el rango de 40 a 60%, el cual estadísticamente no se puede calificar como predictiva, únicamente para mostrar la gran influencia o interacción entre variables. Sin embargo considerando la dificultad del proceso, esta ecuación es relativamente buena como predictiva considerando un amplio margen de error.

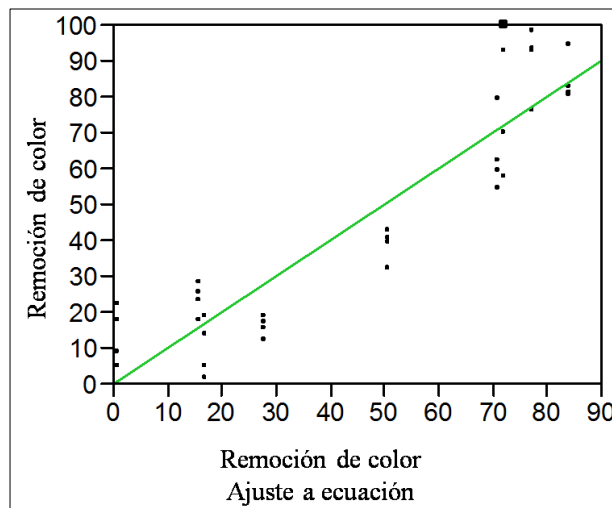


Figura 5.36: Ajuste de los datos experimentales a la ecuación obtenida

5.10.8 Análisis de la ecuación

La ecuación obtenida es una ecuación polinomial de segundo grado con respecto a la variable pH, y lineal para la variable corriente y cantidad de resina. Debido a este comportamiento, la influencia de cada una de las variables en el proceso se puede resumir como:

5.10.8.1 Variable flujo

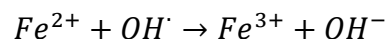
La variable flujo no representa en la región analizada una influencia importante para la generación de la especie oxidante, sin embargo se tiene la certeza de que en esta región es la más adecuada para favorecer el potencial de reducción, respecto a la corriente aplicada. Por lo tanto se puede seleccionar el nivel más bajo, que implica un gaste energético menor.

5.10.8.2 Variable corriente

El reactivo limitante en la reacción de Fenton es la concentración de peróxido de hidrógeno, la que a su vez es función del potencial o corriente aplicada. En la industria resulta más fácil aplicar corriente, por ello se optó analizar esta variable^(72, 73, 76). De la corriente aplicada también dependen los electrodos, ya que un exceso puede provocar que se pasiven o se quemen, y que por tanto no se lleve a cabo la reacción deseada. Esta variable está fuertemente relacionada con la variable pH y cantidad de resina.

5.10.8.3 Variable cantidad de resina

El hierro actúa como promotor en la reacción de Fenton, el cual puede tener efectos negativos en la generación de la especie oxidante, ya que un exceso del ion ferroso en contacto con el radical OH[·] favorece la siguiente reacción:^(72, 73)



Se ha visto que el ion férrico también promueve la generación del radical, aunque considerablemente más lentamente que con el ion ferroso. Es importante por tanto, la incidencia de la luz UV en este sistema para promover una regeneración de la especie.

5.10.8.4 Variable pH

La variable pH es quizá la variable de control más importante. Las eficiencias mayores de este proceso se han dado en pH de 3, y disminuye significativamente en pH neutro o cercano a este. Esta es una de las principales desventajas del proceso, ya que las bajas eficiencias se dan en pH neutro, se tiene que acidificar el agua. El efecto más importante del pH es la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} . En este proceso, aunque no con total certeza, se tiene la hipótesis de que la resina reduce este efecto en conjunto con la Luz UV que regenera el ion férrico al ion ferroso.

En este proceso se encontró que, efectivamente el pH de 3 favorece el proceso acelerando la reacción de decoloración, obteniéndose en 2.5 h una disminución de color por encima del 90%; sin embargo, si el tiempo no fuera de interés, en 24 h se alcanzan los mismos porcentajes de decoloración con un pH de 7. La razón del efecto en la aceleración de la decoloración a pH de 3, además de la influencia en el hierro, puede atribuirse a que se favorece la formación de otras especies reactivas, las que hasta el momento se desconocen. ⁽⁷⁴⁻⁷⁹⁾

De la definición del pH ($pH = -\text{Log}[H^+]$) se puede deducir su efecto cuadrático, ya que en comparación con la corriente, esta última es lineal en el proceso, es decir, a mayor corriente aplicada, mayor cantidad de peróxido de hidrógeno generado. Por su parte la cantidad de resina, depende de la concentración de peróxido de hidrógeno en el medio, siendo lineal hasta el punto en que un exceso de la misma limita la generación del radical hidroxilo.

Por otra parte, al sustituir los niveles de las mejores condiciones y de las ineficientes en la ecuación obtenida de este análisis (Tabla 5.27), se observa que los porcentajes de decoloración de los tratamientos eficientes son significativamente mayores con respecto a los ineficientes (2 y 8), aunque con un margen de error respecto a los valores obtenidos experimentalmente.

Tabla 5.27: Cálculo del porcentaje de remoción de color con ecuación obtenida en JMP

Tratamiento	pH (A)	Flujo (B)	Corriente (C)	Resina (D)	Decoloración (%)
1	3	0,5	0,3	1	72,068
13	3	0,5	0,4	2	77,261
15	3	1	0,4	2	77,261
17	5	0,75	0,35	1,5	84,051
2	7	0,5	0,3	1	0,786
8	7	1	0,4	1	16,787

Conclusiones



A lo largo del desarrollo de este trabajo fue posible obtener resultados que nos permitieron establecer los criterios de operación del prototipo industrial, y hacer uso del análisis estadístico que nos llevaron a cumplir con la hipótesis y los objetivos planteados en el Capítulo 1.

De este trabajo de investigación se puede concluir lo siguiente:

- El potencial aplicado para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno proporciona la degradación del contaminante modelo en disolución, debido que se descompone en una reacción paralela al potencial aplicado, por lo tanto se decidió generar la especie oxidante en el prototipo y agregarlo posteriormente al contaminante modelo en disolución, en relaciones 1:1 y 1:2 (colorante: especie oxidante).
- La generación de peróxido de hidrógeno es más lenta cuando se utiliza aire como fuente de saturación de oxígeno ya que únicamente el 20% corresponde a este gas, por lo tanto se requiere mayor tiempo de recirculación, y esto implica un mayor costo energético.
- La presencia de luz UV en la columna que contiene la resina intercambiada con hierro favorece la generación del radical OH^\bullet , puesto que ésta propicia una regeneración del ion ferroso, y por otra parte descompone al peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo.
- Se estudió el efecto de la decoloración del contaminante modelo con Na_2SO_4 [0.05M] saturado con oxígeno, peróxido de hidrógeno a distintas concentraciones y se observó que en ninguno de estos casos la decoloración es mayor a la que proporciona la especie oxidante generada en el prototipo.
- Se realizaron análisis de Carbono Orgánico Total alcanzando porcentajes de mineralización de hasta el 40%; siendo este proceso una buena alternativa como proceso de terminación, o en conjunto con un tratamiento biológico para eliminar los compuestos que no se hayan degradado.
- Se seleccionaron las variables independientes del proceso que son pH, flujo, corriente y cantidad de resina. En función de estas variables y de los rangos apropiados para cada una se estableció un diseño factorial 2^4 .
- Se analizó como función respuesta el porcentaje de remoción de color para dos distintas relaciones de volumen 1:1 y 1:2, las cuales se analizaron a 2.5 y 24 h cada una. Se determinó para los cuatro conjuntos de datos la dispersión entre réplicas mediante el coeficiente de variación. El conjunto de datos que presenta menor variabilidad entre réplicas es el de relación 1:2 a 24 h, siendo el de mayor desviación el de la relación 1:1 a 2.5 h.

- Se observó que a 24 h la mayor parte de los tratamientos presentan porcentajes de decoloración por encima del 75% para la relación 1:2, mientras que a 2.5 h hay una mayor diferencia entre tratamientos, alcanzando en algunos casos altos porcentajes de decoloración aún a este tiempo. Por lo tanto se seleccionó el conjunto de datos de la relación 1:2 a 2.5 h para el análisis estadístico.
- Se analizó el comportamiento de remoción de color para los tratamientos y se identificó que hay dos patrones de decoloración, uno lineal respecto al tiempo, mientras que el otro presenta una fase de rápida disminución del color a las 2.5 h, se observó que los tratamientos que se realizaron a un pH de 3 corresponden a este último patrón.
- Al analizar el los resultados de la relación 1:2, se encontró que la mejor condición de generación de la especie oxidante es pH= 3, flujo=0.5 L/min, corriente= 0.3 A y cantidad de resina=1g con la que se obtuvo un porcentaje de decoloración de 96% en 2.5 h.
- Del análisis estadístico se concluyó que la variable que tiene mayor influencia en la generación de la especie oxidante es el pH. Un pH de 3 propicia una aceleración en la decoloración.
- Se encontró mediante la técnica de estimación de parámetros que la interacción “pH-corriente-flujo” es la principal responsable de la generación de la especie oxidante, no se puede analizar, por tanto, cada variable por separado.
- Se encontró la ecuación que modela el proceso de la generación de la especie oxidante en función de la decoloración para una relación 1:2, la cual presenta un ajuste de 0.82, esta ecuación indica la fuerte interacción de las variables en el proceso, sin embargo para ser considerada como predictiva se debe considerar un margen de error..

Glosario

Ánodo. El electrodo donde ocurre la oxidación ⁽⁸⁰⁾

Calor específico del aire. Es la cantidad de calor que se requiere para aumentar la temperatura de un kilogramo de aire en un grado centígrado. ⁽²³⁾

Cátodo. Electrodo donde ocurre la reducción de reducción. ⁽⁸⁰⁾

Electrodo auxiliar. El electrodo auxiliar o contador simplemente completa el circuito, y en consecuencia cualquier reacción requerida para hacerlo, toma lugar en este electrodo. ⁽²⁵⁾

Electrodo de referencia. El propósito del electrodo de referencia es proveer un trabajo estándar de laboratorio del potencial del experimento, para ser útil debe mantener un potencial constante cuyo valor debe ser conocido con respecto a la escala termodinámica convencional de potencial, y la resistencia del electrodo debe ser baja. El electrodo de referencia es en el que no se tiene interés particular, sirve de referencia para determinar el potencial del electrodo de trabajo.

Electrodo de trabajo. La elección del material del electrodo de trabajo depende del rango de potencial que se desee examinar y de las propiedades electrocatalíticas específicas de las aplicaciones del material involucrado. ^(24, 25, 80)

Reacción redox o de óxido-reducción. Es la reacción de transferencia de electrones en la que algunos elementos se oxidan y otros se reducen. ⁽⁸⁰⁾

Reducción. Disminución del estado de oxidación o ganancia de electrones. ⁽⁸⁰⁾

Reductor. Reactivo que cede electrones y se oxida. ⁽²⁵⁾

Oxidación. Es el aumento en el estado de oxidación o la pérdida de electrones. ⁽⁸⁰⁾

Oxidante. Reactivo que gana electrones y se reduce. ⁽²⁵⁾

NHE. Electrodo Normal/estándar de Hidrógeno es un electrodo saturado de hidrógeno con hidrógeno gaseoso con una presión parcial igual a la presión estándar, se encuentra inmerso en una solución con UNIT HYDROGEN ION ACTIVITY. Este potencial es nombrado, por convención, igual a cero. Debido a la relativa dificultad involucrada en preparar este electrodo, entre otras complicaciones, en la práctica no es usado como electrodo de referencia. ⁽⁸⁰⁾

Nylamid. Polímero de propiedades como: facilidad de maquinado, ligereza, resistencia al desgaste, resistencia dieléctrica, mecánica, química. Térmica, rigidez. ^(81, 82)

NPT. National Pipe Thread. Se refiere al tipo de conexión de la tubería. ⁽⁸³⁾

MSE (Mercurous Sulfate reference Electrode). Puede ser utilizado como electrodo de referencia en acidimetría, ionometría y titulación potenciométrica cuando se combina con el electrodo del ion selectivo o el electrodo metal para medir la correspondiente actividad iónica. Además puede ser usado como electrodo de referencia en disolución que contenga SO_4^{2-} . El potencial estándar del electrodo es de 0.615V; la reacción se da entre el mercurio metálico y el sulfato mercurioso. ^(84, 85)

Pasivación del electrodo. La película pasiva es con frecuencia un óxido que puede ser producto de una oxidación anódica química o electroquímica. El potencial de pasivación es el potencial más negativo del electrodo donde electroquímicamente se forma la película pasivante, la cual es igual o más positivo que el potencial de equilibrio de formación del compuesto (generalmente un óxido) constituyente de la película pasiva. ^(24, 25)

Potenciostato. Es un instrumento electrónico que controla la diferencia de potencial eléctrico entre el electrodo de trabajo y el de referencia en una celda de tres electrodos. Éste fuerza que cualquier corriente necesaria fluya entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo para mantener un potencial deseado, tan grande como el voltaje de celda y corriente sea necesario para que no se exceda los límites del potenciostato. ^(86, 87)

Referencias

- (1).- Peralta Hernández Juan Manuel, Desarrollo de una Tecnología empleando Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada para la remoción de contaminantes orgánicos en agua. Sanfandila Pedro Escobedo, Qro. Tesis de doctorado, abril de 2007
- (2).- Ramírez Coutiño Jonathan, Acoplamiento de un sistema Fenton Libre de hierro en solución a un reactor fotoelectroquímico para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes textiles. S Sanfandila Pedro Escobedo, Qro., Tesis de maestría, marzo de 2008.
- (3).- Esquivel Escalante Karen, Desarrollo de un electrodo a base de fibra óptica recubierto con TiO_2 incorporado en un reactor fotoelectroquímico para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados con colorantes textiles mediante procesos electroquímicos de oxidación avanzada. Sanfandila Pedro Escobedo, Qro., Tesis de maestría, enero de 2008.
- (4).- Mendez Albores Érika. Estudio sobre la generación d peróxido de hidrógeno en un reactor fotoelectroquímico de flujo ascendente. Sanfandila Pedro Escobedo, Qro., Tesis de maestría, diciembre de 2008.
- (5).- Jenkins, Química del agua, Limusa, México D. F., 2002.
- (6).- Enciclopedia Temática del Conocimiento OCESA. México D.F., 2000.
- (7).- Rodríguez Fernández-Alba A. Tratamientos Avanzados de aguas residuales industriales, Informe de Vigilancia Tecnológica, Fundación para el conocimiento de Madrid CEIM, España , 2006.
- (8).- Wiley, Jhon. White's Handbook of Chlorination and Alternative Desinfectants, 5th Edition, Wiley, New Yersey 2010.
- (9).- Ray M. B., et al., Advanced oxidation process, Handbook of Environmental Engineering. Volume 4: Advanced Physicochemical Treatment Processes, The Humana Press Inc., Totowa NJ, 2007.
- (10).- Peralta-Hernández, et al, Fenton and electrochemical approaches for water purification technologies, Research Signpost 81 (101-130), 2005.
- (11).- Martínez Ernesto, López Gerardo, Proceso Fenton intensificado para la destrucción de contaminantes orgánicos, Ingar-Instituto de Desarrollo y Diseño, México D.F., 2005.
- (12).- Yagüe Sánchez C., Eliminación de color en aguas de industrias de acabado de piel Mediante Tecnologías de Oxidación, Facultad de Ciencias, Departamento de Ingeniería Química, Alicante, Tesis de Doctorado, 2001.
- (13).- <http://www.solvaychemicals.us/static/wma/pdf/6/6/0/5/HH-2323-sp.pdf> (peróxido de hidrógeno, junio de 2011)
- (14).- http://www.mcgraw-hill.es/bcv/tabla_periodica/element/elemento26.html (hierro, junio de 2011).
- (15).- <http://tablaperiodica.educaplus.org/> (hierro, junio de 2011).
- (16).- Bard Allen J., Chemical Equilibrium, Harper and Row, Weater Hill, Japan 1966.
- (17).- Alfonso Zerquera H. M., et al, Resinas de intercambio iónico para prolongar la liberación de los fármacos, Rev Cubana Farm., 34 (196-206) 2000.
- (18).- http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/mgilarra/experimentacionIQII/Intercambioionico2006.pdf (Intercambiador iónico, marzo de 2011)
- (19).- Brett C. M. A., Oliviera A. M., Electrochemystry principles, methods, and Applications, Oxford University Press, New York, 1993.
- (20).- Ramírez J., et al, Heterogeneous foto-electro-Fenton Process using different iron supporting materials, J. Appl. Electrochem. 40 (1729-1736) 2010.
- (21).- Cheng-Chu J., Jia-fa Z., Progress and prospect in electro-Fenton process for wastewater treatment, Journal of Zhejiang Univ Sci A., 8 (1118-1125) 2007.
- (22).- Peralta-Hernández, et al, In situ electrochemical and photo-electrochemical generation of the Fenton reagent: A potentially important new water treatment technology, Water research, 40 (1754-1762) 2006.

- (23).- Smith J. M., Ingeniería de la cinética química, CECSA, sexta impresión. México D. F., 1991.
- (24).- Oldhan K., Maryland J. Fundamental of Electrochemical Science, Academic Press, Inc., United States of America, 1993.
- (25).- Bagotsky, V.S. Fundamentals of electrochemistry, Wiley-Interscience, Second edition, United States of America 2005.
- (26).- <http://electrochem.cwru.edu/encycl/index.html> (electrodos de carbon, mayo de 2011).
- (27).- Ramalho R. S., Tratamiento de Aguas Residuales, Reverté, New York 1983.
- (28).- Marín García M. L., Aragón Revuelta P., Gómez B., Análisis químico de suelos y agua, Manual de Laboratorio, Editorial Universidad Politécnica de Valencia, 2002.
- (29).- <http://www.salinometry.com/pss-78/>, (Salinidad, mayo de 2011)
- (30).- Wang Shan K., Handbook of Air Conditioning and Refrigeration, McGraw-Hill, 2nd Edición 2001.
- (31).- Tchobanoglous George, et al, Wastewater engineering, Treatment, Disposal, and Reuse, Metcalf & Eddy Inc., Mc Graw Hill, cuarta edición, China 2003.
- (32).- <http://www.ysi.com/media/pdfs/051029-Espanol-YSI-5000-5100-Manual-de-Operaciones-RevH.pdf>. (oxígeno disuelto, agosto 2010).
- (33).- López Díaz C., Oxidación del tinte azo Orange II mediante MnP en reactores enzimáticos operados en continuo, Tesis de doctorado en Ingeniería Química, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, julio de 2005.
- (34).- Hammami S., et al, Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated OH radicals in acid aqueous using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study, Chemosphere 73 (678-684) 2008.
- (35).- Xiao Y., et al, Treatment of H-Acid Wastewater by Photo-Fenton Reagent Combined with a Biotreatment Process: A Study on Optimum Conditions of Pretreatment by a Photo-Fenton Process, Bull. Environ. Contam. Toxicol, 69 (430-435) 2002.
- (36).- Okun Fair Geyer, Water supply and wastewater removal, John Wiley and Sons, Inc, United States, 1966.
- (37).- Montgomery Douglas C., Diseño y Análisis de Experimentos, Limusa Wiley, segunda Edición, México D.F., 2003.
- (38).- Taguchi Genichi, System of Experimental Design Vol 1, Quality Resources, United States of America, 1987.
- (39).- Miller Irwin, Freud John E., Probabilidad y Estadística para ingenieros, Prentice Hall, tercera Edición, Mexico D.F. 1989.
- (40).- Lovchinov V., Tsakovski S., Multivariate statistical approaches as applied to environmental physics studies, Central European Journal of Physics. 4:2 (277–298) 2006.
- (41).- Vlyssides A. G., Karlis P. K., Mahnken G., Influence of various parameters on the electrochemical treatment of landfill leachates, Journal of Applied Electrochemistry, 33:1 (55–159) 2003.
- (42).- Nikrooz B., Zandrahimi M., Optimization of process variables and corrosion properties of a multi layer silica sol gel coating on AZ91D using the Box–Behnken design, J Sol-Gel Sci Technol 2011.
- (43).- Getrouw and A. J. B., Dutra, M.A., The influence of some parameters on the surface roughness of thin copper foils using statistical analysis, Journal of Applied Electrochemistry, 31 (1359–1366) 2001.
- (44).- Fernández Eutimio G., et al., Diseños de experimentos en Tecnología y Control de medicamentos, Lat. Am. J. Pharm., 27:2 (286-296) 2008.
- (45).- Dinko Vujević I. Gr., Koprivanac N., The use of D-optimal design to model the effects of process parameters on mineralization and discoloration kinetics of Fenton-type oxidation, Chemical Engineering Journal, 157 (408–419) 2010.
- (46).- Medved I., Huckaby D. A., A Statistical Mechanical Study of Current Spikes Due to Phase Transitions at Electrode-Electrolyte Interfaces, J Stat Phys, 129 (335–376) 2007.

- (47).- Shannon J. C., Gu Z. H., Fahidy T. Z., A statistical analysis of the electrodeposition of nickel in the presence of a magnetic field, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (577-584) 1999.
- (48).- Wagjalla K. M., El-Halwagi M., Ponce-Ortega J. M., An integrated approach to the optimization of in-plant wastewater interception with mass and property constraints, *Clean Techn Environ Policy*, 2011.
- (49).- Grujicic M., Zhao C. L., A statistical analysis of the mechanical and electronic-transport properties of stochastic porous fibrous materials, *Journal of Materials Science*, 40 (5181 – 5190) 2005.
- (50).- Henquín M., Bisang J., Simplified model to predict the effect of the leakage current on primary and secondary current distributions in electrochemical reactors with a bipolar electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35 (1183–1190) 2005.
- (51).- Prasad, R. Krishna, Degradation of biopolymeric pigments in distillery spentwash by electrocoagulation using copper anodes: statistical and canonical analysis, *Environ Chem Lett*, 8 (149–155) 2010.
- (52).- Alkhatib Ma'an F., Muyibi Suleyman A., Omotayo Jeminat A., Optimization of activated carbon production from empty fruit bunch fibers in one-step steam pyrolysis for cadmium removal from aqueous solution, *Environmentalist*, 2011.
- (53).- Kriaa A, et al, Statistical Modeling of Electrochemical Reactivation Conditions for Detecting Sensitization to IGC of Austenitic Stainless Steel Type 316L1, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 43:6 (494–504) 2007.
- (54).- Rodríguez M., et al, Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up, *Solar Energy*, 79 (360–368) 2005.
- (55).- Almeida L. C., et al, Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology, *Applied Catalysis B: Environmental*, 103 (21-30) 2011.
- (56).- Merabet Smail, et al, Photocatalytic degradation of índole in UV/TiO2: optimization and modeling using the response surface methodology (RSM), *Environ. Chem. Lett.*, 7 (45-49) 2009.
- (57).- Song Y., Kim D., Park Youngseek, Statistical optimization of Rhodamine B removal by factorial design using reaction rate constant in electrochemical reaction, *Korean J. Chem. Eng.*, 28:1 (156-163) 2011.
- (58).- Farzin A., Annemie A., Electrochemical quantification of copper-based alloys using voltammetry of microparticles: optimization of the experimental conditions, *J Solid State Electrochem*, 2011.
- (59).- Wang C., Wang Z. Y., Ke W., The effect of environmental variables on atmospheric corrosion of carbon steel in Shenyang, *Chinese Sci Bull*, 54 (3438—3445) 2009.
- (60).- Cristóvão R. O., et al, Optimization of laccase catalyzed degradation of reactive textile dyes in supercritical carbon dioxide medium by response surface methodology, *Reac Kinet Mech Cat*, 99 (311–323) 2010.
- (61).- <http://www.estadistico.com/arts.html?20001113> (Paquetes estadísticos, mayo de 2011)
- (62).- <http://www.sas.com> (SAS, mayo de 2011)
- (63).- <http://www.jmp.com/> (Jmp, mayo de 2011)
- (64).- <http://www.spss.com> (SPSS, mayo de 2011)
- (65).- <http://www.cdc.gov/epiinfo> (Epiinfo, mayo de 2011)
- (66).- <http://www.minitab.com> (Minitab, mayo de 2011)
- (67).- <http://www.stata.com> (STATA, mayo de 2011)
- (68).- <http://www.microsoft.com/office/excel/default.htm> (Microsoft Excel, mayo de 2011)
- (69).- <http://www.statcrunch.com> (Statcrunch, mayo de 2011)
- (70).- Jmp 7.0.2, SAS Institute Incorporated
- (71).- Duesterberg C. D., et al., Fenton-Mediated in the Presence and Absence of Oxygen, *Environ. Sci. Technol* 39 (5052-5058) 2005.

- (72).- Ruiz E. J., et al, Application of solar photoelectro-Fenton technology to azo dyes mineralization: Effect of current density, Fe^{2+} and dye concentrations, *Chemical Engineering Journal*, 171 (385–392) 2011.
- (73).- Panizza M., Oturanb M. A., Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode, *Electrochimica Acta*, 56 (7084–7087) 2011.
- (74).- Feng J., Hu X., Yue P. L., Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst, *Water Research*, 40 (641–646) 2006.
- (75).- OriginPro 8 SRO
- (76).- Salazar R., et al, Degradation of disperse azo dyes from waters by solar photoelectro-Fenton, *Electrochimica Acta*, 56 (6371– 6379) 2011.
- (77).- Nogueira R. F. P., Silva M. R. A., Trovo A.G., Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds, *Solar Energy*, 79 (384–392) 2005.
- (78).- Spuhler D., Rengifo-Herrera J. A., Pulgarin C., The effect of Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing *Escherichia coli* K12, *Applied Catalysis B: Environmental*, 96 (126–141) 2010.
- (79).- Burbano A. A., et al, Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent, *Water Research*, 39 (107–118) 2005.
- (80).- Koryta J., *Principles of Electrochemistry*, John Wiley & Son. Inglaterra, segunda edición, 1993.
- (81).- http://www.midsa.com.mx/tablas/prop_nylon.htm (Propiedades Nylamid, junio de 2011)
- (82).- http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lim/ramirez_i_m/capitulo3.pdf
- (83).- http://www.engineeringtoolbox.com/npt-national-pipe-taper-threads-d_750.html (National Pipe Thread, junio de 2011)
- (84).- http://www.alibaba.com/product-gs/213839594/Mercurous_Sulfate_Electrode.html (Mercurous Sulfate Electrode, mayo de 2011)
- (85).- <http://www.rsc.org/publishing/journals/prospect/ontology.asp?id=CMO:0002588&MSID=b9nr00213h> (Mercurous Sulfate Electrode, mayo de 2011)
- (86).- <http://electrochem.cwru.edu/ed/dict.htm#e135> (electrical current, mayo de 2011)
- (87).- Denaro A. R., *Elementary electrochemistry*, Butterworths, segunda edición, 1971.
- (88).- <http://aprendeenlinea.udea.edu.co/lms/moodle/mod/resource/view.php?id=54362> (Voltametría Cíclica, mayo de 2011).
- (89).- Skoog, Holler, Nieman. *Principios de análisis instrumental*, Mc. Graw Hil, quinta edición, España, 2001.
- (90).- Manning T., Grow W., *Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry*, *The Chemical Educator*, Vol. 2, 1997.
- (91).- Oliveira Salles M., Paixão Thiago R. L., Bertotti M., Hydrogen peroxide monitoring in photo-Fenton reactions by using a metal hexacyanoferrate modified electrode, *J. Electrochem. Sci.*, (248 – 256) 2007.

Anexos



Anexo A Técnicas

VOLTAMETRÍA CÍCLICA

La palabra voltametría fue apuntada para describir la medición de la interdependencia del potencial del electrodo (medido en Volt-s) y la corriente de celda. ⁽²⁶⁾ Es una técnica electroquímica en la que se aplica un barrido de potencial sobre un electrodo de trabajo. Los parámetros de interés se muestran en la Figura A1.

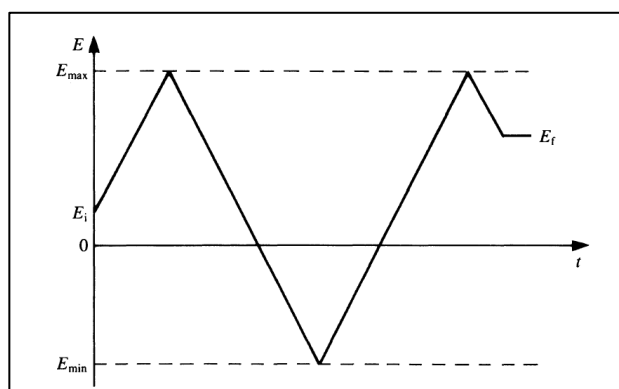


Figura A.1: Variación de de un potencial aplicado con el tiempo en Voltametría Cíclica; se muestra el potencial inicial E_i , el potencial final E_f , el máximo E_{max} , y el mínimo E_{min} . La velocidad de barrido $|dE/dt|=v$.

La técnica de Voltametría Cíclica se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso, es decir realizando lo que se denomina barrido triangular de potencial. Este programa de potencial se inicia en un valor inicial E_i hasta un valor de corte denominado E_f .

En este tipo de perturbación, la pendiente de la variación de potencial se conoce como "velocidad de barrido", no necesariamente el potencial final del barrido tiene que coincidir con el valor inicial; existen tres valores de potencial importantes, el potencial inicial E_0 , el potencial de corte anódico E_a y el potencial de corte catódico E_c . El barrido puede ser iniciado en cualquier sentido (anódico o catódico), esta técnica permite repetir este ciclo las veces que sea necesario. Para un sistema reversible, la respuesta corriente-potencial que se obtiene es similar a la presentada en la Figura A2. Considerando que el barrido se inicia en el sentido anódico, se observa que al alcanzar el valor adecuado de potencial para que comience la reacción de oxidación, la corriente aumenta notablemente hasta alcanzar un valor máximo. Dado que la

especie que reacciona es consumida totalmente en la superficie del electrodo, la corriente de oxidación cae a medida que se aumenta el potencial.

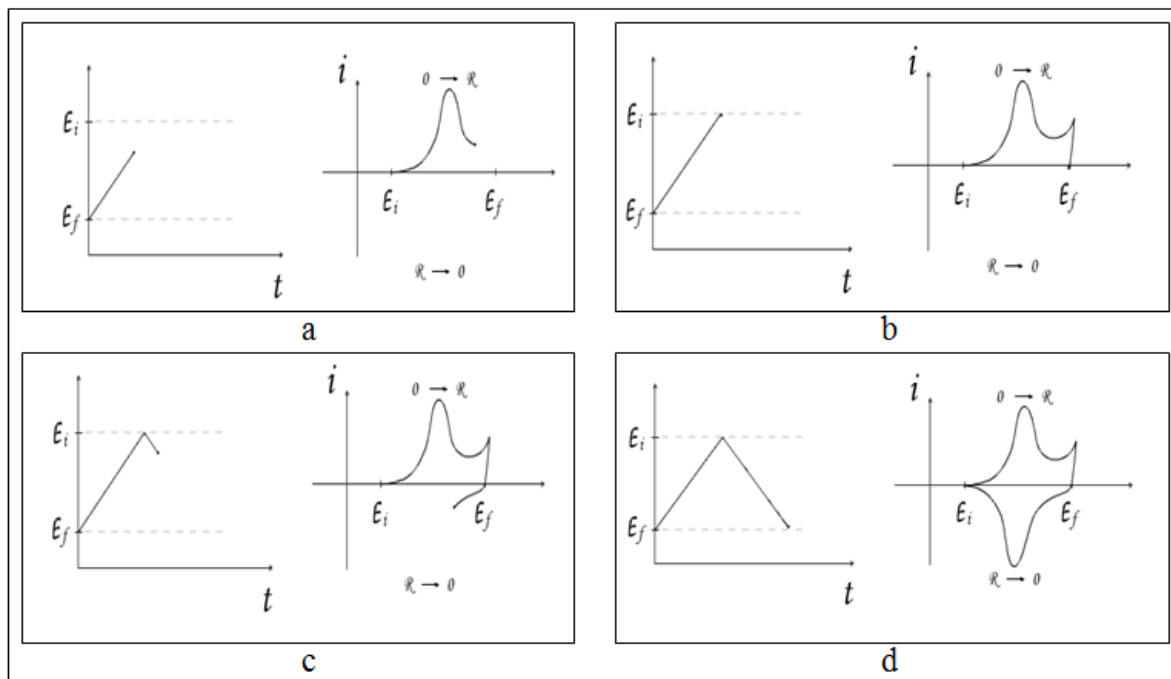


Figura A.2: Barrido de potencial

Una vez alcanzado el valor de potencial de corte anódico, el barrido de potencial es invertido y se obtiene un aumento de corriente catódica correspondiente a la reacción de reducción. El ciclo finaliza a un valor de potencial, en este caso, coincidente con el valor de potencial inicial. Dos valores importantes para el análisis del proceso de óxido reducción, son las corrientes obtenidas en los máximos, llamados corriente de pico anódico (i_{pa}) y corriente de pico catódico (i_{pc}), respectivamente.

Para analizar que sucede con la corriente que circula por el sistema a medida que se modifica el potencial del electrodo, es necesario emplear un sistema de tres electrodos, uno de trabajo, uno de referencia y uno auxiliar. A medida que el potencial del electrodo se aproxime al correspondiente a la reducción, la corriente comenzará a aumentar proporcionalmente a la cantidad de especie que esté reaccionando. Si luego de este aumento de corriente se continúa el barrido de potencial en sentido catódico, se observará que la intensidad de corriente alcanza un valor estable o límite. ^(19, 88)

ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA/VISIBLE

Comprende la espectroscopía de absorción de radiación electromagnética de longitud de onda comprendida entre 160 y 780 nm. Las medidas de absorción de la radiación ultravioleta y visible encuentran una enorme aplicación en la determinación cuantitativa de una gran variedad de especies tanto inorgánicas como orgánicas. La espectroscopía de absorción molecular se basa en la medida de la transmitancia T o de la absorbancia A de disoluciones que se encuentran en cubetas transparentes de camino óptico b . Normalmente la concentración c de un analito absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia como representa la siguiente ecuación, que es una representación de la Ley de Beer.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad \text{Ec. A1}$$

Normalmente la absorbancia y Transmitancia no pueden medirse en el laboratorio ya en las dos interfaces aire/pared del recipiente, así como en las dos interfaces pared/disolución tienen lugar reflexiones, Figura A3.

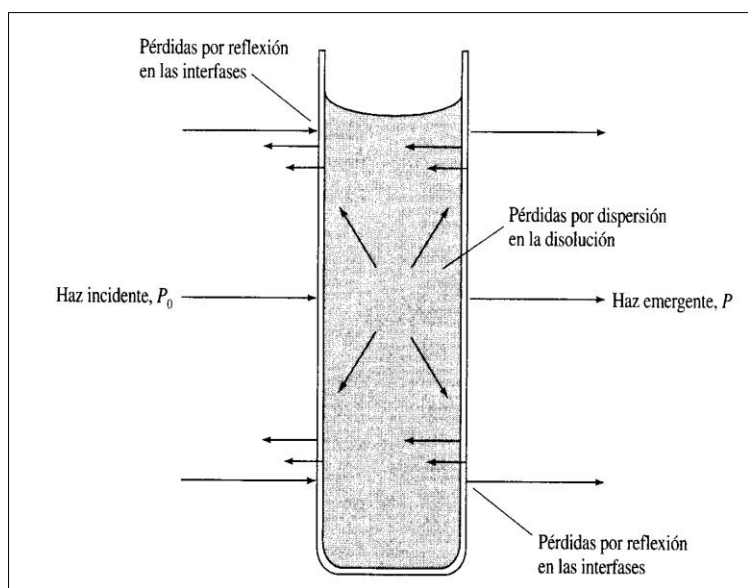


Figura A.3: Pérdidas por reflexión y dispersión

La atenuación del haz puede ocurrir como consecuencia de la dispersión causada por moléculas grandes, y a veces de la absorción de la las paredes del recipiente. Para compensar esos efectos, la potencia del haz transmitido por la disolución del analito se compara con la potencia del haz transmitido por una cubeta idéntica que sólo contiene disolvente.

$$T = \frac{P_{disolución}}{P_{disolvente}} = \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. A2}$$

$$A = \log \frac{P_{\text{disolvente}}}{P_{\text{disolución}}} \approx \log \frac{P_0}{P} \quad \text{Ec. A3}$$

Ley de Beer

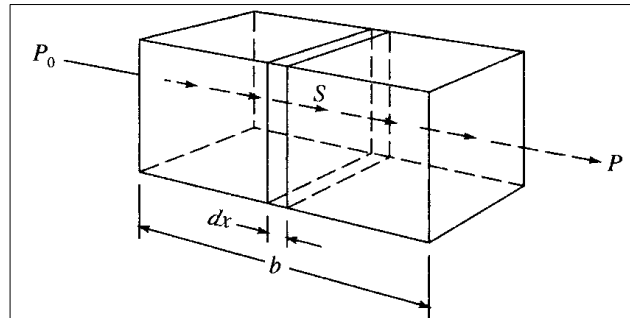


Figura A.4: Atenuación de una radiación con una potencia inicial P_0 por una disolución que contiene c moles por litro de soluto absorbente y con un camino óptico de b cm. $P < P_0$.

La ecuación A1 representa la ley de Beer. Esta relación se explica considerando un bloque de material absorbente (sólido, líquido o gas), que se muestra en la Figura A4. Un haz de radiación monocromático paralelo de potencia P_0 choca contra el bloque de forma perpendicular a la superficie; después de pasar a través de una longitud b del material, que contiene n átomos, iones o moléculas absorbentes, su potencia disminuye hasta un valor P como resultado de la absorción.

Considerando una sección transversal del bloque de área S y espesor infinitesimal dx . Esta sección contienen n partículas absorbentes; asociada a cada partícula se puede imaginar una superficie en la cual tendrá lugar la captura del fotón, es decir, si un fotón alcanza una de estas áreas, inmediatamente tendrá lugar la absorción. La proyección del área total de estas superficies de captura dentro de la sección se designa como dS ; la relación entre el área de captura y el área total será entonces dS/S . en un promedio estadístico, esta relación representa la probabilidad de captura de fotones en el interior de la sección.

La potencia del haz que entra en la sección, P_x , es proporcional al número de fotones por centímetro cuadrado y dP_x representa la cantidad absorbida en la sección; la fracción absorbida será entonces $-dP_x/P_x$, y esta relación también es igual a la probabilidad media de captura. Así,

$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S} \quad \text{Ec. A4}$$

La Ley de Beer también se puede aplicar a un medio que contenga más de una clase de sustancias absorbentes.

Limitaciones propias de la Ley de Beer

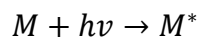
La Ley de Beer describe en forma correcta el comportamiento de absorción de un medio que contiene concentraciones de analito relativamente bajas; en este sentido, es una ley límite. A concentraciones altas (generalmente $>0.01 \text{ M}$), la distancia media entre las moléculas responsables de la absorción disminuye hasta el punto en que cada molécula altera la distribución de carga de las moléculas vecinas. Esta interacción a su vez, puede alterar la capacidad de las moléculas para absorber la radiación de una determinada longitud de onda. La magnitud de la interacción depende de la concentración, la aparición de este fenómeno da lugar a desviaciones de la linealidad entre la absorbancia y la concentración.

También surgen desviaciones de la Ley de Beer como consecuencia de la dependencia de ϵ con el índice de refracción medio, por ello si los cambios de concentración causan alteraciones significativas en el índice de refracción n , se observará una desviación por este efecto.

Referente al material de las celdas o cubetas, éstos deben construirse de un material que deje pasar la radiación de la región espectral de interés. Para trabajar en la región ultravioleta se requiere cuarzo o sílice fundida; estas sustancias son transparentes en la región visible y en la región del infrarrojo, hasta aproximadamente $3 \mu\text{m}$. Los vidrios silicatados pueden emplearse en la región entre 350 y 2000 nm. En la región visible también pueden utilizarse recipientes de plástico.

Especies absorbentes

La absorción de la radiación ultravioleta o visible por una especie atómica o molecular M se puede considerar como un proceso de dos etapas, la primera consiste en una *excitación* electrónica como:



El producto de la reacción entre M y el fotón $h\nu$ es una especie excitada electrónicamente simbolizada por M^* . El tiempo de vida de la especie excitada es breve (10^{-8} a 10^{-9} s), su existencia se termina por alguno de los distintos procesos de *relajación*. La forma de relajación más común supone la conversión de la energía de excitación en calor, la que también puede

ocurrir por la descomposición de M^* para dar lugar a nuevas especies, dicho proceso se denomina reacción fotoquímica. La cantidad de energía térmica desarrollada en relajación no es, habitualmente, detectable. Por ello las medidas de absorción crean una mínima perturbación del sistema en estudio, excepto cuando tiene lugar la descomposición fotoquímica.

La absorción de radiación ultravioleta o visible resulta de la excitación de los electrones de enlace; como consecuencia, los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces de las especies objeto de estudio. La espectroscopia de absorción molecular es, por tanto, válida para identificar grupos funcionales en una molécula, la espectroscopia de absorción ultravioleta y visible es útil en la determinación cuantitativa de compuestos que contienen grupos absorbentes.⁽⁸⁹⁾

ESPECTROSCOPIA DE MASAS POR PLASMA ACOPLADO INDUCIDO (ICP)

El objetivo de la espectroscopia atómica analítica es identificar elementos y cuantificar su concentración. La espectroscopia es definida como la interacción de luz y materia y tiene aplicaciones físicas y analíticas. Se utiliza la luz absorbida, emitida o dispersa para entender mecanismos de sistemas químicos. La radiación emitida puede ser fácilmente detectable en el ultravioleta cercano (120-185nm), ultravioleta (185-400nm), visible (400-700nm), y en regiones cercanas al infrarrojo (700-850nm). Para la espectroscopia de UV y Visible, la entrada de energía debe ser suficiente para pasar un electrón del estado basal al excitado; una vez que el electrón se encuentra en estado excitado, el átomo emite luz, la cual es característica de un elemento en particular.

La espectroscopia de masas por plasma acoplado (ICP) es una de las muchas técnicas disponibles en espectroscopia atómica analítica, utiliza un plasma como la fuente de atomización y excitación. El plasma es un gas altamente ionizado eléctricamente neutro, que consiste de iones, electrones y átomos.

La energía que mantiene un plasma analítico es derivada de un campo eléctrico o magnético, no quema. La mayoría de los plasmas operan con argón o helio puro, el cual hace imposible la combustión. El plasma es caracterizado por la temperatura que típicamente se va de 600 a 8000K. Enseguida se resumen los pasos involucrados en la determinación del contenido del elemento en una muestra acuosa mediante ICP.

1. Preparación de la muestra. Algunas muestras requieren preparación especial, incluyendo tratamiento con ácidos, calentamiento, y digestión en microondas.
2. Nebulización. El líquido es convertido en aerosol.
3. Desolvatación/Volatilización. El agua es DRIVEN OFF y las porciones de líquido y sólido remanente son convertido en gas.
4. Atomización. Los enlaces de la fase gas son rotos, sólo los átomos están presentes. La temperatura del plasma y el ambiente químico inerte son importantes en esta etapa.
5. Excitación/Emisión. Los átomos ganan energía de las colisiones y emiten luz de una longitud de onda característica.
6. Separación/Detección. Dispersión de la luz medida cuantitativamente.⁵

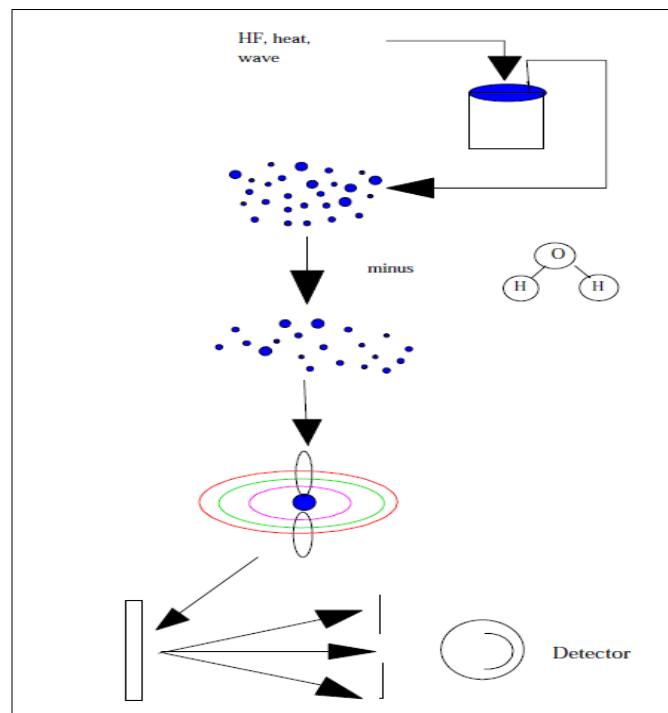


Figura A.5: Pasos involucrados en el análisis de muestras acuosas mediante ICP

Esta técnica fue utilizada para determinar la cantidad de hierro presente en la resina catiónica utilizada.⁽⁹⁰⁾

Anexo B Tratamientos

DEPOSITO ELECTROFORÉTICO DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂)

Los electrodos TiO₂-tela de carbono se prepararon mediante depósito electroforético de TiO₂ sobre la tela de carbono, en una suspensión coloidal de 0.5 g de polvo de TiO₂ en 5 % v/v de 2-propanol.

La metodología consiste en aplicar una diferencia de potencial de -4 V entre el cátodo (tela de carbono) y el ánodo (una placa de acero inoxidable pulida a espejo), a una distancia de 2cm, enseguida se ponen a secar durante 10 min, para posteriormente colocarlos en mufla a 450°C durante 30 minutos. ⁽¹⁾

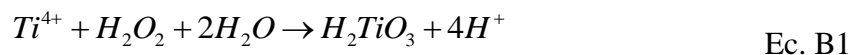
Para llevar a cabo el depósito se diseñó una celda



Figura B.1: Celda para depósito Electroforético

DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

El método se basa en la medida fotoeléctrica de la intensidad del color de peróxido de hidrógeno en solución tratado con sulfato titánico. El color amarillo producido en la reacción fue primero observado por Sohonn, y se debe a la formación de ácido pertitánico, la reacción que se lleva a cabo es:



La determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno se realiza a una longitud de 406nm. Existen otros métodos para la determinación del H₂O₂. ⁽⁹¹⁾

- Espectrofotometría
 - 1. R.F.P. Nogueira, M.C. Oliveira, W.C. Paterlini, *Talanta*, 66 (2005) 86.
 - 2. I. Arslan, I.A. Balcio_lu, D.W. Bahnemann, *Dyes Pigm.*, 47 (2000) 207.

- 3. B.C. Madsen, M.S. Kromis, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 2850.
- Fluorimetría
 - 4. T.R. Holm, G.K. George, M.J. Barcelona, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 582.
 - 5. J.H. Lee, I.N. Tang, J. B. Weinstein-Lloyd, *Anal. Chem.*, 62 (1990) 2381.
 - 6. H. Hwang, P.K. Dasgupta, *Anal. Chim. Acta*, 170 (1985) 347.
- Flourescencia
 - 7. A. Gomes, E. Fernandes, J.L.F.C. Lima, *J. Biochem. Biophys. Methods*, 65 (2005) 45.
- Quimiluminiscencia
 - 8. W. Quin, Z. Zhang, B. Li, S. Liu, *Anal. Chim. Acta*, 372 (1998) 357.
 - 9. H. Hoshino, W.L. Hinze, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 496.
 - 10. K. Hool, T.A. Nieman, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 869.
 - 11. K. Hool, T.A. Neiman, *Anal. Chem.*, 60 (1988) 834.
- Métodos electroquímicos
 - 12. I.G.R Gutz, D. Klockow, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 335 (1989) 919.
 - 13. M. Somasundrum, K. Kirtikara, M. Tanticharoen, *Anal. Chim. Acta*, 319 (1996) 59.
 - 14. M. S. Lin, B. I. Jan, *Electroanalysis*, 9 (1997) 340.
 - 15. F. Ricci, G. Palleschi, *Biosens. Bioelectron.*, 21 (2005) 389.

RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO

Metodología de intercambio de la resina ⁽²⁾:

1. Lavar repetidamente la resina con agua destilada, filtrar y secar.
2. Activar la resina con una solución de H₂SO₄ al 5% durante un tiempo de 10 minutos.
3. Intercambiar la resina con la sal metálica durante un tiempo de 30 minutos con agitación
4. Enjuagar la resina con agua destilada hasta que el agua de lavado alcance un pH entre 6 y 7.
5. Enjuagar la resina con NaOH [1M] después del intercambio.
6. Filtrar la resina
7. Secar durante 24h a una temperatura de 60°C.

TRATAMIENTO PREVIO DE TELA DE CARBONO USADA COMO CÁTODO

Ya que la tela de carbono es anfifílica se dio un tratamiento previo con ácido nítrico al 10%. ⁽⁴⁾

Anexo C Análisis Estadístico

APARTADO 1. Diseño 2³, análisis estadístico de la etapa 1 de generación de especie oxidante

1 Variable de Respuesta: H₂O₂

Con el método de Estimación de parámetros se encontró que la interacción “pH*flujo*corriente” es la responsable de la generación del peróxido de hidrógeno. Este análisis se muestra en el capítulo 5. Se realizó además para esta variable de respuesta el método de mínimos cuadrados (Tabla C.1 y Figura C.1).

Tabla C.1: Método de mínimos cuadrados, etapa de generación del H₂O₂

Nivel	Mínimos Cuadrados	Error estándar
3,0,5,0,3	19.666667	1.8773874
3,0,5,0,4	17.000000	1.8773874
3,1,0,3	20.333333	1.8773874
3,1,0,4	26.666667	1.8773874
7,0,5,0,3	22.333333	1.8773874
7,0,5,0,4	26.133333	1.8773874
7,1,0,3	18.666667	1.8773874
7,1,0,4	18.300000	1.8773874

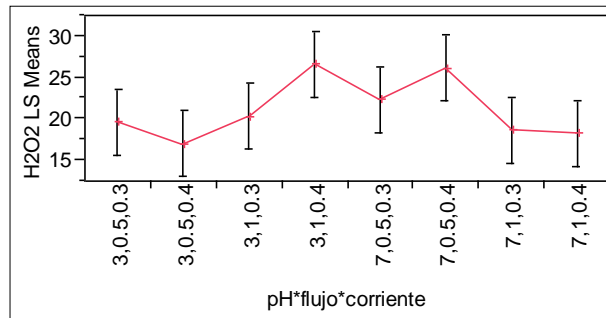


Figura C.1: Gráfico de mínimos cuadrados, variable de respuesta: H₂O₂

Con la diferencia de mínimos cuadrados (Tukey HSD), se obtuvo $\alpha=0.050$, y $Q= 3.46212$

Tabla C.2: Pares de medias que representan diferencia significativa, (H₂O₂).

Nivel			Promedio de Mínimos cuadrados
3,1,0,4	A		26.666667
7,0,5,0,4	A	B	26.133333
7,0,5,0,3	A	B	22.333333
3,1,0,3	A	B	20.333333
3,0,5,0,3	A	B	19.666667
7,1,0,3	A	B	18.666667
7,1,0,4	A	B	18.300000

3,0.5,0.4		B	17.000000
-----------	--	---	-----------

Los niveles que no están conectados por la misma letra son significativamente diferentes.

De estos resultados y de la Tabla 5.16 se pudo observar que la relación entre tratamientos es distinta al cambiar el pH; por ejemplo al cambiar la corriente de 0.3 a 0.4 A, ambos con flujo en 0.5 L/min, hay una reducción en H₂O₂, cosa que no sucede cuando el pH es 7.

Sin embargo para efectos estadísticos los únicos dos tratamientos que se consideran diferentes en la producción de H₂O₂ son:

- “pH= 3, flujo= 1 L/min, corriente= 0.4 A”
- “pH= 3, flujo= 0.5 L/min, corriente= 0.4 A”

En los demás hay pequeñas diferencias no significativas estadísticamente. La concentración de peróxido de hidrógeno decrece en la condición de pH 3 y corriente 0.4 A de manera importante al cambiar el flujo de 1 a 0.5 L/min.

2 Variable de Respuesta: Voltaje

Para obtener las principales interacciones tomando como variable de respuesta el potencial de celda, se realizó el método de estimación de parámetros, el cual se muestra en la Tabla C.3.

Tabla C.3: Estimación de parámetros. Respuesta Voltaje

Término	Estimado	Error estándar	t	Prob> t
Intercepto	13.3125	0.317816	41.89	<.0001
pH[3]	0.1708333	0.317816	0.54	0.5983
flujo[0.5]	0.7458333	0.317816	2.35	0.0321
pH[3]*flujo[0.5]	0.6541667	0.317816	2.06	0.0562
corriente[0.3]	-1.7125	0.317816	-5.39	<.0001
pH[3]*corriente[0.3]	-0.1375	0.317816	-0.43	0.6711
flujo[0.5]*corriente[0.3]	-0.645833	0.317816	-2.03	0.0591
pH[3]*flujo[0.5]*corriente[0.3]	-0.454167	0.317816	-1.43	0.1722

Las interacciones “pH-flujo” y “flujo-corriente” representan mayor influencia en esta variable. Enseguida se muestra el análisis correspondiente a cada una de estas interacciones, así como el comportamiento de las mismas entre niveles.

Interacción “pH*flujo”

Tabla C.4: Análisis de mínimos cuadrados de la interacción flujo-pH

Nivel	Mínimos cuadrados	Error estándar
3,0.5	14.883333	0.63563179
3,1	12.083333	0.63563179
7,0.5	13.233333	0.63563179
7,1	13.050000	0.63563179

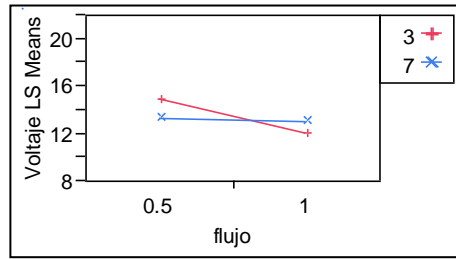


Figura C.2: Gráfico mínimos cuadrados, interacción pH-flujo

Se observa que en pH 7 el cambio de flujo no es importante, pero en pH 3 el cambio en flujo sí provoca cambios.

Interacción “flujo*corriente”

Tabla C.5: Análisis de mínimos cuadrados de la interacción flujo-corriente

Nivel	Mínimos cuadrados	Error estándar
0.5,0.3	11.700000	0.63563179
0.5,0.4	16.416667	0.63563179
1,0.3	11.500000	0.63563179
1,0.4	13.633333	0.63563179

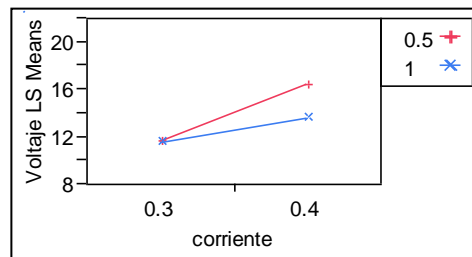


Figura C.3: Gráfico mínimos cuadrados, interacción flujo-corriente

Se observa de la Figura C.3 que el cambio corriente es más importante cuando el flujo es 0.5L/min. Con la diferencia de mínimos cuadrados (Tukey HSD), se obtuvo $\alpha=0.05$ y $Q=3.46212$. Los valores positivos muestran los pares de medias que son significativamente diferentes.

Tabla C.6: Pares de medias que representan diferencia significativa, (Potencial de celda).

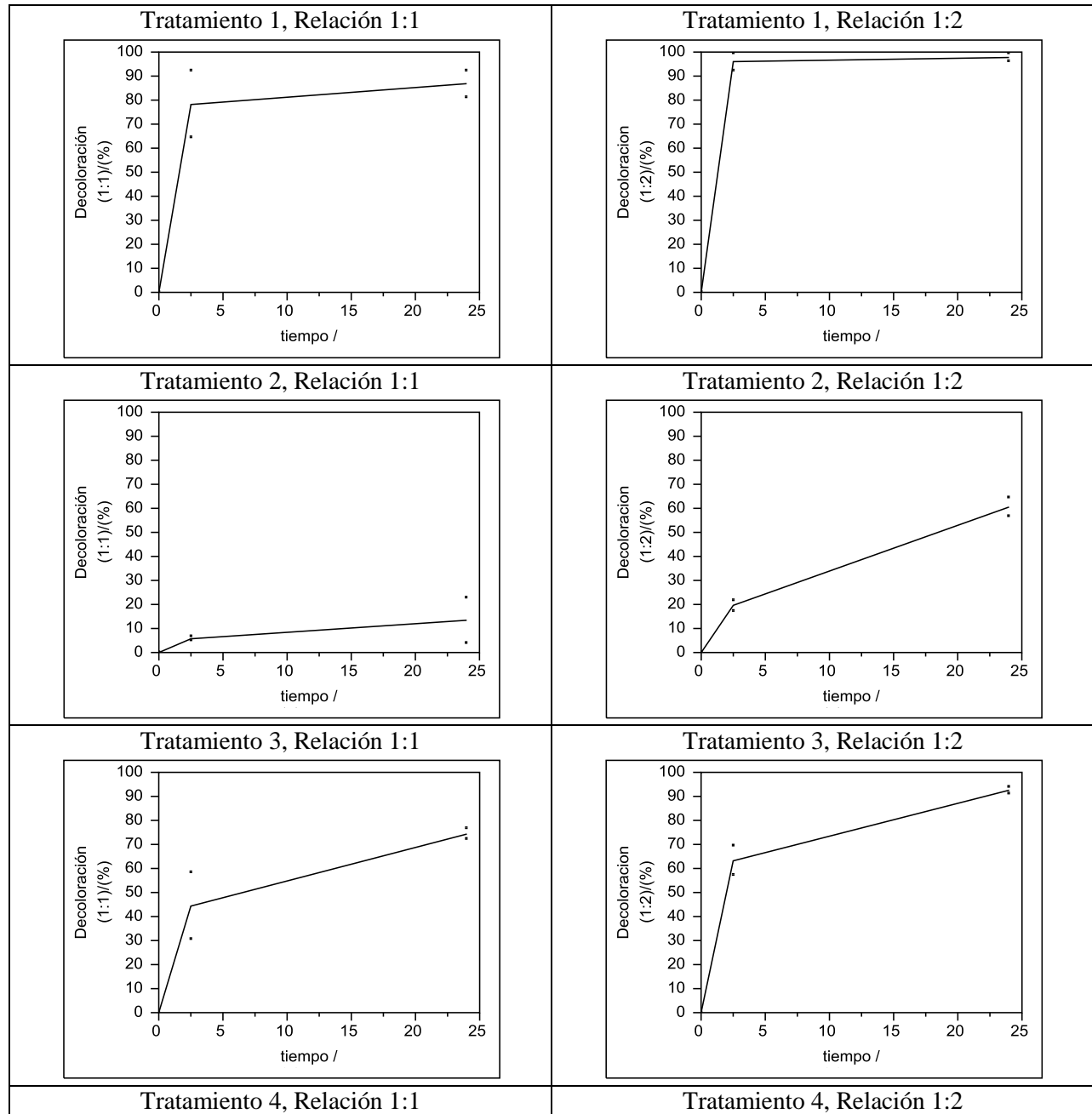
Nivel			Promedio de Mínimos cuadrados
3,0.5,0.4	A		17.833333
7,0.5,0.4	A	B	15.000000
7,1,0.4	A	B	14.433333
3,1,0.4		B	12.833333
3,0.5,0.3		B	11.933333
7,1,0.3		B	11.666667
7,0.5,0.3		B	11.466667
3,1,0.3		B	11.333333

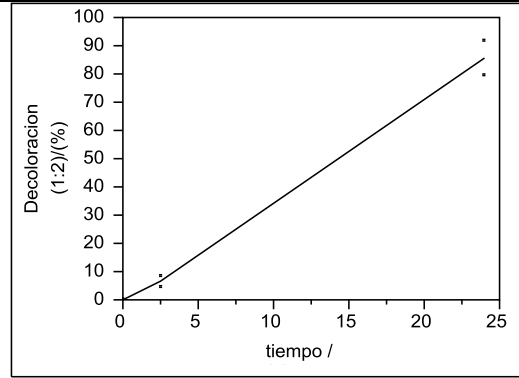
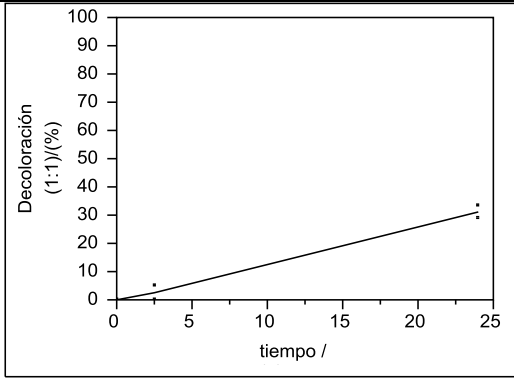
Los niveles que no están conectados por la misma letra son significativamente diferentes.

APARTADO 2. COMPORTAMIENTO ENTRE RELACIONES DE VOLUMEN

Se realizaron curvas de de gradación respecto al tiempo para cada prueba, se presenta a continuación el comparativo del comportamiento entre relaciones con respecto al tiempo (Tabla C.7).

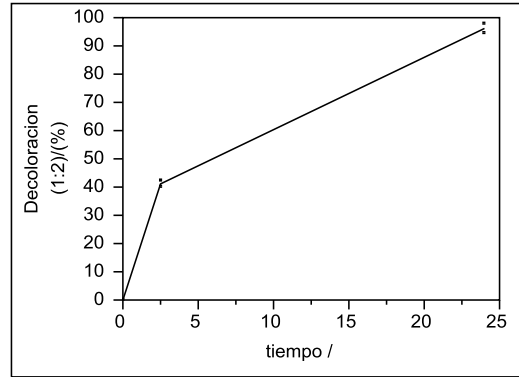
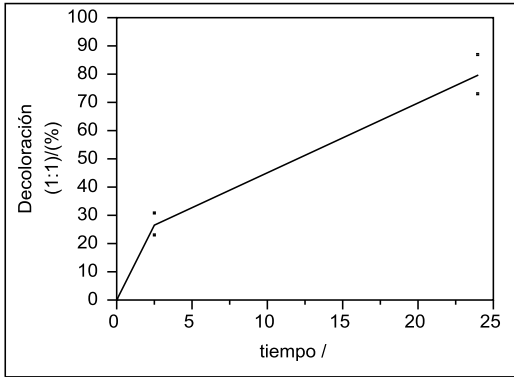
Tabla C.7: Comparativo del comportamiento entre relaciones de volumen respecto al tiempo





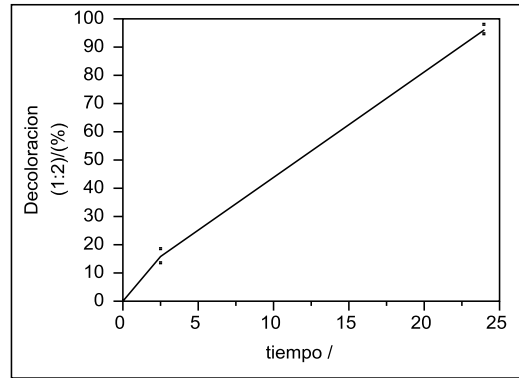
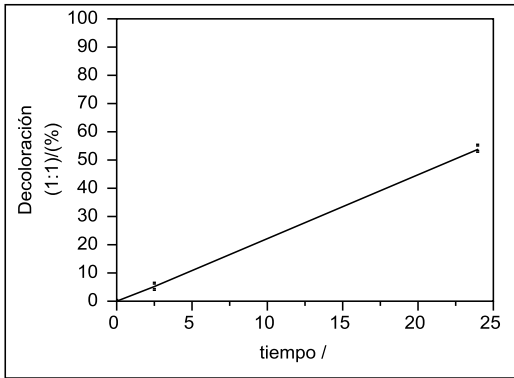
Tratamiento 5, Relación 1:1

Tratamiento 5, Relación 1:2



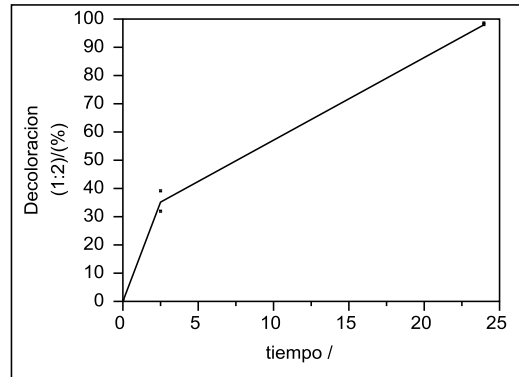
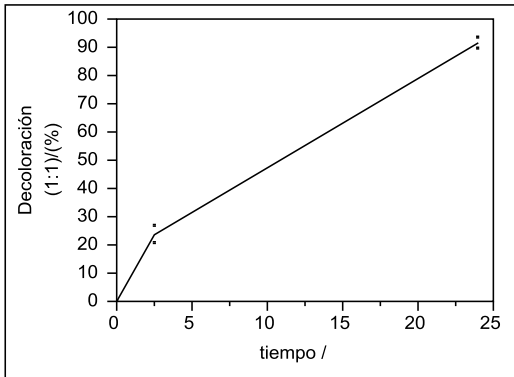
Tratamiento 6, Relación 1:1

Tratamiento 6, Relación 1:2



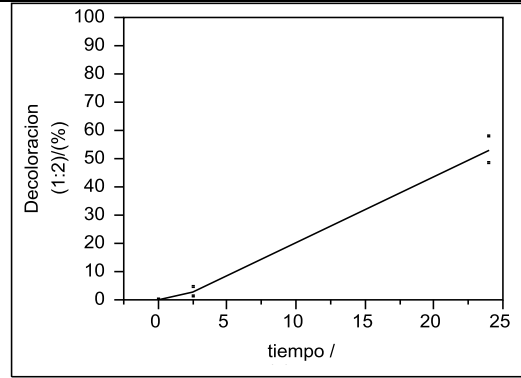
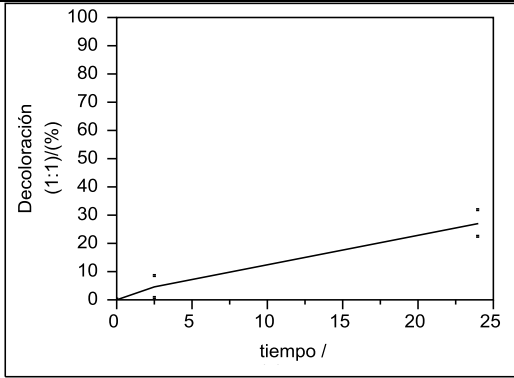
Tratamiento 7, Relación 1:1

Tratamiento 7, Relación 1:2

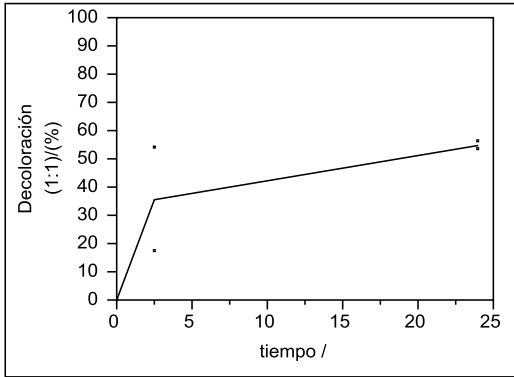


Tratamiento 8, Relación 1:1

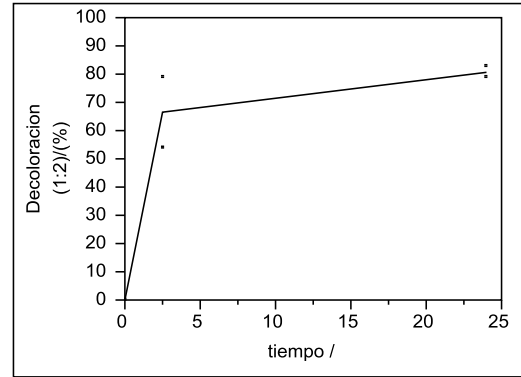
Tratamiento 8, Relación 1:2



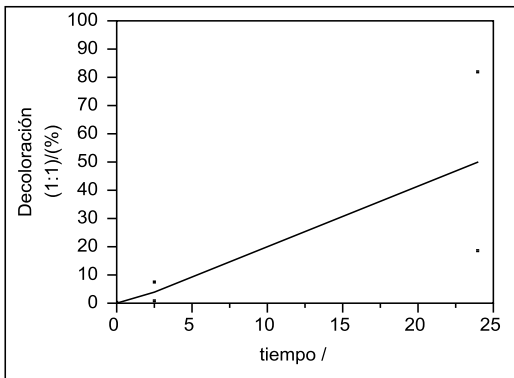
Tratamiento 9, Relación 1:1



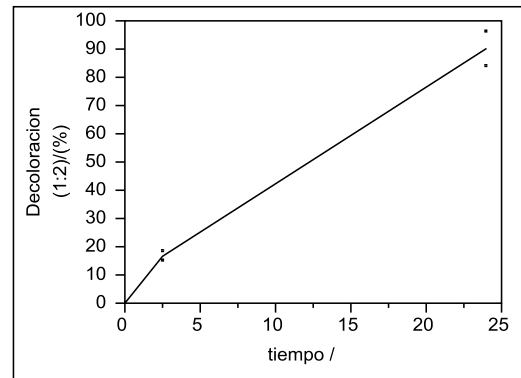
Tratamiento 9, Relación 1:2



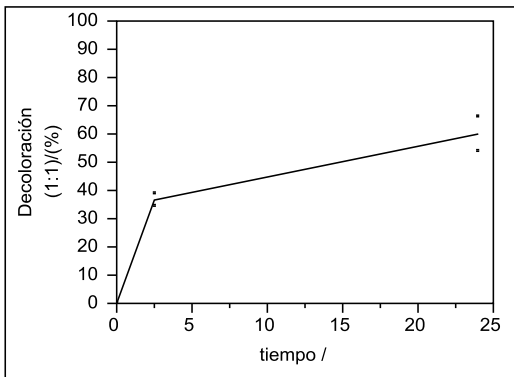
Tratamiento 10, Relación 1:1



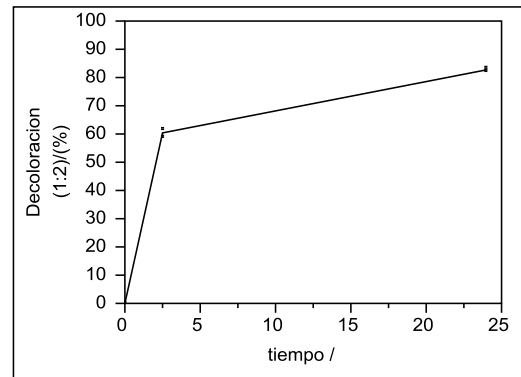
Tratamiento 10, Relación 1:2



Tratamiento 11, Relación 1:1

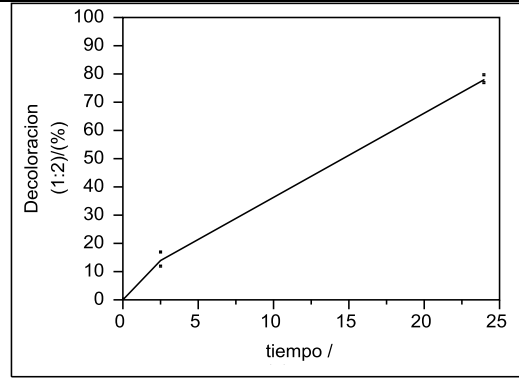
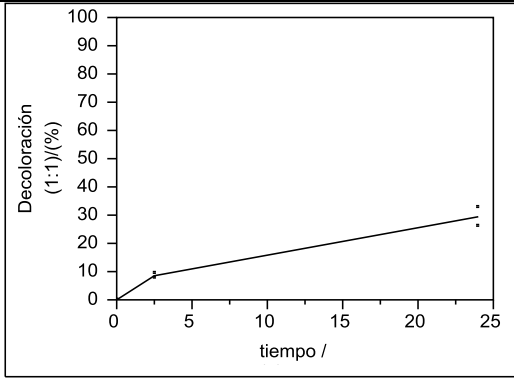


Tratamiento 11, Relación 1:2



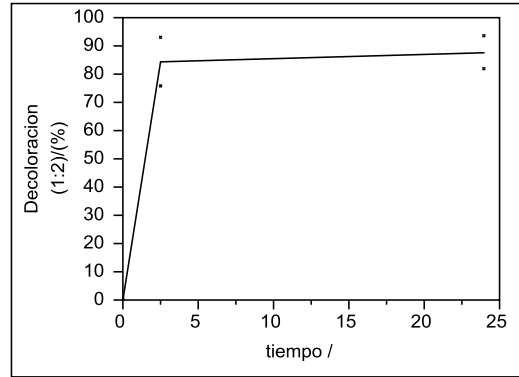
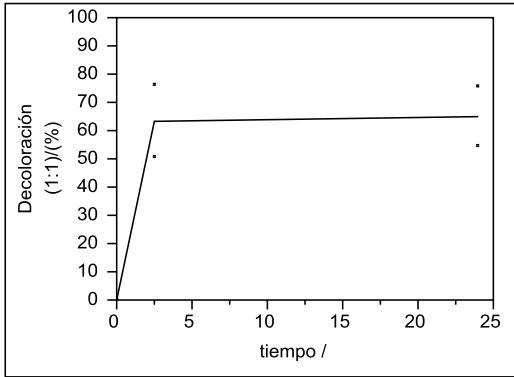
Tratamiento 12, Relación 1:1

Tratamiento 12, Relación 1:2



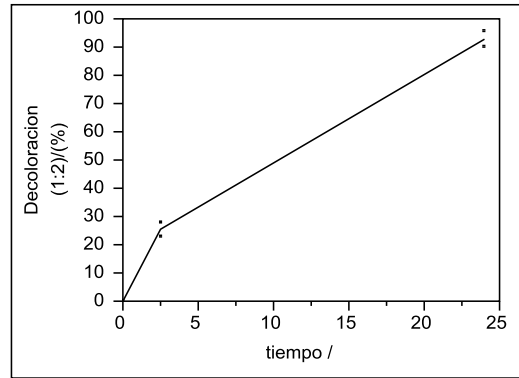
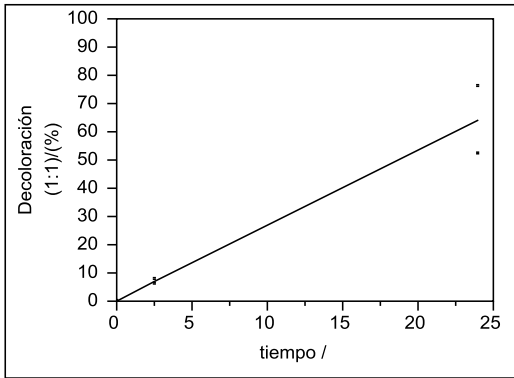
Tratamiento 13, Relación 1:1

Tratamiento 13, Relación 1:2



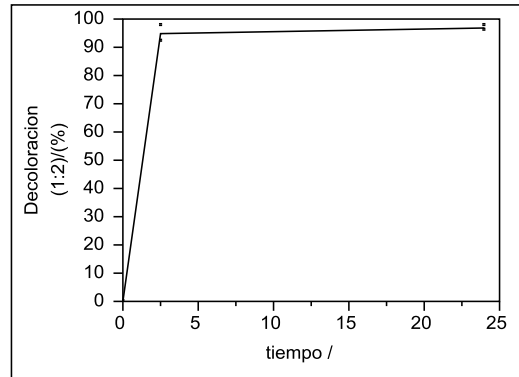
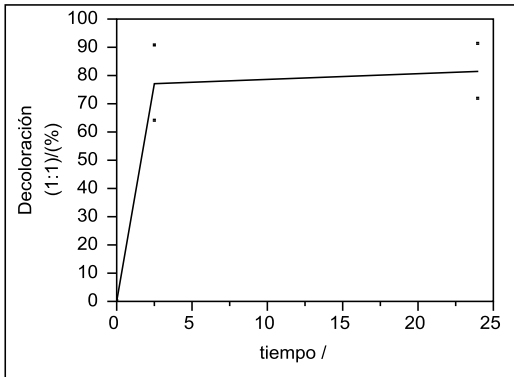
Tratamiento 14, Relación 1:1

Tratamiento 14, Relación 1:2



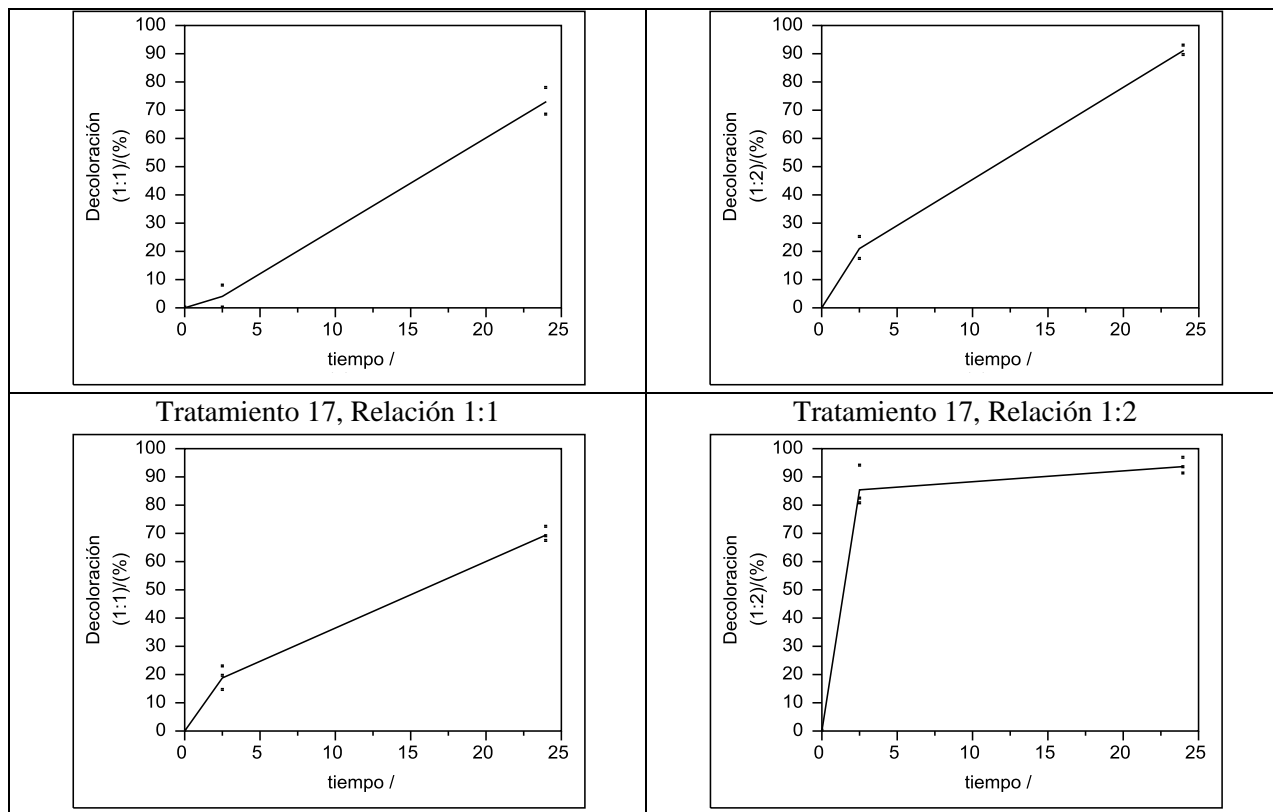
Tratamiento 15, Relación 1:1

Tratamiento 15, Relación 1:2



Tratamiento 16, Relación 1:1

Tratamiento 16, Relación 1:2



Se observa de la Tabla C7 que hay un comportamiento similar entre la relación 1:1 y 1:2 para el mismo tratamiento, sin embargo para la relación 1:2 se observa una mayor decoloración.

APARTADO 3. SELECCIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES

Para la selección de las mejores condiciones de operación se realizó la prueba de Wilcoxon, los resultados para la relación 1:2 a un tiempo de 2.5 h se presentan en la Tabla C.8, y en la Tabla C.9 para un tiempo de 24 h. De la tabla AC9 se destacan en azul las mejores condiciones, mientras que en la tabla AC11 las condiciones ineficientes.

Tabla C.8: Aproximación Chi cuadrada (Relación 1:2, 2.5 h)

Chi cuadrada	Grados de libertad	Prob>ChiSq
32.1802	16	0.0095

Tabla C.9: Aproximación Chi cuadrada (Relación 1:2, 24 h)

Chi cuadrada	Grados de libertad	Prob>ChiSq
28.7216	16	0.0259

APARTADO 4. ANÁLISIS DE VARIANZA Y MÉTODO DE ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS.

Se realizó el análisis de varianza y el método de estimación de parámetros con el fin de obtener las interacciones entre variables para la relación 1:2, a 2.5 h de tratamiento, para el diseño factorial completo, estos resultados se muestran en Capítulo 5. En las tablas siguientes se muestra el resumen del ajuste, análisis de varianza y estimación de parámetros para las interacciones entre variables.

De la Figura 5.31: $pH=3$, $tiempo=2.5$, $corriente=0.3$

Tabla C.10: Resumen de ajuste (Figura 5.31)

R cuadrada	0.253167
RS cuadrada Adj	0.128694
Error cuadrado medio	16.00237
Respuesta media	71.52875
Observaciones (o Suma Wgts)	8

Tabla C.11: Análisis de Varianza (Figura 5.31)

Origen	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F
Modelo	1	520.8378	520.838	2.0339
Error	6	1536.4553	256.076	Prob > F
C. Total	7	2057.2931		0.2037

Tabla C.12: Estimación de parámetros (Figura 5.31)

Término	Estimado	Error estándar	t	Prob> t
Intercepto	95.735	17.89119	5.35	0.0017
resina	-16.1375	11.31539	-1.43	0.2037

De la Figura 5.32: $pH=3$, $tiempo=2.5$, $corriente=0.4$

Tabla C.13: Resumen de ajuste (Figura 5.32)

RSquare	0.94085
RSquare Adj	0.930992
Error cuadrado medio	7.44767
Mean of Response	63.87125
Observaciones (o Suma Wgts)	8

Tabla C.14: Análisis de Varianza (Figura 5.32)

Origen	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F
--------	--------------------	-------------------	----------------	---

Modelo	1	5293.6905	5293.69	95.4372
Error	6	332.8068	55.47	Prob > F
C. Total	7	5626.4973		<.0001

Tabla C.15: Estimación de parámetros (Figura 5.32)

Término	Estimado	Error estándar	t	Prob> t
Intercepto	-13.3	8.326749	-1.60	0.1613
resina	51.4475	5.266298	9.77	<.0001

De la Figura 5.33: $pH=7$, $tiempo=2.5$, $corriente=0.3$

Tabla C.16: Resumen de ajuste (Figura 5.33)

R cuadrada	0.041743
R cuadrada Adj	-0.11797
Error cuadrado medio	5.93354
Respuesta media	14.2
Observaciones (o Suma Wgts)	8

Tabla C.17: Análisis de Varianza (Figura 5.33)

Origen	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F
Modelo	1	9.20205	9.2021	0.2614
Error	6	211.24135	35.2069	Prob > F
C. Total	7	220.44340		0.6274

Tabla C.18: Estimación de parámetros (Figura 5.33)

Término	Estimado	Error estándar	t	Prob> t
Intercepto	10.9825	6.633899	1.66	0.1489
resina	2.145	4.195646	0.51	0.6274

De la Figura 5.34: $pH=7$, $tiempo=2.5$, $corriente=0.4$

Tabla C.19: Resumen de ajuste (Figura 5.34)

R cuadrada	0.608516
R cuadrada Adj	0.543269
Error cuadrado medio	6.458868
Respuesta meda	16.25625
Observaciones (o Suma Wgts)	8

Tabla C.20: Análisis de varianza (Figura 5.34)

Origen	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F
Modelo	1	389.06551	389.066	9.3263
Error	6	250.30188	41.717	Prob > F
C. Total	7	639.36739		0.0224

Tabla C.21: Estimación de parámetros (Figura 5.34)

Término	Estimado	Error estándar	t	Prob> t
Intercepto	-4.665	7.221234	-0.65	0.5422
resina	13.9475	4.56711	3.05	0.0224

El Anexo C se realizó con Software JMP ⁽⁷⁰⁾