



UNIVERSIDAD
DE GUANAJUATO

Campus Guanajuato

División de Ingenierías

Departamento Ingeniería Geomática e Hidráulica

Decoloración y mineralización del colorante textil Acid Red 1 mediante un proceso tipo fotoelectro-Fenton solar empelando ácido hipocloroso producido electrocatalíticamente

TESIS

Que para obtener el grado de

Maestro en Ciencias del Agua

Presenta

I.Q. María Fernanda Murrieta Chagollán

Director de tesis:

Dr. José Luis Nava Montes de Oca.

Guanajuato, Gto. 2018.

Declaratoria.

Por medio del presente me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del trabajo titulado:

Decoloración y mineralización del colorante textil Acid Red 1 mediante un proceso tipo fotoelectro-Fenton solar empelando ácido hipocloroso producido electrocatalíticamente

I.Q. María Fernanda Murrieta Chagollán

Autor de la tesis

Dr. José Luis Nava Montes de Oca

Director de la tesis

Miembros del honorable jurado; del examen profesional que presenta María Fernanda Murrieta Chagollán para obtener el grado de Maestro en Ciencias del Agua:

Decoloración y mineralización del colorante textil Acid Red 1 mediante proceso tipo fotoelectro-Fenton solar empelando ácido hipocloroso producido electrocatalíticamente.

Dr. Gilberto Carreño Aguilera

Presidente

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández

Secretario

Dr. Tzayam Pérez Segura

Vocal

Agradecimientos

A mis padres, José Luis y Patricia, por siempre apoyarme en todas mis decisiones y enseñarme a ser siempre fiel a mis ideales sin importar las circunstancias, simplemente sin ustedes esto no habría sido posible.

A mis hermanos, Karla, Liliana, César y Carlos, quienes me han enseñado cosas invaluable, los admiro infinitamente. A Emiliano, por compartirme su energía y enseñarme a ver la vida de otra manera.

A cada uno de los miembros de mi familia, la lista es larga, por estar siempre presentes y por el gran apoyo brindado a lo largo de mi vida.

A todas esas personas que estuvieron conmigo en esta etapa, gracias por el tiempo compartido, por su apoyo, conocimiento, consejos, risas, y sobre todo por brindarme su valiosa amistad y cariño, Erik, Luci, Luisa, Viry, Rosy, Barbi, Óscar, Locksley, Mario, Mike, Fátima, Emiliano, Sara, David, Mounse, Noé y Michelle, que fortuna coincidir con ustedes. A Rubén por ayudarme en el laboratorio cuando lo necesité.

A mi asesor el Dr. José Luis Nava, por guiarme en esta etapa y quien me ha enseñado demasiado, gracias por creer en mí.

Al Dr. Germán Cuevas y a sus alumnos, a la Dra. Lucía Alvarado; por el préstamo de equipos para la realización de este proyecto. Al Dr. Tzayam Pérez y el Dr. Gilberto Carreño por el conocimiento compartido y guiarme en el desarrollo de este proyecto.

A CONACYT por la beca otorgada y a la Universidad de Guanajuato, en la realización de este proyecto.

Resumen

La industria textil genera grandes volúmenes de aguas residuales altamente contaminadas, entre los principales contaminantes se encuentran compuestos orgánicos como los son los colorantes. Estos compuestos son altamente persistentes debido a la complejidad de su estructura. Se han realizado estudios para la eliminación de dichos contaminantes. Sin embargo, los métodos convencionales de tratamiento no han mostrado buenas eficiencias de eliminación.

En los procesos de tratamiento de las telas se hace uso de sales como el cloruro de sodio (NaCl) en la fijación de los colorantes. El presente trabajo de investigación propone la implementación del proceso tipo fotoelectro-Fenton solar donde el ácido hipocloroso (HClO) reacciona con el catalizador hierro (Fe^{2+}), generando radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$). La ventaja principal que tiene este proceso es el evitar añadir reactivo para la formación del HClO, aprovechando la presencia del ion cloruro presente en las aguas residuales textiles, para llevar a cabo la oxidación anódica del cloruro a HClO.

En el desarrollo del trabajo de investigación se llevó a cabo el estudio de la degradación del colorante textil Acid Red 1 (AR1) mediante el proceso tipo fotoelectro-Fenton solar. Se realizó la caracterización de la producción de cloro activo en una planta pre-piloto equipada con un reactor electroquímico el cual cuenta con un ánodo dimensionalmente estable (DSA por sus siglas en inglés) de óxidos de Iridio, Estaño y Antimonio soportados en titanio (Ti|Ir-Sn-Sb óxidos) y un cátodo de acero inoxidable. Se realizaron estudios de potencial anódico, donde se pudo observar la presencia de la reacción tipo Fenton mediante la adición del catalizador Fe^{2+} , y la influencia de la densidad de corriente. Se obtuvieron concentraciones de cloro activo de 1.9 mM a una densidad de corriente (j) de 15 mA cm^{-2} , mostrando eficiencias de corriente del 50%.

Los diversos estudios realizados para la degradación del colorante mostraron la capacidad del proceso de eliminar el contaminante en términos de eliminación de color y decaimiento de la demanda química de oxígeno. Las mejores condiciones obtenidas en el proceso se obtuvieron en la degradación de una concentración de AR1 de 0.193 mM, $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$, mostrando eliminación de color del 100%, con un decaimiento de la demanda química de oxígeno del 80%, mostrando eficiencias de corriente de mineralización de más del 100%.

Abstract.

Textile industry produce large amounts of highly polluted wastewater, the main pollutants are organic compounds like textile dyes. These pollutants are recalcitrant due to their complex structure. Several studies have been made for the degradation of this kind of pollutants. Nevertheless, conventional methods have not showed good removal efficiencies.

The dying process of fabrics makes use of salts for fixing the dyes to them, such as sodium chloride (NaCl). This work deals with the use of a solar photoelectron-Fenton type process using hypochlorous acid (HClO) and iron ions (Fe^{2+}) to produce hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$). The electrogeneration of the reagent HClO via anodic oxidation is the main advantage of this Fenton-like process, because this avoid the use of external reactants in the process. The chloride ions react on the anode to yield HClO.

This research focuses on the study of the degradation of textile dye Acid Red 1 (AR1) through the solar photoelectro-Fenton-like process. The characterization of the production of active chlorine was carried out in a pre-pilot plant with a continuous reactor containing an Ir-Sn-Sb oxide anode and a stainless steel cathode. Anodic potential studies were performed, the presence of the Fenton type reaction was observed by the addition of the Fe^{2+} catalyst as well as the influence of the current density. Active chlorine concentration of 1.9 mM was obtained at $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$ showing out 50% of current efficiencies.

The experiments realized for the degradation of the dye showed the ability of the process to remove the pollutant in terms of color removal and decay of chemical oxygen demand. The best results obtained in the process were performed with a dye concentration of 0.193 mM, applying a current density of 15 mA cm^{-2} , attaining 100 % color abatement, with 80% chemical oxygen demand decay showing mineralization current efficiencies of more than 100%, during 8 hours of electrolysis.

Introducción.

El crecimiento industrial y el aumento en la demanda de agua han ocasionado que la disponibilidad y calidad de esta disminuyan significativamente. A nivel mundial, se estima que la industria textil utiliza una mayor cantidad de agua que cualquier otra, generando grandes cantidades de aguas residuales altamente contaminadas, las cuales no son tratadas adecuadamente.

Las aguas residuales textiles pueden contener químicos como ácidos, bases, surfactantes y colorantes. Estos últimos se caracterizan por ser compuestos con alta estabilidad, siendo los colorantes tipo azo altamente persistentes debido a su composición química, la cual incluye anillos aromáticos, enlaces azoicos y grupos amino. Se tiene reportada una pérdida de hasta el 50% de estos compuestos en los procesos de teñido, siendo liberados con facilidad al ambiente (Holkar et al., 2016, Ventura and Marin 2013). Como consecuencia de su alta toxicidad, las aguas residuales textiles deben ser tratadas antes de su liberación a cuerpos de agua como lagos y ríos.

Métodos convencionales de tratamiento como; coagulación-floculación, adsorción, filtración y aquellos basados en el uso de microorganismos, no han mostrado buenas eficiencias en la eliminación de estos contaminantes debido a su alta persistencia y compleja estructura. Es importante mencionar que dichos métodos de tratamiento llevan a cabo únicamente una separación física de los contaminantes y en el caso de procesos biológicos estos han mostrado la capacidad de ciertos organismos para generar compuestos más tóxicos.

Procesos de oxidación avanzada (POA's) se presentan como una alternativa para el tratamiento de estos contaminantes, los cuales son degradados por agentes fuertemente oxidantes generados in situ, sin embargo, una de las desventajas que estos presentan son el manejo de químicos peligrosos y que requieren de ciertas condiciones de operación. Los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOA's) se presentan como una mejor opción de tratamiento pues, los agentes oxidantes son electro generados y evitan el manejo de ciertos reactivos que resultan ser tóxicos y peligrosos, haciendo uso de un reactivo limpio como el electrón.

Los PEOA's han resultado ser eficientes para la degradación de compuestos orgánicos como los colorantes, llevando a cabo su completa mineralización a dióxido de carbono, iones inorgánicos y agua, o al menos su transformación a compuestos menos tóxicos (Espinoza et al., 2016, Florenza et al., 2014, Sirés et al., 2014). Las altas eficiencias mostradas en la degradación de compuestos orgánicos mediante PEOA's se atribuyen a la generación in situ de agentes altamente oxidantes capaces de destruir, de manera no selectiva, una gran variedad de compuestos. Unos de los PEOA's que han causado gran interés en el estudio del tratamiento de aguas residuales con contenidos de compuestos orgánicos son los conocidos procesos Fenton.

Entre los procesos Fenton se encuentran el electro-Fenton (EF), fotoelectro-Fenton (FEF) el cual hace uso de una lámpara UVA para la fotodegradación de los subproductos formados y foto electro-Fenton solar (FEFS) donde la lámpara UVA es sustituida por una fuente natural de energía, la radiación solar, los cuales han mostrado buenos resultados en el tratamiento de colorantes. El estudio de estas tecnologías busca obtener las herramientas necesarias para que estos puedan ser implementados a nivel industrial. Es importante mencionar que, las aguas residuales provenientes de la industria textil poseen ciertas características; como la presencia de cloruro de sodio utilizado en la fijación de los colorantes en las fibras, lo cual resulta importante considerar. Estudios han mostrado evidencia de una reacción tipo Fenton entre especies de cloro activo, como el ácido hipocloroso (HClO) y el ion Fe^{2+} , generando los radicales hidroxilos encargados de la oxidación de contaminantes como los colorantes (Aguilar et al., 2017).

La presente investigación, propone encontrar las condiciones adecuadas para la degradación del colorante textil Acid Red 1 (AR1) utilizando agua residual sintética, mediante un proceso tipo FEFS en presencia de ácido hipocloroso y Fe^{2+} , haciendo uso de la radiación solar para la foto reducción de los subproductos formados. Los estudios se realizaron en una planta pre-piloto utilizando una celda electroquímica tipo FM01-LC con un electrodo DSA Ti|Ir-Sn-Sb, acoplada a un foto reactor tipo colectores cilindro-parabólicos compuestos (CPC).

Justificación y planteamiento del trabajo.

El crecimiento industrial que se ha dado en los últimos años ha generado un mayor consumo de los recursos naturales, generando problemas ambientales cada vez más graves. Uno de los principales problemas son los generados por los altos consumos de agua, dando como resultado la generación de aguas residuales fuertemente contaminadas, las cuales no son debidamente tratadas y puestas en contacto con fuentes de agua no contaminadas.

La industria textil es una de las principales actividades económicas. Los contaminantes generados por esta industria resultan ser muy tóxicos, impidiendo el uso del agua, generando riesgos en los ecosistemas acuáticos y a la salud humana. Los procesos convencionales utilizados en el tratamiento de aguas residuales han mostrado ser de los procesos más económicos. Sin embargo, estos procesos no resultan ser eficientes cuando se encuentran presentes compuestos orgánicos persistentes, pues su degradación es menos efectiva.

Los PEOA's han tenido mayor atención en el tratamiento de aguas residuales con contaminantes orgánicos, estos procesos se han convertido en una buena opción ya que son amigables con el medio ambiente. Uno de los procesos de interés es el proceso foto electro-Fenton solar, el cual ha mostrado mayores eficiencias gracias al contacto directo de la solución contaminada con la radiación solar, favoreciendo la degradación, regeneración del catalizador y evitando la producción de lodos.

El proceso tipo fotoelectro-Fenton solar en presencia de ácido hipocloroso generado electrocatalíticamente se presenta como una alternativa al proceso Fenton convencional entre el H_2O_2 y el ion Fe^{2+} , ya que este proceso aprovecha la presencia de especies de cloro en las aguas residuales provenientes de la industria textil como consecuencia del uso de NaCl en la fijación de los colorantes. Este proceso tipo Fenton ha mostrado la capacidad de mineralizar compuestos orgánicos persistentes, como los colorantes.

Es importante mencionar que, en temas de remediación de aguas residuales provenientes de la industria textil, queda un gran trabajo por hacer, por tanto, el uso de estas tecnologías nos permite estudiar la degradación de una gran diversidad de colorantes existentes, logrando así, disminuir el gran impacto que estos tienen hacia el ambiente y como consecuencia a la salud humana.

En este contexto, la presente investigación versa sobre la caracterización experimental de una planta pre-piloto que involucra un proceso novedoso tipo FEFS en presencia de ácido hipocloroso y Fe^{2+} , para producir radicales $\bullet\text{OH}$ homogéneos, quienes llevan a cabo la mineralización del colorante AR1. La ventaja principal que tiene este proceso es el evitar añadir reactivo para la formación del HClO , aprovechando la presencia del ion cloruro presente en las aguas residuales textiles, para llevar a cabo la oxidación de este sobre un ánodo de $\text{Ti|Ir-Sn-Sb-óxidos}$ a ácido hipocloroso. La presente investigación pretende sentar las bases para el tratamiento de efluentes textiles por el método FEFS aquí propuesto, evitando el uso del H_2O_2 y los electrodos de difusión de gas, convencionalmente usados en procesos EF, FEF y FEFS. Cabe destacar que el H_2O_2 , en presencia de cloro activo (evolucionado anódicamente a partir de cloruro) suele degradarse, lo cual limita la eficiencia de degradación de colorantes textiles y otros orgánicos, que contienen cloruro en solución, por la vía convencional de los procesos EF, FEF y FEFS.

Hipótesis.

Si se seleccionan las condiciones adecuadas de densidad de corriente, hidrodinámicas, y concentraciones apropiadas del catalizador (Fe^{2+}), y de los reactivos participantes, se podrá llevar a cabo la degradación del colorante contenido en aguas residuales sintéticas mediante el proceso tipo foto electro-Fenton solar en presencia de especies de cloro activo.

Objetivo general.

Caracterizar la degradación del colorante textil Acid Red 1 mediante el proceso electroquímico tipo fotoelectro-Fenton solar en presencia de ácido hipocloroso generado electrocatalíticamente.

Objetivos particulares.

- Determinar los dominios de potencial y densidad de corriente que favorezcan la formación de especies de cloro activo.
- Evaluar la influencia de potencial anódico y densidad de corriente para la producción de especies de cloro activo.

- Evaluar la influencia de la concentración de catalizador, densidad de corriente y concentración de colorante en la degradación del AR1 mediante un proceso tipo fotoelectro-Fenton solar.
- Evaluar la cinética de decoloración del colorante AR1.
- Evaluar la degradación del contaminante mediante el análisis de demanda química de oxígeno (DQO).

Índice

Resumen	IV
Abstract	V
Introducción	VI
Justificación y planteamiento del trabajo	VIII
Hipótesis	IX
Objetivo general	IX
Objetivos particulares	IX
LISTA DE FIGURAS	XII
LISTA DE TABLAS	XIV
CAPITULO I. Antecedentes	1
1.1 Problemática de contaminación del agua	1
1.2 Industria textil	2
1.3 Colorantes	3
1.3.1 Colorantes Azo	4
1.3.2 Acid Red 1	4
1.4 Métodos de tratamiento convencionales para colorantes textiles	5
1.5 Procesos de oxidación avanzada (POA)	6
1.5.1 Procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOA's)	7
1.5.1.1 Proceso electro-Fenton, fotoelectro-Fenton y fotoelectro-Fenton solar	7
1.5.2 Proceso tipo Fenton en presencia de cloro activo	9
1.6 Celdas electroquímicas en los procesos Fenton	10
1.6.1 Reactor FM01-LC	11
1.7 Foto reactores	12
1.7.1 Colectores cilindro-parabólicos compuestos (CPC's)	13
1.8 Planta foto electro-Fenton solar	13
CAPITULO II. Desarrollo experimental	15
2.1 Reactivos y equipo	15
2.1.1 Reactivos	15
2.1.2 Equipos	17
2.1.2.1 Equipos utilizados en estudios de micro electrólisis	17
2.1.2.2 Equipos utilizados en estudios de macro electrólisis	17
2.1.2.2.1 Planta pre-piloto del proceso foto electro-Fenton Solar	18

2.1.2.3 Equipos analíticos.....	19
2.2 Metodología.	21
2.2.1 Estudios de micro-electrólisis.	21
2.2.2 Estudios de macroelectrólisis en planta FEFS para la caracterización de la producción de cloro activo.....	21
2.2.2.1 Detección de cloro activo mediante técnica colorimétrica.	21
2.2.2.2 Estudio del potencial anódico en la producción de cloro activo en el reactor FM01-LC.....	22
2.2.2.3 Evidencia de la reacción tipo Fenton en presencia de ácido hipocloroso.	23
2.2.3 Estudios de macroelectrólisis en la FEFS: Degradación del colorante AR1 mediante el proceso tipo fotoelectro-Fenton solar en presencia de ácido hipocloroso.	23
2.2.3.1 Método de análisis de la demanda química de oxígeno (DQO).....	23
2.2.3.2 Estudios de macroelectrólisis para la degradación del colorante textil AR1.	24
CAPITULO III. Caracterización de la producción de cloro activo.	27
3.1 Estudios de micro electrólisis: Curvas de polarización.	27
3.2 Influencia del potencial anódico en la producción de cloro activo en la planta pre-piloto utilizando un electrodo DSA Ti Ir-Sn-Sb.	28
3.3 Evidencia de la reacción tipo Fenton en presencia de cloro activo.	30
3.4 Influencia de la densidad de corriente en la producción de especies de cloro activo.	31
CAPITULO IV. Degradación del colorante Rojo Ácido 1 mediante fotoelectro-Fenton solar en presencia de cloro activo.	34
4.1 Influencia de la concentración de catalizador Fe ²⁺	34
4.2 Influencia de la densidad de corriente.....	37
4.3 Influencia de la concentración de colorante.....	41
CONCLUSIONES GENERALES.	47
TRABAJO A FUTURO.	48
REFERENCIAS.	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructura molecular del colorante Rojo Ácido 1	5
Figura 1.2. Reactor FM01-LC	11
Figura 1.3. Ejemplos de la radiación reflejada en un CPC	13
Figura 1.4. Esquema de planta FEFS a utilizar en la degradación de AR1	14
Figura 2.1. (a) Celda de arreglo de tres electrodos, (b) Compact Pine rotator y (c) Potenciostato Biologic®	17
Figura 2.2. (a) Reactor FM01-LC utilizado en las pruebas de macro-electrólisis, (b) electrodo DSA de óxidos Ti Ir-Sn-Sb	18
Figura 2.3. Planta pre-piloto utilizada para el proceso foto electro-Fenton solar en presencia cloro activo.	19
Figura 2.4. Espectrofotómetro UV-visible Perkin Elmer Lambda 35	19
Figura 2.5 Reactor de digestión utilizado para el análisis de DQO de las muestras.	20
Figura 2.6. Espectrofotómetro HACH utilizado en el análisis de DQO.	20
Figura 2.7 Reacción de oxidación del compuesto DPD indicador de cloro activo.	21
Figura 3.1. Curva de polarización anódica I vs E obtenida para la oxidación del agua de un electrolito soporte de concentración 25 mM de Na ₂ SO ₄ y 35 mM NaCl a pH 3, utilizando un electrodo de disco rotatorio de óxidos de Ir-Sn-Sb, A _{DRE} = 0.125 cm ² , a diferentes velocidades de rotación. Aplicando una velocidad de barrido de 5mVs ⁻¹	28
Figura 3.2. Concentración de cloro activo vs. Tiempo de electrólisis para el tratamiento de 6 L de una solución de concentración 35 mM de NaCl+25 mM Na ₂ SO ₄ a pH 3.0 usando una planta de flujo con un reactor electroquímico FM01-LC equipado con un ánodo de óxidos de Ir-Sn-Sb de 64 cm ² y un cátodo de acero inoxidable de 64 cm ² a un flujo de 3.2 L min ⁻¹ y tres potenciales anódicos: (▲) 1.56 V vs SHE, (◆) 1.69 V vs SHE y (■) 1.88 V vs SHE..	29
Figura 3.3 Concentración de cloro activo vs tiempo de electrólisis para el tratamiento de 6 L de solución con una concentración de 35 mm NaCl + 25 mm Na ₂ SO ₄ a pH 3, a potencial anódico de 1.88 V vs SHE y a una velocidad de flujo de 4.8 L min ⁻¹ . Diferentes concentraciones de Fe ²⁺ fueron añadidas: (■) Sin Fe ²⁺ , (●) 0.1 mM Fe ²⁺ y (▲) 0.4 mM Fe ²⁺	30
Figura 3.4. Estudio de la influencia de la densidad de corriente en la producción de cloro activo utilizando ánodo óxidos Ti Ir-Sn-Sb, cátodo de acero inoxidable, A _e = 64cm ² , 6 L de solución 35 mM NaCl + Na ₂ SO ₄ mM, pH 3, velocidad de flujo 3.2 L min ⁻¹ . a) Concentración de cloro activo a diferente tiempo de electrólisis, b) Eficiencia de corriente, c) Consumo energético. Valores de j: (●) 5, (▲) 10, (◆) 15 y (■) 20 mA cm ⁻²	32

Figura 4.1. Efecto de la concentración de Fe^{2+} en el porcentaje de eliminación de color para el tratamiento 6 L de solución con 0.193 mM RA1 en un medio 35 mM NaCl + 25 Mm Na_2SO_4 , $A_e = 64 \text{ cm}^2$ con una velocidad de flujo de 3.2 L min^{-1} y $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$ para concentraciones de Fe^{2+} : (\blacktriangle) 0.1, (\bullet) 0.3, (\blacksquare) 0.4 y (\blacklozenge) 0.5 mM. (a) Porcentaje de eliminación de color. (b) Análisis cinético para la eliminación de color considerando una reacción de pseudo- primer orden 35

Figura 4.2. Estudios de DQO en 6 L de solución con 0.193 mM RA1 (0.35 mM DQO) en un medio 35 mM NaCl + 25 Mm Na_2SO_4 , $A_e = 64 \text{ cm}^2$ velocidad de flujo de 3.2 L min^{-1} y $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$ y concentraciones de Fe^{2+} : (\blacktriangle) 0.1, (\bullet) 0.3, (\blacksquare) 0.4 y (\blacklozenge) 0.5 mM. (a) DQO normalizada contra el tiempo de electrólisis, (b) Eficiencia de corriente y (c) Consumo de energía por electrólisis..... 37

Figura 4.3. Efecto de la densidad de corriente en el porcentaje de eliminación de color para el tratamiento 6 L de solución con 0.193 mM RA1 en un medio 35 mM NaCl + 25 Mm Na_2SO_4 , $A_e = 64 \text{ cm}^2$, velocidad de flujo de 3.2 L min^{-1} y 0.4 mM Fe^{2+} para valores de J : (\blacklozenge) 5, (\blacktriangle) 10, (\blacksquare) 15 y (\bullet) 20 mA cm^{-2} . (a) Porcentaje de eliminación de color. (b) Análisis cinético para la eliminación de color considerando una reacción de pseudo- primer orden 39

Figura 4.4 Estudios de DQO para 6 L de solución con 0.193 mM RA1 (0.35 mM DQO) en un medio 35 mM NaCl + 25 Mm Na_2SO_4 , 0.4 mM Fe^{2+} , velocidad de flujo de 3.2 L min^{-1} , $A_e = 64 \text{ cm}^2$, para valores de J de: (\blacklozenge) 5, (\blacktriangle) 10, (\blacksquare) 15 y (\bullet) 20 mA cm^{-2} . (a) DQO normalizada contra tiempo de electrólisis, (b) Eficiencia de corriente y (c) Consumo de energía por electrólisis..... 41

Figura 4.5. Efecto de concentración de colorante en la eliminación de color en el tratamiento 6 L de solución en un medio 35 mM NaCl + 25 Mm Na_2SO_4 , velocidad de flujo de 3.2 L min^{-1} , $A_e = 64 \text{ cm}^2$, 0.4 mM Fe^{2+} y 15 mA cm^{-2} , para: (\blacktriangle) 0.096, (\blacksquare) 0.193 y (\bullet) 0.385 mM AR1. (a) Porcentaje de eliminación de color. (b) Análisis cinético para la eliminación de color considerando una reacción de pseudo- primer orden 43

Figura 4.6 Estudios de DQO en 6 L de solución en un medio 35 mM NaCl + 25 Mm Na_2SO_4 , 0.4 mM Fe^{2+} , velocidad de flujo de 3.2 L min^{-1} , densidad de corriente 15 mA cm^{-2} , para concentraciones de RA1: (\blacktriangle) 0.096, (\blacksquare) 0.193 y (\bullet) 0.385 mM, equivalentes a 0.175, 0.35 y 0.71 mM DQO, respectivamente. (a) DQO normalizada contra el tiempo de electrólisis, (b) Eficiencia de corriente y (c) Consumo de energía por electrólisis 44

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Propiedades del Rojo Ácido 1.	4
Tabla 2.1. Características de los reactivos utilizados en la detección de cloro activo	15
Tabla 2.2. Características de los reactivos utilizados en el análisis de DQO	16
Tabla 2.3. Características de los reactivos utilizados en las pruebas de micro y macro electrólisis	16
Tabla 2.4. Especificaciones del reactor FM01-LC	18
Tabla 4.1. Resultados obtenidos en la degradación del colorante AR1	45

CAPITULO I. Antecedentes

1.1 Problemática de contaminación del agua.

Hablar sobre el agua nos lleva también a hablar del bien común de una sociedad, mercancía, economía, contaminación y cambio climático. No existe actividad humana en la que no se vea implicado el uso del agua, como resultado se presentan diversas problemáticas alrededor de esta, las cuales se han ido agravando en los últimos años debido al aumento de su demanda.

Existe una gran relación entre la disponibilidad de los recursos naturales y el bienestar de las sociedades humanas, las cuales hacen uso del agua en diversas actividades, tales como actividades industriales de manufactura, en la agricultura, de consumo e higiene. El desarrollo de estas sociedades se ve afectado con los cambios en la disponibilidad y calidad del agua (Duran-Encalada et al., 2016).

En los últimos años se ha presentado un aumento significativo en las actividades industriales. Como resultado de sus procesos de extracción y transformación de recursos usados como bienes de consumo, las descargas de aguas residuales industriales se han convertido en una de las principales fuentes de contaminación.

En México se estima que más del 70 % de los cuerpos de agua presentan algún grado de contaminación, lo que genera graves problemas de disponibilidad. Por su escasez, baja calidad, pocas posibilidades de renovación, su irregular distribución y el constante crecimiento de la demanda, la ineficiencia de su uso y el aumento de los niveles de contaminación, el agua en nuestro país se ha convertido en un asunto de seguridad nacional. Su uso y abuso lo hacen no sustentable (Ortiz and Donath, 2013).

Gran variedad de contaminantes es generada diariamente por las diversas ramas industriales. Recientemente se ha puesto mayor atención en los contaminantes persistentes y emergentes por su alto grado de complejidad y difícil degradación. Ejemplo de estos, son los colorantes generados por la industria textil.

1.2 Industria textil.

Un mayor desarrollo de las ciudades se ve reflejado gracias a la industrialización de estas. Se ha observado que en años recientes el desarrollo industrial ha ido en aumento, jugando un papel importante en el progreso de las sociedades. La industria textil es una de las actividades manufactureras más importantes a nivel mundial.

En México, el sector textil juega un papel fundamental en la producción y en la economía nacional. Debido a que ha tenido un aporte importante en ámbitos económicos y sociales; esta se ha denominado una industria dinámica y productiva. Esta industria es la cuarta actividad manufacturera a nivel nacional, encontrándose en segundo lugar de exportaciones y considerada como una de las principales generadoras de impuestos de trabajo. De acuerdo con el INEGI, la industria textil contribuye con el 0.7% de la producción del producto interno bruto (PIB) nacional y con un 4% del PIB manufacturero.

Los procesos de producción de la industria textil demandan grandes cantidades de agua, principalmente la industria de tejidos húmedos, tales como la mercerización, teñido, blanqueo y acabado (Holkar et al., 2016). Aproximadamente, fábricas textiles consideradas como medianas empresas, consumen 200 litros de agua por kilogramo de tela procesada. De acuerdo con el banco mundial, el tratamiento de teñido y acabado generan alrededor del 17 al 20 por ciento de las aguas residuales industriales (Kant, 2012).

La industria textil es considerada como una de las principales generadoras de contaminantes del agua, debido a los químicos como ácidos, colorantes, almidón, surfactantes dispersos y jabones de metales, usados y eliminados durante sus procesos de fabricación, produciendo grandes cantidades de aguas residuales con altos índices de color y constituidas por compuestos difícilmente biodegradables (Willets and Ashbolt, 2000).

Aproximadamente 10,000 diferentes colorantes sintéticos son producidos anualmente alrededor del mundo (Willets and Ashbolt, 2000). Cerca de 280, 000 toneladas de colorantes textiles son descargados en efluentes cada año debido a los grandes volúmenes de agua usados por esta industria (Brillas and Martínez-Huitle, 2015).

Los colorantes son considerados contaminantes orgánicos persistentes (COP's) debido a su alta estabilidad a la foto y biodegradación (Almeida et al., 2012; Ruiz et al., 2011). Estos contaminantes persistentes son considerados peligrosos debido a su toxicidad, distribución,

tendencia a la bio acumulación y potencial de biomagnificación, los cuales pueden ser introducidos fácilmente a la cadena alimenticia (Verhaert et al., 2017).

1.3 Colorantes.

Los colorantes son aquellos compuestos químicos con la capacidad de impartir color debido a los grupos cromóforos presentes en su estructura. Entre los grupos cromóforos se encuentran los grupos azo (-N=N-), carbonilo (-C=O-), grupos quinoides y grupos auxocromos como el amino, carboxilo, sulfonato e hidroxilo (García and Brillas, 2016; Waring and Hallas, 2013).

De acuerdo con sus propiedades químicas, al medio en el que son aplicados y a su mecanismo de acción sobre las fibras, los colorantes son clasificados como ácidos, básicos, directos, de tina, de azufre, reactivos, dispersos, de complejos metálicos, entre otros; incluyendo la antraquinona, trifenilmetilo y derivados de ftalocianina. Los colorantes ácidos se caracterizan por su carga negativa, mientras que, los colorantes básicos se encuentran cargados positivamente. Los colorantes aniónicos utilizados en la industria textil conocidos como mordantes contienen un ion metálico en su estructura, aquellos derivados del índigo natural son llamados colorantes de tina y los colorantes dispersos son compuestos no iónicos usados en dispersión acuosa (Brillas and Martínez, 2015).

Los colorantes son generalmente diseñados para resistir la biodegradación, por lo que son causantes de severos problemas ecológicos y ambientales, a consecuencia de esto, son considerados COP's, los cuales resultan ser tóxicos, carcinogénicos y mutagénicos (Allen, 1995).

Una gran variedad de colorantes es utilizada en los diferentes tipos de fibras, por ejemplo, en el teñido de fibras de algodón se utilizan colorantes llamados directos, reactivos y colorantes azo. En el caso del poliéster los más utilizados son los colorantes dispersos y los tipos azo, y colorantes ácidos son comúnmente utilizados en el teñido de lana y seda (Holkar et al., 2016). Un ejemplo de colorantes con buena solubilidad en agua son los reactivos, los cuales son fácilmente hidrolizados dando lugar a formas insolubles, ocasionando una pérdida aproximada del 4% de estos compuestos durante el teñido, siendo fácilmente desechados en las aguas residuales (Martínez and Brillas, 2009).

1.3.1 Colorantes Azo.

Los principales colorantes usados en la industria textil son los conocidos como colorantes azo. Cerca de 3000 colorantes de este tipo son utilizados actualmente en la industria textil representando aproximadamente un 70% de la producción total mundial. Estos colorantes se caracterizan por la presencia de uno o más grupos cromóforos del tipo azo (-N=N-), el cual es usualmente enlazado a anillos de benceno o naftalenos con grupos -OH y/o grupos -SO₃ laterales. Este tipo de colorantes han mostrado una alta persistencia en el ambiente acuático, como resultado de su alta resistencia a la biodegradación y a su baja remoción por tratamientos fisico-químicos y biológicos (Espinoza et al., 2016; García and Brillas, 2016).

1.3.2 Acid Red 1

El colorante Acid Red 1 (AR1) es un colorante tipo azo, el cual es altamente usado en la industria textil (Florenza et al., 2014), su estructura molecular se observa en la figura 1.1. Algunas de sus características se muestran en la tabla 1.1.

Se ha estudiado la toxicidad de este tipo de colorantes, encontrando que esta es inducida por grupos amino libres y N-acetilados. Dichos compuestos pueden ser hidrofóbicos o lipofóbicos, con un peso molecular muy bajo; lo que favorece su permeabilidad a través de la membrana celular. Durante su reducción son producidos metabolitos carcinógenos, mientras que iones nitronio se enlazan directamente al ADN y RNA (Rawat et al., 2016).

Tabla 1.1. Propiedades del colorante Acid Red 1.

Nombre IUPAC	Sodio 5-(acetilamino)-4-hidroxi-3-(2-fenildiacenil)-2,7-naftalenodisulfonato
Fórmula química	$C_{18}H_{13}N_3Na_2O_8S_2$
Nombre del color Index	Acid Red 1
Número CAS	3734-67-6
λ_{max} (nm)	506
Masa molecular (g/mol)	509.44

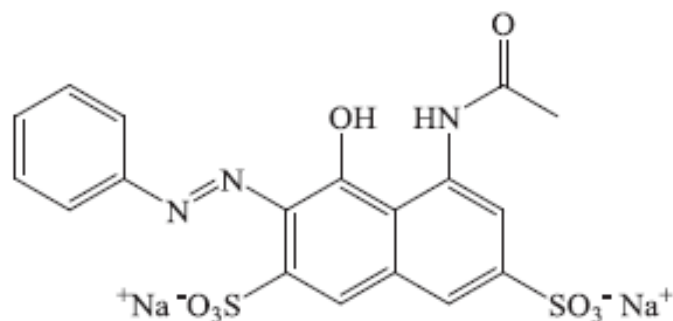


Figura 1.1. Estructura molecular del colorante Acid Red 1.

1.4 Métodos de tratamiento convencionales para colorantes textiles.

La gran producción de aguas residuales industriales con altos índices de contaminación ha generado el desarrollo de tratamientos efectivos para su descontaminación. Las técnicas fisicoquímicas incluyen la coagulación-floculación y el uso de membranas de adsorción. Sumado a estos métodos también se han estudiado tratamientos biológicos mediante el uso de lodos activados, descomposición aerobia y anaerobia, el uso de hongos y bacterias (Brillas and Martínez, 2015; Forgacs et al., 2004). A pesar de que estos procesos resultan ser económicos tienen ciertas limitantes para el tratamiento de COP's debido a su estabilidad química.

En una investigación realizada, 18 colorantes fueron tratados por lodos activados, donde únicamente tres de ellos fueron biodegradados (Shaul et al., 1991). Por otro lado, se ha demostrado que algunas bacterias son capaces de formar aminas carcinógenas, y como resultado de la gran variedad y complejidad de estos compuestos, no se puede establecer un método general, pues estos reaccionan de manera diferente de acuerdo con el tipo de bacteria y del contaminante (Platzek et al., 1999).

Los procesos de coagulación-floculación no han mostrado buenas eficiencias en el tratamiento de colorantes. Además, algunos compuestos resultan imposibles de tratar debido a la naturaleza de su carga, un ejemplo de ellos son los colorantes catiónicos. Estos tratamientos generan altas cantidades de lodos tóxicos y un alto contenido de sólidos disueltos que permanecen en el efluente (Brillas and Martínez, 2015; Liang et al., 2014; Yeap et al., 2014).

Técnicas de adsorción, y filtración también han sido estudiadas para el tratamiento de colorantes. Sin embargo, estas técnicas tienen ciertas limitantes como el ensuciamiento, costo y regeneración del material (Brillas and Martínez, 2015; Holkar et al., 2016; Koyuncu and Güney, 2013). Aunado a esto, es importante mencionar que en el uso de estos procesos no se lleva a cabo una degradación del colorante, únicamente se lleva a cabo su separación, generando residuos de difícil disposición.

A pesar de que los métodos convencionales han mostrado cierta capacidad de tratar aguas residuales con contenidos de colorantes, estos se ven limitados por factores como los costos de los materiales utilizados, la generación de lodos altamente contaminados, la regeneración de los materiales. En el caso de los procesos biológicos, estos requieren de grandes superficies y tiempos de tratamiento, al mismo tiempo que los microorganismos pueden generar compuestos altamente tóxicos (Brillas and Martínez, 2015).

1.5 Procesos de oxidación avanzada (POA).

Los POA's se caracterizan por la generación de agentes altamente oxidantes, uno de los más conocidos es el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) el cual, gracias a su alto potencial estándar de reducción ($E^\circ=2.8 \text{ V vs SHE}$), es el segundo agente oxidante después del flúor, el cual reacciona de manera no selectiva con la mayoría de los compuestos orgánicos, permitiendo su completa mineralización a dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O) (Florenza et al., 2014; Sirés et al., 2014). Estos radicales han mostrado mayores velocidades de oxidación a las observadas con otros oxidantes como el peróxido de hidrógeno y permanganato de potasio, mostrando una mejor destrucción de los colorantes en comparación con otros métodos.

Estos procesos tienen la capacidad de degradar los productos tóxicos iniciales, así como los subproductos creados de compuestos químicos, colorantes y pesticidas, esto bajo condiciones ambiente (Holkar et al., 2016). Entre estos procesos se tienen el reactivo Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, fotólisis $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, fotólisis O_3/UV , foto Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) y fotocátalisis heterogénea (Brillas and Martínez-Huitile, 2015). Sin embargo, estos procesos resultan ser peligrosos debido al manejo de ciertos reactivos los cuales resultan ser altamente tóxicos, por lo que los procesos electroquímicos de oxidación avanzada se presentan como una mejor alternativa.

1.5.1 Procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOA's).

Los PEOA's se caracterizan por la generación electroquímica in situ de radicales hidroxilos homogéneos ($\bullet\text{OH}$), los cuales, debido a su alto potencial redox estándar ($E^\circ = 2.80 \text{ V/SHE}$) son capaces de llevar a cabo una completa mineralización de una gran variedad de compuestos orgánicos de manera no selectiva (Florenza et al., 2014; Sirés et al., 2014).

Los PEOA's se han mostrado altamente eficientes en la degradación de una amplia variedad de contaminantes persistentes, entre ellos los colorantes, llevando a cabo su completa mineralización a dióxido de carbono, iones inorgánicos, o bien, su transformación a compuestos con un grado de toxicidad menor (Espinoza et al., 2016; Florenza et al., 2014; García y Brillas, 2016; Sirés et al., 2014).

Entre los PEOA's se encuentran la oxidación anódica, electro Fenton, ozono-catalizador, ozono/UV, peróxido de hidrógeno/UV, fotocátalisis heterogénea, foto electro-Fenton, electro Fenton solar (Brillas and Martínez, 2015; Sirés et al., 2014).

Estos procesos han mostrado ciertas ventajas en el tratamiento de compuestos recalcitrantes (Brillas et al., 2012; Espinoza et al., 2016; Poyatos et al., 2010).

- Bajo costo de reactivos usados.
- Amigables con el ambiente.
- Condiciones seguras de trabajo.
- Altas eficiencias de degradación de contaminantes orgánico.

1.5.1.1 Proceso electro-Fenton, fotoelectro-Fenton y fotoelectro-Fenton solar.

Los procesos Fenton son considerados como POA's ya que llevan a cabo la generación in situ de radicales $\bullet\text{OH}$. La producción de dichos oxidantes se lleva a cabo gracias a la reacción generada entre el H_2O_2 y Fe^{2+} , mejor conocidos como reactivos Fenton (Sirés et al, 2014).

El EF lleva a cabo la continua generación electroquímica del H_2O_2 debido a la reducción catódica del O_2 (1.1) (Espinoza et al., 2016; Sirés et al., 2014).



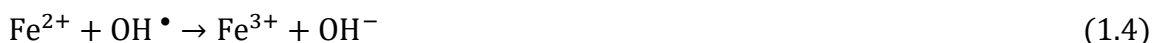
El poder oxidativo de los procesos Fenton se debe a la descomposición catalítica del H₂O₂ por el catalizador Fe²⁺ para la generación de agentes oxidantes, dando lugar a la conocida reacción de Fenton (1.2) (Espinoza et al., 2016; Salazar et al., 2011).



Gracias a las ecuaciones (1.1-1.2) y a la regeneración del Fe²⁺ por la reducción de la especie Fe³⁺ en el cátodo (1.3) (Espinoza et al., 2016; Thiam et al., 2015), el proceso Fenton electroasistido resulta ser más eficiente que el proceso Fenton convencional, evitando el manejo de reactivos tóxicos como el H₂O₂.



Es importante mencionar que para tener un buen comportamiento catalítico del par redox Fe³⁺/Fe²⁺ se debe trabajar a valores de pH entre 2.8 y 3 (Sirés et al., 2014). Otra variable importante que influye en las eficiencias del proceso es la concentración adecuada de catalizador, se ha reportado una concentración de 0.5 mM Fe²⁺ como la óptima en estos procesos, mientras que, por otro lado, un exceso de dicho compuesto favorece la reacción parásita donde el exceso de Fe²⁺ consume los agentes oxidantes, de acuerdo con la ecuación (1.4), disminuyendo así la eficiencia de estos (Oturán et al., 2018).



Una de las desventajas del proceso EF es la formación de complejos de Fe(II) y Fe(III), obtenidos como subproductos. El proceso FEF ha resultado una buena alternativa para solucionar dicho problema mediante la exposición a la radiación UV, la cual afecta de manera directa al contaminante presente en la solución, favoreciendo además el proceso de mineralización mediante la producción adicional de [•]OH por la foto reducción del Fe(OH)²⁺ (1.5) y la regeneración del Fe(II) mediante la descarboxilación de complejos formados con el Fe³⁺ (1.6) (Espinoza et al., 2016, Sirés et al., 2014).



El proceso FEF ha sido uno de los PEOA's más importantes pues este ha mostrado la capacidad de regenerar el catalizador mediante la reducción catódica, mediante la fotólisis

de especies de Fe(III) y la foto-d Descarboxilación de sus complejos gracias a la exposición de radiación UVA, de acuerdo con las ecuaciones (1.5) -(1.6) (Pérez et al., 2015).

El proceso FEFS se presenta como una alternativa al FEF ya que hace uso de una fuente de energía limpia y renovable, evitando el uso de una lámpara UVA. Realizando una comparación con los procesos convencionales de tratamiento, una de las ventajas más importantes que tiene la aplicación de FEFS en el tratamiento de aguas residuales con contaminantes orgánicos, es que estos no generan lodos como residuos, los cuales pueden resultar bastante tóxicos para el medio ambiente, y aunado a esto, el uso de una fuente natural de energía.

Se han realizado estudios sobre la aplicación del proceso FEFS (Espinoza et al., 2016; García and Brillas, 2016; Pérez et al., 2015a; Thiam et al., 2015) mostrando resultados favorables en la degradación de contaminantes persistentes, así como las ventajas que este presenta, con un gran interés en su aplicación en el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil. Anualmente se tiene una alta producción de colorantes sintéticos, los cuales comprenden aproximadamente 10,000 especies diferentes, de las cuales pocas han sido estudiadas por métodos electroquímicos, y, por lo tanto, por el método de FEFS (Brillas and Martínez, 2014).

El uso de estas tecnologías nos permite estudiar la degradación de una gran diversidad de colorantes existentes, logrando así, disminuir el gran impacto que estos tienen hacia el ambiente y como consecuencia a la salud humana.

1.5.2 Proceso tipo Fenton en presencia de cloro activo.

La presencia de especies en solución puede influir en las eficiencias de los procesos, pues estas pueden conducir a la generación de compuestos oxidantes capaces de participar en la mineralización de los contaminantes. Uno de los principales oxidantes auxiliares que ha sido ampliamente estudiado son las especies de cloro activo (Cl_2 , HClO , ClO^-) (Martínez-Huitle et al., 2015). Dichas especies han mostrado la capacidad de oxidar una gran variedad de contaminantes orgánicos cerca de la superficie del electrodo o en el seno de la solución. El pH determina la especie de cloro activo presente en la solución, Cl_2 , HClO y ClO^- predominan a valores de pH <3.0 , $3.0-8.0$ y > 8.0 , respectivamente (Oturán et al., 2018).

La producción de estas especies se lleva a cabo mediante la oxidación del ion cloruro Cl^- , generando cloro, ácido hipocloroso e/o hipoclorito (Cl_2 , HClO , ClO^-) de acuerdo con las ecuaciones (1.7) – (1.9) (Aguilar et al., 2017, Martínez-Huitle et al., 2015).



La reacción clásica de Fenton donde el H_2O_2 reacciona con el catalizador Fe^{2+} , puede ser reemplazada en presencia de estas especies de cloro activo, dando lugar a un proceso tipo Fenton, donde el HClO reacciona con el catalizador Fe^{2+} para la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ (1.10) (Aguilar et al., 2017, Kishimoto and Sugimura, 2010)



1.6 Celdas electroquímicas en los procesos Fenton.

La mayoría de los estudios sobre procesos Fenton han sido realizados a nivel laboratorio, utilizando volúmenes de solución pequeños. Estos estudios incluyen sistemas de celda dividida y no dividida. El uso de celdas divididas evita la descomposición anódica de compuestos como el H_2O_2 , esto mediante el uso de una membrana la cual impide que la solución del lado del cátodo y del ánodo se mezclen. Una de las desventajas que esta configuración presenta es la necesidad de aumentar la concentración del electrolito soporte debido al alto potencial de celda requerido (Moreira et al., 2017).

Dentro de estos estudios también se tienen el uso de celdas acopladas a sistemas pre-piloto, utilizadas en el tratamiento de volúmenes mayores de solución. Celdas tipo filtro prensa han causado un interés particular en los procesos electroquímicos. Debido a la desventaja que las celdas divididas presentan, estos estudios se han enfocado más al uso de celdas no divididas ya que requieren potenciales de celda menores en los procesos de electrólisis (Brillas et al., 2009). Además, es importante mencionar que el uso de sistemas a nivel pre-piloto facilitará el proceso de escalamiento, lo cual ayudará a que estos procesos puedan ser implementados en un futuro a nivel industrial en el tratamiento de aguas residuales reales.

1.6.1 Reactor FM01-LC.

El control de ciertos parámetros como lo son la hidrodinámica, distribución de corriente y potencial; requieren de un buen diseño en la geometría tanto del reactor como del electrodo, los cuales influyen de manera importante en la cinética y el transporte de masa de las especies electroactivas, y por consecuencia en las eficiencias de los procesos. Es importante tener un control en el ambiente de reacción, teniendo la capacidad de identificar las variables que afectan significativamente al proceso, así como entender que es lo que está ocurriendo, como por ejemplo el transporte de masa (Rivera et al., 2015).

La caracterización de celdas electroquímicas tiene como objetivo realizar un diseño óptimo para que estas sean simples, de fácil instalación y mantenimiento, bajo costo, y su posible integración con otros procesos no solo a nivel laboratorio, también a nivel industrial. De acuerdo con estudios realizados por diversos autores, el reactor tipo filtro-prensa FM01-LC ha mostrado buen comportamiento en temas de transporte de masa, distribución de corriente y potencial, generando una reproducibilidad de los procesos que se llevan a cabo en ella (Pérez et al., 2015b; Rivera et al., 2015).

El reactor FM01-LC es una celda electroquímica tipo filtro prensa, con un área electroactiva de 64 cm^2 , sus electrodos planos están acomodados en una configuración de placa y marcos paralelos como se observa en la Figura 1.2. Se han utilizado diversos tipos de electrodos, tales como electrodos 3D metálicos y de carbón, con recubrimiento metálico y de superficies nanoestructuradas (Rivera et al., 2015).

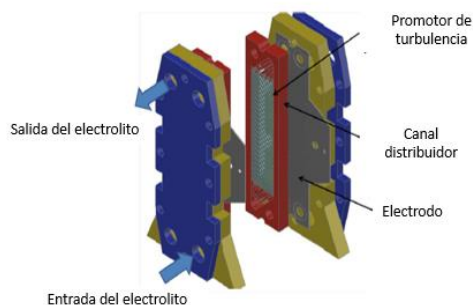


Figura 1.2. Reactor FM01-LC (Rivera et al., 2015).

El reactor FM01-LC ha resultado ser un equipo óptimo en procesos electroquímicos, su área puede ser fácilmente incrementada, de fácil construcción y acoplamiento de diversos electrodos, separadores y membranas, gracias a su amplia variedad de material de electrodos este resulta ser químicamente resistente. Además, gracias a la facilidad de colocar promotores de turbulencia, este reactor ha mostrado un uniforme transporte de masa, hidrodinámica y una buena distribución de corriente y potencial en diversos procesos electroquímicos (Nava et al., 2006; Pérez et al., 2013; Rivera et al., 2015).

1.7 Foto reactores.

Tecnologías solares de fotocatalisis han sido aplicadas en el tratamiento de aguas residuales, utilizando colectores solares los cuales son capaces de percibir los fotones para que estos sean introducidos a un reactor el cual es capaz de promover reacciones catalíticas. El uso de la luz solar acoplada a los procesos de fotocatalisis para destruir ciertos contaminantes como los compuestos orgánicos fue demostrado por investigaciones a mediados de los años 80 (Ajona and Vidal, 1999).

Los colectores solares son clasificados de acuerdo con el grado de concentración, el cual está relacionado con la temperatura que puede ser alcanzada en el sistema. Para ello existe una clasificación de acuerdo con su factor de concentración (C), dicho factor es una relación entre el área de apertura del colector y el área de absorbente. El área de apertura se encuentra definida como aquella que intercepta la radiación, mientras que el área absorbente es el área de la componente que recibe la radiación solar. Existen tres grupos en los que estos colectores son clasificados: (i) colectores estáticos no concentrados o de baja concentración (hasta 150°C), (ii) de concentración media o media temperatura (150°C hasta 400°C) conocidos como colectores cilindro-parabólicos (PTC's por sus siglas en inglés); (iii) sistemas de alta concentración o alta temperatura (más de 400°C) (Malato et al., 2004).

Esta última clasificación únicamente considera el proceso térmico basado únicamente en el almacenamiento y concentración de la mayor cantidad posible de fotones sin considerar la longitud de onda. Los procesos fotoquímicos utilizan únicamente la energía de los fotones (longitudes de onda pequeñas) para favorecer ciertas reacciones, por lo tanto, es importante un óptimo diseño del reactor capaz de reflejar apropiadamente la longitud de onda necesaria

para que dichas reacciones de interés se lleven a cabo, de acuerdo con esto, la temperatura no juega un papel importante (Malato et al., 2004).

1.7.1 Colectores cilindro-parabólicos compuestos (CPC's).

Estos dispositivos se encuentran dentro de la clasificación de baja concentración, y se presentan como la mejor opción para los procesos foto catalíticos ya que estos presentan características de dos tipos de colectores: concentran la radiación solar manteniendo las propiedades de los colectores de placa plana, siendo estáticos y colectando la radiación difusa. Este tipo de colectores han mostrado una mayor eficiencia solar ya que en comparación con los colectores parabólicos, estos hacen uno de la luz UV directa y difusa (Herrmann et al., 1998; Malato et al., 2004,).

Los colectores CPC reflejan la luz la cual es distribuida por todo el receptor tubular lo que genera que casi toda la circunferencia del tubo sea iluminada dando como resultado que toda la luz incidente en el foto reactor sea la misma que está llegando a la placa plana como se observa en la Figura 1.3 (Malato et al., 2004).

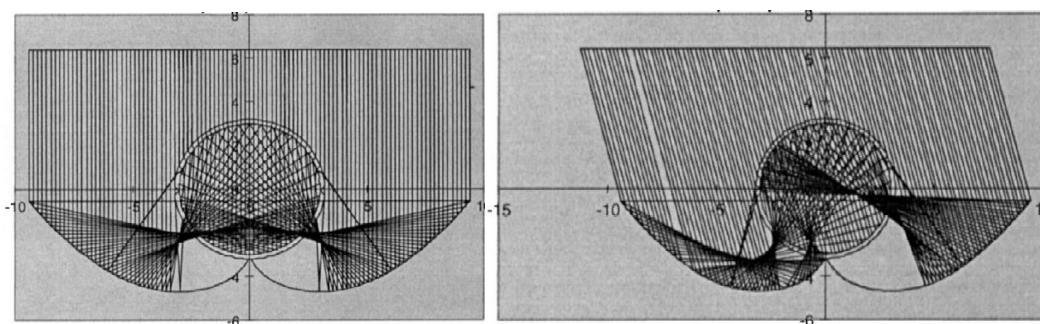


Figura 1.3. Ejemplos de la radiación reflejada en un CPC (Ajona and Vidal, 1999).

1.8 Planta foto electro-Fenton solar.

En la Figura 1.4 se muestra un diagrama de la planta FEFS equipada con un reactor electroquímico FM01-LC acoplado a una foto reactor CPC, con un reservorio de 6 L de solución a tratar. Es sistema trabaja en recirculación, la solución pasa primero a la celda electroquímica y posteriormente pasa al CPC antes de retornar al tanque de almacenamiento.

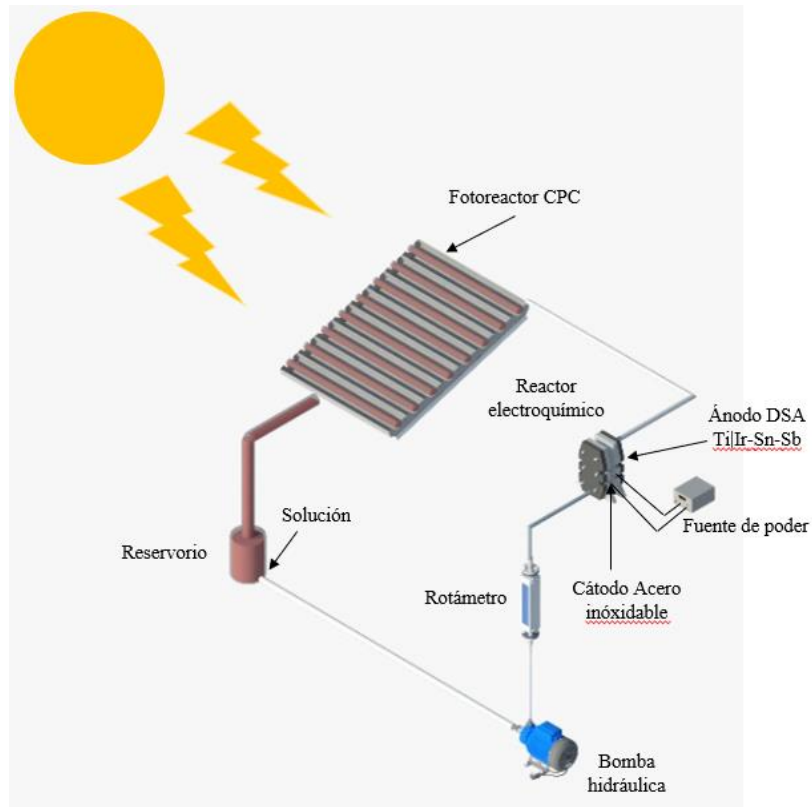


Figura 1.4. Esquema de planta FEFS a utilizar en la degradación de AR1.

CAPITULO II. Desarrollo experimental.

En este capítulo se presenta una descripción detallada de los reactivos y equipos utilizados en el desarrollo de la investigación. Además, se describen de manera precisa las metodologías y procedimientos empleados en la obtención de los resultados. Como primera parte se describen los estudios de microelectrólisis realizados para la obtención de la ventana de potencial anódica, posteriormente se realizaron los estudios correspondientes para la caracterización de la producción de cloro activo y la evidencia de la reacción tipo Fenton, via *bulk* electrolisis en la planta que acopla el reactor electroquímico y el CPC en operación *batch* con recirculación. Como parte final se describe la metodología realizada en la degradación del colorante textil AR1 mediante el análisis de la demanda química de oxígeno.

2.1 Reactivos y equipo

2.1.1 Reactivos.

Para el análisis de detección de cloro activo se utilizaron los reactivos Dietil-p-fenilendiamina (DPD), EDTA disódico, fosfato disódico anhidro (Na_2HPO_4), fosfato mono-potásico anhidro (KH_2PO_4), permanganato de potasio (KMnO_4), en la Tabla 2.1 se mencionan algunas de sus características.

Tabla 2.1. Características de los reactivos utilizados en la detección de cloro activo.

Nombre	Fórmula	Peso Molecular (g/mol)	Pureza (%)	Marca
Dietil-p-fenilendiamina	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$	262.33	≥ 98	Sigma Aldrich
EDTA disódico	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	372.24	100.2	J.T Baker
Fosfato disódico heptahidratado	$\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	268.07	98.2	Fermont
Fosfato mono-potásico anhidro	KH_2PO_4	136.09	99.3	Fermont
Permanganato de potasio	KMnO_4	158.03	101.6	Fermont

Para el análisis de la demanda química de oxígeno se utilizaron los reactivos: Dicromato de potasio (K_2CrO_7), sulfato de mercurio ($HgSO_4$), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y sulfato de plata (Ag_2SO_4), algunas de sus características se mencionan en la Tabla 2.2. En estudios de micro y macro-electrólisis se utilizaron los reactivos cloruro de sodio ($NaCl$), sulfato de sodio (Na_2SO_4), sulfato ferroso hepta-hidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y colorante Acid Red 1 (AR1), algunas de sus características se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.2. Características de los reactivos utilizados en el análisis de DQO.

Nombre	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Pureza (%)	Marca
Dicromato de potasio	K_2CrO_7	294.19	≥ 99.5	Sigma Aldrich
Sulfato de mercurio	$HgSO_4$	296.65	98	Mallinckrodt Chemicals
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98.08	97.04	Fermont
Sulfato de plata	Ag_2SO_4	311.80	98.6	J.T Baker

Tabla 2.3. Características de los reactivos utilizados en las pruebas de micro y macro electrólisis.

Nombre	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Pureza (%)	Marca
Cloruro de sodio	$NaCl$	58.44	99	Karal
Sulfato de sodio	Na_2SO_4	142.04	99	Karal
Sulfato ferroso hepta-hidratado	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278.02	99	Fermont
Ácid red 1	$C_{18}H_{13}N_3Na_2O_8S_2$	509.42	60	Sigma Aldrich

2.1.2 Equipos

2.1.2.1 Equipos utilizados en estudios de micro electrólisis.

Los estudios de micro electrólisis se llevaron a cabo en una celda de arreglo de tres electrodos con capacidad de 50 mL mostrada en la Figura 2.1a. La celda fue acoplada a un Compact Pine Rotator (CPR) modelo AFCPRB con 115 VAC o 230 VAC y 50/60 Hz de potencia, con una capacidad de velocidad de 100 a 8000 RPM (Figura 2.1b). Se utilizó un potenciostato SP 150 Biologic® (Figura 2.1c) para la obtención de las curvas de polarización, los datos fueron obtenidos mediante el software EC- Lab®. Los potenciales medidos y mostrados en este trabajo se presentan contra el electrodo estándar de hidrógeno (SHE por sus siglas en inglés).

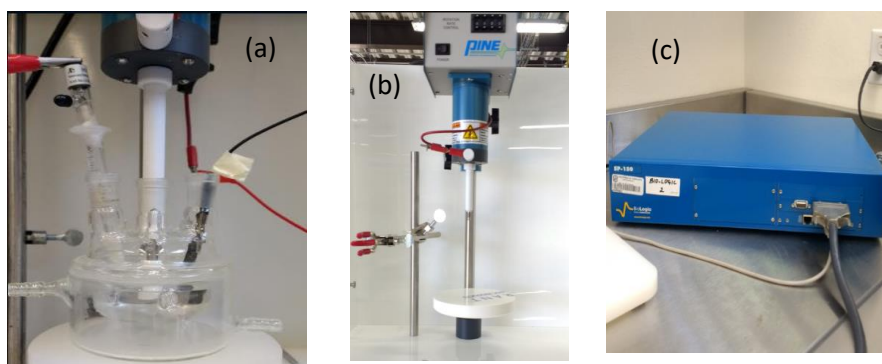


Figura 2.1. (a) Celda de arreglo de tres electrodos, (b) Compact Pine rotator y (c) Potenciostato Biologic®.

2.1.2.2 Equipos utilizados en estudios de macro electrólisis.

2.1.2.2.1 Reactor tipo filtro prensa FM01-LC.

En los estudios de macro electrólisis para la caracterización de especies de cloro activo y la degradación del colorante ARI se utilizó el reactor FM01-LC (Figura 2.2a) tipo filtro-prensa. Este reactor cuenta con un ánodo DSA Ti|Ir-Sn-Sb elaborado por el método Pechini de acuerdo con la metodología reportada por Aguilar (2017), mostrado en la Figura 2.2b, un cátodo de acero inoxidable y un promotor de turbulencia tipo D (Rivera et al., 2015). Las especificaciones del reactor se muestran en la Tabla 2.4.

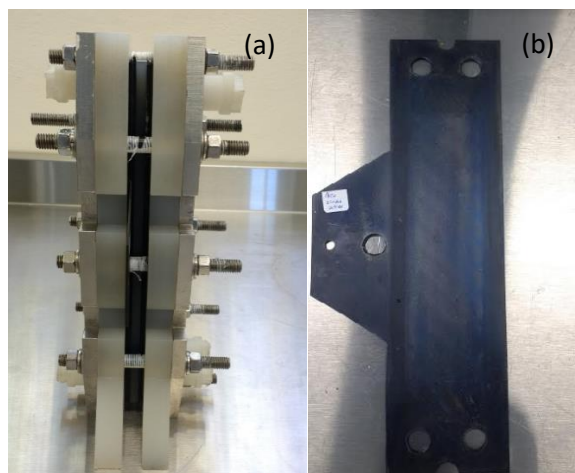


Figura 2.2. (a)Reactor FM01-LC utilizado en las pruebas de macro-electrólisis, (b) electrodo DSA Ti|Ir-Sn-Sb.

Tabla 2.4. Especificaciones del reactor FM01-LC

Altura del electrodo (B)	4.0 cm
Longitud del electrodo (L)	16 cm
Espacio entre electrodos (S)	0.55 cm
Área del electrodo	64 cm ²
Promotor de turbulencia	Malla plástica tipo D; ^a DC y ^b DL=11.0 mm

^aDC= Dimensión interna de la diagonal corta de la malla

^bDC= Dimensión interna de la diagonal larga de la malla

2.1.2.2.1 Planta pre-piloto del proceso foto electro-Fenton Solar.

La planta pre-piloto utilizada para el proceso FEFS fue diseñada por el equipo de trabajo (Figura 2.3). Esta planta está equipada con el reactor FM01-LC acoplado a un foto reactor tipo CPC para trabajar por lotes en recirculación, el volumen de muestra a tratar es de 6 L, el cual es bombeado por una bomba hidráulica 4-MD-HC de la marca Little Giant con 115V-50/60 Hz de potencia. La solución pasa primero por un reactor electroquímico el cual está

equipado con un ánodo Ti|Ir-Sn-Sb, un cátodo de acero inoxidable y un promotor de turbulencia tipo D.



Figura 2.3. Planta pre-piloto utilizada para el proceso foto electro-Fenton solar en presencia cloro activo.

Para los ensayos de FEFS se tiene acoplado al sistema un foto reactor tipo CPC con un factor de concentración de 1, cuenta con 4 tubos de acrílico, con una capacidad de 1.4 L, los tubos se encuentran conectados a colectores de aluminio. El foto reactor tiene una inclinación de 21° , orientado al sur para un almacenamiento directo de los rayos del sol en la Universidad de Guanajuato (latitud: $21^\circ 01' 04'' N$) (Pérez et al., 2017).

Para las pruebas de macro electrólisis se utilizó una fuente de poder de la marca BK PRECISION[®] DC 2621^a.

2.1.2.3 Equipos analíticos.

Para las pruebas de detección de cloro y el análisis de disminución de color se utilizó un espectrofotómetro UV-visible Perkin Elmer_Lambda 35 (Figura 2.4) el cual está conectado a un PC para el almacenamiento y lectura de los datos generados.



Figura 2.4. Espectrofotómetro UV-visible Perkin Elmer Lambda 35.

Para el análisis del decaimiento de la DQO se utilizó el reactor TR125 ORBECO HELLIGE con una capacidad de 25 tubos, un temporizador que controla el tiempo de digestión que va de 30, 60 y 120 minutos, y la capacidad de proporcionar temperaturas de 100, 120 y 150 °C, mostrado en la Figura 2.5. Para la lectura de las muestras se utilizó un espectrofotómetro portable modelo DR 2800™ de la marca HACH mostrado en la Figura 2.6. Los datos fueron obtenidos directamente del equipo.



Figura 2.5 Reactor de digestión utilizado para el análisis de DQO de las muestras.



Figura 2.6. Espectrofotómetro HACH utilizado en el análisis de DQO.

2.2 Metodología.

2.2.1 Estudios de micro-electrólisis.

Para determinar la ventana de potencial donde se favorece la producción de especies de cloro activo, se realizaron estudios de micro-electrólisis mediante la técnica de voltametría de barrido lineal (VBL) con una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación del disco (100, 200, 300 y 400 rev min^{-1}). La técnica se llevó a cabo en un medio mixto de electrolito soporte con una concentración de 25 mM de Na_2SO_4 y 35 mM de NaCl , ajustando el pH a un valor de 3 con H_2SO_4 . Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo DSA Ti|Ir-Sn-Sb de disco rotatorio, con un área superficial de 0.125 cm^2 , una barra de grafito como contra electrodo y un electrodo de sulfatos saturados (SSE) como electrodo de referencia.

2.2.2 Estudios de macroelectrólisis en planta FEFS para la caracterización de la producción de cloro activo.

2.2.2.1 Detección de cloro activo mediante técnica colorimétrica.

Para la detección de especies de cloro activo se utilizó una técnica espectrofotométrica, donde el compuesto N,N-Dietil-p-fenilendiamina (DPD) participa como indicador, el cual reacciona con las especies de cloro activo y pasa de una solución incolora a una solución rosada, esto ocurre mediante la reacción mostrada en la Figura 2.7, es importante mencionar que a concentraciones muy elevadas de especies de cloro la generación de la imina incolora se ve favorecida (Harp, 2002).

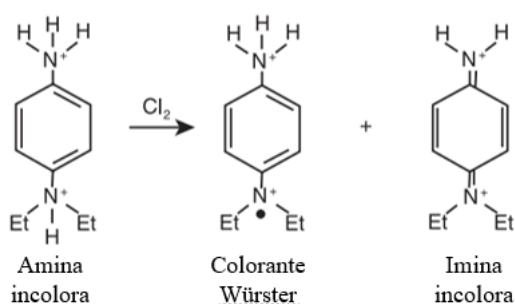


Figura 2.7 Reacción de oxidación del compuesto DPD indicador de cloro activo.

Se prepara una solución indicadora disolviendo 1.1 g de DPD en agua acidificada con 20 mL de ácido sulfúrico al 10% v/v, se añaden 25 mL de una solución de EDTA disódico al 0.8%,

posteriormente se afora a 1000 mL con agua tridestilada, esta solución debe conservarse en un frasco color ámbar.

Para la solución tampón de fosfatos se diluyen 24 g de Na_2HPO_4 y 46 g de KH_2PO_4 con agua destilada. Una vez disueltos se mezclan con 100 mL de EDTA al 0.8%, aforar a un volumen de 1000 mL con agua destilada.

Para la construcción de la curva de calibración se prepara una solución equivalente a 1000 mg L^{-1} de cloro activo, disolviendo 0.891 g de KMnO_4 y aforando a 1000 mL con agua destilada.

La curva de calibración se obtuvo con soluciones de KMnO_4 equivalentes a concentraciones de 0.05 a 4 ppm de cloro activo, tomando 10 mL de la muestra y añadiendo 0.5 mL de buffer de fosfatos y 0.5 mL de DPD, la absorbancia se mide transcurridos 2 min, la lectura de las muestras se hace a una longitud de onda de 515 nm, longitud de onda a la que se presenta el pico característico del DPD en presencia de cloro activo. De la curva de calibración realizada se obtuvo la siguiente relación $\text{Abs}=0.159[\text{Cl}_2]$ la cual fue utilizada para la detección de cloro en las pruebas de macro-electrólisis, donde la concentración está dada en mg L^{-1} .

Las soluciones que fueron medidas en el espectrofotómetro se prepararon tomando 10 mL de muestra, añadiendo 0.5 mL del buffer de fosfatos y 0.5 ml del indicador DPD, la lectura se hizo pasados 2 min. Las soluciones que presentaron un color rosa muy fuerte fueron diluidas tomando 1 ml de muestra y aforando a 10 mL, se multiplicó por el factor de dilución para conocer la concentración correcta de cloro activo.

2.2.2.2 Estudio del potencial anódico en la producción de cloro activo en el reactor FM01-LC.

Para tener evidencia de la capacidad del ánodo de producir cloro activo se realizaron pruebas trabajando a potencial anódico constante. De acuerdo con los resultados obtenidos en los estudios de micro-electrólisis se seleccionaron tres potenciales anódicos para ser estudiados, 1.56, 1.69 y 1.88 V vs SHE, los cuales fueron monitoreados con el electrodo de referencia SSE. El volumen de solución a tratar fue de 6 L, con una concentración de 25 mM Na_2SO_4 y 35 mM de NaCl, el pH fue ajustado a un valor de tres, pH al cual se presentan las especies de cloro activo de interés y a una velocidad de flujo de 3.2 L min^{-1} .

Para las mediciones de cloro activo se tomaron muestras de 10 mL cada 5 minutos los primeros 15 minutos de electrólisis, para las muestras posteriores se realizaron diluciones tomando 1 mL de muestra y aforando a 10 mL con agua destilada, así hasta los 360 minutos de electrólisis.

2.2.2.3 Evidencia de la reacción tipo Fenton en presencia de ácido hipocloroso.

Se realizaron ensayos en presencia del ion Fe^{2+} para comprobar que la reacción tipo Fenton se estaba llevando a cabo y con ella la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$).

En estas pruebas se utilizaron las condiciones de volumen y concentración de electrolito detalladas en la sección 2.2.2.2, seleccionando un potencial anódico de 1.88 V vs SHE y una velocidad de flujo de 4.8 L min^{-1} . Los ensayos se realizaron en presencia de dos diferentes concentraciones del catalizador Fe^{2+} , 0.1 y 0.4 mM.

Para las mediciones de cloro activo se tomaron muestras de 10 mL cada 5 minutos los primeros 15 minutos de la electrólisis, para las muestras posteriores se realizaron diluciones tomando 1 mL de muestra aforando a 10 mL con agua destilada, así hasta los 360 minutos de electrólisis. Todas las muestras fueron filtradas previo al análisis ya que los compuestos de hierro formados provocaban cierta turbidez de la muestra, la cual puede interferir en las lecturas de absorbancia.

2.2.3 Estudios de macroelectrólisis en la FEFS: Degradación del colorante AR1 mediante el proceso tipo fotoelectro-Fenton solar en presencia de ácido hipocloroso.

2.2.3.1 Método de análisis de la demanda química de oxígeno (DQO).

La determinación de los compuestos orgánicos se realizó mediante el análisis de la DQO utilizando el método de reflujo cerrado (APWA, AWWA, WEF, 1992).

El método es aplicable a muestras con concentración hasta 1000 mg L^{-1} de DQO y una concentración de cloruros que no exceda una concentración de 1000 mg L^{-1} . Es importante mencionar que la precisión del método disminuye a concentraciones bajas de DQO, teniendo un límite de detección del 6 mg L^{-1} .

La concentración de masa de oxígeno es equivalente a la cantidad de dicromato consumida, considerando la siguiente relación:

1 mol de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) es equivalente a 3 moles de Oxígeno (O).

En este análisis se utilizaron dos soluciones, una solución digestora preparada con K_2CrO_7 y HgSO_4 y una solución catalizadora elaborada con H_2SO_4 y Ag_2SO_4 .

Para la construcción de la curva de calibración se preparó solución madre de referencia de Ftalato de potasio ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$), con una concentración equivalente a 10 000 mg L^{-1} de DQO. Para la curva de calibración se prepararon diluciones de referencia correspondientes a diferentes concentraciones de DQO.

Para la preparación de la muestra se tomaron 2 mL de la muestra a la cual se iba a medir la DQO y se adicionaron en un tubo con tapa, esto se realizó por duplicado. Posteriormente se añadieron 1 mL de la solución digestora y 2 mL de la solución catalizadora, es importante adicionar en ese orden para disminuir la interferencia de iones cloruro. Una vez sellado el tubo, se agitó cuidadosamente para homogenizar la solución liberando los gases formados, en esta parte se debe tener especial cuidado ya que la reacción que se lleva a cabo es exotérmica. Para la calibración del espectrofotómetro se preparó un blanco con 2 mL de agua destilada, 1 mL de solución digestora y 2 mL de solución catalizadora. Una vez preparadas las muestras son llevadas a digestión a una temperatura de 150°C durante dos horas en una placa de digestión. Transcurrido el tiempo de digestión, se sacan las muestras y se dejan enfriar a temperatura ambiente, leer las muestras en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 600 nm.

2.2.3.2 Estudios de macroelectrólisis para la degradación del colorante textil AR1.

Para todos los estudios de macroelectrólisis se llevó a cabo el tratamiento de un volumen de solución de 6 L, utilizando un medio mixto de electrolito soporte con en un medio 35 mM NaCl + 25 Mm Na_2SO_4 y un flujo de 3.2 L min^{-1} . El pH de las soluciones fue ajustado a un valor de 3 con una solución de H_2SO_4 al 10%. En cada una de las pruebas realizadas se tomaron muestras cada 15 minutos la primera hora del proceso, posteriormente las muestras fueron tomadas cada hora hasta 8 horas de electrólisis. Se llevó a cabo el análisis de disminución de color y DQO para cada una de las muestras tomadas.

Para el estudio de la influencia de la concentración de catalizador se llevó a cabo el tratamiento de la solución con las características mencionadas anteriormente, con una concentración de orgánico de 0.193 mM de AR1 (0.35 mM DQO). Las concentraciones de catalizador estudiadas en la degradación del colorante fueron 0.1, 0.3, 0.4 y 0.5 mM de Fe^{2+} .

Una vez obtenida la concentración óptima de catalizador se estudió la influencia de la densidad de corriente para el tratamiento de con las mismas concentraciones con las características de electrolito soporte ya mencionadas y una concentración de colorante de 0.193 mM de RA1 (0.35 mM DQO). Las densidades de corriente estudiadas fueron 5, 10, 15 y 20 $mA\ cm^{-2}$.

En el estudio de la influencia de la concentración del colorante se utilizaron las mejores condiciones de concentración de catalizador y densidad de corriente para el tratamiento de un volumen de solución de 6 L con las características ya mencionadas, las concentraciones de colorante evaluadas fueron de 0.096, 0.193, 0.385 mM de AR1, equivalentes a 0.17, 0.35 y 0.71 mM DQO, respectivamente.

La disminución del color fue determinada mediante la disminución de la absorbancia (A) relacionada al grupo azo presente en la molécula midiendo a $\lambda_{max}=506\ nm$ en un espectrofotómetro UV-visible Perkin Elmer_Lambda 35. El porcentaje de eliminación de color fue calculado con la siguiente ecuación (Aguilar et al., 2017):

$$\% \text{ de remoción de color} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (2.1)$$

Donde A_0 y A indican la absorbancia de la solución inicial y al tiempo t , respectivamente.

El índice de la demanda química de oxígeno (DQO) fue determinado mediante el método de tubo cerrado usando $K_2Cr_2O_7$ midiendo a $\lambda=600\ nm$ empleando un espectrofotómetro HACH. El pH de las muestras fue ajustado a 5 para detener la reacción Fenton, estas fueron filtradas con filtros de la marca Walkman con poros de 45 μm . De acuerdo con los datos obtenidos de DQO se calculó la eficiencia de corriente de acuerdo con la Ecuación 2.2 (Brillas et al., 2009):

$$\%EC = \frac{(\Delta DQO)_t F V_s}{8 I t} \times 100 \quad (2.2)$$

Donde $(\Delta DQO)_t$ representa la eliminación de DQO ($\text{g O}_2 \text{ L}^{-1}$), F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), V_s es el volumen de la solución tratada (L), 8 es el factor de conversión de la masa equivalente de oxígeno (g eq^{-1}), I es la corriente aplicada (A) y t es el tiempo de electrólisis (s).

El consumo energético por electrólisis fue calculado como sigue, de acuerdo con la Ecuación 2.3 (Brillas et al., 2009):

$$CE (\text{kWh } (\text{g DQO})^{-1}) = \frac{E_{\text{celda}} I t}{(\Delta DQO)_t V_s} \quad (2.3)$$

donde E_{cell} es el potencial de celda promedio (V), I es la corriente aplicada (A), t es el tiempo de electrólisis (h), $(\Delta DQO)_t$ es la disminución en la DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) a un tiempo de electrólisis t y V_s es el volumen de la solución a tratar (L).

CAPITULO III. Caracterización de la producción de cloro activo.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los estudios de caracterización de la producción de especies de cloro activo utilizando un electrodo DSA de Ti|Ir-Sn-Sb-óxidos. Como primera parte se presentan las curvas de polarización obtenidas en los estudios de microelectrólisis, de las cuales fueron obtenidos los potenciales a estudiar para evidenciar la capacidad del ánodo de producir cloro activo. Posterior a esto se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de macroelectrólisis para la caracterización de la producción de cloro activo en el reactor FM01-LC en batch con recirculación. Para elucidar la capacidad del electrodo de producir cloro activo se realizaron pruebas a diferentes potenciales anódicos. Es importante tener evidencia de que la reacción tipo Fenton se está llevando a cabo y con ello la producción de los agentes oxidantes de interés, por lo que, diferentes concentraciones de Fe^{2+} fueron añadidas analizando su influencia en la concentración de cloro activo producido. Como última parte se presenta la influencia de la densidad de corriente (j) en la producción de cloro activo, lo cual es importante ya que; para estudios posteriores para la degradación del colorante, es necesario tener una concentración en exceso de dichas especies.

3.1 Estudios de micro electrólisis: Curvas de polarización.

Para determinar el dominio de potencial al cual se trabajó se realizaron las curvas de polarización en un medio mixto de sulfatos y cloruros, a un pH de 3. Las curvas no mostraron influencia de la hidrodinámica en la reacción de oxidación cloruro a cloro activo como se muestra en la Figura 3.1. La forma aparente de la curva señala la probable oxidación simultanea del agua, Ecuación 3.1. Las curvas presentan una fluctuación característica atribuida la evolución de oxígeno a partir de $E > 1.9 \text{ V vs SHE}$.



Debido a que las curvas de polarización no permitieron distinguir la oxidación del cloruro, es necesario realizar estudios de macro-electrólisis. Estas pruebas serán conducidas a $1.56 \leq E \leq 1.88 \text{ V vs SHE}$, donde se cree se ve favorecida la oxidación de cloruro a HClO , Ecuación 1.7.

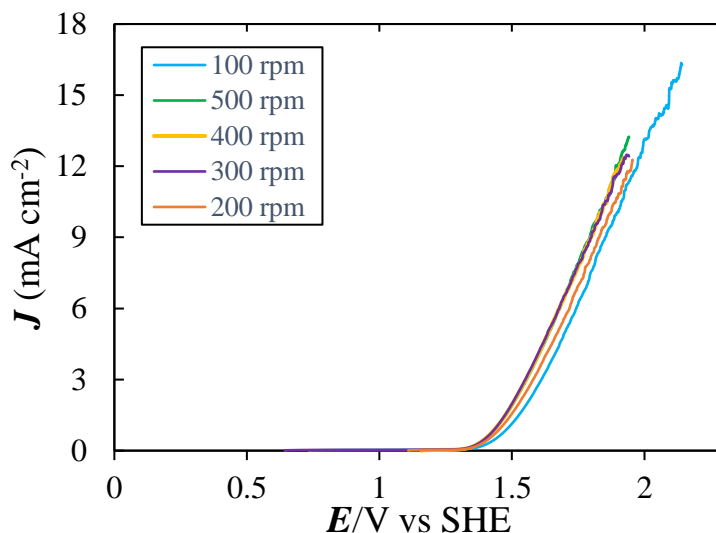


Figura 3.1. Curva de polarización anódica I vs E obtenida para la oxidación del agua de un electrolito soporte de concentración 25 mM de Na_2SO_4 y 35 mM NaCl a pH 3, utilizando un electrodo de disco rotatorio de óxidos de $\text{Ti}|\text{Ir-Sn-Sb}$, $A_{\text{DRE}} = 0.125 \text{ cm}^2$, a diferentes velocidades de rotación. Aplicando una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} .

3.2 Influencia del potencial anódico en la producción de cloro activo en la planta pre-piloto utilizando un electrodo DSA $\text{Ti}|\text{Ir-Sn-Sb}$.

Se realizaron pruebas para estudiar la capacidad del electrodo de óxidos $\text{Ti}|\text{Ir-Sn-Sb}$ de producir cloro activo, los ensayos se llevaron a cabo en un medio mixto de sulfatos y cloruros en la planta pre-piloto descrita en el capítulo anterior. Todas las pruebas se realizaron a un flujo de 3.2 L min^{-1} , estudiando tres diferentes potenciales anódicos. La Figura 3.2 muestra la acumulación de cloro activo a diferentes tiempos de electrólisis.

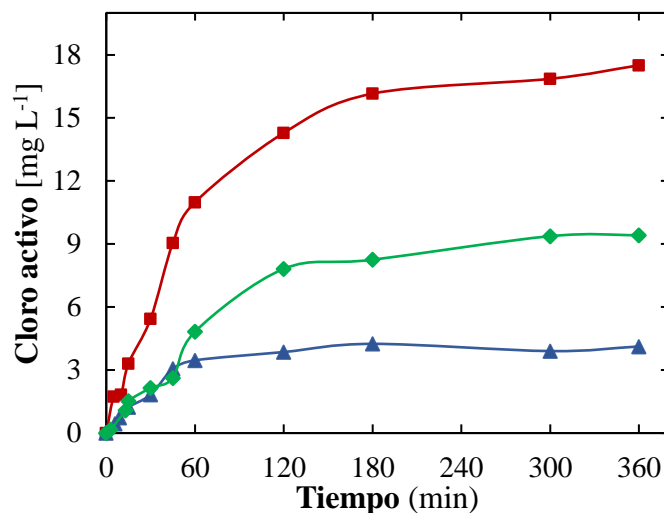
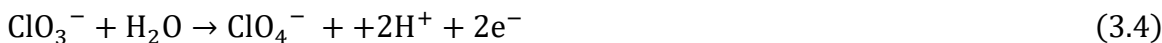


Figura 3.2. Concentración de cloro activo vs. tiempo de electrólisis para el tratamiento de 6 L de una solución de concentración 35 mM de NaCl+25 mM Na₂SO₄ a pH 3.0 usando una planta de flujo con un reactor electroquímico FM01-LC equipado con un ánodo Ti|Ir-Sn-Sb de A_e = 64 cm² y un cátodo de acero inoxidable, un flujo de 3.2 L min⁻¹ y tres potenciales anódicos: (▲) 1.56, (◆) 1.69 y (■) 1.88 V vs SHE.

Como se puede observar a un potencial de 1.56 V vs SHE una concentración casi constante se obtiene después de 75 min de electrólisis, obteniendo una concentración cercana a 4 mg L⁻¹. En el caso del potencial de 1.69 V vs SHE la concentración de cloro activo se vuelve casi constante después de los 120 min de electrólisis, alcanzando una concentración de cloro cercana a 8 mg L⁻¹. Por otro lado, al aplicar un potencial de 1.88 V vs SHE se observa un aumento significativo en la concentración de cloro comparado con los potenciales anteriores, para este caso la concentración de cloro se vuelve casi constante después de transcurridos 180 min de electrólisis, obteniendo una concentración cercana a los 17 mg L⁻¹ de cloro activo.

Como se observa en los tres casos, la producción de cloro se estabiliza en cierto punto, esto es de esperarse debido a que las velocidades de generación de cloro provenientes de la oxidación de Cl⁻ se vuelven iguales a las velocidades de destrucción mediante la oxidación de los iones ClO₂⁻, ClO₃⁻ y ClO₄⁻ como se muestra en las reacciones (3.2-3.5) (Aguilar et al., 2017).





De acuerdo con los resultados obtenidos de estos experimentos, el potencial anódico de 1.88 V vs SHE fue elegido para el estudio referente a la evidencia de la reacción tipo Fenton.

3.3 Evidencia de la reacción tipo Fenton en presencia de cloro activo.

La Figura 3.3 muestra la concentración de cloro activo generado en el tratamiento de un volumen de 6 Litros de solución con una concentración 35 mm NaCl + 25 mm Na₂SO₄ a la cual le fueron añadidas dos concentraciones de Fe²⁺ para demostrar si la reacción tipo Fenton se lleva a cabo a estas condiciones. Las concentraciones de catalizador fueron seleccionadas considerando la estequiometría de la reacción Fenton (Ecuación 1.10).

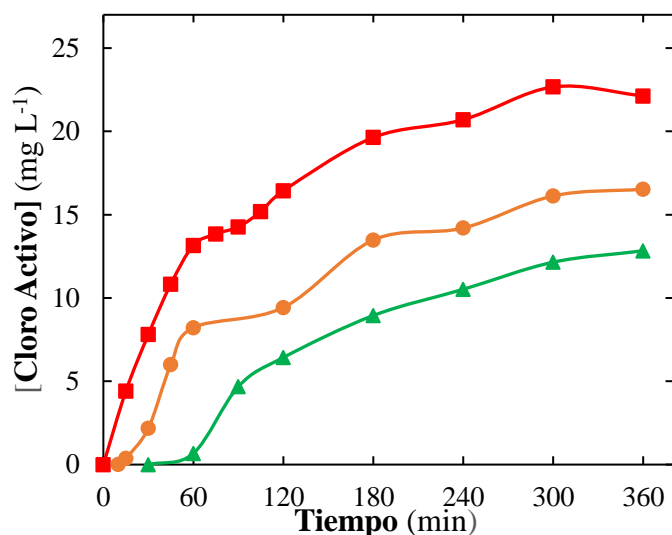


Figura 3.3 Concentración de cloro activo vs tiempo de electrólisis para el tratamiento de 6 L de solución con una concentración de 35 mm NaCl + 25 mm Na₂SO₄ a pH 3, a potencial anódico de 1.88 V vs SHE, con un ánodo Ti|Ir-Sn-Sb de A_e = 64 cm², cátodo de acero inoxidable, a una velocidad de flujo de 4.8 L min⁻¹. Diferentes concentraciones de Fe²⁺ fueron añadidas: (■) Sin Fe²⁺, (●) 0.1 y (▲) 0.4 mM Fe²⁺.

Para una concentración de 0.1 mM de Fe²⁺ se observa una menor producción de cloro activo que en ausencia de hierro, produciéndose una concentración aproximada de 16 mg L⁻¹, mientras que para una concentración de 0.4 mM de Fe²⁺ la concentración de cloro activo es

mucho menor a la obtenida en ausencia de Fe^{2+} con una concentración aproximada de 12 mg L^{-1} transcurridos 360 minutos de electrólisis.

Los resultados obtenidos comprueban que la reacción tipo Fenton se está llevando a cabo, como era de esperarse la concentración de estas especies disminuye en presencia de Fe^{2+} debido a que este reacciona con el HClO, además está reportado que los radicales $\bullet\text{OH}$ participan en reacciones parásitas de oxidación (3.2)-(3.5) lo cual disminuye las especies de Cl^- generando una menor producción de Cl_2 . Aunado a esto, la presencia de especies de Fe^{3+} son otro indicador de la reacción Fenton, de acuerdo con la ecuación (1.10).

3.4 Influencia de la densidad de corriente en la producción de especies de cloro activo.

Para poder llevar a cabo los estudios correspondientes en la degradación del colorante es necesario aplicar las condiciones adecuadas de flujo y densidad de corriente que proporcionen una concentración en exceso de especies de cloro activo (HClO). Por lo que se analizó la influencia que tiene la densidad de corriente en la producción de estas, evaluando la eficiencia de corriente y el consumo energético referentes al proceso electroquímico.

En la Figura 3.4a se muestra la concentración de cloro activo a diferentes tiempos de electrólisis, aplicando diferentes densidades de corriente. Se observa claramente la influencia de este parámetro en la concentración de cloro activo producida, la cual aumenta conforme la densidad de corriente lo hace. Obteniendo una concentración en exceso de cloro activo de 1.9 y 2.2 mM , aplicando densidades de corriente de 15 y 20 mA cm^{-2} , respectivamente.

Para determinar la densidad de corriente a utilizar para estudios posteriores, se realizó el cálculo de la eficiencia de corriente mediante la ecuación (3.5).

$$\varphi = \left(\frac{nF(\Delta C)V}{It} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

Donde φ es el porcentaje de eficiencia de corriente, n el número de electrones participantes en la reacción (Ecuación 1.7), F la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), ΔC es la diferencia de concentración del HClO (mol L^{-1}), V es el volumen de la solución en L, I es la corriente aplicada (A), t tiempo en s.

En la Figura 3.4 b se observan mayores eficiencias a valores de j de 15 y 20 mA cm⁻², 50 y 52% respectivamente.

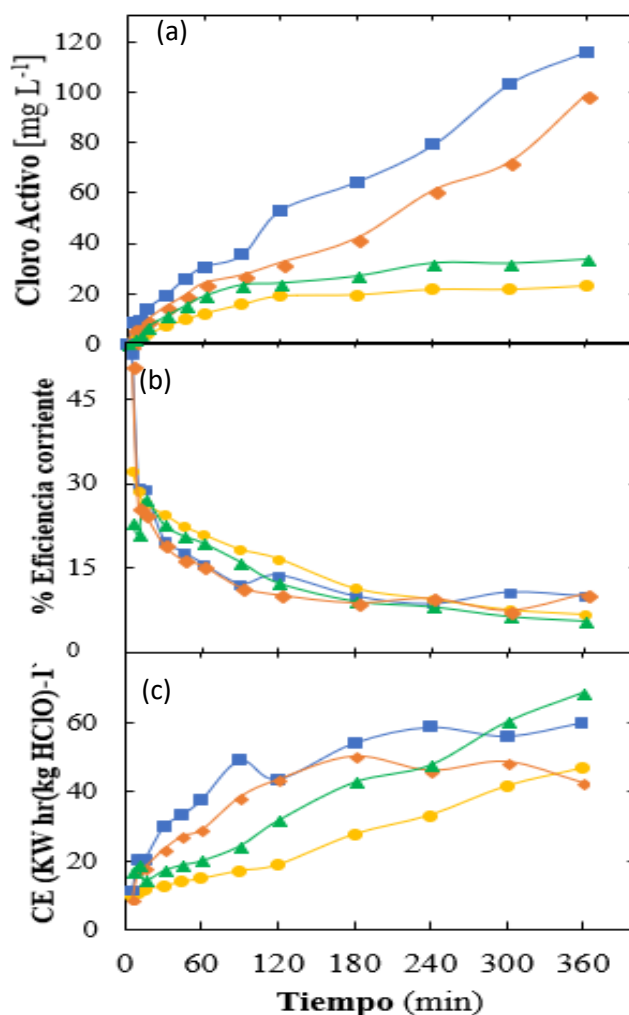


Figura 3.4. Estudio de la influencia de la densidad de corriente en la producción de cloro activo utilizando ánodo óxidos Ti| Ir-Sn-Sb, cátodo de acero inoxidable, $A_e = 64\text{cm}^2$, 6 L de solución 35 mM NaCl + Na_2SO_4 mM, pH 3, velocidad de flujo 3.2 L min^{-1} . a) Concentración de cloro activo a diferente tiempo de electrólisis, b) Eficiencia de corriente, c) Consumo energético. Valores de j : (●) 5, (▲) 10, (◆) 15 y (■) 20 mA cm⁻².

Para complementar los resultados se calculó el consumo energético con la siguiente ecuación:

$$CE \text{ kW hr (Kg HClO)}^{-1} = \frac{E_{cel}It}{(\Delta C_{HClO})V_s} \quad (3.4)$$

Donde E_{cel} es el potencial de la celda en V, I corriente aplicada (A), t tiempo de electrólisis en (h), ΔC_{HClO} cambio de la concentración del cloro activo en Kg y V_s el volumen de la solución en L.

En la Figura 3.4c se observa un incremento en el consumo de energía de electrólisis conforme se aplica una mayor densidad de corriente. De acuerdo con los resultados obtenidos se seleccionó una densidad de corriente de 15 mA cm^{-2} para realizar estudios posteriores, ya que esta mostró la capacidad de generar una concentración de cloro activo en exceso para el proceso de mineralización, mostró buenas eficiencias de corriente y consumos energéticos menores a los producidos al usar una densidad de corriente de 20 mA cm^{-2} .

CAPITULO IV. Degradación del colorante Rojo Ácido 1 mediante fotoelectro-Fenton solar en presencia de cloro activo.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la degradación del colorante textil AR1 mediante el proceso tipo fotoelectro-Fenton solar en presencia de ácido hipocloroso generado electrocatalíticamente. En la primera parte se presentan los estudios realizados para evaluar la influencia del catalizador Fe^{2+} en la mineralización del contaminante, en esta parte se utilizaron las condiciones de velocidad de flujo y densidad de corriente obtenidas en el capítulo anterior. Una vez que se obtuvo la concentración del catalizador con la cual se alcanzaron los mejores resultados en la degradación del colorante, se realizó el estudio de la influencia de la densidad de corriente en el proceso. Para evaluar la robustez del proceso, en la última parte, se presentan los resultados para la degradación de diferentes concentraciones iniciales del colorante AR1. En cada uno de los estudios se midió la degradación del colorante mediante el análisis de la DQO, evaluando las eficiencias de mineralización y consumo de energía de electrólisis.

4.1 Influencia de la concentración de catalizador Fe^{2+} .

La concentración de catalizador es una de las variables a considerar en el proceso de acuerdo con la estequiometría de la reacción Fenton (Ecuación 1.10). Las primeras pruebas fueron realizadas en un medio de 35 mM NaCl + 25 mM Na_2SO_4 a pH 3, con una concentración de 0.193 mM AR1 (0.35 mM DQO), una velocidad de flujo de 3.2 L min^{-1} y concentraciones de Fe^{2+} entre 0.1 y 0.5 mM, mediante FEFS aplicando $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$ la cual mostró buenas eficiencias en la producción de especies de cloro activo.

La Figura 4.1a muestra el porcentaje de eliminación de color, midiendo a $\lambda=506 \text{ nm}$, contra el tiempo de electrólisis para diferentes concentraciones de catalizador. La decoloración de la solución se ve ligeramente influenciada por la concentración de catalizador, se observa como a una concentración de 0.1 mM Fe^{2+} la decoloración es más rápida, sin embargo, a un tiempo de 120 min las diferentes pruebas alcanzan porcentajes de eliminación de color similares entre 95 y 97 %. Lo cual nos indica que el proceso tipo Fenton en presencia de HClO resulta ser eficiente en la eliminación del color, alcanzando altos porcentajes de eliminación a tiempos cortos de electrólisis. La constante cinética de decoloración fue calculada mediante el análisis de la disminución de la absorbancia a lo largo de la electrólisis.

La Figura 4.1b muestra un comportamiento cinético de decoloración, considerando una cinética de pseudo-primer-orden llevando a cabo la linealización de la disminución de la absorbancia ($\ln(A_0-A_t/A_0)$). Mostrando velocidades aparentes de decoloración (K_{dec}) de acuerdo con la pendiente obtenida en las gráficas, con valores de 0.0308, 0.0203, 0.0228 y 0.0155 para concentraciones de Fe^{2+} de 0.1, 0.3, 0.4 y 0.5 mM, respectivamente.

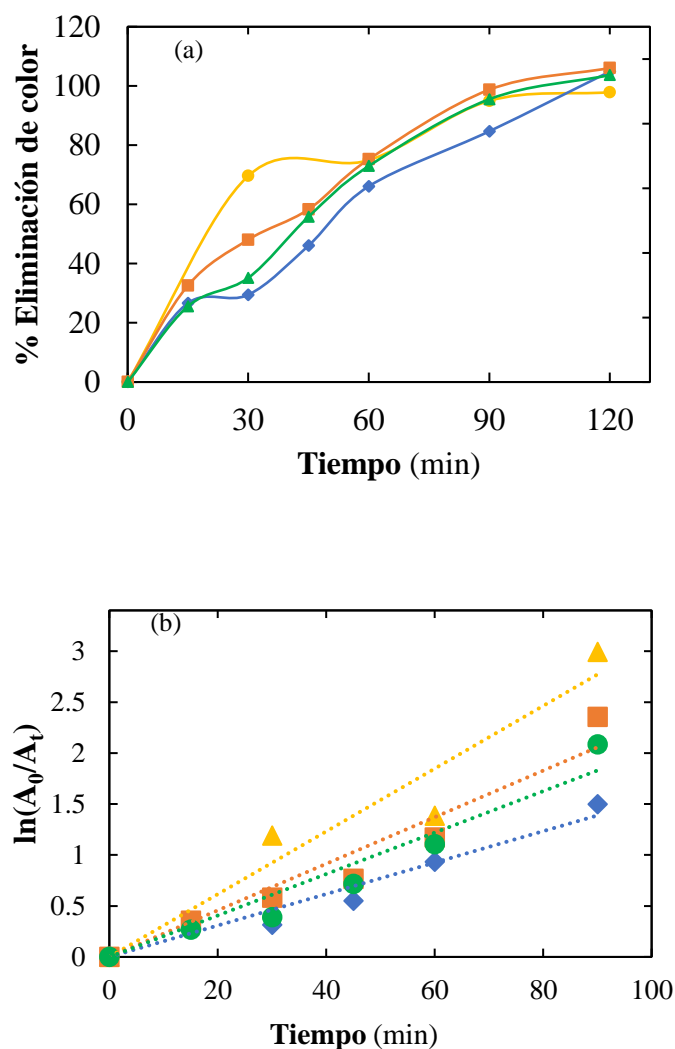


Figura 4.1. Efecto de la concentración de Fe^{2+} en el porcentaje de eliminación de color para el tratamiento 6 L de solución con 0.193 mM RA1 en un medio 35 mM NaCl + 25 Mm Na₂SO₄, $A_e= 64$ cm² con una velocidad de flujo de 3.2 L min⁻¹ y una densidad de corriente de 15 mAcm⁻² para concentraciones de Fe^{2+} : (▲) 0.1, (●) 0.3, (■) 0.4 y (◆) 0.5 mM. (a) Porcentaje de eliminación de color. (b) Análisis cinético para la eliminación de color considerando una reacción de pseudo- primer orden.

La Figura 4.2a muestra la disminución normalizada de la DQO respecto al tiempo, donde se observa claramente la influencia del catalizador en el proceso de degradación. De acuerdo con los resultados obtenidos se observa una mayor disminución de DQO a una concentración de 0.4 mM Fe²⁺ lo cual nos indica que a dicha concentración la producción de •OH incrementa. Por otro lado, al añadir una concentración de 0.5 mM Fe²⁺ la disminución de la DQO es menor, lo cual indica un exceso de catalizador favoreciendo la reacción parásita (4.1) (Coria et al., 2018), limitando el poder de oxidación del proceso.



La Figura 4.2b presenta las eficiencias de corriente para la disminución de la DQO, donde se comprueba que la concentración óptima de catalizador es de 0.4 mM Fe²⁺ dando las mayores eficiencias de corriente con valores de más del 100 %, mientras que a una concentración de 0.5 mM Fe²⁺ las eficiencias obtenidas son muy bajas evidenciando la presencia de reacciones parásitas como la mostrada en la ecuación (4.1). Aunado a esto, la Fig. 4.2c muestra un menor consumo energético de electrólisis a una concentración de 0.4 mM Fe²⁺ mientras que a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5 mM de Fe²⁺ dicho consumo incrementa con el tiempo.

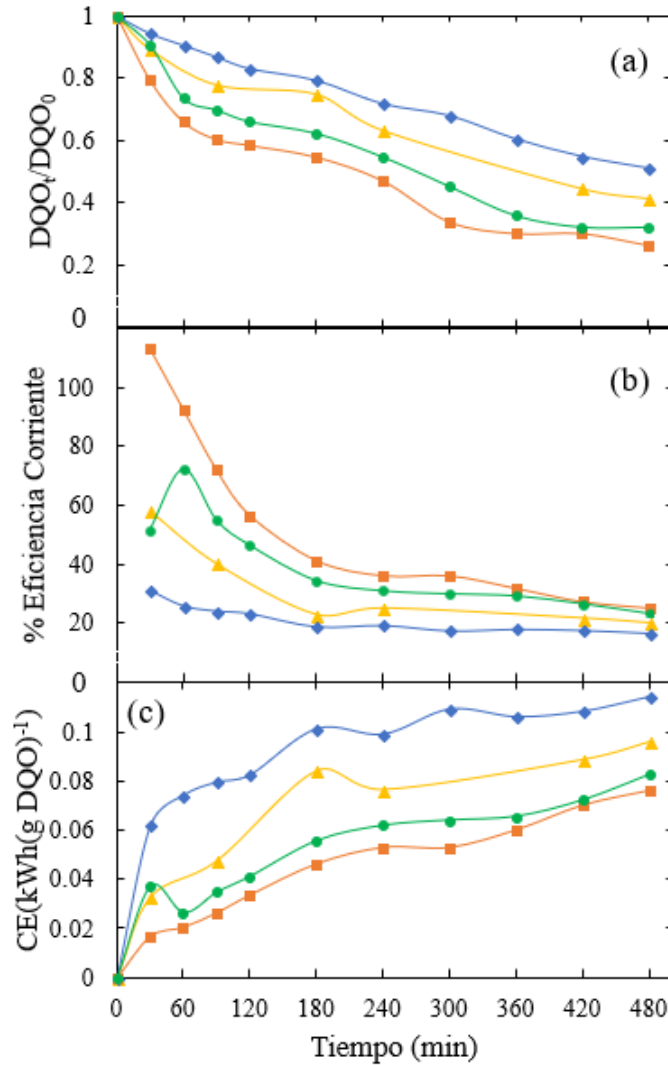


Figura 4.2. Estudios de DQO en 6 L de solución con 0.193 mM RA1 (0.35 mM DQO) en un medio 35 mM NaCl + 25 Mm Na₂SO₄, A_e=64 cm², velocidad de flujo de 3.2 L min⁻¹ y $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$. Concentraciones de Fe²⁺: (▲) 0.1, (●) 0.3, (■) 0.4 y (◆) 0.5 mM. (a) DQO normalizada contra el tiempo de electrólisis, (b) Eficiencia de corriente y (c) Consumo de energía por electrólisis.

4.2 Influencia de la densidad de corriente.

La densidad de corriente es una variable de operación importante ya que determina la producción de cloro activo mediante la oxidación anódica de las especies Cl⁻ de acuerdo con la Ecuación (1.7). Se realizaron diversas pruebas para la degradación del colorante mediante FEFS, estudiando el efecto de la densidad de corriente (j) en un medio de 35 mM NaCl + 25 mM Na₂SO₄ a pH 3, una concentración de 0.193 mM AR1, velocidad de flujo de 3.2 L min⁻¹

y 0.4 mM Fe²⁺, aplicando valores de j de 5, 10, 15 y 20 mA cm⁻². La Figura 4.3a muestra el porcentaje de color removido a $\lambda=506$ nm contra el tiempo de electrólisis aplicando diferentes densidades de corriente. Se observa una importante influencia en la pérdida de color cuando j aumenta de 5 a 20 mA cm⁻². A valores de j de 5 y 10 mA cm⁻² se obtuvieron porcentajes de eliminación de color de 89 y 98 %, respectivamente después de 240 minutos de electrólisis, mientras que a j mayores de 15 y 20 mA cm⁻² se obtuvieron los mismos porcentajes de eliminación a un tiempo menor de 180 y 120 minutos de electrólisis, respectivamente. Dicho comportamiento evidencia una mayor producción de cloro activo conforme la densidad de corriente aumenta, dando como resultado una mayor y más rápida eliminación de color.

La cinética de decoloración fue analizada mediante la disminución de la absorbancia contra tiempo de electrólisis. La Figura 4.3a muestra la disminución de la absorbancia linealizada, la cual se analizó con una cinética de pseudo-primer-orden mostrando velocidades aparentes de decoloración (K_{dec}) de acuerdo con la pendiente obtenida en las gráficas, con valores de 0.0092, 0.0151, 0.0229 y 0.0262 para j de 5, 10, 15 y 20 mA cm⁻², respectivamente.

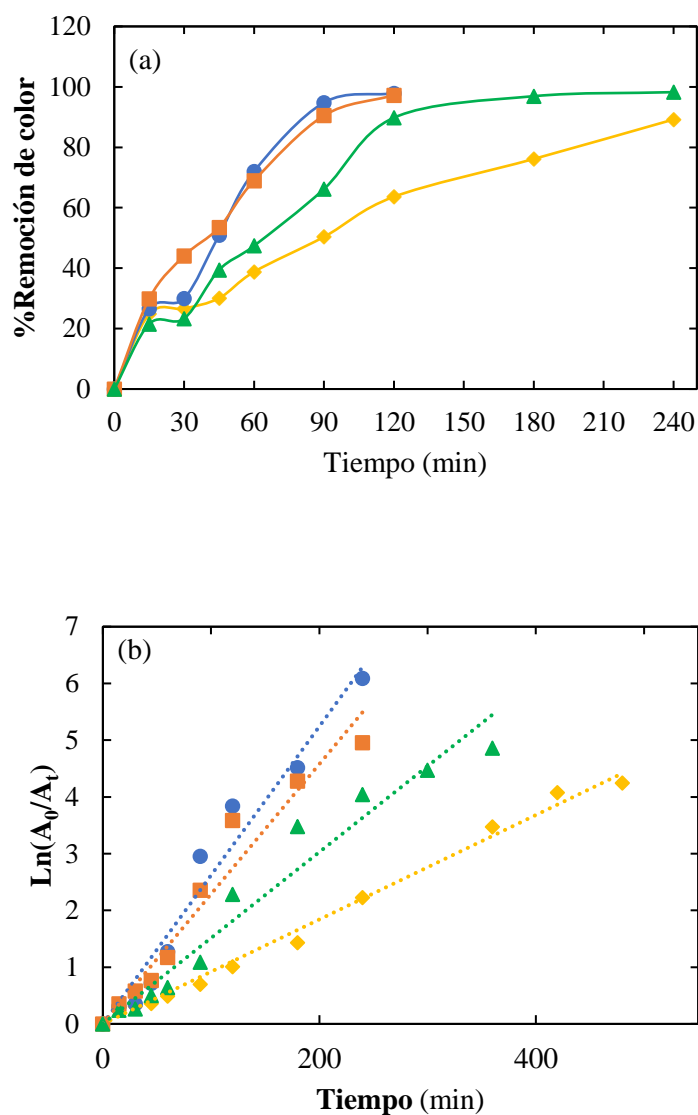


Figura 4.3. Efecto de la densidad de corriente en el porcentaje de eliminación de color para el tratamiento 6 L de solución con 0.193 mM RA1 en un medio 35 mM NaCl + 25 Mm Na₂SO₄, $A_e=64$ cm², velocidad de flujo de 3.2 L min⁻¹ y 0.4 mM Fe²⁺ para valores de j : (◆) 5, (▲) 10, (■) 15 y (●) 20 mA cm⁻². (a) Porcentaje de eliminación de color. (b) Análisis cinético para la eliminación de color considerando una reacción de pseudo- primer orden.

La Figura 4.4a muestra la disminución normalizada de la DQO respecto al tiempo, donde la disminución de DQO se ve favorecida conforme la densidad de corriente aumenta, esta tendencia coincide con la eliminación del color, debido a que a una mayor densidad de corriente la producción de especies de cloro activo aumenta. Sin embargo, se ve una menor

disminución en la DQO a $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ lo cual puede atribuirse a que reacciones parásitas, mostradas en las Ecuaciones (3.2)-(3.5), de destrucción de las especies de cloro se vean favorecidas y, además, al tener una mayor concentración de especies de cloro activo podría favorecerse la generación de compuestos más estables.

La Figura 4.4b presenta las eficiencias de corriente para la disminución de la DQO, donde se comprueba que la j óptima de catalizador es de 15 mA cm^{-2} dando las mayores eficiencias de corriente con valores de más del 100 %, mientras que a $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ las eficiencias obtenidas son muy bajas evidenciando la producción de compuestos más estables y difíciles de degradar. Aunado a esto, la Figura 4.4c muestra un menor consumo energético de electrólisis a un valor de $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$ mientras que a 10, 15 y 20 mA cm^{-2} dicho consumo incrementa con el tiempo.

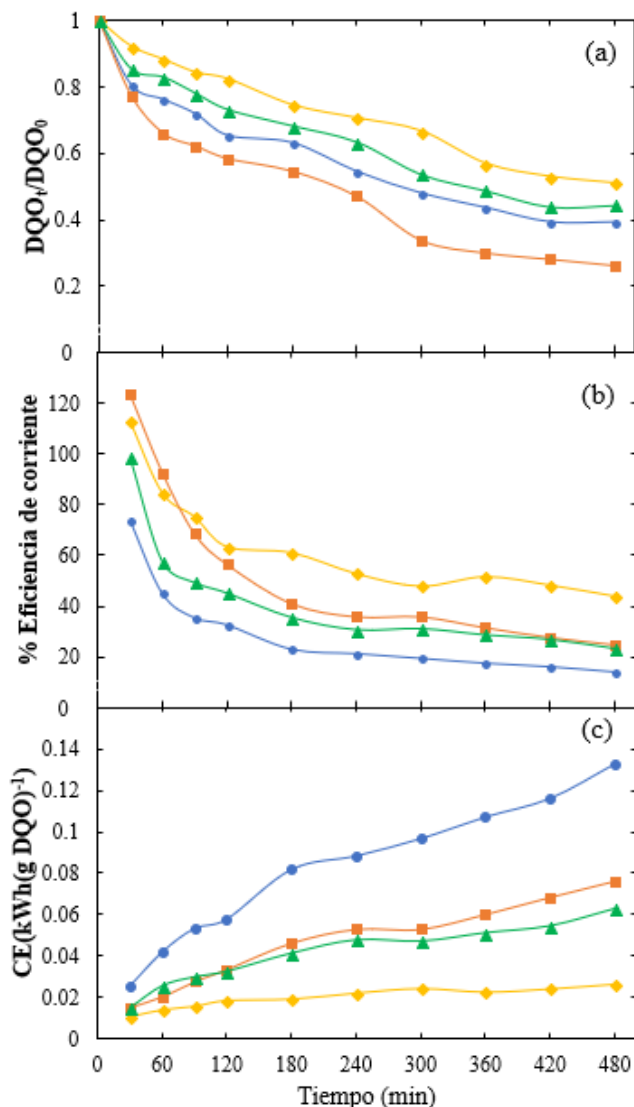


Figura 4.4 Estudios de DQO para 6 L de solución con 0.193 mM RA1 (0.35 mM DQO) en un medio 35 mM NaCl + 25 Mm Na₂SO₄, 0.4 mM Fe²⁺, velocidad de flujo de 3.2 L min⁻¹, $A_e=64$ cm⁻², para valores de j de: (◆) 5, (▲) 10, (■) 15 y (●) 20 mA cm⁻². (a) DQO normalizada contra tiempo de electrólisis, (b) Eficiencia de corriente y (c) Consumo de energía por electrólisis.

4.3 Influencia de la concentración de colorante.

La influencia de la concentración de colorante fue estudiada para dos concentraciones de colorante de 0.193 y 0.385 mM AR1 con las mejores condiciones obtenidas de concentración de catalizador y densidad de corriente. Se realizaron pruebas mediante FEFS un medio de 35 mM NaCl + 25 mM Na₂SO₄ a pH 3, velocidad de flujo de 3.2 L min⁻¹ y 0.4 mM Fe²⁺, un

valor de $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$. La Figura 4.5a muestra el porcentaje de color removido a $\lambda=506$ nm contra el tiempo de electrólisis aplicando diferentes concentraciones iniciales de colorante. Se observa que la disminución de color es más lenta cuando la concentración de colorante aumenta. A una concentración de 0.193 mM AR1 se obtuvieron porcentajes de eliminación de color de 99%, después de 120 minutos de electrólisis, mientras que a una concentración mayor de 0.385 mM AR1 se obtuvieron los mismos porcentajes de eliminación a un tiempo mayor de electrólisis de 480 minutos. La cinética de decoloración fue analizada mediante la disminución de la absorbancia contra tiempo de electrólisis. La Figura 4.5b muestra la disminución linealizada de la absorbancia, la cual fue analizada mediante una cinética de pseudo-primer-orden mostrando velocidades aparentes de decoloración (k_{dec}) obtenidas de la pendiente de las gráficas, con valores de 0.0419, 0.0229 y 0.0089 para 0.096, 0.193 y 0.385 mM AR 1, respectivamente. La disminución de la k_{dec} con la concentración inicial del colorante, Tabla 4.1, indica que el proceso FEFS no obedece a una reacción aparente de primer orden, dado que esta constante de velocidad, no debería de variar con la concentración inicial del colorante. Esto significa que el proceso FEFS es complejo, y que la degradación de los orgánicos no solo depende de los radicales $\bullet\text{OH}$ producidos por la reacción tipo Fenton, sino que existe una influencia también de las reacciones fotoquímicas, Ecuaciones 1.5–1.6, y muy probablemente de la oxidación por la vía de los radicales orgánicos (subproductos) durante la mineralización.

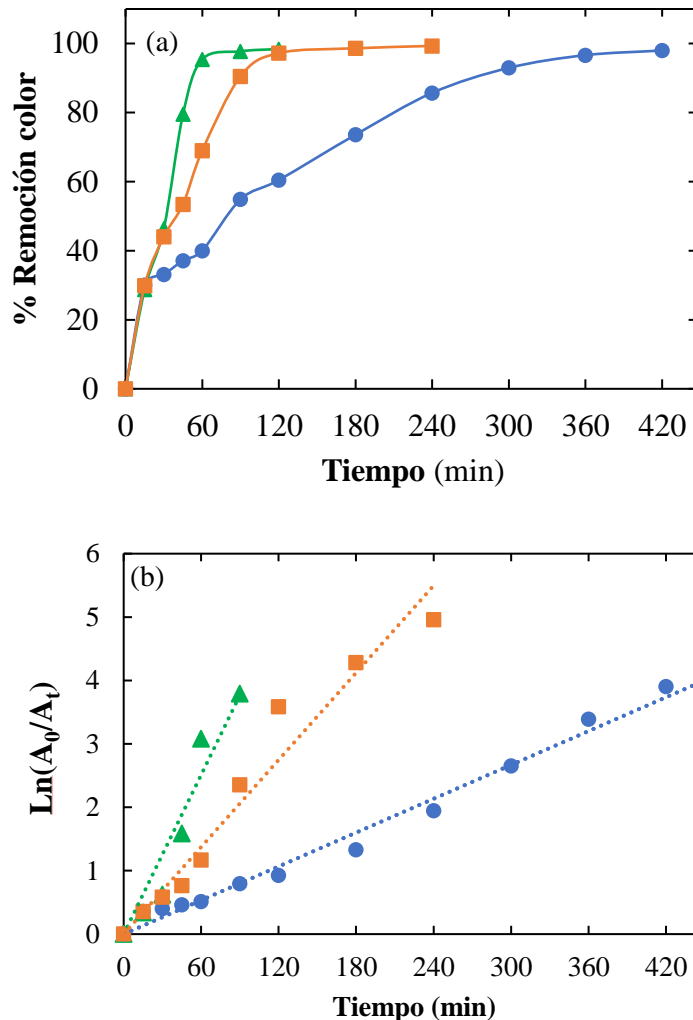


Figura 4.5. Efecto de concentración de colorante en la eliminación de color en el tratamiento 6 L de solución en un medio 35 mM NaCl + 25 Mm Na₂SO₄, velocidad de flujo de 3.2 L min⁻¹, $A_e=64$ cm⁻², 0.4 mM Fe²⁺ y $j = 15$ mA cm⁻², para: (▲) 0.096, (■) 0.193 y (●)0.385 mM AR1. (a) Porcentaje de eliminación de color. (b) Análisis cinético para la eliminación de color.

En la Figura 4.6a se observa la disminución de la DQO, lo cual era de esperarse debido al aumento de la carga orgánica inicial. Sin embargo, según lo mostrado en la Figura 4.6b las eficiencias de corriente son mayores a concentraciones mayores de colorante debido a que los oxidantes generados actúan de manera continua, pues al haber mayor concentración de colorante estos atacan constantemente a la molécula, obteniendo valores de más del 100 %.

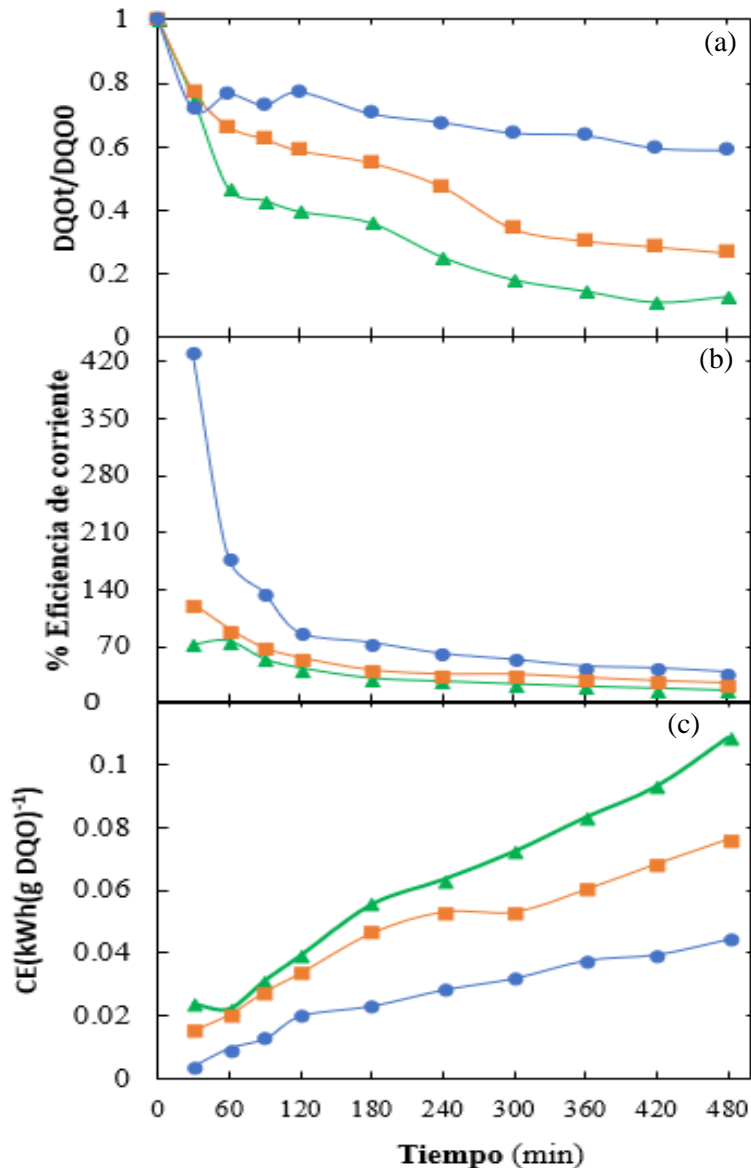


Figura 4.6. Estudios de DQO en 6 L de solución en un medio 35 mM NaCl + 25 Mm Na₂SO₄, 0.4 mM Fe²⁺, velocidad de flujo de 3.2 L min⁻¹, $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$, para concentraciones de RA1: (▲) 0.096, (■) 0.193 y (●) 0.385 mM, equivalentes a 0.175, 0.35 y 0.71 mM DQO, respectivamente. (a) DQO normalizada contra el tiempo de electrólisis, (b) Eficiencia de corriente y (c) Consumo de energía por electrólisis.

En la Tabla 4.1 se muestra un resumen de los resultados obtenidos en la degradación del colorante AR1 mediante el proceso tipo fotoelectro-fenton solar.

Se observa claramente la influencia de la concentración del catalizador, lo cual se ve reflejado en los porcentajes de eliminación de color y en el abatimiento de la DQO. En el caso de la

eliminación de color existe una ligera influencia en la velocidad de decoloración, sin embargo porcentajes de eliminación de color similares son obtenidos a un tiempo de 120 minutos de electrólisis para las diferentes concentraciones de catalizador. En el caso de la disminución de DQO, se observa como al aumentar la concentración de catalizador se favorece la eliminación de DQO, sin embargo, cuando la concentración del catalizador está en exceso la disminución de DQO se ve inhibida, lo cual nos indica la aparición de reacciones parásitas (Ecuación 4.1) donde los radicales $\bullet\text{OH}$ son consumidos por el exceso de Fe^{2+} , es por ello la importancia de la concentración del catalizador.

Otro parámetro importante fue la densidad de corriente, la cual mostró una eliminación de color más rápida, lo cual puede atribuirse a una mayor generación de cloro activo el cual contribuye a la eliminación del color, sumado a la acción de los agentes oxidantes $\bullet\text{OH}$. Sin embargo, se observa que un aumento en esta no asegura mejores eficiencias de degradación de lo cual se puede suponer que se podría estar favoreciendo la formación de compuestos más estables, los cuales resultan más difíciles de degradar.

Por último el aumento en la concentración inicial del orgánico mostró cinéticas de eliminación de color más lentas, lo cual se atribuye a la presencia de una mayor cantidad de moléculas y por tanto una mayor cantidad de grupos azo en la solución. Aunado a esto, se observa una menor y lenta eliminación DQO conforme la concentración de AR1 aumenta, lo cual se atribuye de igual manera a la presencia de una mayor cantidad de orgánico. Sin embargo, una mayor concentración de colorante proporcionó mayores eficiencias de corriente y menores consumos energéticos, lo cual es atribuido a que los agentes oxidantes están en continuo ataque a las moléculas orgánicas, teniendo influencia en la lenta y menor eliminación de DQO debido a la generación mayor de Fe^{3+} por el consumo de $\bullet\text{OH}$ dando como resultado la generación de complejos que resultan más difíciles de degradar.

Tabla 4.1. Resultados obtenidos en la degradación del colorante AR1 mediante proceso tipo fotoelectro-Fenton solar, a una velocidad de flujo de 3.2 L min⁻¹.

[Fe ²⁺] (mM)	[AR1]	<i>j</i> (mA cm ⁻²)	<i>k</i> (min ⁻¹)	R ²	% Eliminación color	% remoción DQO
0.1	0.193 mM	15	0.0308	0.9262	97*	60
0.3	0.193 mM	-	0.0203	0.9385	95*	70
0.4	0.193 mM	-	0.0228	0.941	99*	84
0.5	0.193 mM	-	0.0155	0.9607	96*	50
0.4	0.193 mM	5	0.0092	0.99	89 ^{>}	50
0.4	0.193 mM	10	0.0151	0.95	98 ^{>}	56
0.4	0.193 mM	20	0.0262	0.963	98*	60
0.4	0.096 mM	15	0.0419	0.92	99*	87
0.4	0.385 mM	15	0.0089	0.98	97 ^{>}	40

* Transcurridas dos horas de electrólisis.

> Transcurridas más de 2 horas de electrólisis.

CONCLUSIONES GENERALES.

En el presente trabajo de investigación se estudió la reacción tipo Fenton, entre el HClO (producido electro catalíticamente a partir de la oxidación del ion cloruro) y el ion Fe^{2+} , evidenciando la producción de radicales hidroxilo ($\bullet OH$) como agentes oxidantes. Estos radicales homogéneos permitieron la decoloración y mineralización del colorante textil Acid Red 1 mediante el proceso tipo fotoelectro-Fenton solar, el cual se llevó a cabo en una planta pre-piloto.

Se caracterizó la producción de HClO estudiando su producción a diferentes potenciales anódicos, así como a diferentes densidades de corriente, con el propósito de obtener las mejores eficiencias en términos de eliminación de color y porcentaje de mineralización de contaminante. Para el caso de los estudios de densidad de corriente se calcularon las eficiencias de corriente y consumo energético, obteniendo una concentración de 1.9 mM HClO aplicando $j = 15 \text{ mA cm}^2$ generando una eficiencia de corriente del 50% con un consumo energético de $40 \text{ kWhr (Kg HClO)}^{-1}$, lo cual permitió llevar a cabo estudios posteriores para la degradación del colorante.

Por otro lado, se realizó el estudio del proceso FEFS en presencia de HClO para la degradación del colorante textil AR1 evaluando la influencia de la concentración del catalizador Fe^{2+} , densidad de corriente y concentración inicial del colorante. La eficiencia de cada una de las pruebas realizadas se evaluó en términos de eliminación de DQO, eficiencia de corriente de mineralización y consumo energético. Los mejores resultados se obtuvieron aplicando una densidad de corriente de 15 mA cm^2 lo cual permitió tener en exceso la especie de HClO, para llevar a cabo estudios de la influencia del catalizador, donde una concentración de 0.4 mM Fe^{2+} mostró mejores resultados obteniendo un 80% de eliminación de DQO, una eficiencia de corriente del 130% con un consumo energético de $0.07 \text{ kW hr (g DQO)}^{-1}$, para una concentración de colorante de 0.193 mM AR1 (0.35 mM DQO).

Este trabajo de investigación puso en evidencia la reacción tipo Fenton en presencia de HClO y Fe^{2+} , mostrando la capacidad de degradar moléculas orgánicas como los colorantes. El uso de este proceso evitará añadir reactivo para la formación del HClO debido a las características de las aguas residuales textiles las cuales contienen sales como NaCl provenientes del uso de estas en la fijación de los colorantes.

TRABAJO A FUTURO.

En el presente trabajo se llevó a cabo la caracterización tanto de la producción del ácido hipocloroso y de la degradación del colorante textil: sin embargo, hay ciertos puntos que por cuestiones de tiempo no pudieron ser estudiados, los cuales se presentan a continuación:

- Realizar el análisis de subproductos y productos finales formados en el proceso, mediante técnicas cromatográficas, esto para evidenciar la degradación del colorante a compuestos menos tóxicos y poder proponer una ruta de degradación de contaminantes orgánicos mediante este proceso.
- Realizar un estudio comparativo del proceso FEFS con los procesos EF, y FEF para elucidar las ventajas que el proceso SFEF presenta.
- Llevar a cabo análisis de toxicidad de la solución al final del proceso, lo cual permitirá evaluar el uso que puede darse a esta agua tratada o bien analizar el posible acoplamiento con un proceso biológico.
- Construir un modelo matemático mediante la intensificación de procesos desde el punto de vista de la ingeniería electroquímica, estudiando diversos parámetros de operación como hidrodinámica, transferencia de masa y distribución de corriente y potencial, lo cual permita mejores eficiencias en términos de degradación, eficiencias de corriente de mineralización y consumo energético.

REFERENCIAS.

Aguilar, Z.G., Brillas, E., Salazar M., Nava J.L., Sirés, I., 2017. Evidence of Fenton-like reaction with active chlorine during the electrocatalytic oxidation of Acid Yellow 36 azo dye with Ir-Sn-Sb oxide anode in the presence of iron ion. *Appl. Cata. B: Environ.* 206, 44-52.

Aguilar, Z., 2017. Tesis Doctoral: Síntesis y caracterización de un ánodo de óxidos de Ir-Sn-Sb que favorezca la oxidación electrocatalítica de compuestos orgánicos persistentes, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto.

Ajona, J.I., Vidal, A., 1999. The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: design, construction and preliminary results. *Sol. Energy* 68, 109-120.

Almeida, L.C., García- Segura, S., Arias, C., Bocchi, N., Brillas, E., 2012. Electrochemical Mineralization of the azo dye acid red 29 (chromotrope 2R) by photoelectro-Fenton process. *Chemosphere* 89, 751-758

Allen, S.J., Khader, K.Y.H., Bino, M., 1995. Electrooxidation of dye stuffs in waste waters. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 62, 111-117.

APWA, AWWA, WEF, Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales, edición 17. Número de método 5220- Requerimiento de oxígeno químico-Reflujo cerrado, método titulométrico, Ediciones Diaz Santos S.A, Madrid España, 1992, pp. 5-17-5-19.

Brillas, E., Martínez-Huitle, C.A., 2015. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Appl. Cat. B: Environ.* 166-167, 603-643.

Brillas, E., Sirés, I., Oturan, M., 2009. Electro-Fenton Process and related electro-chemical technologies based on fentonís reaction chemistry. *Chem. Rev.* 109, 6570-6631.

Ventura, B.C., Marin, M., 2013. Azo dyes: Characterization and Toxicity- A Review. *Textiles and Light Industrial Science and Technology* Volume 2 Issue 2.

Coria, G., Sirés, I., Brillas, E., Nava, J.L., 2016. Influence of the anode material on the degradation of naproxen by Fenton-based electrochemical processes. *Chem. Eng. J.* 304, 817-825.

Duran-Encalada, J.A., Paucar-Caceres, A., Bandala, E.R., Wright, G.H., 2016. The impact of global climate change on water quantity and quality: A system dynamics approach to the US-Mexican transborder region. *Eur. J. Oper. Res.* 256, 567-581.

Espinoza, C., Romero, J., Villegas, L., Cornejo-Ponce, L., 2016. Mineralization of the textile dye acid yellow 42 by solar photoelectro-Fenton in a lab-pilot plant. *J. Hazard. Mater.* 319, 24-33.

- Florenza, X., Sales, A.M., Centellas, F., Martínez-Huitle, C.A., Brillas, E., García-Segura, S., 2014. Degradation of the azo dye Acid Red 1 by anodic oxidation and indirect electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. Relationship between decolorization, mineralization and products. *Electrochem. Acta* 142, 276-288.
- Forgacs, E., Cserhádi, T., Oros, G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Intern.* 30, 953-971
- García-Segura, S., Brillas, E., 2016. Combustion of textile monoazo, diazo and triazo dyes by solar photoelectro-Fenton: Decolorization, kinetics and degradation routes. *App. Catal.* 181, 681-691.
- Harp, D.L., 2002. *Current Technology of Chlorine Analysis for Water and Wastewater*, Hach Company, U.S.A, 1-5.
- Herrmann, J.M., Disdier, J., Pichat, P., Malato, S., Blanco, J., 1998. TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and benzofuran. *App. Catal. B: Environ.* 17, 15-23.
- Holkar, C.R., Jadhav, A.J., Pinjari, D.V., Mahamuni, N.M., Pandit, A.B., 2016. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *J. Environ. Manag.* 182, 351-366.
- Kant, R., 2012. Textile dyeing industry an environmental hazard. *Nat. Sci.* 4, 22-26.
- Khan, Z., Jain, K., Soni, A., Madamwar, D., 2014. Microaerophilic degradation of sulphonated azo dye-Reactive Red 195 by bacterial consortium AR1 through co-metabolism. *Int. Bio. Biodegr.* 94, 167-175.
- Kishimoto, N., Sugimura, E., 2010. Feasibility of an electrochemically assisted Fenton method using Fe²⁺/HOCl system as an advanced oxidation process. *Water Sci. Tech.* 62, 2321-2329.
- Koyuncu, I., Güney, K., 2013. Membrane-based Treatment of Textile Industry wastewater.
- Liang, C.Z., Sun, S.P., Li, F.Y., Ong, Y.K., Chung, T.S., 2014. Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. *J. Membr. Sci.* 469, 306-315.
- Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M.I., Fernández, P., Alarcón, P., Collares, P., Farinha, J., Correia, J., (2004). Engineering of solar photocatalytic collectors. *Sol. Ener.* 77, 513-524.
- Martínez-Huitle, C.A., Brillas, E., 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *App. Catal. B: Environ.* 87, 105-145.

Martínez-Huitle, C.A., Rodrigo, M.A., Sirés, I., Scialdone, O., 2015. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. *Chem. Rev.* 115, 13362-13407.

Nava, J.L., Núñez, F., González, I., 2006. Electrochemical incineration of p-cresol and o-cresol in the filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes in sulfate media at pH 0. *Electrochim. Acta* 52, 3229-3235.

Ortiz, G., Donath, E., 2013. Análisis de la problemática del sector hídrico en México en: Instrumentos legislativos y económicos de política pública: Hacia el logro de la gestión integrada del agua en México. IMTA, México, pp.13-36.

Pérez, T., Sirés, I., Brillas, E., Nava, J.L., 2017. Solar photoelectro-Fenton Flow plant modeling for the degradation of the antibiotic erythromycin in sulfate medium. *Electrochim. Acta* 228, 45-56.

Pérez, T., García-Segura, S., El-Ghenymy, A., Nava, J.L., Brillas, E., 2015a. Solar photoelectro-Fenton degradation of the antibiotic metronidazole using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell and CPC photoreactor. *Electrochim. Acta*, 165, 173-181.

Pérez, T., Ponce de León, C., Walsh, F.C., Nava, J.L., 2015b. Simulation of current distribution along a planar electrode under turbulent flow conditions in a laboratory filter-press flow cell. *Electrochimica Acta* 154, 352-360.

Platzek, T., Lang, C., Grohmann, G., Gi, U.S., Baltes, W., 1999. Formation of carcinogenic aromatic amine from an azo dye by human skin bacteria in vitro. *Human and experimental toxicology* 18, 552-559

Poyatos, J., Muñio, M., Almecija, M., Torres, J., Hontoria, E., Osorio, F., 2010. Advanced oxidation process for wastewater treatment state of the art. *Water Air Soil Pollution* 205, 187-204.

Rawat, D., Mishra, V., Sharma, R.S., 2016. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes, *Chemosphere* 155, 591-605.

Rivera, F., Ponce de León, C., Nava, J.L., Walsh, F.C., 2015. The filter-press FM01-LC laboratory Flow reactor and its applications. *Electrochimica Acta* 163, 338-354.

Rivera, F.F., Ponce de León, C., Walsh, F.C., Nava, J.L., 2015. The reaction environment in a filter-press laboratory reactor: The FM01-LC Flow cell. *Electrochim. Acta* 161, 436-452.

Ruiz, E.J., Hernández- Ramírez, A., Peralta-Hernández, J.M., Arias, C., Brillas, E., 2011. Application of solar photoelectro-Fenton process technology to azo dyes mineralization: effect of current density, Fe^{2+} and dye concentrations. *Chem. Eng. J.* 171 385-392.

Salazar, R., García-Segura, M.S., Ureta-Sañartu, M.S., Brillas, E., 2011. Degradation of disperse azo dyes from Waters by solar photoelectro-Fenton. *Electrochim. Acta* 56, (6371-6379).

Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M.A., Rodrigo, M.A., Panizza, M., 2014. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 8336-8367.

Shaul, G.M., Holdsworth, T.J., Dempsey, C.R., Dostal, K.A., 1991. Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process. *Chemosphere* 22, 107-19.

Thiam, A., Sirés, I., Centellas, F., Cabot, P.L., Brillas, E., 2015. Decolorization and mineralization of Allura Red AC azo dye by solar photoelectro-Fenton: Identification of intermediates, *Chemosphere* 136, 1-8.

Vehaer, V., Newmark, N., D'Hollander, W., Covaci, A., Vlok, W., Wepener, V., Addo-Bediako, A., Jooste, A., Teuchies, J., Blust, R., Bervoets, L., 2017. Persistent organic pollutants in the Olifants River Basin, South Africa: Bioaccumulation and trophic transfer through a subtropical aquatic food web. *Sci. Total Environ.* 586, 792-806.

Yeap, K.L., Teng, T.T., Poh, B.T., Morad, N., Lee, K.E., 2014. Preparation and characterization of coagulation/flocculation behavior of a novel inorganic-organic hybrid polymer for reactive and disperse dyes removal. *Chem. Eng. J.* 243, 305-314.

Waring, D.R., Hallas, G., 2013. *The chemistry and application of dyes.* Springer Science and Business media.

Willems, J., and Ashbolt, N. (2000). "Understanding anaerobic decolorization of textile dye wastewater: Mechanism and kinetics". *Water Sci. Tech.* 42, 409-415