

DEGRADACIÓN DEL ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO POR PORCESOS ELECTRO OXIDACIÓN Y ELECTRO-FENTON/BDD USANDO PRE PLANTA PILOTO

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

Maestro en Ciencia y Tecnología en la Especialidad de Ingeniería Ambiental

PRESENTA

ING. GUILLERMO ORLANDO GARCÍA VALDEZ

DIRECTOR DE TESIS

DR. JUAN MANUEL PERALTA HERNANDEZ

ASESOR EXTERNO

DR. ENRIC BRILLAS COSO

León, Guanajuato, México, Noviembre del 2013



Agradecimientos

Gracias a los asesores, los doctores Juan Manuel Peralta y Enric Brillas y compañeros que me brindaron siempre su apoyo.

Gracias a CONACYT por la beca brindada durante el tiempo del proyecto.

Resumen

El proyecto data de la degradación del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) por el proceso de electro oxidación (EOx) y Electro-Fenton/BDD (EF/BDD), usando 3 L de solución en pre planta piloto con celda de electrodos BDD/BDD de 64 cm² de área. La solución se preparó con una concentración de 60 mg L⁻¹ de 2,4-D, 0.05 M Na₈SO₄, en un pH de 3.0, densidades de corriente entre 7.8 a 31 mA cm⁻², y flujos entre 4 y 10 L min⁻¹. En el caso de este proceso avanzado de oxidación, el agente oxidante que interviene son los radicales hidroxilo (•OH) formado de la oxidación del oxígeno en el anodo de BDD y/o de la reacción Fenton entre el Fe⁺² y H₂O₂ generado en el cátodo. El tratamiento con EOx con una densidad de corriente de 31 mA cm⁻², se obtuvo una mineralización máxima de 70% en un tiempo de 160 minutos. La degradación más rápida se encontró con el sistema de EF/BDD con 0.7 mM Fe²⁺, con una mineralización entre 81. 83% en 120 minutos. La mayor eficiencia de corriente fue determinada en el principio del proceso, en donde el menor costo de energía es planteó en 95kWh Kg⁻¹ COT (2.0 kWh m⁻³), a una j de 7.8 mA cm⁻².

Contenido

1	Introducción			
	1.1	Antecedentes	6	
	1.2	Planteamiento del problema	10	
	1.3	Justificación	10	
	14	Objetivos	10	
	1.4.1	General	10	
	1.4.2	Específicos	11	
	1.5	Hipótesis	11	
2	Mar	co teórico	12	
	2.1	Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (Esteron*47M [®])	12	
	2.2	Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)	14	
	2.2.1	Oxidación electroquímica	19	
	2.2.2	Electro – Fenton (E-Fenton)	22	
	2.3	Factores que afectan el proceso	23	
	2.3.1	рН	23	
	2.3.2	Flujo de aire burbujeado	24	
	2.3.3	Temperatura	24	
	2.3.4	Densidad de corriente	26	
	2.3.5	Concentración de Fe2⁺	27	
	2.3.6	Concentración de peróxido de hidrógeno	28	
	2.3.7	Naturaleza del electrolito de soporte	29	
3 Metodología		odología	32	
3.1 Reactivos químicos		Reactivos químicos	32	
	3.2	Experimentación	33	
	3.3	Métodos	38	
	3.3.1	Carbono Orgánico Total	38	
	3.3.2	Determinación de Carbono Orgánico Total	40	
	3.3.3	Espectrofotometría Ultravioleta - Visible	41	
	3.3.4	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR)	43	
	3.4	Procedimiento Analítico	48	
4	Resu	Iltados	52	
4.1 Electro generación de H ₂ O ₂ en la planta piloto BDD/BDD			52	
	4.2	Degradación del 2,4-D comercial (Esteron* 47M ®)	53	
	4.2.1	Efecto de la densidad de corriente	53	
	4.2.2	Efecto del flujo	63	
	4.2.3	Degradación de 2,4-D por EOx	65	
	4.3	Degradación del ácido 2,4-D puro	70	
5	Cond	lusión	79	

6	Bibliografía	81
---	--------------	----

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

El agua es un recurso indispensable para la vida. Del agua disponible en el mundo, el 97% está en forma de agua salada, y solo un 3% corresponde al agua dulce, de la cual, la mayor parte se encuentra atrapada en los glaciares y casquetes polares, por lo que se tiene acceso solo al 0.3% (Figura 1.1) y ésta se encuentra distribuida en lagos, ríos y mantos acuíferos [1].



Figura 1. 1 Distribución del agua en planeta

El agua es un recurso renovable, gracias al ciclo hidrológico, se recupera parte del agua que se ha utilizado para nuestras actividades cotidianas; la precipitación es la fuente

principal por la que se puede renovar tanto para el consumo humano como para preservar la vida de los diferentes ecosistemas [2].

Durante el último siglo, el consumo de agua ha aumentado a un ritmo dos veces mayor que la población mundial. La escasez afecta al 40% de los habitantes del planeta, mientras que los pronósticos indican que para el año 2025, 1800 millones de personas vivirán en países o regiones con una drástica falta de agua y dos tercios de la población se podrían ver enfrentados por la escasez del vital líquido [3]. En México, se tiene una disponibilidad natural media de agua de 474 mil 637 hm³ al año, por lo que se ubica a nivel mundial como uno de los países con baja disponibilidad de agua [4]. Por lo tanto, es importante proteger la integridad de los recursos hídricos, ya que éste es uno de los problemas ambientales más significativos del siglo XXI. En Guanajuato la disponibilidad del agua ha sido gradualmente reducida según lo que se muestra en la figura 1.2 [5].



Figura 1. 2 Disponibilidad del agua estatal en comparativa con la nacional



Figura 1. 3 Usos del agua en el mundo

Una actividad importante es el sector agrícola, fuente principal de suministro de alimentos. Durante el desarrollo de esta actividad a nivel mundial se utiliza 70 % del agua dulce total procedente de los lagos y acuíferos (Figura 1.3) [2]. Se estima que el consumo de agua para la agricultura, aumente 14 % en los siguientes 30 años. En países en desarrollo como México, las actividades agropecuarias consumen aproximadamente el 76% del agua dulce [4]. Un factor importante para el aumento de la actividad agrícola es el aumento de la población, la cual ha crecido de 1.5 billones de habitantes al inicio de siglo XX a 6.8 billones de habitantes aproximadamente en el siglo XXI, además, se prevé que durante los próximos 50 años la población aumente más de 9 billones, creando un aumento en el consumo de productos agrícolas, lo que ocasionará un desplazamiento de la agricultura tradicional por lo mecánico, es decir el uso de maquinaria para abastecer las necesidades de la población, el uso de tierras marginales, uso de productos genéticamente modificados, y principalmente el uso de pesticidas para obtener un mayor rendimiento de los cultivos [6].

El uso de pesticidas en América Latina es una práctica común. En México por ejemplo, aunque la producción de plaguicidas ha disminuido gradualmente, el consumo aparente de estos compuestos durante 1999 excedió las 6700 toneladas [7].

El ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D), presente en una gran variedad de pesticidas, como es el caso del Esteron*47M ® (2,4-D). Es un herbicida de los más ampliamente utilizados en México para el control de la maleza en innumerables cultivos como lo es el maíz, frijol y sorgo; que de acuerdo al Instituto Nacional de Geografía y Estadística (INEGI) son los productos más consumidos en nuestro País [8]. El 2,4-D es utilizado para eliminar la mala hierba que impide el desarrollo satisfactorio de dichos plantíos [7].

Debido a que estos contaminantes son persistentes, tóxicos y no biodegradables, tienden a bioacumularse y causar problemas tanto en la salud como en el medio ambiente, por lo que la Norma Oficial Mexicana (NOM), establece un límite máximo permisible de 30 mg L⁻¹ para el 2,4-D [9]. Sin embargo, la organización mundial de la salud contempla este contaminante como tipo II y se recomienda una cantidad máxima permisible de 100 partes por billón en el agua potable para beber [10].



Figura 1. 5 Estructura del Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D).

1.2 Planteamiento del problema

Los efluentes provenientes de la agricultura, generalmente cuentan con una concentración importante de Ácido 2,4–Diclorofenoxiacético, debido a que es un herbicida comúnmente utilizado en nuestro país. El contacto y consumo de agua con este químico es dañino para la salud. Los Procesos Avanzados de Oxidación han sido aplicados para lograr la mineralización de estos contaminantes.

1.3 Justificación

Debido al uso desmedido del herbicida 2,4-D en la agricultura, así como la peligrosidad del mismo, es importante establecer un tratamiento eficiente para los efluentes con presencia del contaminante.

Los tratamientos biológicos pueden ser utilizados, pero podrían llegar a ser difíciles de concretar, ya que se manejan microorganismos que podrían no adaptarse fácilmente al medio tóxico que implica el herbicida. Por esto, y debido a que existen normas para los límites máximos permisibles, se propone utilizar procesos avanzados de oxidación para la degradación de los contaminantes orgánicos.

En donde los beneficiados serán las comunidades cercanas a áreas dedicadas a agricultura por contacto directo, y en su caso indirecto, por la filtración a mantos freáticos del mismo.

1.4 Objetivos

1.4.1 General

Tratar el herbicida 2,4-D mediante el proceso electro-Fenton/BDD en planta piloto, para establecer las condiciones óptimas de degradación, mediante la respuesta a diferentes variables y alcanzar los límites permisibles según la normatividad aplicable.

10

1.4.2 Específicos

- Operar un reactor electroquímico de flujo tipo filtro prensa para analizar las variables que afectan la eficiencia en la degradación del 2,4-D.
- Comparar el proceso de electrooxidación y el ElectroFenton/BDD para evaluar sus eficiencias en la degradación del 2,4-D
- Comparar los sistemas Electro-Fenton/BDD y Pt/O₂ para evaluar sus efciencias cuando se utiliza el reactivo puro
- Determinación del Carbono Orgánico Total (COT) para evaluar el abatimiento del 2,4-D.
- Determinaciones de Cromatografía Liquida de Alta resolución (CLAR) para evaluar la degradación del 2,4-D
- Disminuir la concentración de los herbicidas para cumplir con los estándares de calidad según la normatividad aplicable.

1.5 Hipótesis

Mediante la aplicación del Proceso de Oxidación Avanzada, Electro-Fenton/BDD, se logra una mineralización del herbicida Ácido 2,4–Diclorofenoxiacético para cumplir con la legislación aplicable.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (Esteron*47M ®)

El 2,4-D llega al ambiente cuando los cultivos son fumigados con algún producto comercial que los contiene, en este caso el Esteron*47M ®. llega a los mantos acuíferos a través de la lixiviación, debido a sus características físicas y químicas [11].

Es un polvo cristalino blanco a amarillo, inodoro en estado puro. Se funde a los 138°C. Su densidad relativa es de 1.42 a 25°C (agua=1). Es ligeramente soluble en agua (900 mg L⁻¹ a 25°C como ácido). Su presión de vapor es de 8.25x10⁻⁸ mm Hg a 20°C. No es higroscópico, pero si corrosivo. Esta sustancia al incendiarse produce gases venenosos que incluyen al cloruro de hidrógeno y al monóxido de carbono. Es medianamente móvil en suelo y que generalmente dura varios meses en suelo [12].

El ácido 2,4-Diclofenoxiacético (2,4-D), es un herbicida selectivo, altamente tóxico para las plantas de hoja ancha, su mecanismo de acción consiste en inhibir el crecimiento de la planta mediante el desequilibrio del sistema de citoquininas-auxina, rompiendo así el equilibrio hormonal y la síntesis de proteínas [12]; tiene un tiempo de vida media de 20-

200 días, es fácilmente absorbido por la planta, ya que éste puede unirse a las

proteínas y a los aminoácidos (Figura 1.6).



Figura 1. 6 Mecanismo de acción 2,4-D en plantas.

En lo que corresponde al ser humano, en altas concentraciones el 2,4-D, puede causar daños en el hígado, riñones y en el sistema nervioso central de los seres humanos, el máximo nivel probado en el cual no se observan efectos tóxicos (NOAEL) es 1.0 mg/kg-día. Durante la producción y degradación del 2,4-D se forman muchos compuestos altamente tóxicos, como los clorofenoles y las dioxinas [12].

Numerosas investigaciones han demostrado que estos compuestos pueden entrar en el medio ambiente, dispersarse y persistir durante largos periodos de tiempo, ya que pueden combinarse con otras substancias, transformándose en mezclas complejas difíciles de degradar [13].

Ante este panorama, la necesidad de generar estrategias para fomentar la conservación, el uso racional del agua, así como la generación de nuevas estrategias para el tratamiento de aguas contaminadas, se ha vuelto un tema prioritario y común a todos los sectores de la sociedad.

Por tal razón, hoy en día se desarrollan diferentes métodos para la degradación de contaminantes orgánicos en el agua, como es el caso de los herbicidas. Estos compuestos pueden ser degradados mediante tratamientos biológicos y químicos [13].

En el tratamiento biológico se utilizan microorganismos, este tratamiento es considerado como un método amigable para el medio ambiente, sin embargo, existen diversos factores que limitan su eficiencia, como por ejemplo el largo tiempo de adaptación del microorganismo al ambiente tóxico, en el cual muchas veces el microorganismo es inactivado por estos compuestos, por lo que su eficiencia disminuye, en tales casos se ha buscado un tratamiento previo para oxidar estos compuestos tóxicos y hacerlos más biodegradables [14]. Por otro lado, se han desarrollado diversos tratamientos químicos que involucran tecnologías oxidativas para la eliminación de contaminantes como los pesticidas en efluentes acuosos. Estos sistemas se basan en la generación de intermediarios altamente reactivos que desencadenan una serie de reacciones que favorecen la eliminación y remoción de los contaminantes, estos sistemas son llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) [15].

2.2 Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)

Los PAOs establecen que la degradación de los contaminantes se realiza por medio de una especie altamente oxidante conocida como radical libre hidroxilo (•OH), su potencial de oxidación es 2.8 V H₂O/•OH, respecto al electrodo natural de hidrógeno (ENH), por lo cual es capaz de realizar oxidaciones no específicas de la mayoría de los compuestos orgánicos, e incluso algunas especies inorgánicas. Cuando se genera una concentración suficiente de radicales libres hidroxilo, los compuestos orgánicos llegan a ser degradados en compuestos no dañinos para el medio ambiente, como el agua y dióxido de carbono (CO₂), lo que se conoce como mineralización [16].

El tratamiento del 2,4-D en efluentes, ha sido estudiado recientemente mediante la aplicación de procesos químicos, fotoquímicos y fotocatalíticos (PAO's), como O₃ [17] [18] [19] [20], O₃/H₂O₂ [17] [18] , O₃/Fe²⁺/UV [17], O₃/TiO₂/UV [20] [21], TiO₂/UV [20] [22].

Es importante mencionar que el radical •OH puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar), o por otras formas de energía, como por ejemplo ondas de ultrasonido de alta frecuencia, rayos γ o electrones de alta energía, fotocatálisis con dióxido de titanio (TiO₂) y luz ultravioleta, la reacción Fenton (H₂O₂/Fe²⁺), foto-Fenton y varias combinaciones de estos procesos [13].

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
• Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)	 Oxidación en agua sub/y supercrítica
 Ozonización con peróxido de hidrógeno 	Procesos fotoquímicos
(O ₃ /H ₂ O ₂)	• Fotólisis del agua en el ultravioleta de
 Procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) 	vacío
 Oxidación electroquímica 	(UVV)
Radiólisis y tratamiento con haces de	 UV/peróxido de hidrógeno
electrones	• UV/O ₃
 Plasma no térmico 	Foto-Fenton
Descarga electrohidráulica - Ultrasonido	 Fotocatálisis heterogénea

Tabla 2. 1 Procesos Avanzados de Oxidación.

Algunas ventajas de estos procesos son las siguientes:

 No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.

- Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Ovidentee	Potencial de oxidación	
Oxidantes	(ENH)	
H ₂ O/•OH (radical hidroxilo)	2.80	
O ₂ /O ₃ (Ozono)	2.07	
$SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$ (peroxodisulfato)	2.01	
MnO ₂ /MnO _{4²⁻ (ion permanganato)}	1.77	
H2O/H2O2 (peróxido de hidrógeno)	1.77	
Cl ⁻ /ClO ₂ ⁻ (dióxido de cloro)	1.57	
Ag ⁺ /Ag ²⁺ (plata ion [II])	1.5	
Cl ⁻ /Cl ₂ (cloro)	1.36	
Cr ³⁺ /Cr ₂ O ₇ ²⁻	1.23	
H ₂ O/O ₂ (Oxígeno)	1.23	

Tabla 2. 2 Potenciales de algunos agentes oxidantes respecto al electrodo normal de hidrógeno [23, 24] Una vez formados los radicales libres, estos reaccionan con los sustratos orgánicos por medio de las siguientes reacciones [25].

Abstracción de hidrógeno produce radicales orgánicos capaces de reaccionar con el oxígeno molecular y originando radicales peroxilo.

$$^{\bullet}OH + RH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \tag{1}$$

También pueden ocurrir adiciones electrofílica.

$$^{\bullet}OH + PhX \to HOPhX^{\bullet} \tag{2}$$

Transferencia electrónica.

$$^{\bullet}OH + RH \rightarrow [R^{\bullet} - H]^{+} + ^{-}OH$$
(3)

2.2.1 Oxidación electroquímica

El estudio de la Electro-Oxidación en el tratamiento de aguas residuales, data del siglo XIX, cuando la descomposición electroquímica del cianuro fue investigada. La extensiva investigación de esta tecnología comenzó desde 1970 [26]. En las últimas dos décadas, las investigaciones han sido enfocadas a estudiar la eficiencia en la oxidación de varios contaminantes con diferentes electrodos, en la mejora de la actividad electro-catalítica y estabilidad electroquímica de los materiales del electrodo, la investigación de los factores que afectan el desempeño del proceso, la exploración de los mecanismos y la cinética de degradación de contaminantes. [27]

Las investigaciones experimentales se han enfocado mayormente al comportamiento de los materiales anódicos, el efecto de los materiales catódicos no ha sido investigado extensivamente. Azzam et al. [28] Encontró una influencia considerable del material del contraelectrodo en la destrucción anódica del fenol 4-CI.

En este proceso los contaminantes son transformados directamente por la transferencia de electrones a través de la superficie del electrodo [10]; de acuerdo con la siguiente reacción:

$$H_2O + M \to M \left({}^{\bullet}OH \right) ads + H^+ + e^-$$
(4)

El material del electrodo influye en la selectividad y la eficiencia de un proceso electroquímico en la oxidación de compuestos orgánicos y por esta razón, en literatura,

varios materiales anódicos han sido utilizados con el fin de encontrar un óptimo funcionamiento. De acuerdo al modelo propuesto por Gattell et. al [29], los materiales del ánodo son divididos por simplicidad en dos grandes clases:

Clase de ánodos 1, o ánodos activos, que tienen una bajo sobre potencial en evolución de oxígeno y consecuentemente, son buenos en la electrocatálisis por la reacción de evolución de oxígeno.

- Carbón y grafito
- Ánodos basados en platino.
- Óxidos base iridio.
- Óxidos base rutenio.

Clase de ánodos 2, Ánodos no activos, tienen un alto sobrepotencial en la evolución del oxigeno y consecuentemente baja electrocatálisis por la reacción del oxígeno.

- Antimonio dopado con oxido de estaño
- Dióxido de plomo
- Diamante dopado con boro

En la tabla 2.3 se tiene una comparación de los materiales de ánodos más investigados [30].

Ánodo	Valor vs. SHE	Condiciones
RuO ₂	1.47	0.5 M H ₂ SO ₄

BDD	2.3	0.5 M H ₂ SO ₄
SnO ₂	1.9	0.5 M H ₂ SO ₄
PbO ₂	1.9	1 M HCIO4
orientado	1.7	0.5 WI H2504
Grafito pirolítico	1 7	
Pt	1.6	0.5 M H ₂ SO ₄
IrO ₂	1.52	0.5 M H ₂ SO ₄

Tabla 2. 3 El potencial de evolución del oxígeno es 1.23 V vs. NHE (Panizza y Cerisola 2006)

En este proceso, los compuestos orgánicos que se encuentran presentes en los efluentes acuosos, son destruidos principalmente por la reacción con un radical libre 'OH, generado sobre la superficie del electrodo (M), debido a la oxidación del agua. Recientemente se ha encontrado que la eficiencia en los procesos de oxidación electroquímica, se ven ampliamente favorecidos sobre películas delgadas de diamante dopado con boro (BDD), debido a que posee importantes características tecnológicas como lo son una superficie inerte con bajas propiedades de adsorción, remarcable estabilidad a la corrosión y un extremadamente amplio potencial en medio acuoso [31] [32]. Las reacciones principales que ocurren sobre el electrodo de BDD, son la formación de los 'OH fisisorbidos sobre su superficie, las cuales reaccionan con los compuestos orgánicos de la siguiente forma [33]:

$$BDD + H_2 O \to BDD(OH)ads + H^+ + e^-$$
(5)

$$BDD(^{\bullet}OH) + R \to BDD + productos$$
(6)

Electrolisis indirecta, que incluye métodos que favorecen la electro formación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el cual es considerado como un compuesto amigable con el medio ambiente, puesto que no produce emisiones de gases o residuos peligrosos con respecto a otros oxidantes químicos [34].

2.2.2 Electro – Fenton (E-Fenton)

Es considerado un Proceso Avanzado de Oxidación (PAO), ya que la principal razón de combinar la generación *in situ* del peróxido de hidrógeno y la reacción Fenton, es para mejorar la capacidad oxidativa, que en los procesos por separado (sistema sinérgico). La especie radical hidroxilo es producido a través de la intensidad de corriente aplicada al ánodo y es característico por el alto poder de oxidación (2.8 V vs ENH) y es posible transformar los compuestos orgánicos en CO₂ y H₂O [35].

Una de las ventajas que ofrece este sistema de tratamiento, es que la reacción es corta y se lleva a cabo en condiciones ambientales de temperatura y presión [36]. Además, es un método económico a cuyos reactivos se puede tener fácil acceso. También se ha encontrado que la velocidad de degradación de compuestos orgánicos mediante el sistema Fenton se mejora considerablemente al complementar el proceso con radiación Ultravioleta (UV), llamándose entonces a este sistema foto-Fenton [37] [38].

La reducción electroquímica *in situ* de moléculas de oxígeno (O₂), es un método sumamente prometedor para llevar a cabo la producción del peróxido de hidrógeno. Este proceso involucra la generación continua de H₂O₂ contenida en la solución ácida, en una celda electrolítica, mediante la reducción de 2 electrones del oxígeno inyectado O₂ gaseoso [39].

$$O_2 + 2H^- + 2e^- \to H_2O_2$$
 (7)

La adición de concentraciones catalíticas de hierro, principalmente Fe²⁺, favorece considerablemente la acción oxidante del peróxido de hidrógeno, puesto que éste cataliza con el ión metálico la formación de los radicales libres 'OH en el medio [39].

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \to Fe^{3+} + OH^- OH$$
(8)

2.3 Factores que afectan el proceso

2.3.1 pH

El pH es uno de los factores más importantes para el proceso de E-Fenton. Generalmente los procesos tipo Fenton se lleva a cabo en medio ácido. En anteriores investigaciones, se ha reportadoque el pH óptimo de proceso Electro-Fenton, es alrededor de 3 [40] [41] [42] [43]. En el proceso Fenton a pH altos, especies de hierro comienzan a precipitar en forma de hidróxidos férricos. Por otro lado, a valores de pH más bajos, las especies de hierro forman complejos estables con el H₂O₂, que conducen a la desactivación de la catálisis. A consecuencia de esto, la eficacia de oxidación disminuye drásticamente [44].

Como se puede observar, en la (Ec. 7), la condición más favorable para la producción de H₂O₂, que es llevada a cabo en un medio ácido, cerca de un pH de 3. A un pH inferior de 3, el peróxido de hidrógeno se mantendrá constante de acuerdo a la formación de iones oxonio [41].

Debido a la regeneración de Fe^{2+} , a través de la reacción entre el Fe^{3+} y el H_2O_2 , el proceso de Fenton se vuelve menos eficaz en pH<3 [45] [46]. En un pH más alto, la eficiencia del proceso Electro-Fenton disminuye rápidamente, especialmente pH> 5.

Debido al hecho de que el H₂O₂ es inestable en solución básica. El peróxido de hidrógeno se descompone rápidamente a oxígeno, con una velocidad de 2.3 x 10^{-2} y 7.4 x 10^{-2} min⁻¹ a pH 7.0 y 10.5 respectivamente [47] [48]

2.3.2 Flujo de aire burbujeado

El oxígeno es uno de los principales factores que limitan el rendimiento del sistema Electro-Fenton, ya que el aumento del flujo de burbujeo de oxígeno puede aumentar la concentración de oxígeno disuelto y la tasa de transferencia de masa de oxígeno disuelto y, finalmente, aumentar la generación de peróxido de hidrógeno [34].

[49], Chen Lin reportaron la oxidación electroquímica V que y el análisis de carbono orgánico total (COT), se correlaciona con la generación del peróxido de hidrógeno en el cátodo. En donde la solubilidad saturada de oxígeno de aguas residuales, se ha alcanzado. Dicha saturación es alcanzada a una velocidad de flujo de oxígeno (100 mL min⁻¹). Sin embargo, la eficiencia de remoción de color se mantuvo casi constante a una densidad de corriente de 68 A m⁻², incluso cuando el flujo de oxígeno se aumentó de 0.3 a 0.4 L min⁻¹ [42]. Los resultados indican que eliminación del color comenzó a ser controlada por la cinética de la producción de peróxido de hidrógeno cuando la tasa de burbujeo de oxígeno excede 0.3 L.min⁻¹ [42].

2.3.3 Temperatura

Aunque la temperatura tiene un efecto positivo sobre la eficiencia del tratamiento en el proceso Fenton y los relacionados, el aumento de eliminación de un compuesto orgánico debido a la temperatura, es relativamente pequeño en comparación con los

otros factores. Las temperaturas demasiado bajas y altas, también tienen un impacto negativo en la eficiencia del proceso [49].

Temperaturas entre 20 y 30°C pueden ser consideradas como un intervalo óptimo, debido a que un tratamiento relativamente con mayor eficiencia, es en este rango de temperatura [50]. Zhang et al. [51] reportaron que la eficiencia de remoción de DQO del proceso Fenton, aumentando ligeramente la temperatura de 15 a 36°C. Wang [52] informó que antes de 100 minutos de tratamiento, la velocidad de degradación de colorante fue inferior a bajas temperaturas y el grado de degradación fue mayor en un rango de 20 a 30°C.

Khamaruddin et al. [53] . Reportan que la temperatura tiene dos efectos sobre la concentración de H_2O_2 acumulada durante la electrólisis. El primero, es la disminución de la solubilidad del O_2 en agua con un aumento de la temperatura y el segundo, es la baja estabilidad del H_2O_2 a altas temperaturas [54] [55]. La tasa de degradación del colorante azul 3 básico fue mayor cuando la temperatura fue menor de 30°C.

El efecto negativo de la temperatura sobre el porcentaje de eliminación de contaminantes también puede ser explicado por la baja concentración de oxígeno disuelto y la auto-descomposición del peróxido de hidrógeno a temperaturas más altas [34]. La concentración de peróxido de hidrógeno disminuyó a medida que la temperatura aumentó, debido a la disminución de la solubilidad del oxígeno en las aguas residuales Comninellis et al. [34].

La velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno y del oxígeno se incrementa con el mismo aumento de la temperatura [42] [43] Pero Hameed y Lee [56] reportan que

25

la degradación del colorante verde de malaquita, aumentó de 85.59 a 98.14%, como consecuencia de aumentar la temperatura de 30 a 50°C dentro de los primeros 10 minutos de proceso Electro-Fenton.

2.3.4 Densidad de corriente

La intensidad de corriente aplicada es la fuerza impulsora para la reducción de oxígeno que conlleva a la generación de peróxido de hidrógeno en el cátodo. Una mayor aplicación de la intensidad de corriente aumenta la concentración de peróxido de hidrógeno producido, acrecentando así, el número de radicales hidroxilo en el medio electrolítico.

Una mayor aplicación de densidad de corriente, conlleva mayor voltaje aplicado en el sistema electroquímico [34], así como una mayor electro-regeneración de ion ferroso proveniente del ion férrico (Ec. 9) [57].

$$Fe^{3+} + e^- \to Fe^{2+} \tag{9}$$

La eficiencia del proceso Electro-Fenton será mayor, a mayor <u>eficiencia</u> densidad de corriente. Esto es debido a las reacciones competitivas del electrodo en la celda electrolítica.

La descarga de oxígeno en el ánodo (Ec. 10) y la evolución de hidrógeno en el cátodo (Ec. 11), se producen con una corriente más alta. Estas reacciones compiten con las reacciones principales, tales como reacciones (4) y (9) [57], que conducen a la disminución de la eficiencia del Electro-Fenton.

$$2H_20 + O_2 + 4e^- \to 40H^- \tag{10}$$

$$2H^+ + 2e^- \to H_2 \tag{11}$$

$$2H^+ + O_2 + 4e^- \to 2H_2O \tag{12}$$

Algunos estudios indican que la densidad de corriente en el proceso E-Fenton debe ser no mayor a 10 A m⁻², mientras otros indican que el límite máximo debe de ser de 6.4 A m⁻² [58].

2.3.5 Concentración de Fe2+

Generalmente la eficiencia del proceso E-Fenton incrementa con la concentración de Fe²⁺ debido la concentración de radicales hidroxilo, quién es el agente oxidante en este proceso.

El poder oxidante del peróxido de hidrógeno de forma individual puede ser no suficiente para destruir las moléculas grandes, tales como son los colorantes en las aguas residuales de tintura real en la ausencia de iones ferrosos [34]. La eficiencia de eliminación de color aumentó de 9 al 46% añadiendo una pequeña cantidad de sulfato ferroso (0.5 mM) [42]. Wang et al. [34] reportó que la presencia de Fe²⁺ mejora significativamente el grado de remoción de DQO.

El porcentaje de abatimiento de la DQO aumentó notablemente de 19.8 a 43.1% en adición de una concentración de Fe²⁺ de 0.33 mM [34]. Zhou et al. [41] Reportan que la eliminación del rojo de metilo aumentó de 45 a 75% en 10 minutos en presenciada Fe²⁺. Wang et al. [59] Observaron un incremento en la velocidad de degradación de COT mediante proceso Electro-Fenton, cuando las concentraciones iniciales Fe²⁺ se incrementaron de 0 a 1 mM. Sin embargo, los iones ferrosos en la solución electrolítica,

cuando está presenta en exceso, podría consumir los radicales hidroxilo y afectar el grado de degradación [60].

La interpretación plausible viene dada por una reacción competitiva entre radicales hidroxilo e iones ferrosos, lo que podría disminuir la concentración de radicales hidroxilo como en la ecuación (13) [61] [62].

Ting et al. [63] Encontraron un incremento en la constante de velocidad cinética en agua residual con 2,6-D, cuando se aumenta la cantidad de Fe²⁺ de 1.0 a 1.5 mM y no aumenta significativamente a medida que la dosificación de iones ferrosos aumentó de 1.5 a 2.0 mM [63].

$$Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \tag{13}$$

2.3.6 Concentración de peróxido de hidrógeno

La concentración de H₂O₂ en la solución, tiene un rol importante en el proceso Electro-Fenton [57]. La degradación de los contaminantes se mejora con el incremento de concentración del H₂O₂, debido a que aumenta el número de radicales hidroxilo como resultado de la adición del peróxido de hidrógeno [34]. Zhang et al. [57] Reportan que la eficiencia del peróxido de hidrógeno para la degradación de materiales orgánicos en lixiviados, disminuye con el aumento de la dosis de reactivo Fenton. En una alta dosis de H₂O₂, la disminución de la eficiencia de remoción de materia orgánica, es debido a la eliminación de radicales libres hidroxilo, afectados por el H₂O₂ (ecuaciones (14) y (15) y la recombinación del radical hidroxilo Ec. (16) [64].

$$^{\bullet}OH + H_2O_2 \rightarrow ^{\circ}HO_2 + H_2O \tag{14}$$

. . .

$$^{\bullet}HO_2 + ^{\circ}OH \to H_2O_2 \to O_2$$
 (15)

$$2^{\bullet}OH \to H_2O_2 \tag{16}$$

2.3.7 Naturaleza del electrolito de soporte

El electrolito mejora la conductividad de la solución, y acelera la transferencia del electrón, beneficiando así la reacción Electro-Fenton. Por esto, es necesario cuando no se tiene una solución con la suficiente conductividad. En este proceso, el sulfato de sodio (Na₂SO₄) es el comúnmente utilizado. Se ha reportado que una mayor cantidad de sulfato de sodio con mayor densidad de corriente, resulta rápida y larga producción de peróxido de hidrógeno [41].

Daneshvar et al. [65] Informan de que la concentración óptima de Na₂SO₄ de amarillo ocaso FCF, es de 0.05 mM. Con un sistema Pt-grafito PTFE.

También autores han reportado un decaimiento significativo en la eficiencia del sistema a una concentración en exceso de 0.2 M de Na₂SO₄. Esto puede ser debido al consumo del radical hidroxilo por una alta concentración de SO₄²⁻ ec. (17) [41].

$$^{\circ}OH + SO_4^{2-} \rightarrow OH^- + ^{\bullet}SO_4 \tag{17}$$

Varios autores han publicado sobre la degradación del 2,4-D por el proceso de electro oxidación usando fieltro de grafito [66], Pt [67] y BDD [67] [68].

A continuación en la e tabla se muestran algunas investigaciones relacionadas al tratamiento del 2,4-D:

Contaminante	Condiciones	Método	Resultado	Referencias
	pH 3.0 i = 300mA 35°C	Oxidación Anódica con ánodo 10cm^2 y cátodo de difusión de O ₂ de 3.1 cm ²	Degradación del 20 % de COT a 8 (A h ⁻¹)	[69]
	1 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	Electro - Fenton con 10 cm ² de ando de Pt y cátodo de difusión O ₂ de 3.1 cm ²	Degradación del 60 % de COT a 8 (A h ⁻¹)	
	Similares	Oxidación Anódica con ánodo BDD de 3 cm ² con 3 cm ² de grafito (sin producción de peróxido de hidrógeno)	Degradación del 55 % de COT a 8 (A h ⁻¹)	
2,4-D	1 mmol.L ⁻¹ Fe ²⁺	Electro - Fenton con 3 cm ² de ando de BDD y cátodo de difusión de O ₂ de 3.1 cm ²	Degradación del 80 % de COT a 8 (A h ⁻¹)	
	0.05 M Na ₂ O ₂ pH 3.0 100 mA T = °25	Oxidación Anódica con celda de Pt/O ₂	4.7 % de COT removido en 1 hora	
		Oxidación Anódica con celda de BDD/O ₂	27 % de COT removido en 1 hora	
	1 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	electro Fenton con Pt/O2	35 % de COT removido en 1 hora	[70]
		electro Fenton con BDD/O ₂	50 % de COT removido en 1 hora	-
	mmol L ⁻¹ Fe ²⁺ y luz UV	Fotoelectro - Fenton con Pt/O ₂	52 % de COT removido en 1 hora	

Continuación

Contaminante	Condiciones	Método	Resultado	Referencias

	° pH 3.0 0.05 M Na ₂ O ₂ + H ₂ SO ₄ i = 300mA 35°C	Oxidación anódica con ánodo de Pt de 10 cm ² y cátodo de grafito de 3.1 cm ²	Degradación del 15 % de COT después de 360 min	
2 4-D	Similares	Oxidación anódica con en presencia de H ₂ O ₂ electrogenerado y ánodo de Pt de 10cm ² . Cátodo de carbono- PTFE 3.1 cm ² con 20 ml min ⁻¹	Degradación del 20 % de COT después de 360 min	[10]
2,70	1 mmol.L ⁻¹ Fe ²⁺	E- Fenton con ánodo de Pt de 10cm ² . Cátodo de carbono-PTFE 3.1 cm ² con 20 ml min ⁻¹	Degradación del 25 % de COT después de 360 min	[10]
		Fotoelectro-Fenton con radiación UV y ánodo de Pt de 10cm ² . Cátodo de carbono-PTFE 3.1 cm ² con 20 ml min ⁻¹	Degradación del 95 % de COT después de 360 min	

Tabla 2. 4 Proceso Avanzados de Oxidación aplicados al herbicida 2,4-D

3 METODOLOGÍA

3.1 Reactivos químicos

El 2,4-D fue obtenido en fórmula comercial Esteron 47-M ® con 400 g herbicida L^{.1}. Se uso sulfato de sodio anhidro como electrolito soporte y hepta-sulfato ferroso (FeSO₄) como catalizador. Los antes mencionados son de grado analítico dotado por J.T Baker y casa Merck (Darmstad, RFA).

Las soluciones fueron preparadas con agua destilada de alta pureza generada en un equipo Millipore-Elixsystem, con resistividad \geq 18 M Ω cm a 25 °C. Con ácido sulfúrico H₂SO₄ grado analítico J.T. Baker, se ajustó la solución a un pH inicial de 3.

La preparación de los experimentos para el tratamiento Electro-Fenton se dividió en dos etapas. Lo ensayos de la primera se realizaron a nivel en una pre planta piloto con celda tipo filtro prensa en el Laboratorio de Electroquímica del Departamento Ambiental del Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas (CIATEC, A.C.)

La segunda etapa fue realizada reactor en el laboratorio de Electroquímica de Materiales y Medio Ambiente, en el Departamento de Química Física en la Facultad de Química, en la Universidad de Barcelona, España.

Con las condiciones favorables o es decir, con los mejores tratamientos, se analizó la caída del 2,4-D y la evolución de productos intermedios orgánicos estables en soluciones electrolizada, fueron seguidos por fase inversa de cromatografía con un sistema Waters (milford, MA, EE.UU.)

3.2 Experimentación

La primera etapa se llevó a cabo en la Pre Planta Piloto de flujo de recirculación, con un reactor compartimiento filtro prensa BDD/BDD (figura 3.1) usado para la degradación del herbicida 2,4-D Esteron *47M ®. Se manejaron 3 litros de solución, fueron introducidos al reservorio y recirculado a través del sistema mediante una bomba de accionamiento magnético centrífuga con capacidad de 12 L.min⁻¹, regulando para tener flujos de 4, 7 y 10 L min⁻¹ mediante un rotámetro. El reactor electroquímico ánodo y cátodo BDD/BDD. Ambos electrodos son rectangulares con un área geométrica de 64 cm² en contacto con la solución, y separados a una distancia de 2.5 cm. Los electrodos de BDD con una película de 2-7 µm soportado en niobio proveído por MetakemTM. Las electrólisis fueron aplicadas con una densidades de corrientes constantes de 7.8, 15 y 31 mA.cm⁻¹, dotada con una fuente de poder regulada BK Precisión DC. Dando como resultado diferenciales de potencial (E_{celda}) de 6, 8.2 y 11 Voltios respectivamente.

Antes de los experimentos de degradación, la solución con una concentración 0.05 mM Na₂SO₄, fue electrolizada en la Pre planta a 50 mA por un lapso de 30 min para remover las impurezas del BDD. Repitiendo esta operación cada 5 experimentos.



Figura 3.1 sistema experimental utilizado para la degradación del ácido 2,4-Diclofenoxiacético (2,4-D) por el proceso electro-Fenton (EF) (1) celda de flujo electrolítico, (2) rotámetro, (3) bomba peristáltica, (4) reservorio, (5) muestreo, (6) fuente de poder. b) esquema de la celda filtro prensa: (1) plato final, (2) empaque de neopreno, (3) ánodo de 64 cm² de diamante dopado con boro (BDD), (4) cátodo de 64 cm² de BDD, (5) distribuidor de flujo, (6) Entrada de flujo, (7) salida de flujo.

Las soluciones con el herbicida fueron preparadas con 60 mg L⁻¹ fueron comparativamente degradadas en 0.05 M de Na₂SO₄ como electrolito soporte y

diferentes densidades de corriente j (7.8, 15 y 31 mA cm-²) a una temperatura ambiente (25±1 °C).

Para la producción catódica del H_2O_2 fue asegurada mediante la aeración por burbujeo con una bomba de capacidad 1 L min ⁻¹ atreves de la solución en el reservorio. Esto durante 30 minutos previo a la electrolisis, con la finalidad de mantener una saturación de O_2 , antes de la experimentación de la degradación.

Una vez establecidas las condiciones analíticas, se realizaron ensayos con el sistema Electro- Fenton/BDD, Esto en el reservorio para un volumen de 3 litros, se trabajó con concentración de 60 mg.L⁻¹ del herbicida. Así como sulfato ferroso (FeSO₄) a 0.3 y 0.7 mM. Un pH de 3 (acidificación con ácido sulfúrico) y una concentración del electrolito soporte (Na₂O₂) de 0.05 M.

El proceso comenzó mediante la alimentación con aire del sistema durante 30 minutos, procediendo con la polarización por otro lapso igual completando así hora. Logrando así la generación del H₂O₂. Todo esto con una recirculación de flujo constante de 4, 7 y 10 L min⁻¹. Además de la aplicación de 3 diferentes densidades de corriente 7.8, 15 y 31 mA cm⁻².

Al cumplir la hora antes mencionada, se prosiguió con la adición del contamínate y el sulfato ferroso para comenzar la degradación. Tomado muestras de 15 mL. durante 2 horas cada 20 minutos. Se realizó el análisis del Carbono Orgánico Total. En un equipo de la casa Shimandzu CSN no. H54104900040AE. En este procedimiento se establecieron 18 tratamientos.

Se estudió de la producción del H₂O₂ con un flujo de10 L min⁻¹, y las 3 densidades de corriente j (7.8, 15 y 31 mA cm⁻²) mediante la electrólisis y por un lapso de una hora.

Los mejores tratamientos obtenidos, se analizaron mediante Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR) para establecer la cinética de degradación del contamínate y sus intermedios.

La segunda etapa de este proyecto se llevó a cabo con herbicida grado reactivo en reactor en el Laboratorio de ciencia y tecnología electroquímica de materiales en el Departamento de Química Física en la Universidad de Barcelona, España.

Se estableció una comparativa para la generación de peróxido de hidrógeno entre el sistema Electro-Fenton BDD (ánodo y cátodo) de 27 cm² y el sistema EF con ánodo de Platino y cátodo de PTFE difusión de aire de 27 cm² respectivamente, así como el sistema acoplado con las 2 celdas antes mencionadas (Pt/O₂ en primer plano y BDD/BDD en secuencia). En un volumen de 2.5 L, a densidades de corriente de 18.5, 37 y 74 mA cm⁻² y con un flujo de 200 L h⁻¹. El análisis se hizo con un Espectrofotómetro de doble haz Unicam UV–vis UV4 Prisma termostatizado a 25°C.

A continuación se prepararon soluciones a 100 mg.L⁻¹ de ácido de 2,4-Diclofenoxiacético al 98% de pureza MERCK-Shuchardt. Una concentración de 0.05 M de Na₂O₂, 0.5 M sulfato ferroso (FeSO₄), a un pH de 3, se manejaron tres diferentes intensidades de corriente (0.5, 1.0 y 2.0 amperios) y un flujo de 3.5 L min⁻¹ durante un periodo de 300 minutos, tomado muestra cada 20 minutos por la primera hora y cada hora después de este lapso de tiempo. Se completaron 12 tratamientos.

La experimentación del herbicida se trabajó con siguientes sistemas:
- Electro oxidación anódica con sistema BDD/BDD
- Electro-Fenton BDD/BDD
- Electro-Fenton Pt/O₂
- Acopladas Electro-Fenton Pt/O₂ y BDD/BDD





Celda con ánodo de platino y cátodo de difusión de aire

Celda con ánodo y cátodo de BDD

Figura 3.2 Sistemas comparados

3.3 Métodos

3.3.1 Carbono Orgánico Total

La degradación de contaminantes se puede evaluar a través del nivel de mineralización de los compuestos orgánicos. La determinación de Carbono Orgánico Total (TOC, por sus siglas en inglés), permite realizar la evaluación de éste proceso oxidativo. El Carbono Orgánico Total es la diferencia del Carbono Total (TC) y el Carbono Inorgánico (IC). El TC es el que se encuentra formando las biomoléculas y esta siempre asociado a oxígeno e hidrógeno. y el (IC) Se encuentra siempre asociado a elementos con los que se forman óxidos y carbonatos. [71].

En la determinación de carbono orgánico, las moléculas orgánicas deben romperse a unidades de carbono simples y ser convertidas en una forma molecular sencilla que pueda medirse de forma cuantitativa. Existen diferentes métodos para la determinación del COT, el método de combustión-oxidación catalítica a 680°C, desarrollado por Shimadzu, ha sido muy utilizado alrededor del mundo para una gran diversidad de muestras debido a que alcanza una sensibilidad de detección alta, con un límite mínimo de localización de 4µg de carbono L⁻¹ y máximo de 30 000 mg L⁻¹.

El análisis de carbono total se lleva a cabo mediante la combustión de las muestras en un tubo relleno de catalizador de platino, a una temperatura de 680 °C. El CT presente en la muestra se oxida dando lugar a CO₂ (Figura 3.3 a). El CO₂ de la oxidación del carbono orgánico e inorgánico es arrastrado por aire de alta pureza, enfriado y secado. En seguida, el CO₂ es medido mediante un analizador de infrarrojo no dispersivo (NDIR), lo cual genera un pico cuya área es proporcional a la cantidad de carbono presente en la muestra y es integrada a través de un procesador de datos.



Figura 3.1 Esquema de la medición de CT y CI

Para la medición de CI, se invecta la muestra en una cámara de reacción que es burbujeada con aire en presencia de ácido clorhídrico (25% p/v). Bajo condiciones ácidas (Figura 3.1 b), todos los carbonatos y bicarbonatos presentes en la muestra son degradados a CO₂, el cual es arrastrado por el aire de alta pureza y procesado en el Enfriamiento NDIR. Ácido Aire purificado Humidificación Combustión Muestra Burbujeo Detección NDIR $(CO_2 creado)$ pH<3 Catalizador + calentamiento a

Figura 3.2 Diagrama esquemático de la medición de NPOC

/680°C

IC+POC

Si la concentración de CI o CT son extremadamente grandes, pueden ocurrir errores significativos en el método descrito, por lo que el carbono orgánico en la muestra se mide a través de Carbono Orgánico No Purgable, NOPC (Figura 3.2). Las muestras son acidificadas por medio del burbujeo, el CI de la muestra se convierte de CO₂. Este se elimina y el COT se obtiene mediante la medición de CT en la muestra. Cuando el CO₂ del CI se retira, el Carbono Orgánico Purgable (COP) también se puede perder. En consecuencia, el COT obtenido por este método puede ser referido como NPOC. La concentración de COT se calcula restando la concentración de CI a la concentración de CT, basada en la relación lineal existente entre el área calculada por el procesador de datos y las curvas de calibración [72].



Figura 3.3 Analizador de carbono orgánico total

3.3.2 Determinación de Carbono Orgánico Total

El análisis que se realizó para el proyecto con la Pre Planta Piloto es de la siguiente manera:

- Se tomaron alícuotas de 5 mL de muestra, se colocaron en un vial y se añadieron 30 de µL NaOH para detener la reacción, posteriormente se colocó el vial en el auto-muestrador del analizador del COT.
- 2. Se programó la secuencia del análisis en el equipo, así como el intervalo de medida que se requería a través de las curvas de calibración seleccionadas previamente. El carbono orgánico total se calculó con la diferencia del carbón total (TC) y el carbono inorgánico (IC) de la muestra inyectada.

La mineralización para el caso del reactor en la segunda etapa del proyecto, se realizó en un equipo COT-VCSN de la casa Shimadzu mediante el mismo procedimiento, pero en este caso, las inyecciones fueron manuales y de 1 µL.

3.3.3 Espectrofotometría Ultravioleta - Visible

Las mediadas de adsorción de radiación ultravioleta y visible tienen una gran aplicación en la identificación y determinación de una enorme cantidad de especies inorgánicas y orgánicas.

La adsorción de la radiación ultra violeta o visible por una especie atómica molecular M, se puede considerar como un proceso de dos etapas, la primera de ellas consiste en una a excitación electrónica. (ec. 18):

$$M + hv \to M^* \tag{18}$$

El producto de la relajación entre M y el fotón M es una especie excitada electrónicamente simbolizada por M* la forma de relajación más común supone la conversión de la energía de excitación en calor, es decir (ec. 19):

$$M^* \to M + calor \tag{19}$$

La relajación puede ocurrir también por la descomposición de M^* para dar lugar a nuevas especies; a dicho proceso se le denomina reacción fotoquímica.

La absorción de radiación ultraviloeta o visible resulta de la excitación de los electrones de enlace o bien electrones no enlazantes; como consecuencia, los picos de adsorción pueden correlacionarse con los tipos de enlace de las especies en estudio.

Los electrones contribuyen a la adsorción por parte de la molécula orgánica son:

- Aquellos que participan directamente en la formación del enlace entre átomos y, por lo tanto, se asocian con más de un átomo.
- Electrones no enlazantes o electrones que no participan en ningún enlace, se encuentran localizados alrededor de los átomos generalmente (Ejemplo; halógenos de azufre y nitrógeno).

Sin embargo, algunos aniones inorgánicos presentan picos de adsorción ultravioleta que son consecuencia de las transiciones $n \rightarrow \pi^{*62}$

Mediante esta técnica analítica se determinó la concentración del H₂O₂. fue en un equipo Evolution 300 UV-Vis de la casa Thermo scientific No. 18300201 hecho en Inglaterra. Así como en un equipo Espectrofotómetro de doble haz Unicam UV–vis UV4 Prisma termostatizado a 25°C.



Figura 3.4 Espectrofotómetro ultravioleta/visible

3.3.3.1 Determinación de H₂O₂ in situ

La medición de concentraciones muy diluidas a través de espectrofotometría de UV/VIS, mide el color amarillo que se produce al añadirle el oxisulfato titánico a la

solución que contiene peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Éste método puede emplearse en presencia de compuestos orgánicos siendo el color amarillo el producido por la formación del ácido pertitánico (ec. 20):

$$Ti^{3+} + H_2O_2 + 2H_2O \to H_2TiO_2 + 4H^+$$
 (20)

Se estableció una relación 1/10 de solución oxisulfato de titanio (IV) - ácido sulfúrico (TiOSO₄·xH₂SO₄) respecto a la disolución a valorar como valor óptimo. La medición de la coloración es posible a una longitud de onda de 410 nm. El intervalo de linealidad aumenta al disminuir la profundidad de la celda. La linealidad de la absorbancia respecto a la concentración de H₂O₂ se conserva hasta una concentración de aproximadamente 2.5x10⁻³ M de H₂O₂. Se ha comprobado que en estas condiciones ningún compuesto presente en las muestras a analizar interfiere en la medición [73-76]. La concentración se evaluó con una recta de calibración que tiene un coeficiente de correlación de 0.99212

3.3.4 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR)

La CLAR es una técnica de separación de analitos basada en la transferencia de masa entre la fase estacionaria y la fase móvil. Tras disolver la muestra los analitos son arrastrados a lo largo de la columna por medio de la alta presión de la fase móvil. Dado que los analitos tienen distintas interacciones con la fase móvil y estacionaria la mezcla aparece separada en sus componentes a la salida de la columna. [77]

La cromatografía de líquidos abarca un grupo muy amplio entre los métodos cromatográficos puesto que el sistema ternario fase estacionaria/fase móvil/analito ofrece muchas y muy distintas. La CLAR es una técnica de separación de analitos

basada en la transferencia de masa entre la fase estacionaria y la fase móvil. Tras disolver la muestra los analitos son arrastrados a lo largo de la columna por medio de la alta presión de la fase móvil.

La cromatografía de líquidos abarca un grupo muy amplio entre los métodos cromatográficos puesto que el sistema ternario fase estacionaria/fase móvil/analito ofrece muchas y muy distintas posibilidades para separar compuestos químicos muy diferentes. La descripción de la CLAR no se puede basar solo en la instrumentación si no que también hay que ofrecer una aproximación sistemática para lograr separaciones adecuadas [77].

Por tanto, la ruta fundamental para el desarrollo de métodos en CLAR se puede resumir en los siguientes pasos:

1. Características de la muestra y objetivos de la separación.

2. Tratamiento de la muestra y detección de analitos.

3. Condiciones iniciales de la separación.

4. Validación del método CLAR.

3.3.4.1 Determinación CLAR realizado en pre planta piloto Se trabajó en un equipo Agilent modelo 1100 y bajo las siguientes condiciones:

	MeOH:Agua:KH _w PO ₄ 25 mM
Fase móvil	(30:40:30)
	pH 2.1
Tipo de Elución	Isocrática.
Velocidad de flujo	0.9 mL min ⁻¹
Longitud de onda	$\lambda 2,4-D = 210 \text{ nm}$ T.R.2,4-D
	= 0.885 min.
Volumen de inyección	20µL
Columna	Hypersil ODS2 5 µm, 150 x 3 mm
Detector	UV-Vis con arreglo de diodos

Tabla 3.1 Condiciones para la cinética de degradación del 2,4-D

3.3.4.2 Determinación CLAR realizado en reactor Tabla 3.2 Condiciones para seguimiento de intermedios

	fase móvil fue 75:25 (v/v)
Fase móvil	acetonitrilo/agua (5mM acetato de
	amonio) mezcla a 0.2 mL min ⁻¹
Tipo de Elución	Isocrática.
Velocidad de flujo	0.9 mL min ⁻¹
Longitud de onda	$\lambda C_6 H_6 O_2 = 240$ nm T.R. = 1.96 min.
	$\lambda C_6H_4O_2 254 \text{ nm}$ T.R. = 2.7 min.
Volumen de inyección	20µL
Columna	Teknokroma Mediterranea C-18 3
	m, 15 mm x 0.46 mm
Detector	UV-Vis con arreglo de diodos

Fase móvil	Acetonitrilo: Agua (55:50)
	Buffer de Fosfatos pH3
Tipo de Elución	Isocrática.
Velocidad de flujo	0.6 mL min ⁻¹
Longitud de onda	$\lambda_{2,4-D} = 280 \text{ nm}$ T.R. = 2.3 min.
Volumen de inyección	20µL
Columna	Hypersil ODS2 5 µm, 150 x 3 mm
Detector	UV-Vis con arreglo de diodos

Tabla 3.3 Condiciones para la cinética de degradación del 2,4-D

Fase móvil	4 mM H ₂ SO ₄
Tipo de Elución	Isocrática.
Velocidad de flujo	0.6 mL min ⁻¹
Longitud de onda	λ = 210 nm T.R. = 20 min.
Volumen de inyección	20µL
Columna	Bio Rad 87H Aminex
	HPX, de 300 x 7.8 mm
Detector	UV-Vis con arreglo de diodos

Tabla 3.4 Condiciones para seguimiento de intermedios

3.4 Procedimiento Analítico

El pH de la solución fue medido mediante un equipo Crison 200 pH. Las muestras fueron retiradas de la solución tratada, antes de su análisis, se llevó a cabo el filtrado

mediante PTFE 0.45 µm, dotados por la casa Whatman. La mineralización de las soluciones con 2,4-D, se monitoreó mediante el abatimiento del carbono orgánico total (COT), determinado con un analizador Shimadzu COT-L.

Para lo realizado en la pre planta piloto, los valores de COT reproducibles, fueron obtenidos mediante la inyección de 5 mL de alícuotas en el analizador de COT, usando el método no purgable carbono orgánico. Lo que corresponde al reactor, el análisis COT se llevó a cabo con el método CONP estándar (carbono orgánico no Purgable). Por cromatografía de fase reversa.

A partir de estos datos, el valor se estimó de la siguiente manera [78] [79] :

$$MCE(\%) = \frac{nFV_s(COT)_{exp}}{4.32 \times 10^7 mIt} \times 100$$
(21)

En donde *F* es la constante de Faraday (96487 C mol⁻¹), V_s es el volumen de la solución (L), Δ (COT)_{exp} es la disminución de COT experimental, 4.32x10⁷ es el factor de homogenización (3600 s h⁻¹ x 1200 m mol⁻¹), *m* es el número de átomos de carbono del 2,4-D (8 átomos de carbono), la corriente aplicada (A) y *t* que es el tiempo de electrolisis (h). El número de electrones (*n*) consumido por el total de la mineralización del 2,4-D, fue de 30, suponiendo las siguiente reacción en donde es convertido en CO₂ y en ion Cl⁻[10].

$$C_8H_6Cl_2O_3 + 13H_2O \rightarrow 8CO_2 + 2Cl^- + 32H^+ + 30e^-$$
 22)

La energía consumida por unidad de COT masa (ECcot, in kWh kg-1 COT) y por unidad de volumen (EC, in kWh m⁻³) fueron obtenidas de la ecuación 23) y 24), respectivamente [78] [79].

$$EC = \frac{1000E_{celda}It}{V_{sA(COT)exp}}$$
(23)

$$EC = \frac{E_{celda}It}{V_S}$$
(24)

En donde 1000 es el factor de conversión (mg.g⁻¹).

En la pre planta piloto, el 2,4-D degradado y la evolución de la hidroquinona y *p*benzoquinona fueron cuantificados por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR). Usando un equipo Agilent 1100 LC equipado con un detector Agilent 1100 Serie UV/vis (DAD). El LC fue lleno con una columna Eclipse XDB C-18 5.0 µm, 150 mm x 4.6 mm a 30°C. Para este análisis, muestras de 20 µL fueron inyectadas dentro del LC y la fase móvil fue con una solución pH 2.1 de 25 mM dihidrogenofosfato (ajustada con ácido fosfórico) a 0.9 mM min⁻¹. Los intermedios cloro-aromáticos formados después de 10 minutos en el proceso EF/BDD con 0.3 mM Fe²⁺ a 31 mA cm⁻² fueron identificados por LC-MS usando un equipo Shimandzu SIL-20AC LC, con una columna Teknokroma Mediterranea C-18 3, 15 mm x 0.46 mm a 30 °C y acoplado a un Shimandzu LCMS-2020 MS. El MS fue operado en modo negativo con fuente de ionización por electrospray (FIE), aplicando un voltaje de interfase de -4.5 Kv y 60 V Qformación RF voltaje. La temperatura fue de 250 °C y N₂ puro fue usado para nebulizar y como gas para drenar. Los Espectros de masas fueron colectados en el rango *m*/*z* de 50-420 usando ambos, corriente total ion (CTI) y adquisición de ion-seleccionado. Para este análisis, se inyectaron alícuotas de 15 μ L dentro el LC, previamente filtrado con un filtro Millipore de 0.22 μ m, y la fase móvil fue 75:25 (v/v) acetonitrilo/agua (5mM acetato de amonio) mezcla a 0.2 mL min⁻¹.

En lo que respecta a el reactor, alícuotas de 25 μ l fueron inyectadas para el análisis CLAR, con una columna Hypersil ODS2 5 μ m, 150 x 3 mm, una fase Acetonitrilo : Agua (55:50) buffer de fosfatos pH 3 como eluyente en 1.0 ml min ⁻¹. Las muestras de 25 μ l fueron estudiadas por cromatografía de exclusión-ion, usando una solución de acido sulfúrico 4 mM, con flujo de 0.6 ml min⁻¹. La concentración de iones cloruro en la solución se determinó mediante valoración potenciométrica con AgNO₃.

4 RESULTADOS

4.1 Electro generación de H₂O₂ en la planta piloto BDD/BDD

Las Pruebas fueron realizadas para evaluar la electrogeneración del H₂O₂ en el rector de flujo, aplicando diferentes densidades de corriente (j). La capacidad del sistema para la generación del peróxido con en el cátodo de BDD atreves de la reducción del O₂, fue estudiada por espectrofotometría [80].



Figura 5.1 Tiempo de evolución de la concentración del H₂O₂ durante la electrólisis de 3 L de solución conteniendo 0.05 M Na₂SO₄, pH 3.0 y 25 °C. Con un flujo de 10 L min⁻¹ y densidades de corriente de: (\Box) 7.8 mA cm⁻² (o) 15 mA cm⁻² (Δ) 31 mA cm⁻².

La figura 5.1 muestra la variación de la concentración del H₂O₂ en función del tiempo de electrolisis y la densidad de corriente, con un flujo de 10 L.min⁻¹. La curva (\Box) corresponde a la densidad de 7.8 mM cm⁻²; en este caso, el peróxido de hidrógeno al llegar a un tiempo de 60 minutos, se presenta una concentración de 50 mg L⁻¹. La curva

(o), corresponde a la densidad de 15 mM cm⁻², resulta una acumulación de H₂O₂ aproximada de 55 mg.L⁻¹ después del mismo lapso de tiempo. Finalmente con la curva (Δ), la cual se trabajó a la densidad de 31 mM cm⁻², resultó una concentración aproximada de 62 mg.L⁻¹. El incremento de la concentración del peróxido de hidrógeno se logró ligeramente con el aumento de j. Se observó un comportamiento de acumulación y hasta llegar a una fase de saturación entre los minutos 50-60.

En este caso, se puede ver que la concentración de H₂O₂ se incrementa con una mayor aplicación de densidad de corriente al sistema. Por otra parte, la concentración de peróxido de hidrógeno no se incrementa linealmente con el tiempo; después de 50 minutos, se tiene una aparente estabilidad en la concentración de H₂O₂, a partir de este resultado, es evidente que el peróxido de hidrógeno se somete a la descomposición química del O₂, ya sea en el ánodo (proceso heterogéneo) o en el medio (proceso homogéneo)(ec. 25) [59].

$$\frac{d[H_2O_2]_0}{dt} = k[O_2]_{sol} - k[H_2O_2]_{sol}$$
(25)

4.2 Degradación del 2,4-D comercial (Esteron* 47M ®)

4.2.1 Efecto de la densidad de corriente

La caída de las diferentes concentraciones del herbicida 2,4-D comercial durante la electrolisis con diferentes densidades de corriente (j = 7.8, 15 y 31 mA cm⁻²) fueron determinadas mediante el carbono orgánico total y se muestra a continuación



Figura 5.2 Efecto de la densidad de corriente durante la electrólisis de 3 L de solución con una concentración COT de 63 mg L⁻¹ de 2,4-D Esteron*47M ®, conteniendo 0.05 M Na₂SO₄, pH 3.0 y 25 °C. Con un flujo de 4 L min⁻¹, 0.3 mM FeSO₄ y densidades de corriente de: (\Box) 7.8 mA cm⁻² (o) 15 mA cm⁻² (Δ) 31 mA cm⁻².

Como se muestra en el gráfico anterior, la degradación de la concentración de 60 mg.L⁻¹ del herbicida comercial, se representan en una concentración en COT de 63 mg.L⁻¹. Debido a los emulsionantes y diluyentes que tiene este producto. Se tiene un claro efecto del incremento en el poder de oxidación, cuando se aumenta la densidad de corriente j. A 7.8 mA.cm⁻² se tiene a los 20 minutos de tratamiento, una concentración aproximada de 42 mg L⁻¹ a diferencia que a 31 mA.cm⁻² se muestra una concentración del 2,4-D de 29 mg L⁻¹.

Cuando se realizó la degradación con 0.3 mM de FeSO₄, a un flujo de 4 L min⁻¹, se muestra una degradación aproximada del 67% de la concentración inicial a una densidad de 7.8 mA cm⁻², así como del 75% para la máxima densidad aplicada (31 mA cm⁻²). Para el caso de los experimentos con el flujo máximo (10 L min⁻¹) se tiene un comportamiento de mayor degradación, en donde con el incremento de la densidad de corriente, se llega a una mejor degradación del 2,4-D debido a que se obtiene una mayor y mejor producción de H₂O₂. Cuando se incrementa la densidad de corriente de 7.8 a 31 mA cm², la velocidad de degradación se incrementa, encontrando el máximo como el de mayor eficiencia, sobre todo en los primero 40 minutos de tratamiento, es donde se nota con mayor claridad este decremento. Al llegar a la primera hora de tratamiento el comportamiento deja de ser decreciente y comienza a presentarse una regularidad en la caída del contaminante. Lo anterior se reafirma en la figura 5.3, en donde se trabajan las mismas condiciones anteriores pero a un flujo de 10 L min⁻¹.



Figura 5.3 Efecto de la densidad de corriente durante la electrólisis de 3 L de solución con una concentración COT de 63 mg L⁻¹ de 2,4-D Esteron*47M ®, conteniendo 0.05 M Na₂SO₄, pH 3.0 y 25 °C. Con un flujo de 10 L min⁻¹, 0.3 mM FeSO₄ y densidades de corriente de: (\Box) 7.8 mA cm⁻² (o) 15 mA cm⁻² (Δ) 31 mA cm⁻².

A mayor eficiencia energética en la densidad aplicada, se lleva a cabo una producción mayor de H₂O₂ favoreciendo la eliminación de compuestos orgánicos con el tiempo. Entonces, una apropiada elección de j, favorece una mayor eficiencia en el tratamiento de degradación.

Se realizó la experimentación con una concentración de 0.7 mM FeSO₄, en donde se encontró un comportamiento con mayor rapidez en la mineralización, como muestra en la figura 5.4.



Figura 5.4 Efecto de la densidad de corriente durante la electrólisis de 3 L de solución con una concentración COT de 63 mg L⁻¹ de 2,4-D Esteron*47M ®, conteniendo 0.05 M Na₂SO₄, pH 3.0 y 25 °C. Con un flujo de 7 L min⁻¹, 0.7 mM FeSO₄ y densidades de corriente de: (\Box) 7.8 mA cm⁻² (o) 15 mA cm⁻² (Δ) 31 mA cm⁻².

Lo que nos muestra la figura 5.4 es un decaimiento mayor del herbicida, en donde de igual forma, se están trabajando las 3 densidades de corriente, con un flujo de 7 L min⁻¹. Observamos una mineralización más rápida, en donde se alcanzan niveles del 80 %. La principal actividad se encuentra en los primeros 20 minutos, tenemos una degradación aproximada del 60 al 70 % de la concentración inicial del 2,4-D. esto se puede atribuir a la mejor homogenización del medio en el sistema, debido a una mayor transferencia de masa.

En la figura 5.5 se muestra comportamiento es constante con el flujo de 10 L min⁻¹. La caída es con mayor linealidad en los primeros 20 minutos de tratamiento, pero una menor diferencia entre las intensidades de corriente manejadas (7.8, 15, y 31 mA.cm⁻²).



Figura 5.5 Efecto de la densidad de corriente durante la electrólisis de 3 L de solución con una concentración COT de 63 mg ^{L-1} de 2,4-D Esteron*47M ®, conteniendo 0.05 M Na₂SO₄, pH 3.0 y 25 °C. Con un flujo de 10 L min⁻¹, 0.7 mM FeSO₄ y densidades de corriente de: (\Box) 7.8 mA cm⁻² (o) 15 mA cm⁻² (Δ) 31 mA cm⁻².

Como se indicó anteriormente se nota una caída del 80 % en los primeros 20 minutos, lo que nos habla de una mayor eficiencia en la producción radicales hidroxilo, gracias a la reacción del Fe⁺ con el H₂O₂ ec. 8. Se tiene una mayor y mejor transferencia de masa, la eficiencia del tratamiento se ve reflejada en el acortamiento de diferencia entre las curvas con las densidades de corriente. Haciendo una comparativa entre las diferentes concentraciones de Fe⁺, encontramos resultados interesantes, en donde al flujo menor de 4 L.min⁻¹, se tiene una diferencia significativa en la degradación del herbicida respecto al tiempo de tratamiento. Esto se muestra en la figura 5.6.



Figura 5.6 Efecto de la densidad de corriente durante la electrólisis de 3 L con una concentración de COT 63 mg ^{L-1} de 2,4 D Esteron*47M ®, conteniendo 0.05 M Na₂SO₄, pH 3.0 y 25 °C. Con un flujo de 4 L min⁻¹ y densidades de corriente de a) 7.8 mA cm⁻², b) 15 mA cm⁻², c) 31 mA cm⁻² y concentraciones Fe⁺ de: (\Box) 0.3 mM (o) 0.7 mM.

Para la densidad de corriente a) de 7.8 mA cm⁻², y las 2 concentraciones de Fe⁺ manejadas (0.3 mM y 0.7 mM), se observa un cambio mínimo en la caída del contamínate. En contra parte de las densidades mayores (b) 15 mA.cm⁻² y c) 31.mA cm⁻², el cambio es significativo, lo que alienta a una mayor caída del herbicida, debido a la mayor intensidad de corriente suministrada (ec. 5 y 7). La principal degradación se tiene en los primeros 20 minutos, llegando a un 60 % degradado en los diferentes casos (a, b y c). Al cumplir los 60 minutos de tratamiento, se tiene una estabilización y tan solo se contribuye a la degradación de un 5% en el lapso de la segunda hora de la mineralización del 2,4-D (fig. 4.6).



Figura 5.7 % de MCE removido con el tiempo de electrolisis en un volumen de 3 L, con una concentración de COT 63 mg L⁻¹ de 2,4 D Esteron*47M ®, conteniendo 0.05 M Na₂SO₄, pH 3.0 y 25 °C. Con un flujo de 10 L min⁻¹, 0.3 mM Fe²⁺ y densidades de corriente de (\Box) 7.8 mA cm⁻², (o) 15 mA cm⁻², (Δ) 31 mA cm⁻²



Figura 5.8 % de MCE removido con el tiempo de electrolisis en un volumen de 3 L, con una concentración de COT 63 mg L⁻¹ de 2,4 D Esteron*47M ®, conteniendo 0.05 M Na₂SO₄, pH 3.0 y 25 °C. Con un flujo de 10 L min⁻¹, 0.7 mM Fe²⁺ y densidades de corriente de (\Box) 7.8 mA cm⁻², (o) 15 mA cm⁻², (Δ) 31 mA cm⁻²

En la figura 5.7 y 4.8 se muestra la eficiencia de corriente en la mineralización (MCE), se tiene que para la menor intensidad de corriente, se tiene la mayor eficiencia. Al agregar una mayor cantidad de sulfato ferroso (0.7 mM Fe²⁺), se tiene un mejor resultado ya que llegamos a una eficiencia del 190% en el caso de la aplicación de 7.8 mA cm⁻². Es decir que con la concentración mayor de FeSO₄, se tiene un mejor funcionamiento del sistema, debido a la producción más rápida de •OH, principalmente durante los primeros 40-60 min de electrólisis, es decir, cuando son mineralizados los productos más fácil de oxidar. También se puede observar que los valores de MCE

decaen rápidamente cuando j se incrementa, al mismo tiempo el COT fue más rápidamente removido y se obtuvo una mayor cantidad de H₂O₂.

Para la densidad intermedia manejada, se tienen resultados también positivos, en donde encontramos eficiencias por arriba del 100 %, hasta que en el caso de la aplicación de 31 mA cm⁻², se tienen resultados por arriba del 60 %, lo que es claro es que la aplicación de la mayor concentración de Fe²⁺, se consigue a una mayor eficiencia en el sistema de tratamiento.

Las mayores eficiencias fueron obtenidas con 0.7 mM Fe²⁺, y la menor densidad de corriente 7.8 mA cm⁻², La pérdida de eficiencia puede ser debido a) una menor formación del peróxido de hidrógeno, por la aceleración de reacciones paralelas (ec. 10 y 11), o b) una producción relativamente baja de cantidades de BDD(•OH) y •OH debido al aumento en la velocidad de las reacciones residuales no oxidantes. Estas reacciones parásitas involucran primordialmente la oxidación de BDD(•OH) a O₂, en el ando (ec. 26).

$$2 BDD(^{\bullet}OH) \rightarrow 2 BDD + O_2 + 2H^+ + 2e^-$$
 (26)

4.2.2 Efecto del flujo

En lo que respecta al efecto por el flujo del caudal, se muestra un comportamiento con mayor tendencia a la degradación del compuesto contaminante, con el incremento de la transferencia de masa, lo cual se muestra en la figura 5.9.



Figura 5.9 Efecto del flujo del caudal durante la electrólisis de 3 L de solución con una concentración TOC de 63 mg L⁻¹ de 2,4-D Esteron*47M ®, conteniendo 0.05 M Na₂SO₄, pH 3.0, 25 °C y 0.3 mM FeSO₄.Con densidad de corriente de 7.8 mA cm⁻². Flujos de gasto de: (\Box) 4 L min⁻¹ (o) 7 L min⁻¹ (Δ) 10 L min⁻¹

Lo que concierne al efecto de transferencia de masa, que es el proceso en el cual la difusión en la solución desempeña un papel importante. Al trabajar con flujos mayores se tiene una mejor difusión. Primero, se puede dar la mejor interacción del Fe⁺ con el H₂O₂, lo cual se proyecta en una mayor cantidad de radicales •OH, que a su vez se ve reflejado en una mayor y mejor degradación de la concentración del 2,4-D, como se

muestra en la figura 5.7. En los 3 casos a), b) y c)., observamos una caída en el herbicida más importante en el caso del flujo de 10 L min⁻¹, en comparación con el de 7 L min⁻¹. En los caso de los flujos de 7 L min⁻¹ en comparación del de 10 L min⁻¹, no resulta diferencia notable, debido a se tiene una medida óptima de difusión de la mezcla en esos puntos.

La mayor degradación del contaminante, en referencia al mayor flujo de caudal suministrado. Se le atribuye a que debido al incremento en la transferencia de masa, alentando así, una mayor velocidad en el flujo del caudal, la cual se refleja en una constante recirculación de la solución por las zonas activas de los electrodos de BDD de la celda. Lo cual incita al mayor contacto con el H₂O₂ generado en el cátodo, así como se propicia mayor degradación en la oxidación anódica. Los flujos manejados (4,7 y 10 L min⁻¹), corresponden al tipo laminar, con números de Reynolds 9.62, 16.84 y 24.07 respectivamente.

Los efectos de la concentración de Fe²⁺, así como la j aplicada en la mineralización con el proceso EF/BDD fue también analizada con los valores calculados del MCE

4.2.3 Degradación de 2,4-D por EOx

Para establecer una comparación entre los tratamientos EOx y E-Fenton, con los 2 electrodos de BDD, se realizó el tratamiento a soluciones con la misma concentración de 2,4-D comercial con 0.05 M Na₂SO₄ en la pre planta piloto con la celda BDD/BDD mediante el proceso EOx a un pH 3.0 y 31 mA cm⁻² por 120 minutos, bajo condiciones comparables que lo utilizado en el EF/BDD descrito anteriormente.



Figura 5.10 Efecto de sistemas con 3 L de solución con una concentración de TOC 63 mg L⁻¹ de 2,4-D Esteron*47M ®, conteniendo 0.05 M Na₂SO₄, pH 3.0, 25 °C .Con densidad de corriente de 7.8 mA cm⁻² y flujo de gasto de 10 L min⁻¹. Curvas respectivas a los sistemas: (\Box) Electro Oxidación (o) E-Fenton/BDD



Figura 5.11 Efecto de sistemas con 3 L con una concentración de 63 mg L⁻¹ de 2,4-D Esteron*47M ®, conteniendo 0.05 M Na₂SO₄, pH 3.0, 25 °C .Con densidad de corriente de 31 mA cm⁻² y flujo de gasto de 10 L min⁻¹. Curvas respectivas a los sistemas: (\Box) Electro Oxidación (o) E-Fenton/BDD

En el proceso EOx se espera sea controlado por la transferencia de masa de los compuestos orgánicos al ánodo. Para comprobar el comportamiento, el experimento electrolítico se llevó a cabo con el flujo de 10 L min⁻¹. Con la densidad de corriente de 7.8 mA.cm⁻², en la figura 5.10, se observa que la curva (□), se tiene un descenso del contaminante hasta un 33% en la primera hora, en comparativa con la curva (o), en lo que respecta al proceso E-Fenton/BDD, tenemos un mineralización del 55% a los 60 minutos. La cinética después de esta primera hora, tiende a ser menor la rapidez de caída del herbicida, hasta alcanzar valores de 25 mg L⁻¹ y 15 mg L⁻¹ para el caso de EOx y E-Fenton/BDD respectivamente.

Lo ocurrido con el mismo flujo trabajado pero con la intensidad de corriente mayor de 31 mA cm⁻².



Figura 5.12 Evolución de la concentración de la hidroquinona con el tiempo de electrólisis, para 3 litros de solución a una concentración de 63 mg L⁻¹ de 2,4-D Esteron*47M B. Solución 0.05 M Na₂SO₄, pH 3.0, Flujo de 10 L min⁻¹, 0.7 M Fe²⁺ a 25 °C y densidad de corriente de 31 mA cm⁻². Proceso: (\Box) EOx (o) EF/BDD

El intermedio hidroquinona, se analizó por medio de CLAR, en donde se encontró una mayor formación para el caso de la electro-oxidación, se establece una mayor formación de este, y se lleva más tiempo para su destrucción, cosa contraria con el caso del sistema E-Fenton/BDD en donde se lleva una mineralización rápida y en menor tiempo. Lo que nos refiere que se llega primero a la hidroquinona, antes destruyendo de manera eficiente los ácidos carboxílicos.



Figura 5.13 Evolución de la concentración de la ρ -benzoquinona con el tiempo de electrólisis, para 3 litros de solución a una concentración TOC de 63 mg L⁻¹ de 2,4-D Esteron*47M ®. Solución 0.05 M Na₂SO₄, pH 3.0, flujo de 10 L min⁻¹, 0.7 M Fe²⁺ a 25 °C y densidad de corriente de 31 mA cm⁻². Proceso: (\Box) EOx (o) EF/BDD

Lo que se representa en la figura 5.13 es el intermedio benzoquinona, para la curva de la EOx se observa una formación más lenta de los mismos, distinto a lo que pasa al aplicar el sistema E-Fenton/BDD, que nos permite concluir que se tiene una fase rápida en la aparición y destrucción de los áidos carboxílicos. Al igual que para el caso de la hidroquinona.

En la figura 5.14, se muestra la secuencia de aparición de intermedios aromáticos, comenzado con la molécula del 2,4-D, con la aplicación de los sistemas propuestos para este proyecto de tesis.



Figura 5.14 Secuencia de reacción propuesta para los aromáticos detectados durante la degradación del 2,4-D con los procesos EOx y EF/BDD, en medio ácido usando una celda BDD/BDD.

4.3 Degradación del ácido 2,4-D puro

(Estancia en Universidad de Barcelona, España.)



Figura 5.15 Efecto de sistemas con 2.5 L de solución con una concentración de 100 mg L⁻¹ de 2,4-D grado reactivo, conteniendo 0.05 M Na₂SO₄, pH 3.0, flujo de 3.5 L min⁻¹, 0.5 M Fe²⁺ a 25 °C. Con densidad de corriente de 18 mA cm⁻². (\Box) Acopladas (o) Anódica BDD (Δ) E-Fenton BDD (∇) Pt/O₂.

Como se comentó en la metodología, para esta parte de la investigación, se trabajo con el reactivo del herbicida puro con una concentración de 100 mg L⁻¹, correspondientes a 40 mg L⁻¹ en el análisis de COT.

Lo que se observa en la figura 5.15, es el efecto positivo en la degradación del herbicida en todos los casos, teniendo como el mejor de los experimentos, el sistema con las celdas acopladas, en donde a la menor densidad de corriente, se tiene una mineralización aproximada del 50% (20 mg L⁻¹) de efectividad al minuto 100 del tratamiento. De igual forma para el caso del gráfico E-Fenton/BDD, tenemos una mineralización más lenta, pero con una tendencia más lineal, hasta llegar a una

concentración aproximada de 20 mg L⁻¹. Lo que explicaría que en el caso del experimento acoplado, se tiene un efecto significativo en la generación de H_2O_2 , aunado a la suma de la generación en el cátodo de la celda BDD y sumado a la efectiva oxidación anódica de la celda antes mencionada ec. 5 y 7.



Figura 5.16 Efecto de sistemas con 2.5 L de solución con una concentración de 100 mg L⁻¹ de 2,4-D grado reactivo, conteniendo 0.05 M Na₂SO₄, pH 3.0, flujo de 3.5 L min⁻¹, 0.5 M Fe²⁺ a 25 °C. Con densidad de corriente de 74 mA cm⁻². (\Box) Acopladas (o) Anódica BDD (Δ) E-Fenton BDD (∇) Pt/O₂.

La figura 5.16, sigue la tendencia de la figura 5.15. En donde se tiene un mayor efecto de mineralización en el sistema acoplado con la mayor densidad de corriente (74 mA cm⁻²). Se tiene una caída en la primera hora, alcanzando niveles de 15 mg.L⁻¹. Igual que en el caso de la menor densidad (figura 5.15), se tiene una degradación mantenida después de este tiempo. Para el caso del E-Fenton se tiene una mineralización más
lenta, pero al final de los 300 minutos de tratamiento del efluente, se tiene un resultado similar.

Con el mejor tratamiento, se prosiguió a trabajar con diferentes concentraciones (100, 200 y 300 ppm) del 2,4-D grado reactivo. Esto bajo las mismas condiciones, así como se muestra en la figura 5.17.



Figura 5.17 Efecto de sistemas con 2.5 L de solución a diferentes concentraciones de 2,4-D grado reactivo, conteniendo 0.05 M Na₂SO₄, pH 3.0, Flujo de 3.5 L min⁻¹, 0.5 M Fe²⁺ a 25 °C y densidad de corriente de 74 mA cm⁻². Concentraciones: (\Box) 100 ppm (o) 200 ppm (Δ) 300 ppm.

La gráfica (\Box) que corresponde a la de 100 ppm, se alcanza una estabilidad a los 100 minutos de tratamiento. Similar a lo que se ilustra con la gráfica a 200 ppm, teniendo un efecto de acción con mayor tendencia linealidad, en el mismo lapso de tiempo y alcanzando una estabilidad a los 200 minutos de tratamiento. Para el caso del experimento con 300 ppm (Δ), se tiene un proceso de mineralización más largo, debido a la mayor carga orgánica en la solución, el efecto es positivo hasta alcanzar una estabilidad a los 350 minutos de proceso.



Figura 5.18 CEM a diferentes concentraciones sistemas con 2.5 L de solución a diferentes concentraciones de 2,4-D grado reactivo, conteniendo 0.05 M Na₂SO₄, pH 3.0, Flujo de 3.5 L min⁻¹, 0.5 M Fe²⁺ a 25 °C y densidad de corriente de 74 mA cm⁻². Concentraciones: (\Box) 100 ppm (o) 200 ppm (Δ) 300 ppm.

En la figura 5.18 se muestra la eficiencia energética, en dónde a la menor concentración experimentada (100 ppm), se tiene la mayor eficiencia. En el caso de las de 200 y 300 ppm, se tiene un mayor consumo energético, posiblemente causado a una mayor saturación del contaminante. Como se mostró en la figura 5.17, la mayor mineralización se tiene entre los minutos 60 a los 120. Las 3 concentraciones tienen un inicio similar (minuto 40), a la hora de tratamiento, se empiezan a desfasar las rectas, hasta que para la concentración de 100 ppm no se muestra cambio en la gráfica (□) (1 kwh/m³), en contra plano las dos más altas concentraciones que alcanzan casi los 2 kwh/m³.

Se hizo la determinación en CLAR para ver la cinética de degradación con el mejor



tratamiento y la mayor concentración.

Figura 5.19 Análisis CLAR con un volumen de 2.5 L, con una concentración de 300 mg L⁻¹ de 2,4-D grado reactivo, conteniendo 0.05 M Na₂SO₄, pH 3.0, flujo de 3.5 L min-1, 0.5 M Fe2+ a 25 °C y densidad de corriente de 74 mA cm⁻², una concentración de 300 ppm de 2,4-D bajo los siguientes sistemas: (\Box) Pt/O₂ (o) Acopladas (Δ) EOx.

Lo que se mostró con las cinéticas de degradación, se tiene algo correspondiente a lo analizado en el COT. Esto es que el mejor tratamiento fue el que se tuvo con los sistemas acoplados, en donde alcanzamos una degradación total a los 45 minutos de tratamiento. Esto bajo los efectos de la máxima densidad trabajada (74 mA cm⁻²). Se tiene un buen efecto con la celda de Pt/O₂.

Se hizo el análisis de linealidad de las cinéticas antes mencionadas (figura 5.20), en donde se exponen las ecuaciones de las rectas, con el motivo de identificar las

constantes de velocidad de reacción k con los diferentes sistemas. Nos resulta que el procedimiento con las celdas acopladas, se llega a una mineralización del casi 80 % al minuto 20 (figura 5.19). La recta tiene un r² de 0.88, y una constante de velocidad k de 0.0526 min⁻¹. Como lo indica la gráfica (o), se tiene cierta tendencia curvilínea, debido a la rápida degradación del herbicida en el primer cuarto de hora del tratamiento. Si hacemos el ejercicio de acortar la gráfica a los primeros 30 minutos de tratamiento, para este mismo caso (celdas acopladas), se tendría una k de 0.086 y una r² de 0.928, comprobando así, la rápida mineralización en este primer lapso de tiempo. Para el caso de la gráfica (Δ), correspondiete a la EOx, se tiene una linealidad muy marcada, en donde se alcanza un r² de 0.976, y una constante de velocidad del 0.0227, comprobando así, que con el sistema simple de electro-oxidación, se tiene una constante degradación del contaminante, pero más lenta que con los sistemas acoplados.



Figura 5.20 Análisis de la constante de velocidad de reacción de la cinética k, con un volumen de 2.5 L, con una concentración de 300 mg L⁻¹ de 2,4-D grado reactivo, conteniendo 0.05 M Na₂SO₄, pH 3.0, flujo de 3.5 L min-1, 0.5 M Fe2+ a 25 °C y densidad de corriente de 74 mA cm⁻², una concentración de 300 ppm de 2,4-D bajo los siguientes sistemas: (\Box) Pt/O₂ (o) Acopladas (Δ) EOx.

5 CONCLUSIÓN

Como resultado de este proyecto, es un avance en el uso de PAO's para el tratamiento de aguas contaminadas. Y en este caso que se trabajó con un herbicida comercial, que en la mayoría de las investigaciones anteriores (estado del arte), se establece como grado reactivo el componente orgánico a degradar. De igual forma un avance es hacer un modelo con posibilidad a ser escalado. Es de mucho interés el acoplamiento entre 2 celdas y materiales que se han investigado actualmente. Nuestro sistema E-Fenton/BDD se mantiene como una propuesta interesante, ya que los niveles energéticos requeridos son factibles para el caso de su uso industrial, se tiene un costo promedio de \$ 32.00 (treinta y dos pesos 00/100 M.N.) por m³ tratado. Como se observó, se tienen resultados muy positivos, ya que con este sistema, se puede alcanzar una mineralización del 80 al 90%.

Con el sistema acoplado (Fenton/BDD y Pt/O₂), debido a que está actuando la constante y mayor producción de peróxido en la celda Pt/O₂, sumado a una menor cantidad de generación del H₂O₂, pero a la fuerte oxidación anódica de la celda BDD/BDD, la mayor factibilidad se le puede dar al sistema E-Fenton/BDD, ya que por razones energéticas y operacionales, es más viable. Energéticas, ya que tan solo está operando una celda, y operacionales, siempre es más sencillo operar un solo sistema. Además que la tela de carbón es un tanto difícil de manejar, se tiene que ser más exacto y cuidadoso cuando se trabaja con esta. Esto se pudo observar en el día a día dentro de la investigación presente. Así mismo se puede reflejar a que la tecnología de

la celda tipo filro prensa, y con lo que se experimentó, es definitivamente más sencillo poderlo llevar a una planta piloto como tal.

Se cumplieron con los objetivos trazados para este trabajo de tesis de forma satisfactoria, se encontraron parámetros óptimos para el tratamiento del herbicida 2,4-D tanto de forma comercial, como en grado reactivo.

6 BIBLIOGRAFÍA

- 1. USGS. 20 de mayo 2012; <u>http://ga.water.usgs.gov/edu/waterdistribution.html</u>
- 2. UNESCO, World Water Development Report (WWDR). 2003.
- 3. FAO. 15 de febrero de 2012 <u>http://www.rlc.fao.org/es/tierra/agua07.htm</u>. .
- 4. Instituto Nacional de Estadística, G.e.I. 22 de marzo de 2012 <u>www.inegi.org.mx</u>.
- 5. Guanajuato, C.E.d.A.d., *Estudios topobatimétricos*. 2001.
- 6. Aneja, V.P., W.H. Schlesinger, and J.W. Erisman, *Effects of Agriculture upon the Air Quality and Climate: Research, Policy, and Regulations.* Environmental Science & Technology, 2009. **43**(12): p. 4234-4240.
- 7. Santacruz, G., E.R. Bandala, and L.G. Torres, *Chlorinated pesticides (2,4-D and DDT) biodegradation at high concentrations using immobilized Pseudomonas fluorescens*. J Environ Sci Health B, 2005. **40**(4): p. 571-83.
- 8. Corona, V.M., El sector alimentario en México 2009. INEG. 2009, México D.F.
- 9. Salud, S.d., NOM-127-SSA1-1994. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. 1994 (modificada 2001), México D.F.
- 10. Brillas, E., J.C. Calpe, and J. Casado, *Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes*. Water Research, 2000. **34**(8): p. 2253-2262.
- 11. Kamble, S.P., et al., *Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Using Concentrated Solar Radiation: Batch and Continuous Operation.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004. **43**(26): p. 8178-8187.
- 12. C.V., D.A.d.M.S.A.d. *Hoja de seguridad del Esteron** 47-M. Esteron* 47-M. 24 de enero de 2013.
- 13. Peller, J., O. Wiest, and P.V. Kamat, *Hydroxyl Radical's Role in the Remediation of a Common Herbicide*, *2*,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D). The Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(50): p. 10925-10933.
- 14. Smith, A.E., et al., *Degradation of MCPA*, 2,4-D, and Other Phenoxyalkanoic Acid Herbicides Using an Isolated Soil Bacterium. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994. **42**(2): p. 401-405.
- 15. Chiron, S., et al., *Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art*. Water Research, 2000. **34**(2): p. 366-377.
- 16. Rojas, J.A.A., L.F.G. Giraldo, and A.F.C. Castellanos, *Fotodegradación del Pesticida Mertec Empleando FotoFenton con Lámpara de luz utravioleta*. Revista Lasallista de Investigación, 2006. **3**(3): p. 19-24.
- 17. Brillas, E., J.C. Calpe, and P.L. Cabot, *Degradation of the herbecide 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by ozonation catalyzed whit Fe*²⁺ *and UVA light.* Applied Catalysis B: Environmental, 2003. **46**: p. 381 391.
- 18. Benitez, F.J., et al., Oxidation of MCPA and 2,4-D by UV radiation, ozone, and the combinations UV/H2O2 and O3/H2O2. J Environ Sci Health B, 2004. **39**(3): p. 393-409.
- 19. Yu, Y.H., J. Ma, and Y.J. Hou, *Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by ozone-hydrogen peroxide process*. J Environ Sci, 2006. **18**(6): p. 1043-9.

- 20. Giri;, R.R., et al., *Photocatalytic ozonation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in water with a new TiO2 fiber* International Journal of Enviornmental Science and Technology, 2008. **5**(1): p. 17 26.
- 21. Oyama, T., et al., Enhanced remediation of simulated wastewaters contaminated with 2chlorophenol and other aquatic pollutants by TiO2-photoassisted ozonation in a sunlightdriven pilot-plant scale photoreactor. Solar Energy, 2011. **85**(5): p. 938-944.
- 22. Seck, E.I., et al., Solar photocatalytic removal of herbicides from real water by using solgel synthesized nanocrystalline TiO2: Operational parameters optimization and toxicity studies. Solar Energy, 2013. **87**(0): p. 150-157.
- 23. Tröster, I., L. Schäfer, and M. Fryda, *Recent Developments in Production and Application of DiaChem*®-*Electrodes for Wastewater Treatment*. NDFCT 380, 2002.
- 24. Panizza, M., et al., *Electrochemical generation of Silver (II) at boron-doped diamond electrodes*. Electrochem. Solid-state Lett. , 2000. **3**(12): p. 550–551
- 25. Peralta-Hernández, J.M., et al., *Aplicación de procesos electroquímicos de oxidación avanzada para la degradación de compuestos orgánicos en efluentes acuosos.*, ed. 978-84-7834-564-9. 2007, México: CIMAT.
- 26. Kuhn, A.T., *Electrolytic decomposition of cyanides, phenols and thiocyanates in effluent streams a literature review.* Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 1971. **21**(2): p. 29-34.
- 27. Isarain, E., et al., . *Characterization of PtPdOx and RuO2 anodes in an electrochemical cell used for the removal of methylthioninium chloride in a synthetic solution.* Ingeniería–Revista Académica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán, 2012. **2**: p. 131-140.
- 28. Azzam, M.O., Y. Tahboub, and M. Al-Tarazi, *Effect of Counter Electrode Material on the Anodic destruction of 4-Cl Phenol Solution.* Process Safety and Environmental Protection, 1999. **77**(4): p. 219-226.
- 29. Gattrell, M. and D.W. Kirk, *The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1990. **68**(6): p. 997-1003.
- 30. Panizza, M. and G. Cerisola, *Electrochemical processes for the treatment of organic pollutants*. Advances in Chemestry Research, 2006b. **2**: p. 1-38.
- 31. Panizza, M. and G. Cerisola, *Electrochemical degradation of gallic acid on a BDD anode*. Chemosphere, 2009. **77**(8): p. 1060-4.
- 32. Panizza, M. and G. Cerisola, *Application of diamond electrodes to electrochemical processes*. Electrochimica Acta, 2005. **51**(2): p. 191-199.
- 33. Panizza, M., E. Brillas, and C. Comninellis, *APPLICATION OF BORON-DOPED DIAMOND ELECTRODES FOR WASTEWATER TREATMENT.* J. Environ. Eng. Manage, 2008. **18**(3): p. 139-153.
- 34. Comninellis, C., *Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment*. Electrochimica Acta, 1994. **39**(11–12): p. 1857-1862.
- 35. Isarain-Chávez, E., et al., *On-site Hydrogen Peroxide Production at Pilot Flow Plant: Application to Electro-Fenton Process.* Int. J. Electrochem. Sci., , 2013. 8.

- 36. Peralta-Hernández, J.M., et al., *Comparison of hydrogen peroxide-based processes for treating dye-containing wastewater: Decolorization and destruction of Orange II azo dye in dilute solution.* Dyes and Pigments, 2008. **76**(3): p. 656-662.
- 37. Isarain-Chavez, E., et al., *Mineralization of Metoprolol by Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Processes*. The Journal of Physical Chemistry A, 2011. **115**(7): p. 1234-1242.
- 38. Isarain-Chávez, E., et al., *Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradations of the drug beta-blocker propranolol using a Pt anode: Identification and evolution of oxidation products.* Journal of Hazardous Materials, 2011. **185**(2–3): p. 1228-1235.
- 39. Pimentel, M., et al., *Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode.* Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **83**(1–2): p. 140-149.
- 40. Ghoneim, M.M., H.S. El-Desoky, and N.M. Zidan, *Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions*. Desalination, 2011. **274**(1–3): p. 22-30.
- 41. Zhou, M., et al., *Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system.* Separation and Purification Technology, 2007. **57**(2): p. 380-387.
- 42. Wang, C.-T., et al., *Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode.* Journal of Hazardous Materials, 2008. **152**(2): p. 601-606.
- 43. Ai, Z., et al., *Fe*@*Fe*2O3 Core-Shell Nanowires as an Iron Reagent. 3. Their Combination with CNTs as an Effective Oxygen-Fed Gas Diffusion Electrode in a Neutral Electro-Fenton System. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(40): p. 14799-14803.
- 44. Wang, C.-T., et al., COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode. Desalination, 2010. **253**(1–3): p. 129-134.
- 45. Ramirez, J.H., et al., *Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent: From batch to continuous reactor operation.* Chemical Engineering Journal, 2009. **148**(2–3): p. 394-404.
- 46. Pignatello, J.J., *Dark and photoassisted iron*(3+)*-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide*. Environmental Science & Technology, 1992. **26**(5): p. 944-951.
- 47. Shemer, H. and K.G. Linden, *Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H2O2 treatment*. Journal of Hazardous Materials, 2006. 136(3): p. 553-559.
- 48. Wang, Q. and A.T. Lemley, *Kinetic Model and Optimization of 2,4-D Degradation by Anodic Fenton Treatment.* Environmental Science & Technology, 2001. **35**(22): p. 4509-4514.
- 49. Chen, W.S. and S.Z. Lin, *Destruction of nitrotoluenes in wastewater by Electro-Fenton oxidation*. J Hazard Mater, 2009. **168**(2-3): p. 1562-8.

- 50. Umar, M., H.A. Aziz, and M.S. Yusoff, *Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate.* Waste Manag, 2010. **30**(11): p. 2113-21.
- 51. Zhang, H., H.J. Choi, and C.-P. Huang, *Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate.* Journal of Hazardous Materials, 2005. **125**(1–3): p. 166-174.
- 52. Wang, S., *A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater.* Dyes and Pigments, 2008. **76**(3): p. 714-720.
- 53. Wu, Y., et al., *Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid.* Journal of Hazardous Materials, 2010. **179**(1–3): p. 533-539.
- 54. Khamaruddin, P.F., M.A. Bustam, and A.A. Omar, 2011 International Conference on *Environment and Industrial Innovation*
- *IPCBEE vol.12 (2011)* © (2011) *IACSIT Press, Singapore,* in *Using Fenton's Reagents for the Degradation of Disopropanolamine:*

Effect of Temperature and pH: Singapore.

- 55. Özcan, A., et al., Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008. **616**(1–2): p. 71-78.
- 56. Hameed, B.H. and T.W. Lee, *Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process.* Journal of Hazardous Materials, 2009. **164**(2–3): p. 468-472.
- 57. ZHANG, H., et al., *Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method*. Vol. 145. 2007, Kidlington, ROYAUME-UNI: Elsevier. 6.
- 58. Fang, Z., et al., *Study status and progress in wastewater treatment by electro-Fenton method.* Industrial Water Treatment, 2004. **12**.
- 59. Wang, A., et al., *Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode*. Dyes and Pigments, 2005. **65**(3): p. 227-233.
- 60. Brillas, E., R. Sauleda, and J. Casado, *Degradation of 4-Chlorophenol by Anodic Oxidation, Electro-Fenton, Photoelectro-Fenton, and Peroxi-Coagulation Processes.* Journal of The Electrochemical Society, 1998. **145**(3): p. 759-765.
- 61. Panizza, M. and G. Cerisola, *Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent.* Water Research, 2001. **35**(16): p. 3987-3992.
- 62. Pérez, M., et al., *Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **36**(1): p. 63-74.
- 63. Ting, W.-P., M.-C. Lu, and Y.-H. Huang, *Kinetics of 2,6-dimethylaniline degradation by electro-Fenton process.* Journal of Hazardous Materials, 2009. **161**(2–3): p. 1484-1490.
- 64. Muruganandham, M. and M. Swaminathan, *Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology.* Dyes and Pigments, 2004. **63**(3): p. 315-321.

- 65. Daneshvar, N., et al., *Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008. **615**(2): p. 165-174.
- 66. Fontmorin, J.-M., et al., *Electrochemical oxidation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid: Analysis of by-products and improvement of the biodegradability.* Chemical Engineering Journal, 2012. **195–196**(0): p. 208-217.
- 67. Brillas, E., et al., *Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode*. Electrochimica Acta, 2004. **49**(25): p. 4487-4496.
- 68. Gao, J., et al., *Microwave activated electrochemical degradation of 2,4dichlorophenoxyacetic acid at boron-doped diamond electrode.* Chemosphere, 2009. **75**(4): p. 519-525.
- 69. Jiang, C.-c. and J.-f. Zhang, *Progress and prospect in electro-Fenton process for wastewater treatment*. Journal of Zhejiang University SCIENCE A, 2007. **8**(7): p. 1118-1125.
- 70. Oturan, N., et al., *Degradation of pesticides in aqueous medium by electro-Fenton and related methods. A review.* J. Environ. Eng. Manage, 2009. **19**(5)): p. 235-255.
- 71. APHA, AWWA, and WPCF, *Standard methods for the examination of water and astewarter*. 17 ed. 1992, Madrid, España: Diaz de Santos, S.A.
- 72. SHIMADZU, Total organic carbon analyzer. Shimadzu 680°C combustion catalytic oxidation method measurement 2011, Kyoto, Japan.
- 73. Sanz, J., Alternativas opcionales en tecnologías de oxidación avanzada para el tratamiento de efluentes de alta carga contaminante, in Departamento de Ingeniería *Química*. 2011, Universidad del País Vasco: Gípuzkoa, España.
- 74. Sichel, C., et al., *Lethal synergy of solar UV-radiation and H2O2 on wild Fusarium solani spores in distilled and natural well water.* Water Research, 2009. **43**(7): p. 1841-1850.
- 75. Polo-López, M.I., et al., *Mild solar photo-Fenton: An effective tool for the removal of Fusarium from simulated municipal effluents.* Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **111–112**(0): p. 545-554.
- 76. García-Fernández, I., et al., *Bacteria and fungi inactivation using Fe3+/sunlight, H2O2/sunlight and near neutral photo-Fenton: A comparative study.* Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **121–122**(0): p. 20-29.
- 77. Dean, J.R., *Extraction Techniques in Analytical Sciences*. 2009, Chichester: WILEY.
- 78. Isarain-Chávez, E., et al., *Mineralization of the drug* β -blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using an air-diffusion cathode for H2O2 electrogeneration combined with a carbon-felt cathode for Fe2+ regeneration. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **96**(3-4): p. 361-369.
- 79. Ruiz, E.J., et al., *Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode.* Chemosphere, 2011. **82**(4): p. 495-501.

80. Cruz-González, K., et al., *Optimization of electro-Fenton/BDD process for decolorization of a model azo dye wastewater by means of response surface methodology.* Desalination, 2012. **286**(0): p. 63-68.