



UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular

AVANCES EN LA APLICACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS AMBIENTALES FOTOCATÁLISIS Y OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA PARA LA REMEDIACIÓN DE AGUA CONTAMINADA POR COMPUESTOS ORGÁNICOS

(PROGRESS ON THE PERFORMANCE OF PHOTOCATALYSIS AND
ELECTROCHEMICAL OXIDATION TECHNOLOGIES APPLIED TO
WASTEWATER REMEDIATION)

**Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al título de
Doctor por la Universidad de Cantabria. Programa de Doctorado en
Ingeniería Química, de la Energía y de Procesos (BOE núm. 16, de 19
de enero de 2015. RUCT: 5601000).**

Carlos Javier Escudero Santiago

Directores de Tesis:

Prof. Dra. Inmaculada Ortiz Uribe

Dra. María José Rivero Martínez

Santander, 2017

Este trabajo de investigación ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad de España en los proyectos “Nuevos desarrollos en fotocatalisis para aplicaciones medioambientales” (FOTOAMBIENTE) CTM2015-69845-R y “Aplicaciones avanzadas de separación. Modelado y validación experimental” CTQ2015-66078-R (MINECO/FEDER, UE).

Además, fue posible gracias a la Beca CONACYT-Gobierno del Estado de Guanajuato 2014 (230713/383108) de México, otorgada a Carlos Javier Escudero en la Convocatoria para la formación de recursos humanos de alto nivel en programas de posgrado de calidad en el extranjero.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Profesora Inmaculada Ortiz, porque como Directora de tesis me dio las recomendaciones necesarias para mejorar el desarrollo de este proyecto de investigación, así como por las valiosas sugerencias en la revisión de este escrito, y por facilitarme las herramientas de mi formación doctoral en el Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular. Porque con su calidez como persona me mostró los caminos oportunos de la investigación.

Quiero agradecer de manera especial a la Dra. María José Rivero, Directora y Tutora de tesis, quien desde un principio, cuando me encontraba en México, me apoyó en todo momento facilitándome la información adecuada para los trámites de la beca doctoral. Además, estaré siempre agradecido porque sin ella, la estructura y enfoque de este proyecto no hubiesen sido completados. Porque me brindó de manera incondicional cuando lo necesitaba, aún más en la última etapa de mi estancia en la Universidad, la motivación a seguir adelante.

Extiendo mi gratitud al Dr. Daniel Gorri, porque como Coordinador del Programa del Doctorado en Ingeniería Química, de la Energía y de Procesos, siempre se comprometió a brindarme su solidaridad y recomendaciones en la realización de trámites inherentes a mis estudios.

Parte esencial del desarrollo de este proyecto fue el apoyo del personal del Departamento, por lo que quiero extender mi agradecimiento a los técnicos de los laboratorios que fueron parte fundamental en la solución de las adversidades experimentales; a los

profesores quien de manera directa e indirecta me dieron excelentes consejos; y sin duda, a todos mis compañeros de despacho, de los laboratorios y del Departamento, por acompañarme y ayudarme en todo momento en esta etapa formativa.

Hago una importante mención al Dr. Juan Manuel Peralta, quien me dio la oportunidad de trabajar con él y su personal durante las dos estancias de investigación realizadas en la Universidad de Guanajuato. Al Dr. Ulises Morales por compartir sus conocimientos como experto de la síntesis de materiales, facilitando el trabajo de investigación.

A cada uno de mis amigos que conocí dentro y fuera de la Universidad, a aquellos que son de Santander y de otras partes de Cantabria y España. A los que conocí de otras nacionalidades que al igual que yo emprendieron la experiencia de estar fuera de su país de origen. Mis agradecimientos de manera infinita a los que en algún momento me abrieron las puertas de su casa y me invitaron una rica comida (española, china, venezolana, inglesa, mexicana) acompañado de un delicioso café. No hace falta nombrarlos, ellos saben perfectamente que me los llevo en el bolsillo y que cuentan y contarán conmigo en todo momento.

Quiero hacer un reconocimiento a mis amigos de México, quienes me han apoyado siempre a alcanzar mis metas y objetivos, siempre han demostrado ser excelentes personas, y que en esas ocasiones cuando he necesitado de esos consejos de amigos para continuar el camino allí han estado.

Finalizo, más que agradeciendo, dedicando el resultado de esta etapa personal y profesional a mi familia, a mis padres Lucio Escudero y Oselda Santiago, a mi hermana Liset, mi cuñado y mis tres sobrinos, y demás familiares; quienes en cada momento han sido mi respaldo, mis consejeros, la mano ayuda, el abrigo al frío. Gracias por compartir siempre.

C O N T E N I D O

RESUMEN	xiii
----------------	-------------

SUMMARY	xvii
----------------	-------------

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
---------------------------------	----------

1.1. Situación general de la problemática de la contaminación del agua	3
1.1.1. Contaminación del agua por compuestos fenólicos: Bisfenol A y p-cresol	9
1.1.2. Contaminación del agua por presencia de colorantes industriales: Azul BR	16
1.1.3. Contaminación del agua por presencia de herbicidas: Atrazina	18
1.2. Procesos de Oxidación Avanzada	23
1.2.1. Oxidación electroquímica	25
1.2.2. Fotocatálisis	39
1.2.3. Foelectrocatalisis	58
1.3. Objetivos y Alcance	62
1.4. Referencias	63

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	77
---	-----------

2.1. Reactivos y materiales	79
2.1.1. Síntesis de materiales fotocatalíticos	80
2.1.2. Modificación de electrodos con nanomateriales	86
2.2. Técnicas y mediciones analíticas	90
2.2.1. Técnicas cromatográficas	90
2.2.2. Técnicas espectrofotométricas	93
2.2.3. Medición de la materia orgánica	94

2.2.4.	Medición con sondas multiparamétricas	97
2.3.	Equipos experimentales	99
2.3.1.	Sistemas de oxidación electroquímica	99
2.3.2.	Sistemas fotocatalíticos	105
2.3.3.	Sistemas de fotoelectrocatalisis	110
2.4.	Evaluación del consumo energético	111
2.5.	Referencias	113

CAPÍTULO 3. RESULTADOS **115**

3.1.	Caracterización de nuevos materiales	117
3.1.1.	Dióxido de titanio con óxido de grafeno	117
3.1.2.	Dióxido de titanio dopado con Fe y N	120
3.1.3.	Dióxido de titanio dopado con quitosano	125
3.1.4.	Electrodo de grafito con electrodeposición de TiO ₂ -quitosano	127
3.2.	Tratamiento de agua contaminada con compuestos fenólicos	129
3.2.1.	Eliminación de BPA mediante oxidación electroquímica	129
3.2.2.	Degradación de p-cresol mediante oxidación electroquímica	136
3.2.3.	Degradación de p-cresol mediante fotocatalisis	147
3.2.4.	Evaluación del consumo energético de la eliminación electroquímica de BPA y p-cresol	170
3.2.5.	Evaluación del consumo energético de la eliminación fotocatalítica de p-cresol	173
3.2.6.	Evaluación del consumo energético del tratamiento electroquímico y fotocatalítico de p-cresol	177
3.3.	Tratamiento de agua contaminada con tintes industriales	180

3.4.	Tratamiento de agua contaminada con atrazina	188
3.5.	Referencias	192
<u>CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</u>		199
4.1.	Conclusiones	201
4.2.	Recomendaciones para futuras investigaciones	205
<u>CAPÍTULO 5. DIFUSIÓN DE LOS RESULTADOS</u>		207

RESUMEN

La depuración de efluentes contaminados es uno de los temas ambientales de mayor interés de la sociedad actual. La búsqueda de la tecnología adecuada para dar tratamiento al agua residual sigue siendo un reto que se magnifica dada la naturaleza cada vez más compleja de los efluentes. Varios contaminantes pueden decrementar la calidad del agua, entre ellos, la materia orgánica, residuos sólidos, material biológico o compuestos químicos.

Los compuestos fenólicos bisfenol A y p-cresol, el colorante azul BR y el herbicida atrazina, son contaminantes emergentes detectados en lixiviados de vertederos de residuos urbanos, así como en efluentes industriales y en plantas de tratamiento de agua residual. Al ser de difícil degradación por métodos convencionales, resulta necesario aplicar otras tecnologías de tratamiento como son los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs). Estos procesos son de fácil implementación, ya que se pueden automatizar; eficaces, ya que permiten la eliminación de los contaminantes que no permiten otros métodos; limpios y seguros, al no usar compuestos peligrosos y al lograr la eliminación y mineralización de los contaminantes de diversos efluentes que después se pueden verter adecuadamente. La oxidación electroquímica (ELOX) y la fotocátalisis heterogénea son de los POAs que presentan gran potencial de mejora mediante la modificación de las distintas variables de operación, e incluso ambos procesos pueden llegar a acoplarse surgiendo así la fotoelectrocátalisis (FEC), para generar sinergias positivas entre ambos.

La presente tesis se centra en la aplicación de las tecnologías mencionadas anteriormente, para la remediación de agua contaminada por compuestos orgánicos. En el primer capítulo de la Introducción se presenta un marco general del problema de la contaminación del agua, así como el estado del arte de los POAs y objetivos del trabajo.

Posteriormente, en el capítulo 2 se presenta la metodología que se siguió en los experimentos realizados, detallando los reactivos, técnicas de análisis, equipos experimentales y procedimientos de cálculo. En el tercer capítulo se dan los resultados alcanzados en cada etapa del tratamiento de los contaminantes, evaluando la eficacia en la eliminación de los contaminantes y estimando el consumo energético de los mismos.

Finalmente, en el Capítulo 4, se establecen las conclusiones derivadas de los resultados conseguidos del trabajo experimental y se dan algunas recomendaciones de los trabajos a futuro de esta línea de investigación.

Este proyecto desarrollado contribuye al estudio de las variables de operación más importantes de las tecnologías de electro-oxidación y fotocátalisis, en el tratamiento de contaminantes emergentes. En la oxidación electroquímica se ofrece el material y condiciones experimentales más rentables entre varios electrodos. Mientras que en la fotocátalisis se puntualizan los beneficios de utilizar sistemas eficientes de iluminación y nuevos catalizadores modificados con materiales que resultan atractivos desde el punto de vista de disponibilidad y coste. Por último, y no menos importante, son los resultados logrados con el acoplamiento de ambas tecnologías mediante la aplicación de la

fotoelectrocatalisis en la degradación de algunos compuestos, iniciando con esta última etapa, unos estudios de viabilidad previa para seguir desarrollando estas tecnologías con el objetivo final de su implementación a escala industrial.

SUMMARY

The wastewater treatment is one of the topics to that society is facing today. The search of the suitable technology to treat wastewater remains a challenge that is magnified due to the increasingly complex feature of effluents. Several contaminants can reduce the quality of freshwater including organic matter, solid waste, microorganisms or chemical compounds.

Phenolic compounds bisphenol A and p-cresol, the acid blue BR dye and the herbicide atrazine, are contaminants of emerging concern that have been detected in landfill leachates, as well as in industrial and wastewater treatment plants effluents. This compounds are difficult to remove by conventional systems, so it is necessary to apply more effective technologies such as Advanced Oxidation Processes (AOPs). These technologies are easy to implement because they can be automated and systematized; AOPs are effective, since the treatments allow the removal of recalcitrant contaminants to other processes; AOPs are clean and safe, because they do not use hazardous reactants and it is possible to achieve the total pollutant removal so the treated effluents can then be properly disposed. Electrochemical oxidation (ELOX) and heterogenous photocatalysis are two of the AOPs that have received more attention than others due to the possibility of improvement through the study and modification of the different operation conditions, and eventually both processes have been coupled resulting in photoelectrocatalysis to generate positive synergies.

This thesis focuses on the application of the ELOX and photocatalysis technologies to wastewater remediation containing organic compounds.

Firstly, in chapter 1 a general framework of the problem of water pollution is shown, as well as the state of the art of AOPs and the research objectives.

The experimental methodology is described in chapter 2, detailing the reagents, analytical techniques, and experimental equipment. The third chapter shows the results achieved at each stage of the treatment of pollutants, evaluating the contaminant removal efficiency and the energy consumption.

Finally, in chapter 4, the conclusions of the experimental results obtained are emphasised and some recommendations for future work are shown.

Overall, this work contributes to the study of the main operational variables of electrochemical oxidation and photocatalysis technologies for the treatment of some emerging pollutants. In the ELOX, the most cost-effective material and experimental conditions are offered. On the other hand, the advantages of the photocatalysis when using efficient lighting systems and new modified catalysts with materials which are attractive considering the availability and cost are pointed out. The results achieved with the coupling of both technologies via photoelectrocatalysis constitute a preliminary stage to study the feasibility of the technology and motivates further research before its deployment at industrial scale.

1

INTRODUCCIÓN



1.1. Situación general de la problemática de la contaminación del agua

Son varios los informes respecto a la problemática que a nivel mundial se padece en materia de disponibilidad y calidad del agua. Se estima que una quinta parte de la población del planeta, es decir, 1200 millones de personas, vive en zonas de escasez de agua, y se prevé que esta cifra aumente a 3000 millones para el 2025 [Corcoran *et al.*, 2010]. Además, las extracciones de agua dulce han aumentado a nivel mundial en un 1% anual desde 1980, debido principalmente a la creciente demanda en los países en desarrollo [WWAP, 2016]. Es interesante saber que precisamente este sector consume seis veces menos agua doméstica que los países desarrollados (105 vs 650 litros por persona por día) [Corcoran *et al.*, 2010]. Por otro lado, la mayoría de los estudios apuntan al crecimiento de la población como uno de los principales responsables del aumento de la demanda mundial de este líquido. En este contexto, se proyecta que la población crezca un 30% entre el periodo que va del año 2000 al año 2025, y hasta un 50% entre los años 2000 y 2050 [Bigas *et al.*, 2012], lo que se traduce en una presión sobre el recurso hídrico en todos los aspectos.

Por otro lado, el mundo se enfrenta a una crisis de calidad del agua causada por el aumento de la industrialización, debido a las operaciones y procesos relacionados con la producción de alimentos, aumento de los niveles de vida y a las malas estrategias de su uso [Corcoran *et al.*, 2010]. Sin embargo, los efectos de la contaminación del agua sobre la salud de los humanos y los ecosistemas no son totalmente conocidos o son difíciles de medir. A pesar de ello, existen parámetros locales que apuntan a la

disminución de la calidad de las fuentes de abastecimiento del agua lo que conlleva una preocupación creciente en muchos países [WWAP, 2009].

Hay estudios que han cuantificado la generación mundial anual de agua residual en torno a los 1500 billones de m³ y entre los mayores contaminantes presentes se incluyen microorganismos, nutrientes, metales pesados, compuestos orgánicos y derivados del petróleo [Simonović, 2009; WWAP, 2009]. Se prevé que el deterioro en la calidad del agua aumente rápidamente en las próximas décadas, lo que a su vez aumentará los riesgos para la salud humana [WWAP, 2016]. La Organización Mundial de la Salud ha estimado que en el planeta mueren 2.2 millones de personas cada año por enfermedades diarreicas, lo que representa alrededor del 4% de todas las muertes. Las previsiones para 2050, indican que el número de personas viviendo en ambientes de alto riesgo por contaminación hídrica afectará a una quinta de la población del planeta [Corcoran *et al.*, 2010; WWAP, 2016].

La UNESCO señala que alrededor de 2 millones de toneladas de residuos por día se depositan en el agua, incluyendo residuos industriales y químicos, residuos humanos y residuos agrícolas (fertilizantes, pesticidas y restos de ellos) y que más del 80% del agua residual generada en las actividades humanas se descarga a ríos o al mar sin ningún tipo de tratamiento, causando su contaminación [Simonović, 2009; WWAP, 2017]. Muchos de estos receptores de agua sirven de fuentes de abastecimiento a poblaciones, dando lugar a una situación alarmante. Por ello, es necesario que los contaminantes químicos peligrosos presentes

en el agua sean tratados en el momento de su generación, evitando así efectos negativos en la salud de las personas y de los ecosistemas.

En la Figura 1.1 se muestra un diagrama de las fuentes de los compuestos que llegan a causar problemas de contaminación a los diferentes medios naturales. Las actividades antropogénicas conducen a la generación de diferentes efluentes con características de difícil tratamiento por medios convencionales. Esta agua residual puede ser doméstica, efluentes hospitalarios, agua residual industrial, escorrentías de actividades agropecuarias, lixiviados de vertederos de residuos, etc. Los mecanismos físicos, químicos o biológicos que ocurren en el ambiente pueden interaccionar con los contaminantes y promover su transporte al suelo, así como a cuerpos de aguas superficiales y subterráneas.



Fig. 1.1. Fuentes representativas y rutas de contaminantes en el ambiente
[Modificado de Barbosa *et al.*, 2016].

La importancia de la depuración de las aguas residuales y efluentes generados en diversas actividades antropogénicas radica en la protección y conservación del medio natural [Ortiz et al., 2015]. Si estos efluentes no reciben un tratamiento previo a su descarga, los contaminantes presentes podrán contaminar los recursos naturales causando un desequilibrio ambiental.

Para mantener la calidad del agua, es necesario implementar sistemas de tratamiento que aseguren la eliminación completa de los contaminantes, facilitando así su disposición adecuada. Muchas de las plantas de tratamiento convencionales que operan actualmente no están diseñadas para eliminar en su totalidad los compuestos peligrosos encontrados en los efluentes, por lo que estos contaminantes son detectados en aguas superficiales [Barbosa et al., 2016]. Por lo tanto, es indispensable disponer de tecnologías que sean efectivas en la depuración de los contaminantes, cuya instalación y operación sean rentables y de bajo impacto ambiental.

En vista de la situación planteada, en la presente Tesis se realizó el tratamiento por procesos de oxidación avanzada de agua contaminada por la presencia de diferentes contaminantes: bisfenol A ($C_{15}H_{16}O_2$), p-cresol (C_7H_8O), colorante azul BR ($C_{32}H_{28}N_2Na_2O_8S_2$) y atrazina ($C_8H_{14}ClN_5$). Estos compuestos resultan perjudiciales para la salud y el medio natural cuando su vertido no se gestiona adecuadamente.

En la Tabla 1.1 se muestran algunas de las características fisicoquímicas, uso y peligrosidad de cada uno de los compuestos objetivos de este proyecto de investigación.

Tabla 1.1. Información general de los compuestos químicos de estudio.

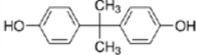
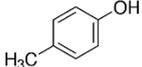
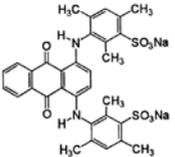
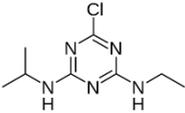
Compuesto / fórmula química	Características fisicoquímicas	Usos	Peligrosidad
<p>Bisfenol A (BPA)</p> 	<p>Peso molar: 228.29 g/gmol</p> <p>Solubilidad en agua: 0.3 g/L a 25 °C</p> <p>Punto de fusión: 155-157 °C</p> <p>Punto de ebullición: 360 °C a 101.3 kPa</p>	<p>Utilizado para la fabricación de plásticos, muchos de ellos sirven de contenedores y utensilios de alimentos; se utiliza como revestimiento de latas de alimentos en muchos países [Cui <i>et al.</i>, 2009; Daskalaki <i>et al.</i>, 2013].</p>	<p>Sustancia tóxica, disruptor endocrino, asociado a genotoxicidad y al incremento de células cancerígenas [Cui <i>et al.</i>, 2009; Daskalaki <i>et al.</i>, 2013].</p>
<p>p-cresol</p> 	<p>Peso molar: 108.14 g/gmol</p> <p>Solubilidad: 19 g/L a 25 °C</p> <p>Punto de fusión: 35 °C</p> <p>Punto de ebullición: 202 °C</p>	<p>Se utiliza en la fabricación de solventes, deodorizantes desinfectantes y pesticidas [Hadjar <i>et al.</i>, 2011].</p>	<p>Contaminante prioritario y clasificado como de posible efecto carcinógeno en humanos, por la EPA de EE. UU. [Hadjar <i>et al.</i>, 2011, Escudero <i>et al.</i>, 2017].</p>

Tabla 1.1. Información general de los compuestos químicos de estudio (cont.)

<p>Azul ácido BR</p> 	<p>Peso molar: 678.68 g/gmol</p> <p>Solubilidad: 10 g/L a 25 °C</p> <p>Punto de fusión: 232 °C</p> <p>Punto de ebullición: 413 °C</p>	<p>Colorante tipo azo utilizado en la industria textil para teñir lana, seda, tela, y en la industria de la tenería para pigmentar cuero [Environmental and Health, Canada, 2008; Bianco <i>et al.</i>, 2001].</p>	<p>Sustancia peligrosa para el medio acuático, con efectos nocivos duraderos [Environmental and Health, Canada].</p>
<p>Atrazina (ATZ)</p> 	<p>Peso molar: 215.69</p> <p>Solubilidad: 0.33 g/L a 25 °C</p> <p>Punto de fusión: 173-175 °C</p> <p>Punto de ebullición: 200 °C</p>	<p>Herbicida del grupo de las triazinas simétricas para el control de maleza de hoja ancha, utilizada en cultivos de maíz, sorgo y caña de azúcar [Balci <i>et al.</i>, 2009].</p>	<p>Es un compuesto persistente y peligroso, según la OMS, sus metabolitos son disruptores endocrinos. Es sistemas acuáticos resulta tóxico para los peces [Balci <i>et al.</i>, 2009; Kurata <i>et al.</i>, 2008].</p>

Algunos efluentes donde se encontró este tipo de contaminantes son los lixiviados de vertederos de residuos sólidos urbanos, agua residual de la industria petroquímica, del proceso de carbonización, de la industria de producción de resinas y plásticos de policarbonatos, de la industria textil, del proceso de curtiduría, agua residual doméstica, muestras de agua dulce superficiales y subterráneas [Bianco *et al.*, 2001; Kurata *et al.*, 2008; Balci *et al.*, 2009; Cui *et al.*, 2009; Hadjar *et al.*, 2011; Daskalaki *et al.*, 2013; Romão *et al.*, 2016; Escudero *et al.*, 2017].

1.1.1. Contaminación del agua por compuestos fenólicos: Bisfenol A y p-cresol

Diversas industrias generan efluentes con presencia de compuestos peligrosos y tóxicos para el ambiente, como son los fenoles y sus derivados. Los compuestos fenólicos son los principales constituyentes del agua residual industrial, representando entre el 40-80% de la demanda química de oxígeno (DQO) [Rajkumar *et al.*, 2005; Mohammadi *et al.*, 2014]. Están presentes en los procesos de las refinerías de petróleo, industrias de producción de resinas poliméricas, farmacéuticas, plantas de conversión de carbón, producción de pesticidas, tintes, papel, plásticos y detergentes [Flox *et al.*, 2009; Qu *et al.*, 2010; Juretic *et al.*, 2013].

El alto volumen de agua residual con presencia de compuestos fenólicos producidos por diversos procesos industriales plantea una amenaza al ambiente, aunado a sus características de contaminante orgánico persistente, tóxico, carcinógeno, teratogénico y mutagénico en humanos [Araña *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2011]. Debido a que estos compuestos pueden presentar alta solubilidad en agua y débil adsorción en la mayoría de los tipos de suelo resulta una entrada fácil a los cuerpos de agua subterránea [Flox *et al.*, 2009].

Los fenoles son tóxicos para los microorganismos, animales y humanos, y son considerados por su impacto negativo al ambiente, tanto por la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA) de EE. UU. como por la Comisión Europea como contaminantes prioritarios, mientras que la Organización Mundial de la Salud recomendó que la concentración

permisible de contenido fenólico en agua potable debía ser $\leq 1 \mu\text{g/L}$ [Juretic *et al.*, 2013; Choquette-Labbé *et al.*, 2014]. Los compuestos fenólicos se caracterizan por su baja biodegradabilidad y alta toxicidad haciendo difícil su eliminación del agua residual industrial por tecnologías convencionales de tratamiento [Qu *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2011; Juretic *et al.*, 2013].

Hay trabajos donde se reporta la presencia de este tipo de compuestos en ríos y mares, en plantas de tratamiento de agua residual y en lixiviados de vertederos de residuos sólidos urbanos como cresoles (*o*-cresol, *m*-cresol, *p*-cresol), bisfenol A, fenol, 2-clorofenol, 4-clorofenol, pentaclorofenol, 2-naftol, 4-*n*-octilfenol, 4-nonilfenol, 4-*tert*-octilfenol, entre otros [Rajkumar *et al.*, 2005; Kurata *et al.*, 2008; Gorga *et al.*, 2013; Wu *et al.*, 2013; Staniszevska M. *et al.*, 2014; Salgueiro-González *et al.*, 2015]. Alonso (2013) identificó *p*-cresol y bisfenol A en los lixiviados provenientes del vertedero de Meruelo, en Cantabria, España, con concentraciones promedio de 692 $\mu\text{g/L}$ para el BPA y de 18 $\mu\text{g/L}$ para el *p*-cresol.

También se ha encontrado que la concentración de los compuestos fenólicos en el agua residual de refinerías de petróleo es de 6-500 mg/L ; en operaciones de destilación entre 9-6800 mg/L ; en los procesos de carbonización, de 28-3900 mg/L ; en plantas petroquímicas entre 2.8-1220 mg/L y en agua residual de tipo agro-industrial puede variar desde 50 a 10000 mg/L [Flox *et al.*, 2009; Mohammadi *et al.*, 2014]. En agua de río contaminada con agua residual procedente de plantas de tratamiento de

gasolina se han encontrado concentraciones de fenol superiores a 40 mg/L [Michałowicz y Duda, 2007].

Masoner *et al.* (2015) realizaron el análisis y caracterización de 22 lixiviados provenientes de 12 estados de EE. UU. Los resultados apuntaron a la identificación de 101 contaminantes emergentes, entre ellos fármacos, pesticidas, colorantes, hormonas esteroides, esteroides de plantas y animales, y otros compuestos. El BPA fue de los contaminantes mayormente detectados con una frecuencia del 77% a concentraciones de hasta 17.2 mg/L de lixiviado, mientras que el p-cresol fue encontrado en 32% de los lixiviados muestreados con valores máximos de 1.6 mg/L.

Estas cifras dan idea de la magnitud del problema que se abarca en el presente trabajo.

Bisfenol A

El bisfenol A (BPA) se ha utilizado ampliamente en la producción de plásticos debido a que confiere durabilidad y junto con otras moléculas como ftalatos se usa para brindar flexibilidad al material, además el BPA (2,2'-bis(4'-hidroxifenil)propano) se usa, por ejemplo, para fabricar revestimientos de resina tipo epoxi de las latas metálicas empleadas en la industria de alimentos [Cui *et al.*, 2009; Erler y Novak, 2010; González-Castro *et al.*, 2011; Daskalaki *et al.*, 2013].

Desde la década de 1950, las industrias de plásticos han considerado al bisfenol A como la columna vertebral de la mayoría de los productos y resinas de policarbonato [Rajab *et al.*, 2016]. Tanto es así que en 2010 la tasa de producción anual fue de alrededor de 3 millones de

toneladas, de los cuales aproximadamente un tercio fue fabricado en los EE.UU., mientras que para el año 2011 el uso global del BPA fue estimado en más de 5.5 millones de toneladas [Erler y Novak, 2010; Flint *et al.*, 2012; Cladière *et al.*, 2013]. Este compuesto está asociado con genotoxicidad debido a su actividad como disruptor endocrino que causa desorden en la espermatogénesis, desequilibrio en el sistema hormonal e incremento de células cancerígenas [Daskalaki *et al.*, 2013; Rajab *et al.*, 2016]. El uso de los materiales fabricados a partir de BPA ha dado lugar a un contacto directo con los seres humanos a través de envases de plásticos para contener alimentos y bebidas, utensilios de comida, revestimientos interiores de las latas para alimentos, incluso juguetes y biberones. [Cui *et al.*, 2009; González-Castro *et al.*, 2011; Salgueiro-González *et al.*, 2015; Rajab *et al.*, 2016].

Un trabajo realizado respecto a la presencia de ftalatos y de BPA en envases de latas y plásticos para contener alimentos en México reveló que el bisfenol A se encontraba presente en tres de cada cuatro recipientes analizados que se utilizaban para calentar en horno de microondas en concentraciones superiores a 0.001 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de BPA; en tres de cada doce contenedores de alimentos lácteos, entre 0.001 y 0.002 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y tres de cada seis biberones muestreados contenían BPA entre 0.001 y 0.005 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [González-Castro *et al.*, 2011]. La investigación realizada por Cantonwine *et al.* (2010) consideró el riesgo de este compuesto fenólico en mujeres embarazadas en México. Los resultados evidenciaron que el BPA había sido detectado en 80% de las 60 muestras de orina de mujeres embarazadas, encontrando también que las mujeres que dieron a luz de

forma prematura presentaban mayores concentraciones de BPA que aquellas que lo hicieron al término del periodo de gestación.

Hay estudios en los que este compuesto se identificó en aguas receptoras de descargas industriales [Cui *et al.*, 2009; Daskalaki *et al.*, 2013]. En un río de la frontera entre España y Portugal por ejemplo, se detectaron valores de BPA superiores a la concentración máxima que no implica efecto (PNEC) para agua dulce establecida por la Unión Europea ($PNEC_{BPA} = 1.6 \mu\text{g/L}$) [Salgueiro-González *et al.*, 2015]. Además, este compuesto fenólico se ha encontrado en el agua residual de las plantas de tratamiento en concentraciones superiores a $10 \mu\text{g/L}$ [Gorga *et al.*, 2013] y en los lixiviados de un vertedero del norte de Italia fue el compuesto que estuvo presente con mayor frecuencia de entre 55 muestreos alcanzando concentraciones de 33.5 mg/L [Baderna *et al.*, 2011].

El BPA puede ser degradado por microorganismos, sin embargo, es difícil que sea eliminado completamente del agua residual por métodos biológicos convencionales [Zielińska *et al.*, 2016]. Por tanto, es importante aplicar tecnologías que sean capaces de eliminarlo de los efluentes acuosos.

p-cresol

Los cresoles son metilfenoles que forman tres isómeros orto-, meta- y para-cresol. Se pueden encontrar como un subproducto de la destilación fraccionada de petróleo crudo y alquitranes de carbón y de la gasificación del carbón [Michałowicz y Duda, 2007; Choquette-Labbé *et*

al., 2014]. Los efluentes de conversión de carbón y efluentes de quema de coque contienen un promedio de 60% de fenol y 30% de cresoles [Mohammadi *et al.*, 2014]. Para la síntesis de algunos insecticidas se pueden usar mezclas de m-cresol y p-cresol [Michałowicz y Duda, 2007].

El p-cresol o 4-metilfenol se ha encontrado en los lixiviados de vertederos de residuos sólidos urbanos, agua residual de la industria del refino de petróleo o agua residual del proceso de conversión del carbón, entre otros efluentes [Escudero *et al.*, 2017]. Olmos *et al.* (2014) detectaron altas concentraciones de p-cresol en efluentes industriales de la refinería de petróleo Miguel Hidalgo, ubicado en la ciudad de Tula, México; encontrando alrededor de 60 mg/L del compuesto fenólico en el agua residual del proceso de destilación y craqueo térmico, mientras que en disoluciones caústicas de residuos industriales se detectó con una concentración de 17 900 mg/L. Cai y Du (2015) trataron el agua residual del proceso de producción de coque con un contenido de 44.2 mg/L. El p-cresol puede presentarse además en efluentes residuales de la industria de la producción de papel, dado que proviene de la despolimerización de la lignina y también está presente como residuo de la preservación de la madera [Yadav *et al.*, 2005; Latorre *et al.*, 2007].

En la investigación realizada por Latorre y su equipo de colaboradores (2007), encontraron que el p-cresol estaba presente en efluentes que ya habían recibido tratamiento biológico, en concentraciones de alrededor de 0.5 mg/L y de hasta 0.8 mg/L, respectivamente. Con lo anterior, se puede concluir que muchas veces el tratamiento de agua residual conteniendo este tipo de contaminantes por

tecnologías convencionales es insuficiente para su eliminación completa y, otras veces son procesos lentos, ya que hay trabajos como los de Fang y Zhou (2000) en el que trataron concentraciones de 300 g/L de p-cresol por medio de reactores anaerobios tipo batch y la degradación del 50% del contaminante se alcanzó en el sexto día de tratamiento, mientras que la eliminación total del mismo se logró al concluir el décimo día.

Por otra parte, Yadav *et al.* (2005) encontraron que al tratar 400 mg/L de p-cresol mediante un cultivo bacteriano aerobio se consiguió una degradación del compuesto en 5 h, sin embargo, los compuestos intermedios generados (p-hidroxibenzoato y p-hidroxibenzaldehído) fueron detectados aún después de 12 h de tratamiento.

El p-cresol es uno de los compuestos fenólicos más recalcitrantes, incluso resulta más tóxico que el fenol en sistemas biológicos [Fang y Zhou, 2000]; además, ha sido listado como un contaminante prioritario y clasificado como un contaminante del Grupo C (de posible efecto carcinógeno) por la Agencia de Protección Ambiental de EE. UU. (EPA) [Escudero *et al.*, 2017]. Debido a que muchas veces no se realiza una buena gestión de este tipo de residuos, logran alcanzar aguas superficiales o subterráneas, lo que significa una amenaza para el medio natural en general. En el río de Tatsuno, Japón, contaminado por efluentes industriales, se han encontrado concentraciones de p-cresol en torno a 0.20 mg/L; asimismo, se han determinado altas concentraciones de este compuesto que exceden los 2 mg/L en agua subterránea [Michałowicz y Duda, 2007].

1.1.2. Contaminación del agua por presencia de colorantes industriales: Azul BR

Los colorantes son compuestos ampliamente utilizados, de ahí su gran producción a nivel mundial. Aunque es difícil saber con exactitud la cantidad fabricada, hay varios estudios que reportan que hay más 100 000 tintes disponibles comercialmente con una producción anual estimada de entre 7×10^5 y 1×10^6 toneladas, de los cuales 36 000 toneladas son consumidas por diversas industrias, principalmente la textil [Dos Santos et al, 2007; Brillas y Martínez-Huitile, 2015; Reza *et al.*, 2015].

Hasta un 20% del total de tintes producidos en el mundo se desecha durante el proceso de teñido y terminan en los grandes volúmenes de agua residual que son generados. Se calcula que alrededor de 280 000 toneladas de tintes tipo textil son descargados anualmente a cuerpos receptores de agua [Brillas y Martínez-Huitile, 2015; Reza *et al.*, 2015; Moreira *et al.*, 2017], lo que origina un problema de contaminación ambiental y un riesgo para la salud, debido a la estabilidad y toxicidad de muchos de estos compuestos [Reza *et al.*, 2015].

En la zona del centro de México, específicamente en la ciudad de León en Guanajuato, la industria de la curtiduría ha tenido un gran auge desde hace varios años, tanto así que a esta ciudad se le conoce como la *capital mundial de la piel y el calzado*. Esta industria es considerada como una de las más contaminantes por el tipo de desechos que genera, entre los que destacan materia orgánica no sedimentable, sulfuros, amoniaco, compuestos de cromo, taninos y colorantes [Rao *et al.*, 2001; Moreira *et al.*, 2017]. Estos últimos hacen que los aspectos de algunos ríos de la

provincia se tornen turbios y coloridos. Además, en esta región del país, también se encuentran instaladas empresas del ramo textil, por lo que de igual forma generan agua residual con altas concentraciones de colorantes. Debido al manejo inadecuado de los residuos en el Estado de Guanajuato este tipo de industrias ha causado grandes problemas ambientales [CEA-Guanajuato, 2014].

Los colorantes son comúnmente clasificados a partir de su aplicación y su estructura química. Se componen de un grupo de átomos responsables del color, llamado grupo cromóforo [Dos Santos *et al.*, 2007]. De esta manera, se pueden distinguir los tipo ácidos, básicos, directos (azoicos), sulfurosos, tipo añil, complejos metálicos, los tipos antraquinona, trifenilmetil, xanteno y derivados de ftalocianina [Brillas y Martínez-Huitle, 2015].

Aproximadamente entre el 50-70% de los colorantes disponibles en el mercado son compuestos tipo “azo” seguido de los de tipo “antraquinona”. Estos últimos, tienen una amplia gama de colores en casi todo el espectro visible, pero son más comúnmente utilizados para la elaboración de colores violetas, azules y verdes [Dos Santos *et al.*, 2007; Moreira *et al.*, 2017]. Los colorantes tipo antraquinona son escasamente biodegradables debido a las fuertes uniones de sus estructuras aromáticas; además, presentan difícil fotodegradación. Además, pueden causar toxicidad o incluso tener potenciales efectos carcinógenos y mutagénicos para los organismos acuáticos [Bianco *et al.*, 2001; Lovato et al, 2016]. Dentro de este grupo se encuentra el azul BR o azul ácido 80, que es un colorante usado en la industria textil para teñir materiales como

lana, seda, tela o cuero, entre otros [Bianco *et al.*, 2001; Environmental and Health, Canada, 2008]. Estos compuestos en el agua producen un color indeseable, pero además pueden originar subproductos peligrosos a través de la oxidación, hidrólisis o por otras reacciones químicas [Bianco *et al.*, 2001; Lovato *et al.*, 2016].

Se ha reportado el tratamiento por medios biológicos anaerobios de 50 mg/L de azul BR obteniendo apenas un 7% de eliminación en promedio después de 14 días de tratamiento [Dos Santos *et al.*, 2007]. Por lo que resulta interesante probar con procesos que puedan resultar efectivos para la depuración del agua generada en la fabricación de estos compuestos y de efluentes propios del teñido que usan este tipo de colorante antraquinónico.

1.1.3. Contaminación del agua por presencia de herbicidas: Atrazina

Un pesticida es una sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir, repeler o mitigar alguna plaga. La producción y aplicación mundial de estos compuestos ha aumentado progresivamente. En general, los pesticidas o plaguicidas pueden causar serios problemas de contaminación al suelo o agua debido a sus efectos mutagénicos y carcinogénicos [Malpass *et al.*, 2007; Santos *et al.*, 2015; Popescu *et al.*, 2017]. Los herbicidas por ejemplo, al aplicarse directamente en las plantas pueden llegar a cuerpos de agua por el proceso de lavado de la lluvia y posterior lixiviación.

La atrazina (6-cloro-*N*-etil-*N*-(1-metiletíl)-1,3,5-triazina-2,4-dimina) es un herbicida del grupo de las triazinas simétricas utilizada en los

cultivos de maíz, caña de azúcar, sorgo, trigo, entre otros [Malpass *et al.*, 2007; Balci *et al.*, 2009]. Debido a su alta solubilidad en agua, alta movilidad (potencial de lixiviación), baja presión de vapor, baja biodegradabilidad y larga vida media presenta un alto potencial de contaminar el suelo y el agua, tanto superficial como subterránea [Malpass *et al.*, 2007; Santos *et al.*, 2015; Jing *et al.*, 2017]. La atrazina es un compuesto representativo de la clase de contaminantes persistentes en medio acuoso, como lo establece la Organización Mundial de la Salud; además, los estudios evidencian que tiene un efecto genotóxico y de disruptor endocrino aún a concentraciones muy bajas [Chen *et al.*, 2009; Souza *et al.*, 2014; Romão y Mul, 2016].

Desde la década de 1980-90, este herbicida fue clasificado como un posible carcinógeno en humanos y actualmente es junto con el diurón de los pesticidas de la lista de sustancias prioritarias de la Directiva Europea 2016/39/CE, que han recibido mayor atención debido a sus características peligrosas [Balci *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2009; Ribeiro *et al.*, 2015]. Sus efectos tóxicos han sido probados tanto en animales como en humanos, encontrando que bajas concentraciones de atrazina feminizaba anfibios y que también podía interrumpir el ciclo reproductivo en varias ratas de laboratorio. Se ha determinado que en sistemas acuáticos este herbicida es altamente tóxico para los invertebrados y también se ha asociado a la atrazina el problema de disminución del semen y fertilidad de hombres que viven en zonas agrícolas [Malpass *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2009]. Por lo anterior, se han establecido progresivamente límites más severos para la presencia de este compuesto en agua. Los países de la Unión Europea han prohibido su uso desde el año 2004 y han impuesto un nivel máximo

del compuesto de 1.0 µg/L en agua potable, Brasil estableció un nivel de 2 µg/L en los cuerpos de agua para uso humano, mientras que en Estados Unidos, el uso de la atrazina está restringido y la EPA fijó el límite de 3 µg/L en el agua de bebida [Malpass *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2009; Souza *et al.*, 2014].

A pesar de que en algunos países actualmente ya no se emplea este pesticida, las prácticas del pasado han conducido a que se tengan efectos adversos en el medio natural y a menudo se detecta este compuesto y sus metabolitos en agua superficiales y subterráneas [Balci *et al.*, 2009; Souza *et al.*, 2014]. Hay informes sobre la presencia de la atrazina en arroyos, ríos y lagos de Reino Unido, Portugal, Hungría, España, Francia o Alemania [Brown *et al.*, 2004; Rathore y Nollet, 2012]. Por otro lado, a pesar de que en los EE. UU. se han establecido restricciones en el uso de la atrazina, este herbicida ha resultado ser el contaminante más común en aguas, mientras que en otros países como Canadá, China, Brasil y México se sigue utilizando en los campos agrícolas con lo que se pueden generar efluentes contaminados [Brown *et al.*, 2004; Rathore y Nollet, 2012; Jing *et al.*, 2017].

En el caso de México, el uso de la atrazina comenzó en el año 1975 y hoy en día este herbicida no está regulado en agua para consumo humano, aunque hay un proyecto de norma (NOM-000-SSA1-2010) para establecer los límites máximos permisibles de compuestos orgánicos en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados [Hansen *et al.*, 2013]. Además, hay una Norma Oficial Mexicana (NOM-014-CONAGUA-2003) que menciona los requisitos para la recarga artificial de acuíferos,

en la que se lista a la atrazina como uno de los contaminantes no regulados pero que debe cumplir un nivel máximo permisible en agua residual destinada a recarga de acuíferos de 2 µg/L. Sin embargo, en diversos estudios se han encontrado concentraciones mayores a este límite en varios cuerpos de agua de diferentes zonas de México [Hernández-Antonio y Hansen, 2011].

En el año 1995 el empleo de herbicidas en México que contenían atrazina como ingrediente activo era de 2010 toneladas (12.8% del total de herbicidas usados en México), principalmente en cultivos de sorgo, maíz y caña de azúcar, cultivos en los que, a nivel mundial, este país americano ocupa el primer, el cuarto y el sexto lugar en producción, respectivamente. [Hansen *et al.*, 2013; SIAP, 2014].

En la Figura 1.2 se muestra un mapa de las zonas de México donde se utiliza la atrazina en diversos cultivos, indicando los estados (provincias) con la mayor aplicación del herbicida. En el norte del país se usa en los estados de Coahuila y Sinaloa, mientras que en la parte central su aplicación se encuentra distribuida en los estados de Nayarit, Jalisco, Guanajuato, Michoacán, Estado de México y Puebla. Finalmente, los estados sureños de Chiapas y Veracruz también reportan su aplicación [Hansen *et al.*, 2013]. Las investigaciones realizadas indican que Sinaloa, Michoacán y Chiapas registran la mayor cantidad de atrazina aplicada en sus campos agrícolas.



Fig. 1.2. Uso de la atrazina en México [Fuente: Elaboración propia].

Es también importante comentar que existen plantas industriales de fabricación de plaguicidas en los estados de Coahuila, Chihuahua, Guanajuato, Estado de México, Querétaro, Tlaxcala y Veracruz. No todos presentan reportes de uso de la atrazina, sin embargo, pueden producirse en la planta y generar un riesgo de contaminación del suelo y del agua si no se tiene la adecuada gestión de los residuos generados [Martínez-Valenzuela y Gómez-Arrollo, 2007].

Debido a la naturaleza hidrofílica y altamente refractaria de la atrazina, los tratamientos convencionales como la coagulación, clarificación o filtración o incluso los tratamientos biológicos han resultado incapaces de lograr la degradación significativa de este contaminante [Brown *et al.*, 2004; Jing *et al.*, 2017]. En el trabajo de Masoner *et al.* (2015) sobre lixiviados de vertederos de 12 estados en Estados Unidos, por ejemplo, se detectó en el 9% de las muestras estudiadas en concentraciones de alrededor de 500 ng/L.

Por consiguiente, se manifiesta la necesidad de buscar sistemas de tratamiento que faciliten y aseguren la eliminación completa de este contaminante.

1.2. Procesos de Oxidación Avanzada

Ante la necesidad de dar tratamiento a los efluentes generados en las distintas actividades de difícil degradación por métodos tradicionales se han buscado procesos que sean adecuados y efectivos para la degradación de los contaminantes presentes en dichos efluentes y que aseguren la mineralización, o que eviten que el efluente tratado presente características más tóxicas de las iniciales. En los últimos 40 años, la investigación y el desarrollo de los llamados Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) se ha incrementado debido particularmente a dos razones: la diversidad de tecnologías que involucran y las áreas potenciales de aplicación [Comninellis *et al.*, 2008; Meijide *et al.*, 2017].

Los POAs son tecnologías que consisten en la generación y uso de agentes altamente reactivos capaces de degradar los compuestos orgánicos, como los radicales superóxidos (O_2^{\bullet}), hidroperoxilos (HO_2^{\bullet}) y principalmente los radicales hidroxilo (HO^{\bullet}), que reaccionan de manera no selectiva con la mayoría de los compuestos orgánicos [Fernández-Castro *et al.*, 2015].

El radical HO^{\bullet} es el segundo oxidante más fuerte conocido después del flúor, mostrando un alto potencial estándar de reducción de E° (HO^{\bullet}/H_2O) = 2.80 V, comparado con otros oxidantes convencionales [E° (O_3) = 2.08 V, E° (H_2O_2) = 1.78 V, E° ($KMnO_4$) = 1.70 V, E° (Cl_2) = 1.36 V]; además, el HO^{\bullet} permite obtener altas constantes de velocidad de reacción

de varios contaminantes en el orden de 10^6 a $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Ortiz *et al.*, 2015; Ribeiro *et al.*, 2015; Garcia-Segura y Brillas, 2017]. Los radicales hidroxilo tienen vida corta, de pocos nanosegundos en agua por lo que pueden auto-eliminarse de los sistemas de tratamiento [Fernández-Castro *et al.*, 2015; Garcia-Segura y Brillas, 2017].

Los POAs han resultado ser una herramienta eficaz para tratar efluentes que presentan compuestos de difícil degradación, aplicando las tecnologías tradicionales [Barrera-Díaz *et al.*, 2014; Fernández-Castro *et al.*, 2015]. En función de la forma de generación de las especies oxidantes, los POAs se pueden dividir en procesos no fotoquímicos y fotoquímicos (Tabla 1.2), diferenciándose en que los primeros originan las especies reactivas mediante la transformación de especies químicas o utilizando diversas formas de energía, con excepción de la irradiación luminosa; mientras que los procesos fotoquímicos generan las especies en cuestión mediante luz natural o artificial [Domènech *et al.*, 2001].

El tratamiento de agua por medio de los procesos de oxidación avanzada puede abarcar ámbitos como: 1) efluentes industriales incluyendo, entre otros, de las destilerías, de la industria agroquímica, del proceso de blanqueo de la industria papelera, de la producción de tintes, tratamiento de residuos de campos petrolíferos y del procesado de metales; 2) tratamiento de efluentes peligrosos incluyendo residuos de hospitales y de mataderos; 3) eliminación de organismos patógenos y compuestos persistentes, residuos farmacéuticos disruptores endocrinos, provenientes de depuradoras de agua residual (después del tratamiento secundario) [Comninellis *et al.*, 2008].

Tabla 1.2. Clasificación de los POAs según la forma de generación de los agentes oxidantes [Domènech *et al.*, 2001].

<i>Procesos no fotoquímicos</i>	<i>Procesos fotoquímicos</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O₃/OH⁻) • Ozonización con peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂) • Procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y relacionados • Oxidación electroquímica (ELOX) • Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones • Plasma no térmico • Descarga electrohidráulica – Ultrasonido 	<ul style="list-style-type: none"> • UV/periodato • UV/Ferrioxalato y otros complejos de Fe (III) • Fotólisis del agua en el ultravioleta al vacío (UVV) • UV/peróxido de hidrógeno • UV/O₃ • Foto-Fenton y relacionadas • Fotocatalisis heterogénea (F-H) • Fotoelectrocatalisis (FEC)

Algunas ventajas potenciales de estos procesos es que son sistemas de fácil automatización, de fácil manejo, son robustos en la operación y se pueden acoplar con otros métodos de tratamiento tanto como pre o post-tratamiento [Herrmann, 2005; Cui *et al.*, 2009; Oller *et al.*, 2011; Lazar *et al.*, 2012; Escudero *et al.*, 2017].

1.2.1. Oxidación electroquímica

La oxidación electroquímica, ELOX, se ha convertido en un tipo de POAs muy atractivo para el tratamiento de varios contaminantes orgánicos. La ELOX, consiste en el suministro de corriente eléctrica por una fuente de alimentación a un sistema de electrodos, el electrodo de trabajo (ánodo) y un contraelectrodo (cátodo) con una sustancia conductora, el electrolito [Barrera, 2014; Moreira *et al.*, 2017; Popescu *et al.*, 2017].

En la Figura 1.3 se presentan los principales procesos que ocurren durante la oxidación de un contaminante contenido en una corriente de agua residual, incluyendo el transporte de las especies contenidas en el medio (*bulk*) a la superficie del electrodo y viceversa, así como los principales mecanismos de oxidación [Sirés *et al.*, 2014].

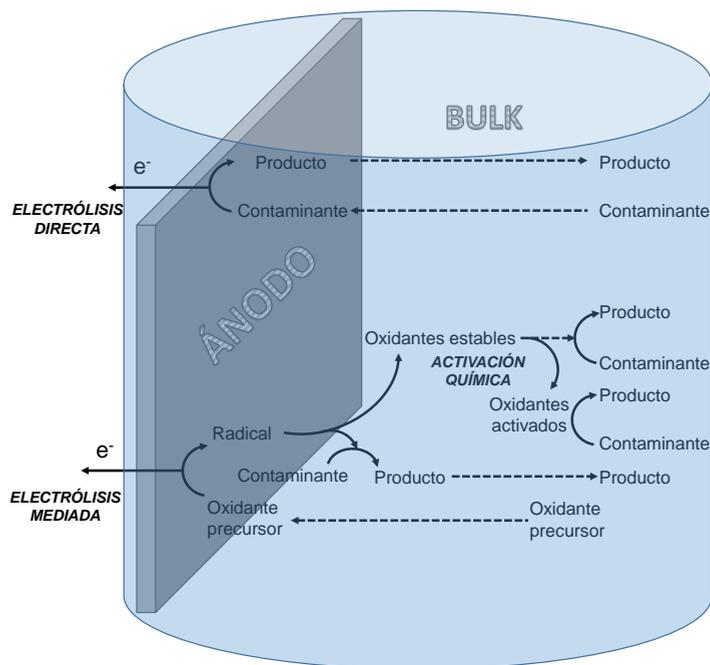


Fig. 1.3. Enfoque conceptual del proceso de oxidación electroquímica
[Modificado de Sirés *et al.*, 2014].

Las reacciones que ocurren en una celda electroquímica se pueden clasificar en dos grandes grupos:

Reacciones Directas: También llamada oxidación anódica, son de tipo superficial y la oxidación tiene lugar sobre la superficie o por transferencia electrónica directa en el ánodo. Para obtener buena eficacia en el proceso se debe asegurar en todo momento que el proceso limitante

sea propiamente el electroquímico y no la transferencia de materia [Barrera-Díaz *et al.*, 2014].

En la oxidación directa, la electro-oxidación de los contaminantes sigue los siguientes pasos: 1) transferencia de los contaminantes del *bulk* a la superficie del electrodo (M), 2) reacción oxidación de los contaminantes en los electrodos y 3) transferencia de los productos oxidados de la superficie del electrodo al medio [Barrera, 2014; Barrera-Díaz *et al.*, 2014].

La ELOX directa es teóricamente posible a bajas potencias eléctricas, y no se necesita agregar químicos al agua residual o alimentar O₂ a los cátodos, por lo que no existe una tendencia a producir contaminación secundaria y requiere pocos accesorios [Comninellis y Chen, 2010; Barrera, 2014].

Reacciones Indirectas: La transferencia electrónica se realiza a un mediador, oxidante o reductor inorgánico, que posteriormente reacciona con el compuesto de interés. Este mediador puede ser generado anódica o catódicamente. Los agentes electroquímicos indirectos más comunes son el cloro y el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y el HO• [Barrera-Díaz *et al.*, 2014; Särkkä *et al.*, 2015]. En este caso, como la oxidación tiene lugar en todo el volumen de la reacción (*bulk*), los procesos de transporte de materia hacia el electrodo no son limitantes de la velocidad global.

En algunas ocasiones, para incrementar el rendimiento del proceso electroquímico se añaden al agua residual que se está tratando las especies químicas susceptibles de actuar como oxidantes, una vez activadas en los electrodos. Esta activación puede llevarse a cabo de

diversas maneras: activación química (por cambios de pH, por combinación de diferentes oxidantes como el $H_2O_2 + O_3$), por irradiación con luz (fotoactivación, la producción del radical sulfato por luz a partir de persulfato, por ejemplo), activación de oxidantes por ultrasonido (sonoelectroquímica) [Barrera, 2014; Barrera-Díaz *et al.*, 2014].

Los materiales del electrodo también pueden ser clasificados en dos tipos, de acuerdo al comportamiento observado en el proceso de electrólisis de agua residual: electrodos activos y electrodos no activos, cuyas especificaciones aparecen en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Características de los materiales de los electrodos [Barrera-Díaz *et al.*, 2014; Moreira *et al.*, 2017].

Electrodos Activos	Electrodos No Activos
<p>El radical HO^\bullet interactúa con la superficie del electrodo y la oxidación de los compuestos orgánicos se realiza mediante una transferencia directa de electrones (e^-) de esta superficie anódica.</p> <p>La transferencia directa del e^- es el principal mecanismo de oxidación.</p>	<p>Los HO^\bullet no interactúan con la superficie del ánodo, pero sí directamente con los contaminantes orgánicos. Estas reacciones ocurren en una zona estrecha, por lo que los investigadores consideran a este proceso electroquímico como “casi” directo.</p> <p>El mecanismo principal de oxidación es por radicales HO^\bullet.</p>
<p>Presentan bajos sobrepotenciales de evolución de O_2, en el que el $M(HO^\bullet)$ se transforma en un óxido de estado superior o superóxido.</p>	<p>Presentan altos sobrepotenciales de O_2, en el cual los $M(HO^\bullet)$ son débilmente fisisorbidos sobre el ánodo, por lo que pueden reaccionar con los contaminantes hacia su mineralización.</p>
<p>Ejemplos: RuO_2, IrO_2, Pt, Grafito.</p>	<p>Ejemplos: SnO_2, PbO_2, Diamante Dopado con Boro (BDD).</p>

Las variables operacionales que influyen en el proceso incluyen: a) el material del electrodo (M), b) el tipo de electrolito y c) la densidad de corriente aplicada (J), principalmente [Muruganathan *et al.*, 2011, Pereira *et al.*, 2012]. Por lo que para la degradación electroquímica de los contaminantes se plantea la ecuación 1.1:

$$-\frac{d[\text{Contaminante}]}{dt} = f(\text{ánodo, electrolito, } J) \quad (\text{Ec 1.1})$$

a) INFLUENCIA DEL MATERIAL ANÓDICO

El material de electrodo ideal para la degradación de contaminantes orgánicos debe ser totalmente estable en el medio, barato y debe exhibir alta actividad hacia la oxidación de compuestos orgánicos y baja actividad hacia reacciones secundarias. Se han obtenido altas velocidades de electro-oxidación al usar metales nobles tales como el platino y el paladio y ánodos de óxidos metálicos tales como el dióxido de iridio, dióxido de rutenio, dióxido de titanio-rutenio, dióxido de titanio-iridio [Comninellis y Chen, 2010; Moreira *et al.*, 2017].

Los electrodos de carbono y grafito son baratos, tienen elevada área superficial y han sido utilizados ampliamente para el tratamiento de compuestos orgánicos en reactores electroquímicos. Sin embargo, a altas densidades de corriente estos materiales presentan problemas de estabilidad electroquímica [Comninellis y Chen, 2010]. Otros materiales investigados son el Ti/RuO₂, Ti/Pt-Ir, MnO₂, acero inoxidable, sin embargo, ninguno de estos ánodos tiene suficiente actividad, ni estabilidad [Barrera, 2014].

Como parámetro para elegir los posibles materiales anódicos, se pueden considerar los potenciales de evolución de oxígeno que se

presentan en la Tabla 1.4. Como regla general, cuanto mayor es el potencial de evolución de O_2 del material anódico, más débil es la interacción de los radicales $M(HO^*)$ con la superficie del ánodo y por lo tanto, la reactividad química hacia la oxidación del compuesto orgánico será más alta [Moreira *et al.*, 2017].

Tabla 1.4. Potencial para la evolución de oxígeno de diferentes ánodos [Moreira *et al.*, 2017].

Material anódico	Potencial para la evolución de O_2 (V/SHE)
RuO ₂	1.4-1.7
IrO ₂	1.5-1.8
Pt	1.6-1.9
Grafito	1.7
Ebonex® (Ti ₄ O ₇)	1.7-1.8
PbO ₂	1.8-2.0
SnO ₂	1.9-2.2
BDD	2.2-2.6

El platino es uno de los ánodos más comúnmente usado gracias a su buena resistencia química a la corrosión. En la degradación de compuestos orgánicos como metanol, etanol, butanol, etilenglicol, entre otros, se ha reportado que el Pt es mejor material sobre el oro, rodio y paladio, para trabajar en medio acuoso y ácido [Comninellis y Chen, 2010]. Por otra parte, se conoce que la formación de radicales a partir de aniones tales como sulfatos, fosfatos, carbonatos y otros, puede conseguirse usando el ánodo de platino, pero la eficacia observada es baja frente a otros materiales fabricados a partir de revestimientos con diamante o PbO₂ y las concentraciones producidas son insignificantes

como para producir un efecto sobre el tratamiento de los contaminantes [Sirés *et al.*, 2014]. También hay estudios que apuntan a la formación de películas de la materia orgánica a tratar sobre la superficie de este material anódico que reduce la actividad electroquímica (pasivación), como cuando se da tratamiento a compuestos como el fenol que se adsorbe sobre el platino metálico de manera irreversible [Comninellis y Chen, 2010].

Los ánodos de plomo y dióxido de plomo presentan alta estabilidad, bajo costo y alto potencial de evolución de oxígeno, por lo que se han usado para el tratamiento de varios compuestos orgánicos. Con estos materiales se ha alcanzado la mineralización completa de contaminantes como el 1,35-trimetoxibenceno en medio ácido y se ha evidenciado la facilidad de formación de oxidantes como los iones persulfato ($S_2O_8^{2-}$) o iones hipoclorito (ClO^-) cuando se usa como electrolito de trabajo Na_2SO_4 o $NaCl$, respectivamente [Särkkä *et al.*, 2015; Sopaj *et al.*, 2015]. Sin embargo, hay trabajos que muestran que la actividad de estos electrodos puede ser influenciada por el electrolito conductor. Por ejemplo, se ha encontrado que en presencia de H_2SO_4 , este electrolito forma una película que se adhiere sobre el ánodo de PbO_2 , contaminándolo y reduciendo su actividad electrocatalítica. La disolución de los iones tóxicos de Pb^{2+} también limita el uso del Pb y PbO_2 como materiales anódicos [Särkkä *et al.*, 2015].

Los llamados ánodos dimensionalmente estables (DSA) consisten de una base metálica de titanio recubierta de una capa delgada conductora de óxido metálico o mezcla de óxidos metálicos. El desarrollo y aplicación de ánodos revestidos con RuO_2 y TiO_2 ha recibido atención en

el tratamiento de aguas residuales debido a que estos materiales tienen buena resistencia a la corrosión [Comninellis y Chen, 2010]. Además, estos ánodos tienen la peculiaridad de facilitar la generación del radical cloro (Cl^\bullet) en medio de NaCl como electrolito, que posteriormente se pueden combinar para generar oxidantes estables en el medio de reacción como el cloro (Ec. 1.2). Es importante aclarar que a pesar de que este tipo de oxidación con especies cloradas es muy activa, no siempre es una buena forma de degradar los contaminantes debido a que puede conducir a la formación de intermedios y productos finales organoclorados indeseados [Sirés *et al.*, 2014].



Algunas investigaciones han demostrado que los ánodos de óxidos metálicos de Ti, Ru, Sn y Sb resultan estables y activos electroquímicamente para la oxidación de compuestos orgánicos, como el 4-clorofenol y la benzoquinona; sin embargo, los tiempos de tratamiento para alcanzar la completa eliminación de la demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico total (COT) son excesivamente prolongados teniendo eficiencias de corriente bajas [Comninellis y Chen, 2010].

También se ha investigado el comportamiento de los ánodos de SnO_2 , para la electro-oxidación de compuestos orgánicos presentes en agua contaminada, donde se ha tratado, por ejemplo, agua con fenol alcanzando una eficacia de eliminación del 90% [Barrera, 2014]. Además, se ha reportado que este material es muy poco selectivo para la oxidación anódica de los compuestos orgánicos, lo que significa que se puede aplicar a un agua residual con composición variada. Sin embargo, tal

efectividad se ha visto mermada por la baja estabilidad de este material [Cui *et al.*, 2009; Comninellis y Chen, 2010; Barrera, 2014].

Por otro lado, el ánodo de Diamante Dopado con Boro (BDD) es el ánodo no activo más potente conocido y adecuado para la oxidación anódica [Moreira *et al.*, 2017]. Dentro de sus peculiaridades destacan su alta reactividad hacia la oxidación de compuestos orgánicos, poseen una superficie inerte con propiedades de baja adsorción, estabilidad a la corrosión incluso en medios fuertemente ácidos y el uso eficiente de energía eléctrica [Comninellis y Chen, 2010]. Por medio de pruebas de “*spin trapping*” se ha demostrado la formación de grandes cantidades de radicales HO[•]; la interacción de estos radicales con la superficie del BDD es tan débil que pueden considerarse como “casi” libres (radicales fisisorbidos), por lo que estas especies son muy reactivas [Kapařka *et al.*, 2008; Oturan y Aaron, 2014]. Las películas de BDD sobre sustratos de Ti u otros metales como Nb, Si, Ta o W por deposición química de vapor, muestran excelente estabilidad electroquímica y altos valores de sobrepotencial de evolución de oxígeno (>2.2 V) [Martínez-Huitle y Ferro, 2006; Barrera, 2014]. Esto último, está relacionado con la débil interacción del HO[•]-BDD, lo que da lugar a la formación de H₂O₂ que se oxida posteriormente (Ec. 1.3 y 1.4) [Kapařka *et al.*, 2008].



Hay estudios que muestran la capacidad del BDD para generar grandes cantidades de radicales hidroxilo además de producir otros oxidantes tales como O₃, S₂O₈²⁻, HClO, P₂O₈²⁻, C₂O₆²⁻, etc., a partir de varios

iones presentes en el agua (SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , etc.) y consecuentemente someter a los contaminantes orgánicos a la oxidación directa y mediada o indirecta [Oturán y Aaron, 2014].

Otras investigaciones han comprobado que la efectividad del tratamiento con ánodos de BDD no está condicionada por la naturaleza química de los compuestos orgánicos, por lo que hacen a este material un excelente candidato para el tratamiento electroquímico de aguas residuales. Sin embargo, en lo que respecta a la oxidación directa el proceso estará controlado por la velocidad del transporte de materia. Por lo que, en el caso del tratamiento de contaminantes orgánicos en baja concentración la eficacia del proceso se puede ver reducida [Comninellis *et al.*, 2008; Oturán y Aaron, 2014].

Algunos contaminantes que se han oxidado electroquímicamente usando ánodo de BDD y se ha conseguido mineralizarlos completamente son poliacrilatos, surfactantes, compuestos fenólicos, herbicidas, tetrahidrofuranos, colorantes, naftoles, etc. Así, también se ha dado tratamiento a efluentes provenientes de la industria automotriz, farmacéutica, lixiviados de vertederos, efluentes de la industria de curtiduría, papelera y otros tipos de agua residual consiguiendo en todos los casos la eliminación casi completa de los contaminantes y altos valores de mineralización [Comninellis *et al.*, 2008; Anglada *et al.*, 2009; Oturán y Aaron, 2014; Urutiaga *et al.*, 2014; Särkkä *et al.*, 2015].

b) INFLUENCIA DEL ELECTROLITO

La importancia de usar un determinado tipo de electrolito radica en la característica de los oxidantes que se pueden formar. Algunas de las sales utilizadas como electrolito en sistemas de electro-oxidación son el Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , KH_2PO_4 , NaOH , NaCl , NaClO_4 , KCl , NaNO_3 o Na_2CO_3 [Comninellis y Chen, 2010; Moreira *et al.*, 2017]. Por ejemplo, el uso de Na_2SO_4 o NaCl , conduce a la generación del oxidante persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) o iones hipoclorito (ClO^-) y otras especies cloradas, respectivamente, contribuyendo a la oxidación del compuesto o de los intermedios que se formen, que promueven la mineralización y eficacia del proceso [Sopaj *et al.*, 2015].

Existen reportes de la evaluación de contaminantes usando distintos electrolitos con ánodo de BDD. Urtiaga *et al.* (2014) experimentaron la degradación electroquímica con ánodo de BDD de disoluciones conteniendo tetrahidrofurano (≈ 1100 mg/L, DQO ≈ 3000 mg/L) empleando NaCl y Na_2SO_4 en concentraciones que propiciaban una conductividad en torno a 2 mS/cm. Los resultados apuntaron a que independientemente de la J aplicada, no hubo diferencia significativa en el comportamiento de ambos electrolitos para eliminar y mineralizar el compuesto, sugiriendo que los radicales HO^\bullet son los principales contribuyentes de la mineralización de la carga orgánica presente en el agua residual.

En vista de los resultados de la literatura, es importante no sólo elegir un material anódico y un electrolito, sino la combinación de ambos junto con el compuesto que se desea eliminar.

La concentración de electrolito es otra de las variables de estudio que pueden conducir a la optimización del proceso electroquímico, ya que un defecto de conductividad puede dificultar el proceso, mientras que un exceso de sales puede provocar la sobresaturación del sistema que conduciría a la disminución de la eficacia del proceso.

Finalmente, respecto al electrolito, se puede establecer que cuando se experimenta con la electro-oxidación mediada, se deben tener en cuenta tres aspectos fundamentales [Sirés *et al.*, 2014]:

- Que la materia prima que va a generar la especie oxidante esté contenida en el agua residual o sea dosificada en el medio.
- El efecto de los oxidantes producidos electródicamente en los contaminantes orgánicos.
- Que las especies oxidantes se transporten adecuadamente hacia el *bulk*.

Adicionalmente, se puede considerar que la generación de especies oxidantes puede contribuir a la desinfección del efluente tratado, lo que puede suponer un valor añadido del proceso [Pérez *et al.*, 2010; Yoon *et al.*, 2015]. Sin embargo, hay investigaciones donde se ha determinado que la presencia de las especies derivadas del cloro en agua puede generar subproductos orgánicos peligrosos, tales como compuestos orgánicos clorados que pueden ser incluso más tóxicos que el compuesto inicial. Por tanto, el papel exacto del electrolito y su concentración inicial sobre la degradación de los compuestos orgánicos no están completamente definidos y falta hacer más estudios [Muruganathan *et al.*, 2011; Yoon *et al.*, 2015].

c) INFLUENCIA DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE

Otra de las variables que es importante considerar es la densidad de corriente, que está íntimamente relacionada con los costes de operación. Se determina con la intensidad de corriente eléctrica y el área del electrodo; mientras que la densidad de corriente límite (J_{lim}), corresponde al paso de la corriente que se presenta en el reactor electroquímico cuando un proceso se encuentra limitado por el transporte de materia, en este punto el sobrepotencial es lo suficientemente alto para que la velocidad global de la reacción esté limitada por la velocidad de convección-difusión de las especies hacia la superficie del electrodo [Barrera, 2014]. El cálculo de este parámetro se explica en la Ecuación 2.3 del Capítulo 2 de esta Tesis.

Dependiendo de la densidad de corriente aplicada, se pueden identificar diferentes regímenes de operación que se ilustran en la Figura 1.4 [Paniza *et al.*, 2008]:

- 1) Cuando $J < J_{lim}$: la electrólisis se encuentra bajo el control de la corriente eléctrica.
- 2) Cuando $J > J_{lim}$: el proceso electrolítico se encuentra gobernado bajo el transporte de masa.

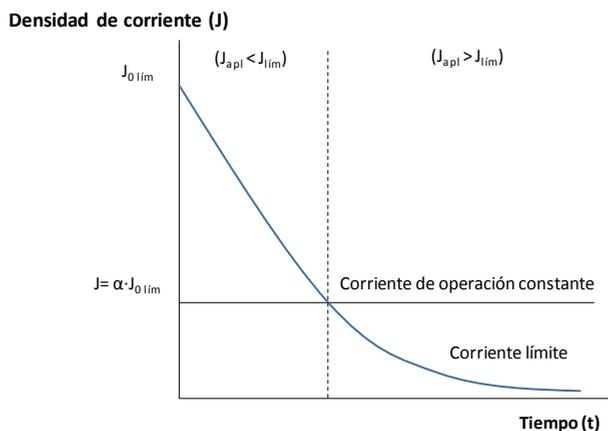


Fig. 1.4 Esquema de la curva de densidad de corriente-tiempo que muestra las regiones de operación al trabajar a corrientes eléctricas constantes [Modificado de Paniza *et al.*, 2008].

Existen varias investigaciones respecto al comportamiento de la eliminación de contaminantes vía ELOX a diferentes densidades de corriente eléctrica con los mismos electrodos que se han empleado en este trabajo. En la literatura se puede observar que es fundamental el estudio de la influencia de la densidad de corriente no sólo para saber en qué régimen se está trabajando sino además desde el punto de vista de eficiencia energética. En general, a medida que aumenta la densidad de corriente aplicada al sistema, los resultados de eliminación del contaminante son mejores [Pereira *et al.*, 2012; Daghrir *et al.*, 2014; Urtiaga *et al.*, 2014]. Sin embargo, cuando se trabaja muy por encima de la J_{lim} se puede estar consumiendo energía innecesaria ya que las eficacias alcanzadas no son proporcionales al aumento de densidad de corriente aplicada.

Dado que la J_{lim} es proporcional a la DQO a eliminar, el modo de operación óptimo consistiría en trabajar con una densidad de corriente

variable ajustada en cada momento proporcionalmente a la DQO presente en el efluente. Pero la implementación de esta metodología, desde un punto de vista práctico, podría ser dificultosa.

Con lo anterior, se establece la importancia de estudiar el comportamiento de la densidad de corriente eléctrica que se aplique en los sistemas electroquímicos durante el tratamiento de compuestos orgánicos presentes en diversos efluentes.

Otro aspecto importante a considerar en la oxidación electroquímica es el mecanismo que siguen las reacciones de degradación de los compuestos orgánicos, ya que en algunas ocasiones la generación de subproductos de difícil eliminación puede disminuir la efectividad del tratamiento.

1.2.2. Fotocatálisis

La fotocatalisis heterogénea consiste en la activación de un fotocatalizador por la acción de la luz con la consiguiente generación de oxidantes activos capaces de llevar a cabo la degradación de los contaminantes [Tantis *et al.*, 2016].

Algunos materiales con propiedades semiconductoras que se han utilizado como fotocatalizador son el óxido de tungsteno (WO_3), óxido de hierro III (Fe_2O_3), óxido de talio V (Ta_2O_5), dióxido de zirconio (ZrO_2), óxido de zinc (ZnO) o el dióxido de titanio (TiO_2) [Hernández-Ramírez y Medina-Ramírez, 2015].

El TiO_2 , también conocido como titania, es el que más se ha probado, ya sea en polvo o soportado sobre un sustrato inerte, resultando

ser la opción estándar de fotocatalizador para fines de tratamiento de efluentes contaminados, debido a su baja toxicidad, bajo costo y a su naturaleza reactiva [Ahmed *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2011].

En la Figura 1.5, se puede apreciar los procesos que ocurren cuando una partícula de TiO_2 es activada con una determinada radiación. Tras la irradiación por fotones con energía mayor a la banda prohibida (*band gap*), los electrones (e^-) son excitados a la banda de conducción (BC), mientras que los huecos positivos (h^+) son formados en la banda de valencia (BV) [Akpan *et al.*, 2009]. Los e^- y h^+ pueden o recombinarse y producir energía térmica o interactuar con otras moléculas. Los h^+ pueden reaccionar con los donadores de e^- para producir radicales libres potentes tales como los HO^\bullet los cuales oxidan los compuestos orgánicos en la superficie. Los huecos también pueden oxidar al sustrato por transferencia directa de e^- [Akpan *et al.*, 2009; Ahmed *et al.*, 2011].

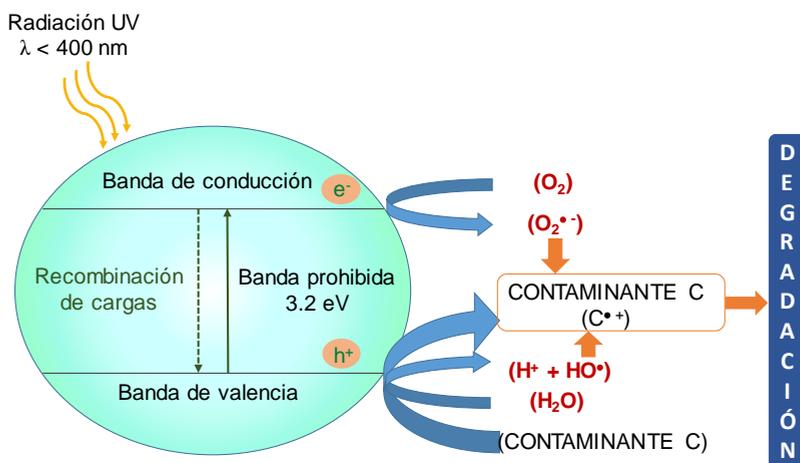


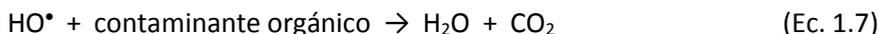
Fig. 1.5. Partícula de TiO_2 activada con luz UV [Modificado de Herrmann, 2005].

El TiO_2 existe en tres diferentes formas alotrópicas, que son la anatasa, rutilo y la brookita. La fuente primaria y más estable es el rutilo. Las tres estructuras polimorfas pueden ser sintetizadas en el laboratorio, la metaestable es la anatasa y la brookita se transformará al termodinámicamente estable rutilo después de la calcinación a temperaturas que exceden los $600\text{ }^\circ\text{C}$. La anatasa se compone de octaedros que comparten esquinas (vértices) que forman planos, que resulta en una estructura tetragonal. En el rutilo los octaedros comparten bordes en los planos para dar una estructura tetragonal. En el caso de la brookita tanto bordes como esquinas son compartidas para dar una estructura ortorrómbica [Pelaez *et al.*, 2012]. La anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, pero dado que su formación se lleva a cabo a baja temperatura ($<600\text{ }^\circ\text{C}$) explica su alta área superficial y su alta densidad superficial de sitios activos para la adsorción y para catálisis, incluso, las actividades fotocatalíticas de varias muestras de anatasa y rutilo se superponen debido a que otros parámetros influyen en tales propiedades [Herrmann, 2005; Hernández-Ramírez y Medina-Ramírez, 2015].

Debido a los espacios disponibles para ocupar oxígenos que presenta la estructura del TiO_2 , se le considera como un semiconductor tipo n . Las transiciones entre bandas de energía del TiO_2 son indirectas, pero factores como el tamaño cristalino o la presencia de dopantes pueden modificar el tipo de transición. Cabe destacar que hasta un 90% de los pares e^-h^+ se recombinan en menos de 10 ns y, por consiguiente, los portadores de carga fotogenerados disponibles para las reacciones

superficiales serán limitados [Hernández-Ramírez y Medina-Ramírez, 2015].

En la superficie de la partícula de TiO_2 , los e^- y h^+ generados en la banda de conducción y valencia, respectivamente, podrán reaccionar con las especies adsorbidas, por lo que se sugieren las reacciones de las Ecuaciones 1.5-1.11 [Pelaez *et al.*, 2012; Bethi *et al.*, 2016]:



Los procesos fotocatalíticos son influenciados por diversos parámetros de operación, por lo que deben estudiarse si se quiere optimizar el tratamiento de contaminantes por medio de esta tecnología. Así, la fotocatalisis heterogénea depende de: a) las propiedades superficiales del catalizador; b) la concentración de catalizador; c) la longitud de onda de la radiación (λ) y d) la intensidad de radiación (Rad).

A continuación, en la Ecuación 1.12 se relacionan las variables que controlan el proceso fotocatalítico.

$$-\frac{d[\text{Contaminante}]}{dt} = f(\text{catalizador}, \text{irradiancia}, \lambda) \quad (\text{Ec. 1.12})$$

a) INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DEL CATALIZADOR

La actividad del fotocatalizador depende de la superficie y las propiedades estructurales del semiconductor, tales como la composición del cristal, área superficial, la distribución del tamaño de partícula, porosidad o *band gap*.

Es interesante destacar que varios tipos de catalizadores de TiO₂ disponibles comercialmente han sido probados para la degradación de varios compuestos orgánicos en medio acuoso como se puede ver en la Tabla 1.5 y que los resultados de degradación de diferentes compuestos no han sido proporcionales a estos parámetros. Por tanto, está todavía bajo discusión, que parámetros como la superficie o el tamaño de partícula sean determinantes para el rendimiento del proceso. Aun así, es ampliamente aceptado que el tipo P25 puede ser considerado como material de referencia a la hora de ser comparado con nuevos catalizadores.

Tabla 1.5. Especificaciones y características de muestras de TiO₂ [Ahmed *et al.*, 2011].

<i>Muestra</i>	<i>Área superficial específica, m²/g</i>	<i>Tamaño del cristal (nm)</i>	<i>Composición</i>
P25	50	21	75% anatasa, 25% rutilo
PC500	287	5-10	100% anatasa
UV100	250	5	100% anatasa
PC10	10	65-75	100% anatasa
PC50	54	20-30	100% anatasa
Rhodia	150	N/D	100% anatasa

Cabe destacar que muchos de los materiales semiconductores con actividad fotocatalítica utilizados poseen algunas limitaciones de uso, por ejemplo, los catalizadores de GaAs, PbS y CdS no son suficientemente estables en las reacciones fotocatalíticas en medio acuoso, ya que se someten a corrosión y también son tóxicos. El ZnO es inestable debido a que se disuelve muy fácilmente en agua para producir Zn(OH)_2 sobre la superficie de la partícula ZnO, el cual con el tiempo ocasiona la inactivación del catalizador.

b) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR

Por otro lado, la concentración de catalizador aparece como un factor esencial asociado a cada sistema fotocatalítico. Este comportamiento depende de la geometría y de las condiciones de trabajo del reactor. Los límites corresponden a la cantidad máxima de catalizador en la que todas las partículas están totalmente iluminadas, es decir toda la superficie expuesta. Para mayores concentraciones de catalizador ocurre un efecto de apantallamiento de las partículas en exceso, las cuales enmascaran parte de la superficie fotosensible. Esta concentración óptima de catalizador debe elegirse en las aplicaciones para el tratamiento de compuestos orgánicos, con el fin de evitar un exceso innecesario de catalizador que involucra costes añadidos y para asegurar una absorción total de fotones eficientes. Para el caso de TiO_2 comercial, los estudios previos han utilizado concentraciones en el intervalo entre 0.2 y 2.5 g/L [Herrmann, 2005].

c) INFLUENCIA DE LA LONGITUD DE ONDA DE LA RADIACIÓN

Otro factor determinante para el funcionamiento óptimo de un sistema fotocatalítico es la longitud de onda de la radiación incidente con un umbral correspondiente a su energía de *band gap* (E_G) [Herrmann, 2015]. La energía del *band gap* del TiO_2 es de alrededor de 3.2 eV (3.2 eV para anatasa, 3.0 eV para rutilo y ~3.2 eV para brookita), por lo que es requerida una iluminación a una $\lambda \leq 387$ nm para que el catalizador pueda ser excitado por los fotones [Pelaez *et al.*, 2012; Hernández-Ramírez y Medina-Ramírez, 2015]. Además, debe comprobarse que los reactantes no absorban la luz para conservar la fotoactivación exclusiva del catalizador, si se quiere trabajar en un verdadero régimen catalítico heterogéneo [Herrmann, 2005].

Esto limita el aprovechamiento de la radiación solar para esta tecnología dado que sólo alrededor de un 5% de toda la radiación del espectro solar está por debajo de esa longitud de onda [Spasiano *et al.*, 2015]. Por tanto, para un uso más eficiente de la radiación incidente se pueden plantear dos estrategias: una propuesta es trabajar con fuentes que emitan a la longitud de onda necesaria para activar el catalizador, como pueden ser los LEDs que en los últimos años hay disponibles en el mercado, y otra es modificar el material para cambiar su *band gap* y que se aproxime más a la parte visible del espectro solar.

d) INFLUENCIA DE LA INTENSIDAD DE RADIACIÓN

No sólo la longitud de onda de la radiación sino también la intensidad de luz, medida como irradiancia (Rad), determinan la operación de un determinado catalizador. En la Figura 1.6, se muestra

una representación de la relación que sigue la velocidad de degradación de un contaminante con variación de la irradiancia. Para valores bajos de irradiancia, la velocidad de reacción puede aumentar linealmente, mientras que por encima de un cierto valor, la velocidad de reacción (r) es proporcional a la $(\text{Rad})^{1/2}$ [Herrmann, 2005].

La dependencia de la velocidad de eliminación de los compuestos orgánicos respecto a la irradiancia ha sido estudiada por diversos autores. Chen *et al.* (2007), experimentaron la eliminación de 9 mg/L de *o*-cresol con 1.5 g/L de TiO_2 usando un sistema de iluminación tipo LEDs a 120 mW y con un máximo de emisión a una $\lambda = 395$ nm. Las Rad probadas estaban en torno a 1 y 10 W/m^2 (0.1-1.0 mW/cm^2). Los resultados obtenidos verificaron una relación casi lineal de la velocidad de descomposición del contaminante con el incremento de la irradiancia aplicada.

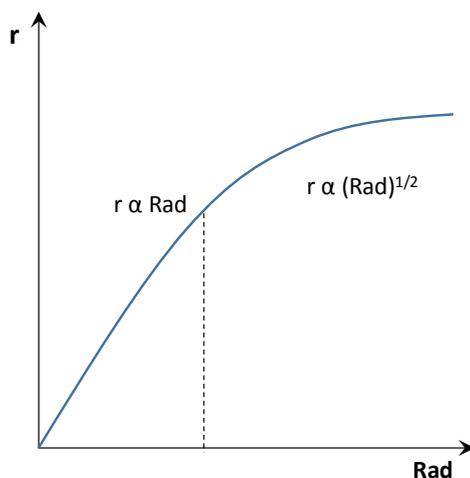


Fig. 1.6. Comportamiento de la velocidad de reacción respecto a la irradiancia incidente en el catalizador [Modificado de Herrmann, 2005].

Por otro lado, Domínguez *et al.* (2016) estudiaron la influencia de la irradiancia en la eliminación del surfactante dodecilsulfonato de sodio (SDBS) a una concentración de 0.14 mM, usando 1 g/L de TiO₂ P25 en un reactor con iluminación tipo LEDs aplicando irradiancias comprendidas entre 0.33 a 27.50 mW/cm² que se correspondieron a potencias entre 1 y 100 W. Los resultados obtenidos mostraron la existencia de los tres regímenes de funcionamiento propuestos. Por tanto, la irradiancia a aplicar en el sistema es otro parámetro clave en el diseño de estos procesos.

Se han hecho diversos esfuerzos para aumentar el rendimiento fotocatalítico, mediante el diseño de nuevos tipos de reactores con sistemas de iluminación convencionales. En este sentido, se han empleado como fuentes de luz lámparas comerciales de vapor de mercurio o de xenón, ya sea de baja, media o alta presión, que tienen alto consumo de energía. [Jo y Tayade, 2014; Khademalrasool *et al.*, 2016].

Sin embargo, este tipo de lámparas tienen algunos inconvenientes como su fragilidad, contenido peligroso de mercurio y problemas relacionados con su eliminación después de su uso, en las de mediana y alta presión se tiene el riesgo de explosión, además las de este tipo funcionan a temperaturas muy elevadas (600-900 °C) y por lo tanto requieren condiciones de enfriamiento que se asocia a incremento de costes del proceso. Además, las lámparas de Hg tienen una vida útil relativamente corta (entre 500-2000 h), baja eficiencia luminosa y son propensas a fugas del gas contenido en el tubo a consecuencia de

tensiones térmicas que se pueden producir en el propio vidrio [Chen *et al.*, 2007; Khademalrasool *et al.*, 2016].

Como resultado de los desarrollos en la tecnología de semiconductores en estado sólido, existe ahora un gran potencial para el uso de diodos emisores de luz (Light Emitting Diodes, LED por sus siglas en inglés) que pueden trabajar tanto en el rango UV o el visible para aplicaciones fotocatalíticas. El elemento fundamental del LED es el chip semiconductor, que está fabricado con materiales tales como el arseniuro de galio (GaAs), fosfuro de arseniuro de galio (GaAsP), fosfuro de galio (GaP) o nitruro de indio y galio (InGaN). Este dispositivo semiconductor está montado en una copa reflectora sostenida por un bastidor de plomo conectado a dos cables eléctricos y luego incrustado en una lente de vidrio, como se puede ver en la Figura 1.7. Una de las dos regiones semiconductoras que componen la unión en el chip está dominada por cargas negativas (región tipo *n*), y la otra por cargas positivas (región tipo *p*) [Khademalrasool *et al.*, 2016].

Cuando se aplica un voltaje suficiente a los conductores eléctricos, los flujos de corriente y electrones se mueven a través de la unión de la región *n* a la región *p*, donde los electrones cargados negativamente se combinan con cargas positivas. Cada combinación de cargas está asociada con una reducción del nivel de energía que puede liberar un *cuanto* de energía electromagnética en forma de un fotón de luz. La frecuencia y el color percibido por los fotones emitidos son característicos del material semiconductor y, en consecuencia, se logran diferentes colores haciendo cambios en la composición semiconductor del chip [Jo y Tayade, 2014].

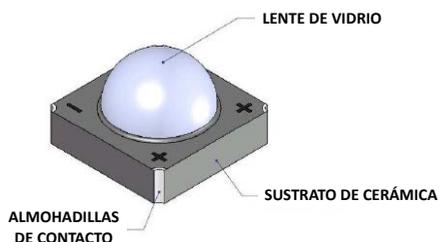


Fig. 1.7. Diseño de una unidad de LED (LZ1-00UV00) protegida con una lente de vidrio [Modificado de LED Engin, 2016].

Dentro de las ventajas de los sistemas de iluminación tipo LED se puede mencionar que la emisión de la luz es direccional y linealmente proporcional a la corriente dentro de su región activa, la fácil adaptación a los diferentes diseños de sistemas fotocatalíticos dado su pequeño tamaño, menor consumo de energía y por supuesto, su larga vida útil de entre 20 000 y más de 100 000 h, según diferentes autores [Chen *et al.*, 2007; Jo y Tayade, 2014; Díez *et al.*, 2017].

Hay investigaciones que han comprobado el mejor desempeño de las fuentes de iluminación LED frente a las lámparas convencionales de Xe o Hg en aplicaciones de tratamiento de contaminantes. Khademalrasool *et al.* (2016) trataron disoluciones conteniendo 50 mM del colorante azul reactivo y usaron ZnO como catalizador con dos tipos de iluminación: cuatro lámparas de mercurio convencionales (254 nm) usando una potencia total de 32 W y un sistema de iluminación LED (365 nm) con 6 W de consumo total. Los resultados indicaron que después de 50 min de tratamiento con el sistema de las lámparas tradicionales se eliminó menos contaminante que cuando se usaron los LEDs (80 vs 85%, respectivamente).

Dominguez *et al.* (2016) encontraron que al degradar 0.14 mM de SDBS con 1 g/L de TiO₂ en diferentes reactores fotocatalíticos de luz UV, iluminados con lámparas de Hg y con sistemas LEDs, los segundos presentaron mayor eficiencia energética respecto al de iluminación convencional, consumiendo en torno a 13 veces menos energía para alcanzar la misma degradación del contaminante. Investigaciones previas donde se ha estudiado la eficiencia radiante de los sistemas fotocatalíticos de iluminación reportan que 0.8 W de los LEDs son más de 100 veces más eficientes en comparación con 12 y 16 W de emisión de las lámparas convencionales [Jamali *et al.*, 2013]. Con lo que se corrobora la mejora de los resultados en los procesos fotocatalíticos con estos sofisticados sistemas de iluminación de LEDs.

Teniendo en consideración los factores anteriores, gran parte de los esfuerzos que se están llevando a cabo para contribuir al desarrollo de esta tecnología se centran en modificaciones en los fotocatalizadores. A pesar del bajo rendimiento del TiO₂ en las reacciones llevadas a cabo con energía solar, los fotocatalizadores a base de dióxido de titanio son los materiales de elección en la mayoría de los procesos fotocatalíticos.

Las investigaciones sobre la preparación de nuevos materiales o las modificaciones de los fotocatalizadores existentes incluye el dopaje, que implica el uso de metales o no metales que se acoplan en la estructura del material y tiene como objetivo fundamental aumentar la actividad fotocatalítica de un semiconductor con una energía de excitación más baja. Técnicamente el dopaje es la introducción de elementos ajenos en el fotocatalizador de estudio sin dañar formas, fases o estructuras

cristalográficas, para poder mejorar la separación de cargas fotogeneradas y de este modo aprovechar eficazmente la componente de luz visible, que es de alrededor del 43% del espectro solar, de este modo se reducirían costes de tratamiento y se reduciría el tiempo requerido para la degradación [Ibhadon y Fitzpatrick, 2013].

En este marco, en el presente trabajo se plantean las siguientes estrategias dirigidas a estudiar fotocatalizadores más eficaces: composites de TiO_2 -GO, TiO_2 -Fe-N y TiO_2 -Chi. A continuación se muestran los objetivos que se persiguen con cada uno de estos nuevos materiales.

a) TiO_2 -GO

Uno de los inconvenientes del TiO_2 en aplicaciones fotocatalíticas es la rápida recombinación de los pares e^-h^+ . Esta recombinación puede inhibirse dopando al TiO_2 con metales nobles, tales como Pt, Au y Pd. Otra opción para disminuir este efecto es haciendo heterouniones del TiO_2 con distintos compuestos, elaborando así materiales como $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ o CdS/TiO_2 . El uso del CdS tiene la limitación de ser susceptible a lixiviar parte del fotocatalizador durante la reacción debido a la corrosión [Alim *et al.*, 2015].

Algunos materiales no metálicos como el carbón y sus derivados se han introducido en la estructura del TiO_2 con el fin de mejorar su fotoactividad y sensibilidad a la luz visible [Ge *et al.*, 2016]. El óxido de grafeno (Graphene Oxide, GO por sus siglas en inglés) es uno de los materiales de base carbono más investigados debido a su gran conductividad electrónica que lo hace capaz de aceptar y transportar electrones fácilmente, tiene una estructura flexible, resistencia mecánica,

posee excelentes propiedades ópticas y proporciona una amplia región de absorción para los contaminantes. Además, ya se puede producir a gran escala. [Teoh *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2013; Alim *et al.*, 2015].

El GO es una lámina plana bidimensional de un solo átomo de espesor, que está organizada por defectos sp^3 localizados dentro de los átomos de carbono con enlaces tipo sp^2 , dispuestos en una red en forma de panal [Ribao *et al.*, 2016]. Dado que el GO por sí solo contiene abundantes grupos hidrofílicos tales como los grupos hidroxilo, carboxilo y grupos epoxi unidos con carbono y otros defectos de escala atómica, que pueden alterar las propiedades eléctricas y ópticas del grafeno, es necesaria la reducción del óxido de grafeno para el transporte de carga [Alim *et al.*, 2015].

Recientemente, algunos investigadores han encontrado buena actividad fotocatalítica en composites elaborados a partir de TiO_2 con GO (TiO_2 -GO). La caracterización de este nuevo material ha permitido encontrar mejoras en sus propiedades fotónicas que incluye la absorción de luz en el rango visible y la disminución de la recombinación del par e^-h^+ , respecto al TiO_2 comercial [Wang *et al.*, 2013; Ge *et al.*, 2016; Ribao *et al.*, 2016].

Otra ventaja del TiO_2 -GO es la estabilidad que muestra después de varios ciclos de tratamiento. En el tratamiento fotocatalítico de contaminantes como el ácido dicloroacético o el fenol, este composite tiene despreciable pérdida de fotoactividad después de utilizarlo entre 3 y 5 ciclos, y dado su mayor tamaño respecto a las nanopartículas de TiO_2

comercial puede recuperarse con mayor facilidad [Wang *et al.*, 2013; Ribao *et al.*, 2016].

b) TiO₂-Fe-N

En la literatura se recoge que el TiO₂ dopado con iones metálicos amplía el rango de absorción de luz, aumenta el potencial redox de los radicales fotogenerados y mejora la eficiencia cuántica inhibiendo la recombinación de los electrones y huecos fotogenerados. Sin embargo, la naturaleza y la concentración de dopante, la longitud de la capa de carga espacial inducida, así como el proceso de fotocorrosión cambian las propiedades en la superficie de los materiales y por consiguiente influyen en su actividad fotocatalítica [Daghrir *et al.*, 2013].

Por otra parte, el dopaje del TiO₂ usando aniones no metálicos también ha recibido gran atención entre los grupos de investigadores para extender la fotorespuesta del semiconductor hacia una excitación de energía inferior, por lo que para tal fin se han utilizado carbón, nitrógeno, azufre o yodo, los cuales pueden sustituir al oxígeno en la estructura del TiO₂. Algunas de las ventajas de usar estos materiales son su estabilidad una vez que se tratan térmicamente, lo que permite una mayor actividad fotocatalítica, además su nula toxicidad [Gupta y Tripathi, 2011; Teoh *et al.*, 2012].

Existen trabajos donde se ha comprobado que los dopantes no metálicos tienen la capacidad de mejorar la morfología del TiO₂, disminuir la energía del *band gap* y cambiar la respuesta óptica hacia la región de la luz visible. Sin embargo, también se ha encontrado que el contenido de

dopantes puede disminuir durante el proceso de calcinación, reduciendo la fotoactividad bajo la radiación visible [Daghrir *et al.*, 2013].

Una de las estrategias para aminorar algunos de los inconvenientes planteados, como la separación de cargas, consiste en realizar el co-dopaje del TiO₂ [Gupta y Tripathi, 2011]. Hay estudios donde se ha comprobado que cuando se modifica el TiO₂ con dos materiales se puede reducir la cantidad de defectos del oxígeno en la estructura del TiO₂, como consecuencia de la compensación de cargas entre ambos materiales creando un efecto sinérgico. Como ejemplo, en el co-dopaje del TiO₂ con N y F, el N brinda alta respuesta al nuevo material a la luz visible, mientras que el F tiene el rol de la separación de cargas. Además, la superficie fluorada inhibe la transformación de fase de la anatasa a rutilo y la eliminación del N durante la etapa de calcinación [Pelaez *et al.*, 2012].

Así también, se ha comprobado que co-dopando al TiO₂ con plata metálica y óxido de vanadio resultó un composite de TiO₂-Ag-V. Este material sintetizado mostró mayor actividad fotocatalítica bajo luz UV y Vis en la degradación de Rhodamina B y azul brillante Coomassie G-250, que cuando se usaron TiO₂ comercial y sintetizado, el TiO₂-Ag o TiO₂-V [Gupta y Tripathi, 2011].

El co-dopaje del TiO₂ con hierro y nitrógeno ofrece gran interés dada la acción de estos materiales sobre el fotocatalizador. El Fe³⁺, que presenta bajo estado de oxidación, ha recibido gran atención debido a la configuración electrónica no saturada que presenta que lo hace adecuado para aplicaciones en la conversión de energía solar [Hsu *et al.*, 2009]. Además, el radio del Fe³⁺ (0.79 Å) es similar al del Ti⁴⁺ (0.75 Å). Esta

peculiaridad permite la fácil incorporación del hierro en la red cristalina del TiO_2 . El dopaje del fotocatalizador de TiO_2 con este metal previene la aglomeración de las partículas formando nanocristales de una alta área superficial y el Fe puede actuar como secuestrador de pares e^-h^+ inhibiendo su recombinación [Daghrir *et al.*, 2013].

Por otro lado, entre los aniones no metálicos con que se puede dopar al TiO_2 se encuentra el nitrógeno, el cual puede mejorar la fotosensibilidad del material en la región visible, además de reducir el *band gap* y acelerar la separación de los e^- y h^+ fotoinducidos. El N puede ser fácilmente introducido en la estructura del TiO_2 debido a su tamaño atómico comparable al del oxígeno, presenta pequeña energía de ionización y alta estabilidad [Pelaez *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2013]. Adicionalmente, recientes experimentos e investigaciones teóricas apuntan a la mejora de la fotoactividad del TiO_2 al co-doparlo con los materiales ya descritos. En términos generales, se puede decir que, por un lado, el nitrógeno mejora la fotorespuesta del composite en la región visible, mientras que el hierro reduce la recombinación de los electrones y huecos fotogenerados [Hsu *et al.*, 2009; Xing *et al.*, 2010].

c) TiO_2 -Chi

Los nanomateriales con base de carbono se pueden utilizar como adsorbentes potenciales para solutos orgánicos en medio acuoso, dado que presentan alta superficie específica, que aumenta su capacidad de adsorción. Se han investigado las propiedades de nanotubos de carbono mostrando excelente conductividad térmica y eléctrica, reactividad estable y limitada. Se han realizado también estudios de la naturaleza

absorbente de nanotubos de múltiples paredes, demostrando ser buenos materiales para tal fin en medio acuoso con contaminantes como el 2,4,6-triclorofenol y el metal Cu(II) [Bethi *et al.*, 2016].

Uno de los materiales con átomos de carbono que ha llamado la atención de algunos grupos de investigación es el quitosano (2-acetamido-2-deoxy- β -D-glucosa). Este material, es un polisacárido (moléculas poliméricas de carbohidratos) catiónico que se produce por la n-desacetilación de la quitina, que es el segundo polímero natural más abundante del planeta, solo por detrás de la celulosa y se obtiene del caparazón de crustáceos, lo que hace que sea un material barato y sostenible [Norrnattrakul *et al.*, 2013; Gopal *et al.*, 2015]. Como se muestra en la Figura 1.8, las moléculas del quitosano contienen un gran número de grupos hidroxilos (OH) y aminos (NH_2), los cuales se pueden unir fácilmente a ligandos.

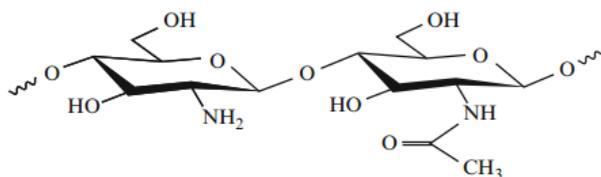


Fig. 1.8. Estructura química del quitosano [Gopal *et al.*, 2015]

Una porción de este biopolímero se somete a una reticulación extensa produciendo quitosano con propiedades diferentes a la molécula inicial. La reticulación polimérica corresponde a una reacción por la que los polímeros se unen en cadenas formando una especie de red, en el caso específico del quitosano este proceso conduce a la formación de una red covalente permanente, que permite la libre difusión del agua y la mejora de las propiedades mecánicas del material [Norrnattrakul *et al.*, 2013].

La elaboración de nanomateriales de TiO_2 con quitosano ($\text{TiO}_2\text{-Chi}$) ha sido un área recientemente explorada. Hay trabajos donde se ha sintetizado este composite y se ha probado en el tratamiento fotocatalítico de algunos contaminantes orgánicos presentes en agua. Cuando se dopa al TiO_2 con quitosano, el polímero puede actuar como soporte para superar las limitaciones de recombinación de cargas del TiO_2 y como adsorbente que contribuya a mejorar las propiedades fotocatalíticas [Azfal *et al.*, 2017]. Además, la interacción del $\text{TiO}_2\text{-Chi}$ favorece un incremento de los sitios activos superficiales para la interacción del contaminante con el semiconductor [Farnaza *et al.*, 2014].

El aumento de la fotoactividad del $\text{TiO}_2\text{-Chi}$ puede lograrse cuando existe una buena distribución del TiO_2 en el composite y, algunos trabajos respecto al efecto del tratamiento térmico del composite indican que cuando se calcina el material a temperaturas superiores a 100 °C se obtiene una mayor recombinación del par $e\text{-}h^+$, incluso este inconveniente se vió disminuido cuando se trabajó con el composite sin calcinación presentando el mejor comportamiento fotocatalítico en la eliminación de contaminantes [Haldorai *et al.*, 2014; Azfal *et al.*, 2017].

Uno de los aspectos importantes de los fotocatalizadores en la práctica es su tiempo de vida, dado que al presentar un periodo largo de tiempo conduce a una reducción significativa en el coste del tratamiento. Haldorai *et al.* (2004) comprobaron que durante cinco ciclos de tratamiento de 20 mg/L de azul de metileno con 40 mg/L de $\text{TiO}_2\text{-Chi}$ y luz UV el composite no mostró pérdida significativa de su fotoactividad, lo que indica su alta estabilidad.

Con esto, la fotocatalisis aparece como una tecnología con gran potencial para la eliminación de los contaminantes objetivos de este estudio.

1.2.3. Foelectrocatalisis

La foelectrocatalisis (FEC) se considera un campo multidisciplinar involucrando las áreas de ciencias de la superficie, electroquímica, física del estado sólido y conocimientos de óptica [Garcia *et al.*, 2015]. En los últimos años ha aumentado el interés en la combinación de los procesos electroquímicos y fotocatalíticos en base a la potencial sinergia entre ambos procesos [Sirés *et al.*, 2014; Garcia-Segura y Brillas, 2017].

En la Figura 1.9, se representa de manera esquemática los mecanismos que se llevan a cabo en los sistemas foelectrocatalíticos. Se puede observar que a partir del fotoánodo (recubierto con una película de TiO_2) se genera el par electrón-hueco y con el propósito de aumentar la eficiencia cuántica del fotocatalizador soportado se aplica un campo eléctrico externo, conduciendo los e^- por un circuito hacia el cátodo, separando las cargas de este modo y minimizando la recombinación de las especies fotogeneradas [Neuman-Spallart *et al.*, 2013; Garcia-Segura y Brillas, 2017].

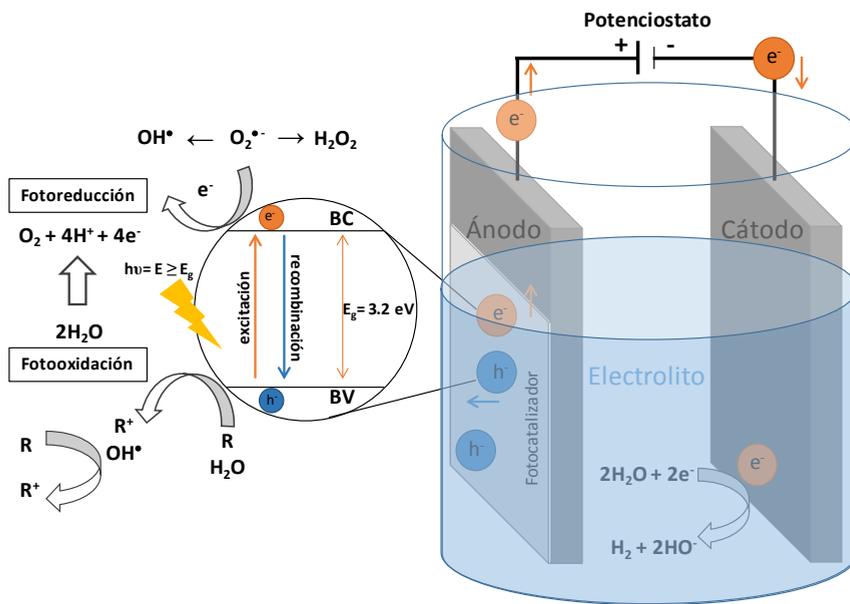


Fig. 1.9. Mecanismos del proceso fotoelectrocatalítico usando TiO_2 . [Adaptado de Garcia *et al.*, 2015 y Garcia-Segura y Brillas, 2017].

La FEC permite inmovilizar al material semiconductor que será fotoactivado sobre un sustrato, de esta forma se tiene la ventaja de eliminar procedimientos de separación de la mezcla de reacción para recuperar al fotocatalizador una vez concluido el tratamiento [Neuman-Spallart *et al.*, 2013]. La fijación de los fotocatalizadores sobre el soporte produce una reducción inevitable y significativa de su área específica activa, sin embargo, la eficacia del fotocatalizador inmovilizado puede ser ampliamente mejorada si se deposita sobre un sustrato conductor que actuará como el fotoánodo en el sistema fotoelectrocatalítico [Garcia-Segura y Brillas, 2017].

En la FEC se promueve la generación del par e^-h^+ , en el semiconductor, y la producción de radicales hidroxilo adsorbidos, $M(\text{HO}^\bullet)$,

por oxidación electroquímica del agua, por lo que el proceso ha resultado tener mayor capacidad de oxidación de los compuestos orgánicos presentes en el medio de reacción en comparación con los procesos individuales de fotocatalisis y ELOX [Sirés *et al.*, 2014; Garcia-Segura y Brillas, 2017]. Con esto, el planteamiento empírico de la ecuación que gobierna el proceso fotoelectrocatalítico queda resumido la Ecuación 1.13.

$$-\frac{d[\text{Contaminante}]}{dt} = f(\text{ánodo}, \text{electrolito}, J, \text{catalizador}, \text{Rad}, \lambda) \quad (\text{Ec. 1.13})$$

Actualmente, la fotoelectrocatalisis es una técnica con principios cada vez más consolidados que ha ganado interés y ha sido exitosamente probada en el tratamiento de compuestos orgánicos tales como fenoles, fármacos, colorantes sintéticos, pesticidas y otros; así como en la reducción de iones inorgánicos, inactivación de microorganismos, reducción de CO₂ y producción de hidrógeno y electricidad [Sirés *et al.*, 2014; Garcia *et al.*, 2015].

Los fotoánodos más comúnmente usados son los revestimientos con TiO₂ dadas las particularidades que presenta tales como su buena estabilidad [Sirés *et al.*, 2014; Garcia-Segura y Brillas, 2017]. Fang *et al.*, (2012) experimentaron la degradación de 40 mg/L del pesticida dipterex usando 1.17 g/L de NaCl, una J = 20 A/m², lámpara de UV de Hg y un fotoánodo de níquel con una película delgada de TiO₂ fotodepositada sobre su superficie. Los resultados a las dos horas de tratamiento condujeron a una eliminación del contaminante en torno a un 30, 40 y 80% vía ELOX, fotocatalisis y FEC, respectivamente.

Qu *et al.* (2008), probaron el tratamiento del colorante naranja ácido II (AOII) (20 mg/L) en medio acuoso empleando un ánodo de BDD con películas porosas de TiO_2 en un medio de 1.2 mg/L de Na_2SO_4 , una lámpara de luz UV de Xe (150 W) y una J en torno a 0.15 A/m^2 (1 V). A las 3 h de tratamiento se alcanzaron las degradaciones del AOII de alrededor del 20, 50 y 10% con fotocátalisis, ELOX y PEC. Por lo que se puede comprobar que el proceso combinado presentó mayor actividad fotocatalítica respecto a los procesos individuales.

Existen diferentes variables operacionales que pueden influir en la degradación de los compuestos orgánicos por fotoelectrocátalisis. Principalmente, se pueden considerar: el potencial externo que se aplica al sistema, medido como densidad de corriente (J); el material fotoactivo anódico y la intensidad de luz [García-Segura y Brillas, 2017].

Una de las propuestas de investigación que se tienen para incrementar la efectividad en la oxidación de contaminantes por métodos fotoelectroquímicos es la deposición en el soporte anódico utilizando composites de TiO_2 con otros materiales [Comninellis y Chen, 2010]. Sin embargo, este es un área de estudio que necesita aún ser investigada.

1.3. Objetivos y Alcance

El objetivo general de este trabajo es evaluar comparativamente en términos de eficacia y consumo energético el comportamiento de diferentes Procesos de Oxidación Avanzada (POA) para el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos orgánicos (BPA, p-cresol, colorante azul BR y el herbicida atrazina). La electro-oxidación, fotocatalisis heterogénea y la fotoelectrocatalisis son los procesos a evaluar bajo diferentes variables experimentales que influyen en los mismos.

1.4. Referencias

Afzal S., Samsudin E., Mun L., Julkapli N., Hamid S. (2017). Room temperature synthesis of TiO₂ supported chitosan photocatalyst: Study on physicochemical and adsorption photo-decolorization properties. *Mater Res Bull*, 86, 24-29.

Ahmed S., Rasul M., Brown R., Hashib M. (2011). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *J Environ Manage*, 92, 311-330.

Akpan U., Hameed B. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *J Hazard Mater* 170, 520-529.

Alim N., Lintang H., Yuliati L. (2015). Improved photocatalytic activity of anatasa titanium dioxide by reduced Graphene oxide. *Mal J Fund Appl Sci*, 11(3), 118-121.

Alonso E. (2013). Contribución al tratamiento de lixiviados de vertedero de residuos sólidos urbanos mediante procesos de oxidación avanzada. Tesis Doctoral de Ingeniería Química y de Procesos, Universidad de Cantabria, España.

Anglada A., Urtiaga A., Ortiz I. (2009). Pilot scale performance of the electro-oxidation of landfill leachate at boron-doped diamond anodes. *Environ Sci Technol*, 43, 2035-2040.

Araña J., Rodríguez V., Pulido E., Suárez M., Doña J., González O. (2007). Comparative study of phenolic compounds mixture. *Catal Today*, 129, 177-184.

Baderna D., Maggioni S., Boriani E., Gemma S., Molteni M., Lombardo A., Colombo A., Bordonali S., Rotella G., Lodi M., Benfenati. (2011). A combined approach to investigate the toxicity of an industrial landfill's leachate: Chemical analyses, risk assessment and *in vitro* assays. *Environ Res*, 111, 603-613.

Balci B., Oturan N., Cherrier R., Oturan M.A. (2009). Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study. *Water Res* 43, 1924-1934.

Barbosa M., Moreira N., Ribeiro A., Pereira M., Silva A. (2016). Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Res*, 94, 257-279.

Barrera C. (2014). Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales. Barcelona, España: Reverté. En: Capítulo 1: Fundamentos de electroquímica ambiental (1-44), Capítulo 9: Electrooxidación (211-228).

Barrera-Díaz C., Cañizares P., Fernández F., Natividad R., Rodrigo M. (2014). Electrochemical Advanced Oxidation Processes: An Overview of the Current Applications to Actual Industrial Effluents. *J. Mex. Chem. Soc.*, 58(3), 256-275.

Bethi B., Sonawane S., Bhanvase B., Gumfekar S. (2016). Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Chem Eng Process*, 109, 178-189.

Bianco A., Baiocchi C., Brussino M.C., Pramauro E., Savarino P., Augugliaro V., Marci G., Palmisano L. (2001). Photocatalytic degradation of Acid Blue 80 in aqueous solutions. *Environ Sci Technol*, 35, 971-976.

Bigas H., Morris T., Standford B., Adeel Z. (2012). The Global Water Crisis: Addressing an Urgent Security Issue. Papers for the InterAction Council, 2011-2012. Hamilton, Canada: ONU-INWEH. En: Parte 1: Water and Global Security (10-67), Parte 3: Will the Right to Water Alleviate the Global Water Crisis? (122-141).

Brillas E., Martínez-Huitle C. (2015). Decontamination of wastewater containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl Catal B*, 166-167, 603-643.

Brown N., Roberts E., Chasiotis A., Cherdrón T., Sanghrajka N. (2004). Atrazina removal using adsorption and electrochemical regeneration. *Water Res*, 38, 3067-3074.

Cai J., Du D. (2015). Co-biodegradation of phenolic compounds of coke wastewater by two bacteria. Proceeding of the 2014. 5th International Conference on Environmental Science and Information Application Technology, ESIAT 2014, 37-41.

Cantonwine D., Meeker J., Hu H., Sánchez B., Lamadrid-Figueroa H., Mercado-García, Fortenberry G., Calafat A., Téllez-Rojo M. (2010). Bisphenol a exposure in Mexico City and risk of prematurity: a pilot nested case control study. *Environ Health*, 9, 62-68.

Chen C., Yang S., Guo Y., Sun C., Gu C., Xu B. (2009). Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: Products and Pathways. *J Hazard Mater*, 172, 675-684.

Chen H., Ku Y., Irawan A. (2007). Photodecomposition of *o*-cresol by UV-LED/TiO₂ process with controlled periodic illumination. *Chemosphere*, 69, 184-190.

Choquette-Labbé M., Shewa W., Lalman J., Shanmugam S. (2014). Photocatalytic degradation of phenol and phenol derivatives using a nano-TiO₂ catalyst: Integrating quantitative and qualitative factors using response surface methodology. *Water*, 6, 1785-1806.

Cladière M., Gasperi J., Lorgeoux C., Bonhomme, Rocher V., Tassin B. (2013). Alkylphenolic compounds and bisphenol A contamination within a heavily urbanized area: case study of Paris. *Environ Sci Pollut Res*, 20, 2973-2983.

Comisión Estatal del Agua (2014). Tecnologías más limpias en la industria de la curtiduría en la ciudad de León, Gto. México: Gobierno del Estado de Guanajuato. En: Antecedentes (5-9).

Comninellis C., Chen G. (2010). *Electrochemistry for the Environment*. New York: Springer. En: Capítulo 1: Basic Principles of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment (1-24), Capítulo 2: Importance of electrode material in the electrochemical (25-54), Capítulo 16: Environmental Photo(electro)catalysis: Fundamental (371-442).

Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Pearson S., Poullos I., Mantzavinos D. (2008). Perspective Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *J Chem Technol Biotechnol*, 83, 769-776.

Corcoran E., Nellemann C., Baker E., Bos R., Osborn D., Savelli H. (2010). Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development. A rapid response Assessment. United Nations Environment Programme. Noruega, UN-HABITAT, GRID-Arendal. En: Introduction (15-21), Wastewater and Global Change (49-52), Recognising wastewater as a resource (54-56).

Cui Y., Li X., Chen G. (2009). Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes. *Water res*, 43, 1968-1976.

Daghrir R., Drogui P., Robert D. (2013). Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: A review. *Ind Eng Chem Res*, 52, 3581-3599.

Daghrir R., Drogui P., Tshibangu J. (2014). Efficient treatment of domestic wastewater by electrochemical oxidation process using bored doped diamond anode. *Sep Purif Technol*, 131, 79-83.

Daskalaki V., Fulgione I., Frontistis Z., Rizzo L., Mantzavinos D. (2013). Solar light-induced photoelectrocatalytic degradation of bisphenol-A on TiO₂/ITO film anode and BDD cathode. *Catalysis Today*, 209, 74-78.

Diario Oficial de la Federación (2009). Norma Oficial Mexicana NOM-014-CONAGUA-2003, Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada.

Díez A., Rosales E., Sanromán M., Pazos M. (2017). Assessment of LED-assisted electro-Fenton reactor for the treatment of winery wastewater. *Chem Eng J*, 310, 399-406.

Domènech X., Jardim W., Litter M. (2001). Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes. En: Eliminación de contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea, (M. Blesa, Ed.). Pp. 3-25. Red CYTED VIII-G, Buenos Aires, Argentina.

Dominguez S., Rivero M., Gomez P., Ibañez R., Ortiz I. (2016). Kinetic modeling and energy evaluation of sodium dodecylbenzenesulfonate photocatalytic degradation in a new LED reactor. *J Ind Eng Chem*, 37, 237-242.

Dos Santos A., Cervantes F., Van Lier J. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewater: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour Technol*, 98, 2369-2385.

Escudero C.J., Iglesias O., Dominguez S., Rivero M.J., Ortiz I. (2017). Performance of electrochemical oxidation and photocatalysis in terms of kinetics and energy consumption. New insights into the p-cresol degradation. *J Environ Manage*, 195, 117-124.

Erler C., Novak J. (2010). Bisphenol A Exposure: Human Risk and Health Policy. *J Pediatr Nurs*, 25, 400-407.

Fang T., Yang C., Liao L. (2012). Photoelectrocatalytic degradation on high COD dipterex pesticide by using TiO₂/Ni photo electrode. *J Environ Sci*, 24(6), 1149-1156.

Fang H., Zhou G. (2000). Degradation of phenol and p-cresol in reactors. *Water Sci Technol*, 237-244.

Farnaza M., Meenakshi S. (2014). Photo-decolorization and detoxification of toxic dyes using titanium dioxide impregnated chitosan beads. *Int J Biol Macromol*, 70, 420-426.

Fernández-Castro P., Vallejo M., San Román M., Ortiz I. (2015). Insight on the fundamentals of advanced oxidation processes. Role and review of the determination methods of reactive oxygen species. *J Chem Technol Biotechnol*, 90, 796-820.

Flint S., Markle T., Thompson S., Wallace E. (2012). Bisphenol A exposure, effects, and policy: A wildlife perspective. *J Environ Manage*, 104, 19-34.

Flox C., Arias C., Brillas E., Savall A., Groenen-Serrano K. (2009). Electrochemical incineration of cresols: A comparative study between PbO₂ and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere*, 74, 1340-1347.

Garcia G., Tasso T., Ferreira J., Brugnera M., Boldrin M. (2015). Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from environmental to energy applications. *Electrocatalysis*, 6, 415-441.

Garcia-Segura S., Brillas E. (2017). Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev*, 31, 1-35.

Ge M., Cao C., Huang J., Li S., Zhang S., Deng S., Li Q., Zhang K., Lai Y. (2016). Synthesis, modification, and photo/photoelectrocatalytic degradation applications of TiO₂ nanotube arrays: a review. *Nanotechnol Rev*, 5(1), 75-112.

González-Castro M., Olea-Serrano M., Rivas-Velasco A., Medina-Rivero E., Ordonez-Acevedo L., De León-Rodríguez A. (2011). Phtalates and bisphenols migration in mexican food cans and plastic food containers. *Bull Environ Contam Toxicol*, 86, 627-631.

Gopal K., Mérillon J-M. (2015). Polysaccharides, Bioactivity and biotechnology. Suiza, Springer International Publishing. En: Capítulo 8: Chitosan (219-246).

Gorga M., Petrovic M., Barceló D. (2013). Multi-residue analytical method for the determination of endocrine disruptors and related compounds in river and wastewater using dual column liquid chromatography switching system coupled to mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 1295, 57-66.

Gupta S., Tripathi M. (2011). A review of TiO₂ nanoparticles. *Chin Sci Bull*, 56, 16, 1639-1657.

Hadjar H., Hamdi B, Ania C.O. (2011). Adsorption of p-cresol on novel diatomite/carbon composites. *J Hazard Mater*, 188(1-3), 304-310.

Haldorai Y., Shim J. (2014). Novel chitosan-TiO₂ nanohybrid: Preparation, characterization, antibacterial, and photocatalytic properties. *Polym Compos*, 35(2), 327-333.

Hansen A., Treviño-Quintana L., Márquez-Pacheco H., Villada-Canela M., González-Márquez L., Guillén-Garcés R., Hernández-Antonio A.

(2013). Atrazina: Un herbicida polémico. *Rev Int Contam Ambie*, 29, 65-84.

Hernández-Antonio A., Hansen A. (2011). Uso de plaguicidas en zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos. *Rev Int Contam Ambie*, 27(2), 115-127.

Hernández-Ramírez A., Ramírez-Medina I. (2015). Photocatalytic Semiconductors. Synthesis, Characterization, and Environmental Applications. Suiza, Springer International Publishing. En: Capítulo 1: Semiconducting Materials (1-40).

Herrmann J. (2005). Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Top Catal*, 34(1-4), 49-65.

Herrmann J. (2012). Titania-based true heterogeneous photocatalysis. *Environ Sci Pollut Res*, 19, 3655-3665.

Hsu B., Chen S., Su C., Li Y. (2009). Preparation and characterization of nanocrystalline Fe/N co-doped titania. *Ferroelectrics*, 381, 51-58.

Huang T., Mao S., Yu J., Wen Z., Lu G. (2013). Effects of N and F doping on structure and photocatalytic properties of anatase TiO₂ nanoparticles. *RSC Adv*, 3(37), 16657-16654.

Ibhadon A., Fitzpatrick P. (2013). Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. *Catalysts*, 3, 189-218.

Jamali A., Vanraes R., Hanselaer P., Van Gerven T. (2013). A batch LED reactor for the photocatalytic degradation of phenol. *Chem Eng Process*, 71, 43-50.

Jing L., Chen B., Wen D., Zheng J., Zhang B. (2017). Pilot-scale treatment of atrazine production wastewater by UV/O₃/ultrasound: Factor effects and system optimization. *J Environ Manage*, 203, 182-190.

Jo W., Tayade R. (2014). New generation energy-efficient light source for photocatalysis: LEDs for environmental applications. *Ind Eng Chem Res*, 53, 2073-2084.

Juretic D., Kusic H., Dionysiou D., Loncaric A. (2013). Environmental aspects of photooxidative treatment of phenolic compounds. *J Hazard Mater*, 262, 377-386.

Kapařka A., F3ti G., Comninellis C. (2008). Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. *J Appl Electrochem*, 38, 7-16.

Khademalrasool M., Farbod M., Talebzadeh M. (2016). The improvement of photocatalytic processes: Design of a photoreactor using high-power LEDs. *J Sci-Adv Mater Dev*, 1, 382-387.

Kurata Y., Ono Y., Ono Y. (2008). Occurrence of phenols in leachates from municipal solid waste landfill sites in Japan. *J Mater Cycles Waste Manag*, 10, 144-152.

Latorre A., Malmqvist A., Lacorte S., Welander T., Barcel3 D. (2007). Evaluation of the treatment efficiencies of paper mill whitewaters in terms of organic composition and toxicity. *Environ Pollut*, 147, 648-655.

Lazar M., Varghese S., Nair S. (2012). Photocatalytic water treatment by titanium dioxide: Recent updates. *Catalysts*, 2, 572-601.

Lovato M., Fiasconaro M., Mart3n C. (2016). Degradation and toxicity depletion of RB19 anthraquinone dye in water by ozone-based technologies. *Water Sci Technol*, 75(3-4), 813-822.

Malpass G., Miwa D., Miwa A., Machado S., Motheo A. (2007). Photo-assisted electrochemical oxidation of atrazine on a commercial Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ DSA electrode. *Environ Sci Technol*, 41, 7120-7125.

Mart3nez-Huitle C., Ferro S. (2006). Electrochemical oxidation of organic pollutant for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev*, 35, 1324-1340.

Mart3nez-Valenzuela C., G3mez-Arroyo S. (2007). Riesgo genot3xico por exposici3n a plaguicidas en trabajadores agr3colas. *Rev Int Contam Ambient*, 23(4), 185-200.

Masoner J., Kolpin D, Furlong E., Cozzarelli I., Gray J. (2015). Landfill leachate as a mirror of today's disposable society: Pharmaceuticals and

other contaminants of emerging concern in final leachate from landfill in the conterminous United States. *Environ Toxicol Chem*, 9999(9999), 1-13.

Meijide J., Rosales E., Pazos M., Sanromán M. (2017). p-Nitrophenol degradation by electro-Fenton process: Pathway, kinetic model and optimization using central composite design. *Chemosphere*, En impresión. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.067.

Michałowicz J., Duda W. (2007). Phenols – Source and Toxicity. *Polish J of Environ Stud*, 16(3), 347-362.

Ministers of the Environment and of the Health from Canada. (2008). Screening Assessment for the Challenge. Benzenesulfonic acid, 3,3'-[(9,10-dihydro-9,10-dioxo-1,4-anthracenediyl)diimino]bis[2,4,6-trimethyl-, disodium salt] (Acid Blue 80). Chemical Abstract Service Registry Number 4474-24-2. 1-27.

Mohammadi S., Kargari A., Sanaeepur H., Abbassian K., Najafi A., Mofarrah E. (2014). Phenol removal from industrial wastewater: a short review. *Desalin Water Treat*, 1-20.

Moreira F., Boaventura R., Brillas E., Vilar V. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *App Catal B*, 202, 217-261.

Murugananthan M., Latha S., Bhaskar G., Yoshihara S. (2011). Role of electrolyte on anodic mineralization of atenolol at boron doped diamond and Pt electrodes. *Sep Purif Technol*, 79, 56-62.

Neuman-Spallart M., Shinde S., Mahadik M., Bhosale C. (2013). Photoelectrochemical degradation of selected aromatic molecules. *Electrochim Acta*, 111, 830-836.

Norranattrakul P., Siralermukul K., Nuisin R. (2013). Fabrication of chitosan/titanium dioxide composites film for the photocatalytic degradation of dye. *J Miner Met Mater Eng*, 23(2), 9-22.

Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Sci Total Environ*, 409, 4141-4166.

Olmos A., Olguin P., Fajardo C., Razo E., Monroy O. (2004). Physicochemical characterization of spent caustic from the OXIMER process and sour waters from Mexican oil refineries. *Energy & Fuels*, 18, 302-304.

Ortiz I., Mosquera-Corral A., Lerma J., Esplugas S. (2015). Advanced Technologies for water treatment and reuse. *AIChE J*, 61, 3146-3158.

Oturan M., Aaron J. (2014). Advanced Oxidation Processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A Review. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 44, 2577-2641.

Panizza M., Kapalka A., Comninellis. (2008). Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. *Electrochim Acta*, 53, 2289-2295.

Pelaez M., Nolan N., Pillai S., Seery M., Falaras P., Kontos A., Dunlop P., Hamilton J., Byrne J., O'Shea K., Entezari M., Dionysiou D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysis for environmental applications. *Appl Catal B-Environ*, 125, 331-349.

Pereira G., Rocha-Filho R., Bocchi N., Biaggio S. (2012). Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. *Chem Eng J*, 198-199, 282-288.

Pérez G., Gómez P., Ibañez R., Ortiz I, Urtiaga A. (2010). *Water Sci Technol*, 62(4), 892-897.

Popescu M., Sandu C., Rosales E., Pazos M., Lazar G., Sanromán A. (2017). Evaluation of different cathodes and reaction parameters on the enhancement of the electro-Fenton process. *J Electroanal Chem*, En impresión. DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.04.047.

Qu J., Zhao X. (2008). Design of BDD-TiO₂ hybrid electrode with p-n function for photoelectrocatalytic degradation of organic contaminants. *Environ Sci Technol*, 42, 4934-4939.

Qu X., Tian M., Liao B., Chem A. (2010). Enhanced electrochemical treatment of phenol pollutant by an effective adsorption and release process. *Electrochim Acta*, 55, 5367-5374.

Rajab M., Heim C., Letzel T., Drewes J., Helmreich B. (2016). Oxidation of bisphenol A by a boron-doped diamond electrode in different water matrices: transformation products and inorganic by-products. *Int J Environ Sci Technol*, 13, 2539-2548.

Rajkumar D., Palanivelu K., Balasubramanian N. (2005). Combined electrochemical degradation and activated carbon adsorption treatments for wastewater containing mixed phenolic compounds. *J Environ Eng Sci*, 4, 1-9.

Rao N., Somasekhar K., Kaul S., Szyrkowicz L. (2001). Electrochemical oxidation of tannery wastewater. *J Chem Technol Biotechnol*, 76, 1124-1131.

Rathore H, Nollet L. (2012) PESTICIDES Evaluation of Environmental Pollution. CRC Press Taylor & Francis Group. Florida, EE. UU. En: Sección III - Pesticides Residues in the Environmental (147-298).

Reza K., Kurny A., Gulshan F. (2015). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Appl Water Sci*, 4, 1569-1578.

Ribao P., Rivero M., Ortiz I. (2016) TiO₂ structures doped with noble metals and/or Graphene oxide to improve the photocatalytic degradation of dichloroacetic acid. *Environ Sci Pollut Res*, 24, 12628-12637.

Ribeiro A., Nunes O., Pereira M., Silva A. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environ Int*, 75, 33-51.

Romão J., Mul G. (2016). Substrate specificity in photocatalytic degradation of mixtures of organic contaminants in water. *ACS Catal*, 6, 1254-1262.

Salah N., Bouhelassa M., Bekkouche S., Boulouf A. (2004). Study of photocatalytic degradation of phenol. *Desalination* 166, 347-354.

Salgueiro-González N., Turnes-Carou I., Besada V., Muniategui-Lorenzo S., López-Mahía P., Prada-Rodríguez D. (2015). Occurrence, distribution and bioaccumulation of endocrine disrupting compounds in

water, sediment and biota samples from a European river basin. *Sci Total Environ*, 529, 121-130.

Santos E., Sáez C., Martínez-Huitle C., Cañizares P., Rodrigo M. (2015). The role of particle size on the conductive diamond electrochemical oxidation of soil-washing effluent polluted with atrazine. *Electrochem Commun*, 55, 26-29.

Saquib M., Abu M., Faisal M., Muneer M. (2008). Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Desalination*, 219, 301-311.

Särkkä H., Bhatnagar A., Sillanpää M. (2015). Recent developments of electro-oxidation in water treatment - A review. *J Electroanal Chem*, 754, 45-56.

Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera, SIAP (2014). Atlas agroalimentario México 2014, 1ra edición, Ciudad de México: Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación, Págs. 196.

Simonović S. (2009). *Managing Water Resources, Methods and Tools for a Systems Approach*. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. Paris: UNESCO, and London: Earthscan. En: Parte 1: Setting the Stage (1-61).

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

Sopaj F., Rodrigo M., Oturan N., Podvorica F., Pinson J. (2015). Influence of the anode material on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin. *Chem Eng J*, 262, 286-294.

Souza B., Dantas R., Cruz A., Sans C., Espulgas S., Desotti M. (2014). Photochemical oxidation of municipal secondary effluents at low H₂O₂ dosage: Study of hydroxyl radical scavenging and process performance. *Chem Eng J*, 237, 268-276.

Spasiano D., Marotta R., Malato S., Fernandez-Ibañez P., Di Somma I. (2015). Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Appl Catal B-Environ*, 170-171, 90-123.

Staniszewska M., Falkowska L., Grabowski P., Kwaśniak J., Mudrak-Cegiołka S., Reindl A., Sokołowski A., Szumiło E., Zgrundo A. (2014). Bisphenol A, 4-*tert*-Octylphenol, and 4-nonylphenol in the Gulf of Gdańsk (Southern Baltic). *Arch Environ Contam Toxicol*, 67(3), 335-347.

Tantis I., Antonopoulou M., Konstantinou I., Lianos P. (2016). Coupling of electrochemical and photocatalytic technologies for accelerating degradation of organic pollutants. *J Photoch Photobio A*, 317, 100-107.

Teoh W., Scott J., Amal R. (2012). Progress in heterogeneous photocatalysis: From classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors. *J Phys Chem Lett*, 3, 629-639.

United Nations World Water Assessment Programme (2016). The United Nations World Water Development Report 2016: Water and Jobs. Paris, UNESCO. En: Capítulo 2: The global perspective on water (15-29).

United Nations World Water Assessment Programme (2017). The United Nations World Water Development Report 2017. Wastewater: The Untapped Resource. Paris, UNESCO. En: Prologue: State of water resources: Availability and Quality (8-14).

Urtiaga A., Fernandez-Castro P., Gómez P., Ortiz I. (2014). Remediation of wastewaters containing tetrahydrofuran. Study of the electrochemical mineralization on BDD electrodes. *Chem Eng J*, 239, 341-350.

Wang P., Wang J., Wang X., Yu H., Yu J., Lei M., Wang Y. (2013). One-step synthesis of easy-recycling TiO₂-rGO nanocomposite photocatalysis with enhanced photocatalytic activity. *Appl Catal B*, 132-133, 452-459.

World Water Assessment Programme (2009). The United Nations World Water Development Report 3: Water in a Changing World. Paris: UNESCO, and London: Earthscan. En: Capítulo 8: Impacts of water use on water systems and the environment (127-149).

Wu M., Wang L., Xu G., Liu N., Tang L., Zheng J., Bu T., Lei B. (2013). Seasonal and spatial distribution of 4-*tert*-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A in Huangpu River and its tributaries, Shanghai, China. *Environ Monit Assess*, 185, 3149-3161.

Xing M., Wu Y., Zhang J., Chen F. (2010). Effect of synergy on the visible light activity of B, N and Fe co-doped TiO₂ for the degradation of MO. *Nanoscale*, 2, 1233-1239.

Yadav K., Iyengar L., Birkeland N., Ramanathan G. (2005). Transient accumulation of metabolic intermediates of *p*-Cresol in the culture medium by a *Pseudomonas* sp. strain A isolated from a sewage treatment plant. *World J Microbiol Biotechnol*, 21, 1529-1534.

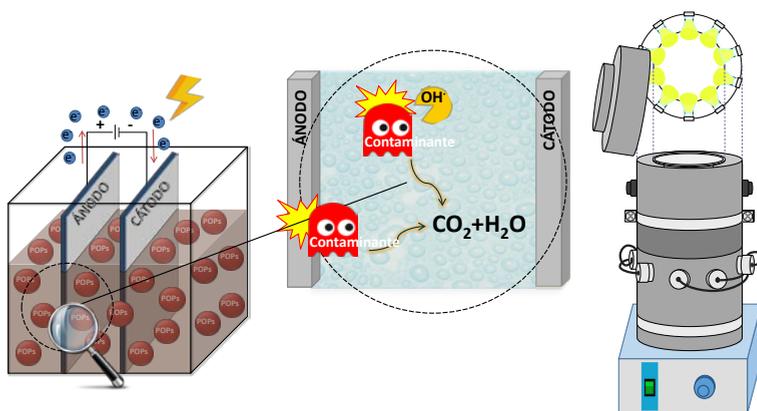
Yoon Y., Cho E., Jung Y., Know M., Yoon J., Kang J. (2015). Evaluation of the formation of oxidants and by-products using Pt/Ti, RuO₂/Ti, and IrO₂/Ti electrodes in the electrochemical process. *Environ Technol*, 36(3), 317-326.

Zhang F., Li M., Li W., Feng C., Jin Y., Guo X., Cui J. (2011). Degradation of phenol by a combined independent photocatalytic and electrochemical process. *Chem Eng J*, 175, 349-355.

Zielińska M., Bułkowska K., Cydzik-Kwiatkowska A., Bernat K., Wojnowska-Baryła I. (2016). Removal of bisphenol A (BPA) from biologically treated wastewater by microfiltration and nanofiltration. *Int J Environ Sci Technol*, 13, 2239-2248.

2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



En este capítulo de la tesis se describen los reactivos y materiales utilizados tanto para la síntesis de los catalizadores y preparación de electrodos como para las pruebas electroquímicas, fotocatalíticas y fotoelectrocatalíticas. También se detallan las técnicas analíticas utilizadas en la determinación de los compuestos químicos de interés, así como la metodología usada para las medidas de algunos parámetros fisicoquímicos de los efluentes a los que se dio tratamiento. Posteriormente, se habla de la configuración y condiciones de operación de los sistemas experimentales empleados en las pruebas de depuración de agua contaminada por procesos de oxidación avanzada.

2.1. Reactivos y materiales

Todos los reactivos químicos utilizados en los experimentos fueron grado analítico. El p-cresol (CAS 106-44-5) fue suministrado por Acros Organics (99% de pureza) y por Sigma (99% de pureza), mientras que el bisfenol A (BPA, CAS 80-05-7) fue de Sigma-Aldrich. El colorante azul ácido BR (CAS 4474-24-2) fue suministrado por PCL S.A. de C.V. y el herbicida atrazina (CAS 1912-24-9) por Supelco. Las sales de Na₂SO₄ y NaCl fueron proporcionados por Merck y por Panreac, respectivamente.

Se utilizó como fotocatalizador TiO₂ P25 Aeroxide® de Evonik Industries (CAS 13463-67-7). Se trata de un polvo fino blanco que presenta excelentes propiedades fotocatalíticas, cuyas características aparecen listadas en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Características fisicoquímicas del fotocatalizador TiO₂ P25 Aeroxide® [Evonik Industries, 2015].

Parámetro	Valor
Composición	80% anatasa y 20% rutilo
Área superficial específica (m ² /g)	50 ± 15
Tamaño de partícula (nm)	21
Densidad de partícula (g/cm ³)	4
pH (en 4% de dispersión)	3.5-4.5
Pérdida por secado (2h durante 105 °C), wt %	≤ 1.5
Pérdida por ignición (2h a 1000 °C en base al material secado durante 2 h por 105 °C), wt %	≤ 2.0

Las disoluciones problema con los contaminantes a los que se dió tratamiento fueron preparadas con agua ultrapura (Q-POD Millipore) y, a menos de que se indique, con agua destilada (J.T. Baker). Todas las muestras en los experimentos fotocatalíticos fueron filtradas y en algunos casos las de electro-oxidación usando filtros de 0.45 µm (Teknokroma). Los composites de TiO₂-GO 5%, TiO₂-Fe-N 0.5% y TiO₂-quitosano 5% fueron sintetizados en base a procedimientos establecidos en la literatura. Tanto los reactivos como los pasos de síntesis y modificación de electrodos se detallan en la sección 2.1.1

2.1.1. Síntesis de materiales fotocatalíticos

El aumento de la fotoactividad de los catalizadores puede conseguirse si se modifica la estructura y composición de los mismos. Los principales objetivos son modificar el band gap para un mejor

aprovechamiento del espectro solar, facilitar la etapa de adsorción y evitar la recombinación de los pares e^-h^+ del semiconductor.

La síntesis del composite TiO_2 -GO fue realizado en el Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria (España), mientras que los materiales TiO_2 -Fe-N y TiO_2 -Chi fueron sintetizados en los laboratorios del Departamento de Química de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato (México). Las distintas formas de síntesis realizadas para la generación de cada uno de los composites se detallan a continuación.

TiO_2 -GO

La síntesis del TiO_2 -GO fue llevada a cabo por el método hidrotermal, siguiendo la metodología establecida por Ribao *et al.* (2016). Los reactivos utilizados para la síntesis fueron óxido de grafeno comercial (Graphenea), TiO_2 P25 (Evonik), agua grado ultrapura (Q-POD Millipore). Previamente, Ribao *et al.* (2016) estudiaron la actividad fotocatalítica del composite TiO_2 -GO, con diferentes proporciones de TiO_2 y GO, encontrando que la relación del 5% de óxido de grafeno respecto al TiO_2 brindaba mejores resultados para la eliminación de algunos compuestos orgánicos.

El primer paso de la síntesis consistió en la mezcla de 761.9 mg de TiO_2 con 38.1 mg de óxido de grafeno (que correspondió a 9.5 mL de GO comercial en suspensión) en 750 mL de agua UP. Esta mezcla se mantuvo en agitación constante durante 2 h y al resguardo de la luz. Posteriormente, la muestra se dispuso en un autoclave de acero inoxidable de 200 mL revestido con teflón (Hydrion Scientific Instruments)

y a 120 °C durante 3 h. El composite resultante fue recuperado por medio de centrifugación con rampas entre 1000 y 2000 rpm/min y lavados con agua UP. Después se mantuvo en una estufa a 50 °C. Cuando la muestra estuvo seca se dejó a enfriar y luego se trituro mecánicamente hasta obtener catalizador en polvo de. La Figura 2.1 muestra un esquema de los pasos de la síntesis del TiO₂-GO al 5%.

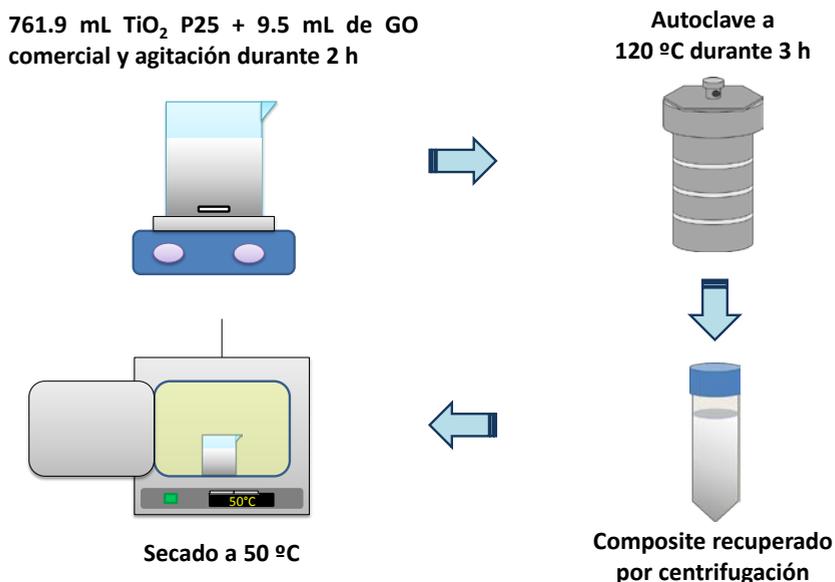


Fig. 2.1. Pasos de la síntesis del composite TiO₂-GO al 5%.

La caracterización del composite resultante se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM por sus siglas en inglés), JEM-2100, JEOL; análisis por espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX por sus siglas anglosajonas), en un difractómetro Bruker D8 Advance equipado con radiación Cu α K (1.54 Å); espectroscopía en el infrarrojo por transformada de Fourier (Fourier-

Transform Infrared Spectroscopy (FTIR por sus siglas en inglés), en un equipo Perkin Elmer Spectrum 65; y por espectroscopía Raman, en un equipo triple Raman T64000, HORIBA con un laser de 514 nm.

TiO₂-Fe-N

La síntesis de este composite fue llevada a cabo por el método de co-dopaje descrito por Xing *et al.* (2010), con la diferencia de usar TiO₂ comercial en lugar del precursor de tetrabutil titanato. Para ello, se utilizaron 1.44 g de TiO₂ P25 (Evonik) que se agregaron a 200 mL de alcohol isopropílico (>99% Sigma-Aldrich) y se mantuvieron en constante agitación durante 120 min.

A continuación se adicionó gota a gota una disolución de cloruro de hierro (II) tetrahidratado (>99% Sigma-Aldrich) 5% en peso además de 3 mL de una disolución acuosa de urea (25% w/v en agua destilada, J.T. Baker). La mezcla fue agitada a temperatura ambiente durante 24 h y finalmente secada a 80 °C. El producto resultante fue calcinado en aire a 500 °C durante 4 h. Posteriormente la mezcla fue triturada hasta pulverizarla. En la Figura 2.2 se presenta a manera de esquema los pasos de la síntesis del TiO₂ co-dopado con Fe-N.

La caracterización del nanomaterial fue llevada a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM por sus siglas en inglés) ZEISS (20 kV); espectroscopía EDX, en un difractómetro Bruker D8 Advance equipado con radiación Cu α K; y espectroscopía Raman, en un microscopio Raman DXR, Thermo-Scientific.

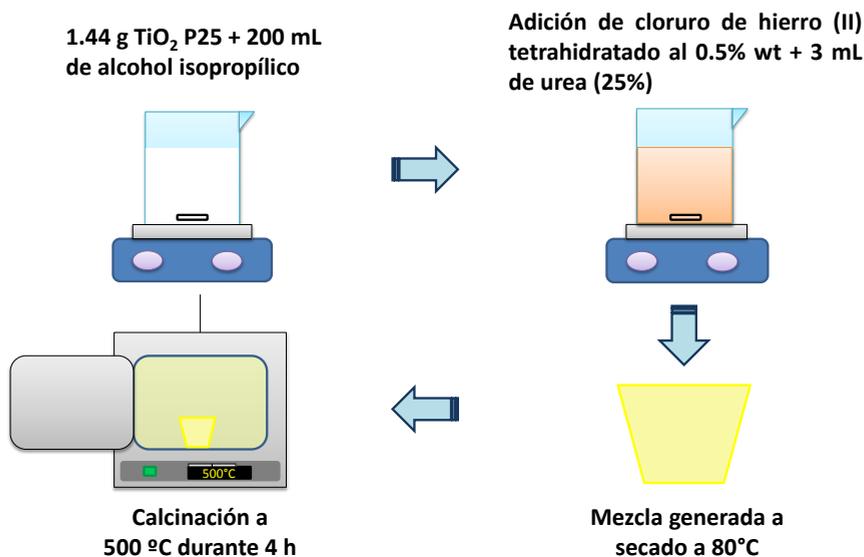


Fig. 2.2 Pasos de la síntesis del composite TiO_2 -Fe-N al 0.5%.

Para el análisis del área superficial específica se utilizó la técnica BET (Brunauer, Emmett y Teller), mientras que para las medidas de la energía del *band gap* se empleó espectroscopía de reflectancia difusa (Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS por sus siglas en inglés). El análisis de estas propiedades del composite fue realizado en el Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular, ubicado en las instalaciones de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato, México.

TiO_2 -Chi

La síntesis del material TiO_2 dopado con quitosano (Chi) al 5% se llevó a cabo por el método de precipitación química, realizando algunas modificaciones a los pasos establecidos por Haldorai y Shim (2014). Para ello se pesó 1.0 g de dióxido de titanio comercial (TiO_2 P25, Evonik) que

se dispersó en 100 mL de ácido acético (Sigma-Aldrich) al 2% v/v. Se le adicionaron 0.5 g de quitosano (Sigma-Aldrich), se sonicó durante 30 min y después se mantuvo en agitación durante 2 h. Posteriormente, una disolución de NaOH 1M fue añadida gota a gota hasta alcanzar un pH de 10. El precipitado formado fue calentado a 80 °C durante 5 h (envejecimiento), filtrado y lavado con exceso de agua y finalmente secado a 60 °C durante toda la noche. El material obtenido se trituró hasta el tamaño deseado.

La Figura 2.3 muestra una representación esquemática de los pasos seguidos en la síntesis de este composite.

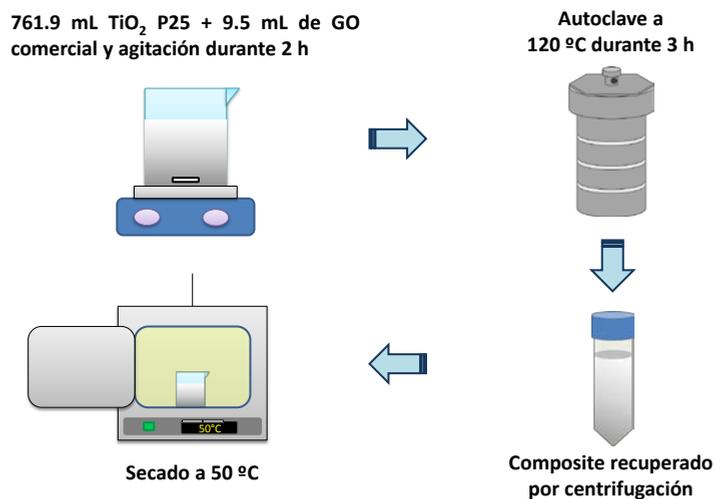


Fig. 2.3 Pasos de la síntesis del composite TiO₂-quitosano al 5%.

El análisis de SEM y EDX del composite TiO₂-Chi fueron realizados en los equipos descritos anteriormente del Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular, ubicado dentro de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato.

2.1.2. Modificación de electrodos con nanomateriales

Para los experimentos electroquímicos se modificó un electrodo de grafito comercial (Alfa Aesar) de 0.31 cm de diámetro. Para lograr buena deposición electroforética se prepararon las barras de grafito por medio de un pretratamiento. Se establecieron tres pasos para la deposición electroforética [Peralta-Hernández *et al.*, 2007] como se recoge en la Figura 2.4 y se especifica a continuación:

1. Pretratamiento de electrodos de grafito con ácido perclórico (HClO_4) 1 M (Karal S.A. de C.V.), aplicando intensidad de 100 mA durante 30 min
2. Preparación de una suspensión de 5% TiO_2 -Chi en 5% v/v de alcohol isopropílico (J. T. Baker) en H_2O
3. Deposición vía electroforesis del composite TiO_2 -Chi, aplicando 4.8 V durante 50 s, seguido de tratamiento térmico a 300 °C.



Fig. 2.4. Procedimiento para la electrodeposición del composite TiO_2 -Chi sobre la superficie del ánodo de grafito.

Para tener un blanco comparativo del proceso electroquímico, también se preparó un electrodo de grafito con TiO_2 P25 depositado electroforéticamente en su superficie siguiendo un método análogo al anterior. Las imágenes del proceso se recogen en la Figura 2.5.

Posteriormente, se realizó una evaluación del potencial de oxidación-reducción de los electrodos preparados, mediante las lecturas de sus correspondientes voltamperogramas, utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl , un contraelectrodo de Pt , electrodos de trabajo de grafito sin recubrir, grafito recubierto con TiO_2 y TiO_2 -Chi, todos sumergidos en una disolución de ferrocianuro de potasio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) 0.012 M (J. T. Baker). La configuración de este sistema se muestra en la Figura 2.6



Fig. 2.5. Procedimiento para la electrodeposición del nanomaterial de TiO_2 P25 sobre la superficie del ánodo de grafito.

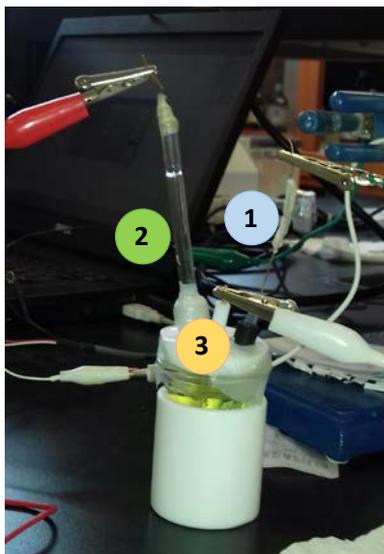


Fig. 2.6. Sistema utilizado durante el estudio de voltamperometría cíclica de los materiales anódicos modificados. (1) electrodo de referencia de Ag/AgCl, (2) contraelectrodo de Pt y (3) electrodo de trabajo.

El sistema para los estudios de voltamperometría se conectó a un potenciostato/galvanostato (Epsilon™) con 125 V que se muestra en la Figura 2.7, la velocidad de barrido de las lecturas fue de 25 mV/s, y el número de ciclos fue de 1 a 2. Las lecturas se realizaron en el software BASi Epsilon-EC, versión 2.13.77.



Fig. 2.7. Equipo de potenciostato/galvanostato (Epsilon™)

También se midieron los voltamperogramas cíclicos de los materiales con presencia de iluminación UV, para estudiar la posible respuesta de los ánodos ante el efecto de la luz en experimentos fotoelectrocatalíticos. De esta manera, el sistema para tales mediciones tuvo la configuración que se muestra en la Figura 2.8.

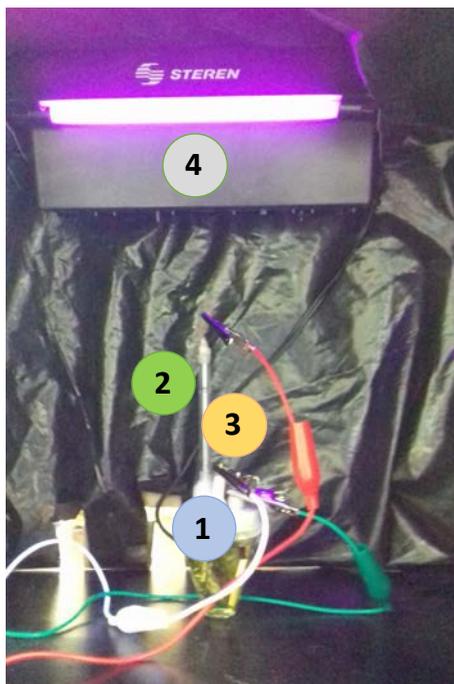


Fig. 2.8. Sistema utilizado durante el estudio de voltamperometría cíclica de los materiales anódicos modificados iluminados con luz UV. (1) electrodo de referencia de Ag/AgCl, (2) contraelectrodo de Pt, (3) electrodo de trabajo y (4) lámparas fluorescentes de luz UV de 20 W (SEG-050, STEREN).

2.2. Técnicas y mediciones analíticas

2.2.1. Técnicas cromatográficas

Cromatografía de líquidos

Las concentraciones de bisfenol A, p-cresol, azul ácido BR y atrazina presentes en el agua fueron medidas en equipos de cromatografía de líquidos de alta resolución (High Performance Liquid Chromatography, HPLC por sus siglas en inglés), que se muestran en la Figura 2.9.



Fig. 2.9. Cromatógrafo de líquidos de alta resolución (Agilent Technologies), modelo 1100 (izquierda) y 1250 Infinity (derecha).

Para la medición del BPA y p-cresol se empleó un equipo 1100 HPLC de Agilent Technologies, equipado con una columna Gemini C18 110 A (5 μm , 3 mm x 150 mm), de Phenomenex. El volumen de inyección fue fijado a 50 μL y el eluyente isocrático fue una mezcla de acetonitrilo (Fisher Scientific) y agua ultrapura (Q-POC Millipore) (50:50), el cual fue bombeado a una velocidad de flujo de 1 mL/min. La detección fue llevada a cabo con un detector “Diode array” a 214 nm.

La medición de la atrazina y de la concentración del colorante azul ácido BR se realizó en un equipo HPLC Agilent, 1250 Infinity acoplado a un detector UV, estableciendo un volumen de inyección de 20 μL y usando como eluyente una mezcla de agua/acetonitrilo/metanol ($\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{N}/\text{CH}_3\text{OH}$) en una relación 30:40:30 que fue bombeado a un flujo de 0.8 mL/min. Para la cuantificación del herbicida en agua se usó una columna Hypersil C18 5 ODS (250 mm x 4.0 mm) de Agilent

Technologies, realizando la detección a una longitud de onda de 223 nm. Para la determinación de las concentraciones del colorante se utilizó una columna Agilent Eclipse C18 PAH de fase reversa (250 mm x 4.6 mm).

Cromatografía iónica

La identificación de los iones sulfato (SO_4^{2-}), cloruro (Cl^-), clorato (ClO_3^-), iones acetato (CH_3COO^-) y formiato (HCOO^-), que pueden aparecer como subproductos de degradación, fue posible mediante el uso de cromatografía iónica. También mediante esta técnica se cuantificaron los iones de los ácidos: oxálico, maleico, glioxílico y glicólico. Las medidas de estas especies fueron realizadas de acuerdo a los métodos estandarizados (Standard Methods 4110B, APHA, 1998). Se empleó un cromatógrafo ICS-1100 de Dionex (Figura 2.10) con una columna Ion-Pac AS9-HC de 4 mm, utilizando como eluyente una disolución de carbonato sódico (Merck) 9mM, a un flujo de 1 mL/min y una presión de alrededor de 2000 psi. El volumen de inyección de muestra fue de 25 μL . Una vez analizadas las muestras en el equipo la señal registrada en el detector de conductividad se reportaba en la estación de trabajo (software Peaknet) como cromatogramas, donde se convertía el área a unidades de concentración mediante la calibración previa de las distintas especies de interés.



Fig. 2.10. Cromatógrafo iónico ICS-1100 (Dionex).

2.2.2. Técnicas espectrofotométricas

Las medidas de la decoloración de las disoluciones preparadas a partir del azul BR fueron realizadas en un espectrofotómetro UV-Vis Cintra 1010 (GBC), disponiendo cada muestra en celdas de vidrio. Las lecturas de las muestras se realizaron a una longitud de onda de 612 nm, en la cual el compuesto presenta la máxima señal de absorbancia. En la Figura 2.11 se muestra el equipo empleado.

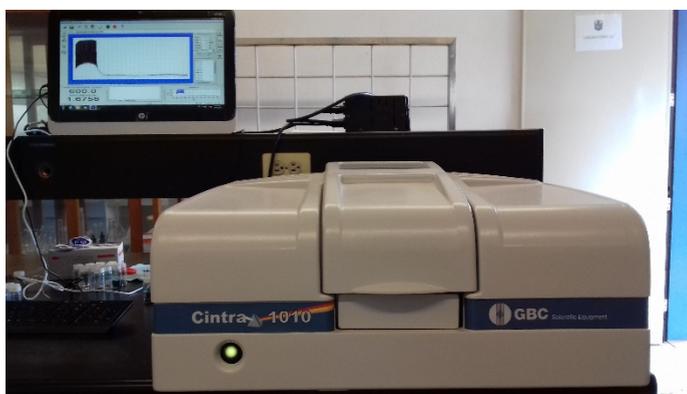


Fig. 2.11. Espectrofotómetro UV-Vis Cintra 1010 (GBC Scientific Equipment).

El cloro libre, fue analizado en un equipo colorímetro portátil DR/890 (HACH), de acuerdo al método DPD(N, N-dietil-p-fenilenediamina), que se puede apreciar en la Figura 2.12. El análisis está basado en el Método DPD 2021 (HACH, 2000) para agua, agua residual y agua de mar, aceptado por la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) de EE. UU. De acuerdo a este método el cloro contenido en la muestra, que se encuentra como ácido hipocloroso o ión hipoclorito, reacciona rápidamente con el indicador DPD (N,N-dietil-p-fenildiamina) de forma que la muestra pasa a

tener un color magenta, proporcional a la concentración de cloro en la muestra.



Fig. 2.12. Colorímetro portátil DR/890 (HACH), para la determinación de cloro libre.

2.2.3. Medición de la materia orgánica

Análisis del carbono orgánico total

El carbono total (CT) es la cantidad de carbono presente en el agua en cualquiera de sus formas (orgánica e inorgánica). El carbono orgánico es aquel que unido a oxígeno o hidrógeno forma los compuestos orgánicos, mientras que el inorgánico (CI) es la base estructural de ciertos compuestos inorgánicos, como los carbonatos, bicarbonatos y CO_2 disuelto. Este método de análisis permite medir el carbono total (CT) y el CI, de tal manera que por diferencia entre ambos se obtiene el valor del carbono orgánico total (COT).

$$COT = CT - CI \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Para la medida del COT se requiere la oxidación de la materia orgánica, en este caso particular se realizó por combustión en un horno a

alta temperatura ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$), siguiendo la norma UNE-EN 1484:1998. El equipo utilizado fue un analizador automático TOC-V CPH (Shimadzu Scientific Instruments), acoplado con un muestreador ASI, que se muestra en la Figura 2.13.



Fig. 2.13. Equipo de carbono orgánico total TOC-V CPH (Shimadzu)

Cabe señalar que en el caso de las muestras que habían sido previamente filtradas, el valor obtenido en el equipo se considera como carbono orgánico disuelto (COD).

Demanda Química de Oxígeno

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) se midió en base a las especificaciones del método de valoración con reflujo cerrado establecido como método estandarizado (Standard Methods 5220C), mediante la oxidación de la materia orgánica que es digerida por la adición de una cantidad conocida de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), en presencia de sulfato de plata (Ag_2SO_4). Para ello se necesita que la reacción se efectúe en medio de ácido sulfúrico. El reactivo no reducido es valorado con sulfato ferroso amoniacal, FAS ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$), utilizando ferroína como

indicador. Para el cálculo de la DQO, en mg de O₂/L, se siguió la siguiente fórmula:

$$DQO = 8000 \times (A-B) \times M / V_{\text{muestra}} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Donde,

A = volumen de FAS en mL, consumido durante la valoración del blanco (agua ultrapura).

B = volumen de FAS en mL, consumido durante la valoración de la muestra

M = molaridad del FAS

V_{mtra} = volumen de la muestra digerida, en mL

Los experimentos de la determinación de la DQO se realizaron utilizando un equipo de digestión HI839800 de la compañía HANNA Instruments, dotado de 25 compartimentos de digestión, tal como se muestra en la Figura 2.14.



Fig. 2.14. Digestor HI839800 (HANNA Instruments) para la medición de la DQO

2.2.4. Medición con sondas multiparamétricas

pH

La medida del pH de las muestras se realizó en un equipo multiparámetro portátil modelo HI 2020, que se muestra en la Figura 2.15, con un sensor digital Edge® de Hanna Instruments Company, que mide también la temperatura. Previo a cada medición el equipo fue calibrado con disoluciones patrón de pH de 4.1, 7.0 y 9.1.



Fig. 2.15. Equipo multiparámetro para la medición del pH (HANNA Instruments)

Conductividad

Este parámetro fue medido principalmente en los experimentos de electro-oxidación. El equipo utilizado consistió en un conductivímetro portátil Sesión-6 de HACH con sensor de la misma marca, que se muestra en la Figura 2.16.



Fig. 2.16. Conductivímetro portátil Sesion-6 (HACH)

Irradiancia

La irradiancia promedio de emisión en la región UV-A de cada uno de los sistemas fotocatalíticos con iluminación de LEDs fue medida por medio de un foto-radiómetro, marca Delta OHM, modelo HD 2102-1, provista de un sensor móvil para fijarlo a la distancia deseada, como se muestra en la Figura 2.17.



Fig. 2.17. Foto-radiómetro HD 2102-1, Delta OHM (izquierda) con sensor móvil de irradiancia (derecha).

2.3. Equipos experimentales

Los sistemas experimentales de tratamiento de agua con los diferentes contaminantes incluyen electro-oxidación, fotocátalisis y fotoelectrocátalisis. A continuación, se presentan los detalles de las configuraciones de cada equipo de tratamiento.

2.3.1. Sistemas de oxidación electroquímica

El BPA y el p-cresol recibieron tratamiento en un sistema de electro-oxidación que consistió en un tanque de alimentación de 1.2 L de volumen efectivo, una celda electroquímica de un solo compartimento construida por APRIA Systems, con un área anódica de 176 cm² y un espacio interelectrodo de 2 mm. Los materiales de los electrodos utilizados se detallan más adelante.

Cada prueba se realizó bajo condiciones galvanostáticas, manteniendo la corriente constante proporcionada por una fuente de potencia eléctrica (Atten Instrument). Tanto la disolución de BPA como la de p-cresol a una concentración de 100 mg/L y 50 mg/L, respectivamente, fueron preparadas con agua ultrapura y recirculadas a un flujo de 10 L/min con una bomba centrífuga (Rover Pompe) hacia la celda. A las muestras sintéticas conteniendo los contaminantes se les agregó el electrolito de interés, Na₂SO₄ o NaCl, a la concentración deseada.

La configuración de este sistema se muestra en la Figura 2.18 y en la Figura 2.19 se presenta una imagen de la celda electroquímica utilizada.

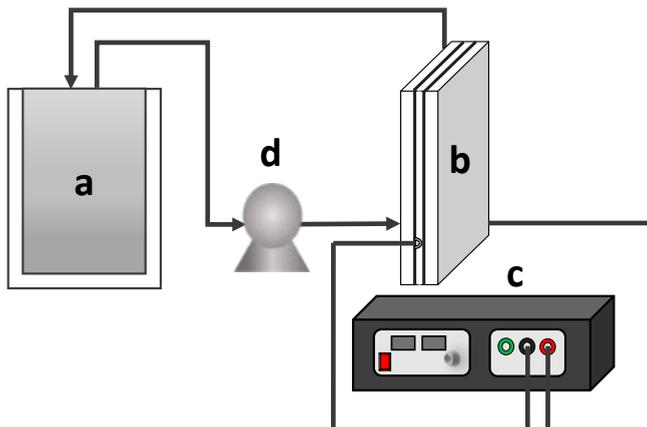


Fig. 2.18. Sistema experimental de electro-oxidación para tratar BPA y p-cresol. a) Tanque de alimentación encamisado, b) Celda electroquímica, c) Fuente de potencia, d) Bomba centrífuga.



Fig. 2.19. Celda electroquímica de los sistemas de ELOX para el tratamiento de BPA y p-cresol.

Una vez que la disolución problema fue introducida al tanque de alimentación se mantuvo en recirculación constante y a una temperatura en torno a 25 °C por medio de un sistema de refrigeración (PolyScience). Se tomaron aproximadamente 20 mL de muestra antes y después de haber encendido la fuente de potencia, posterior a ello el muestreo se

realizó por intervalos cortos de tiempo durante una hora de tratamiento; después de este periodo se retiraron muestras cada 30 y 60 min durante el tiempo que transcurrió el proceso electroquímico.

Las variables experimentales para el tratamiento del BPA correspondieron a una densidad de corriente aplicada ($J = 100$ y 250 A/m^2) y una concentración del electrolito de 4.0 g/L y 14.2 g/L de sulfato de sodio. El ánodo utilizado para las pruebas con BPA fue diamante dopado con boro (Boron Doped Diamond, BDD por sus siglas en inglés) soportado sobre niobio, mientras que el volumen de trabajo fue de 1 L.

En el caso del tratamiento de p-cresol se establecieron como variables de estudio tres materiales anódicos: BDD soportado en niobio (Nb/BDD), dióxido de rutenio soportado en titanio (Ti/RuO₂) y platino sobre titanio (Ti/Pt), tres densidades de corriente: 75 , 125 y 250 A/m^2 , dos tipos de electrolitos: 4 g/L de Na₂SO₄ (28 mM) y 2 g/L de NaCl (34 mM) y el volumen de muestra tratada en cada prueba fue de 1.2 L. Para este contaminante, primero se evaluaron los tres ánodos de distintos materiales, bajo una misma densidad de corriente ($J = 125$ A/m^2) y utilizando los dos tipos de electrolitos que propiciaban mantener la conductividad alrededor de 5 mS/cm.

Una vez identificado el material con mayor eficacia en la degradación y mineralización del contaminante, se planificó el estudio de la influencia de la densidad de corriente aplicada.

La densidad de corriente límite fue calculada usando el modelo propuesto por Panizza *et al.* (2008), de acuerdo con la Ecuación 2.3 (Escudero *et al.*, 2017):

$$J_{lim} = 4 \cdot k_m \cdot F \cdot DQO \quad (\text{Ec. 2.3})$$

donde J_{lim} es la densidad de corriente límite (A/m^2), F es la constante de Faraday (C/mol), k_m es el promedio del coeficiente de transporte de materia en el reactor electroquímico (m/s) y la DQO es la demanda química de oxígeno (mol de O_2/m^3).

El valor de k_m para las celdas electroquímicas utilizadas fue calculado siguiendo el protocolo definido por Oduoza y Wragg (2000), mediante la Ecuación 2.4:

$$k_m = I_{lim} / (n \cdot F \cdot A \cdot C_b) \quad (\text{Ec. 2.4})$$

donde k_m es el Coeficiente de transporte de materia (m/s), I_{lim} es la Intensidad límite medida en amperios, n = número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday ($96485 C/mol$), A es el área del electrodo ($0.0176 m^2$), C_b es la concentración en mol/m^3 del compuesto que se oxida (el $K_4Fe(CN)_6 = 50 mol/m^3$).

Las condiciones experimentales utilizadas tanto en el tratamiento electroquímico del BPA como del p-cresol aparecen de manera resumida en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Condiciones experimentales utilizadas en el proceso de oxidación electroquímica del BPA y p-cresol.

Condiciones experimentales	<i>Bisfenol A</i>	<i>p-cresol</i>
Concentración de contaminante (mg/L)	100	50
Volumen de muestra tratada (mL)	1000	1200
Caudal (L/h)	600	600
Material del cátodo	Nb	Nb y Ti
Material del ánodo	BDD	BDD, RuO ₂ y Pt
Área anódica (cm ²)	176	176
Espacio interelectrodo (mm)	2	2
Densidad de corriente aplicada (A/m ²)	J = 100 y 250	J = 75, 125 y 250
Densidad de corriente límite (A/m ²)	J _{lim} = 86.12	J _{lim} = 42.87
Electrolito	Na ₂ SO ₄ = 4 g/L (28.8 mM) 14.2 (100 mM)	Na ₂ SO ₄ = 4 g/L (28.8 mM) NaCl = 2 g/L (34.2 mM)

Por otro lado, el colorante azul ácido BR y la atrazina fueron tratados en otro sistema compuesto por un reactor de borosilicato de 200 mL de volumen efectivo al que se incorporaron 71.02 mg/L de Na₂SO₄ (0.5 mM) como electrolito. El equipo se completó con una fuente de potencia eléctrica (BK Precision) y una placa agitadora (Corning). Cuando se trató el colorante se usaron como electrodos, un ánodo rectangular de BDD soportado en niobio (Metakem™), con un área de 5 cm² (2.5 cm² efectivo) y platino como cátodo (Electrochem™, 5 cm²).

En los experimentos llevados a cabo con la atrazina se utilizaron como ánodo y cátodo barras de grafito con un área de 5 cm^2 (área efectiva 2.4 cm^2). En la Figura 2.20 se muestra la configuración del sistema experimental utilizado en las pruebas electroquímicas del azul ácido BR y atrazina, mientras que en la Figura 2.21 se presentan imágenes de los electrodos empleados.

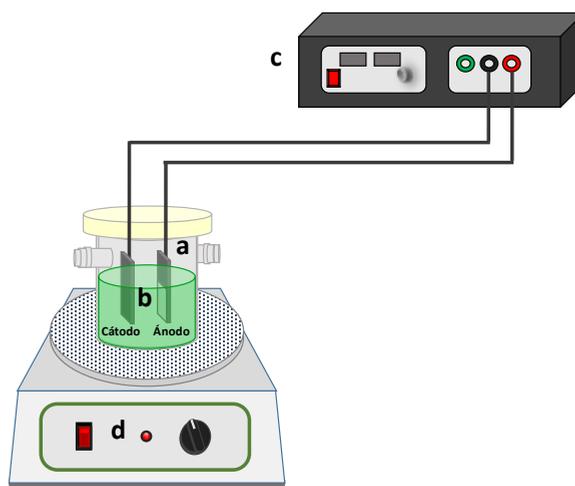


Fig. 2.20. Sistema experimental de electro-oxidación para tratar ácido azul BR y atrazina. a) Reactor electroquímico, b) electrodos sumergidos, c) Fuente de potencia, d) Placa agitadora.

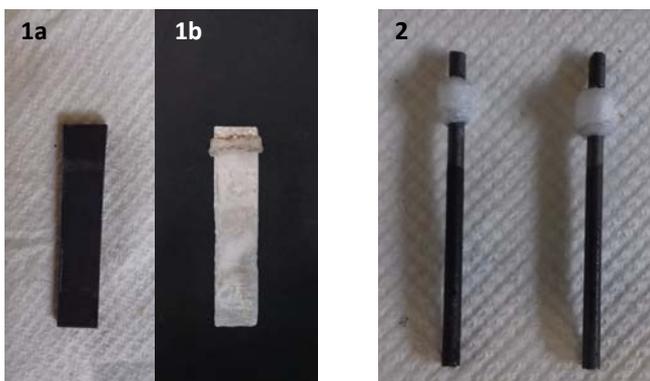


Fig. 2.21. 1a) ánodo de BDD, 1b) cátodo de platino. 2) ánodo y cátodo de grafito

Previo al tratamiento electroquímico las disoluciones se mantuvieron en agitación constante en ausencia de luz durante aproximadamente 15 min, posteriormente se encendió la fuente de potencia manteniendo condiciones galvanostáticas hasta el final del tratamiento. Se tomaron muestras de 5 mL al inicio y durante el tratamiento cada 15 min hasta completar 1.5 h y posteriormente cada 30 min hasta el final de los experimentos.

2.3.2. Sistemas fotocatalíticos

La tecnología de fotocatalisis se empleó para el tratamiento de agua con presencia de p-cresol, azul BR y atrazina. Específicamente para el compuesto fenólico se realizó un estudio usando tres sistemas fotocatalíticos, donde la principal diferencia fue el tipo de iluminación de LEDs, que correspondieron a los de primera, segunda y tercera generación, nombrando a cada uno como sistema S-1, S-2 y S-3, de manera respectiva. Las características de estas fuentes de iluminación aparecen en la Tabla 2.3.

Los sistemas S-1 y S-3 (APRIA Systems) consistieron en un reactor de borosilicato con un volumen útil de 1 L, provisto de una placa agitadora (AGE, Velp Scientific) y un panel eléctrico. El S-1 se iluminó por medio de 10 tiras de LEDs de 1ª generación con 18 unidades cada una, haciendo un total de 180 unidades LEDs, y emitiendo a longitudes de onda (λ) de entre 370-380 nm; mientras que el S-3 tuvo un sistema de iluminación integrada por 10 tiras de LEDs de 3 unidades cada una, con 30 unidades de LEDs en total acomodadas en forma anular alrededor del reactor. En lo que respecta al S-2, estuvo integrado por un tanque de mezcla con un

volumen total de 5 L, en el que por medio de una bomba centrífuga (GRUNDFOS CM1-2G) se recirculó la disolución a tratar de 4 L hacia un reactor anular encamisado de 1 L, el cual contenía en el interior 2 tiras con 20 LEDs cada una (40 unidades en total). Para mantener la temperatura constante a 25 °C se utilizó un baño de refrigeración (PolyScience).

Tabla 2.3. Características de los sistemas de LEDs usados en los experimentos fotocatalíticos de eliminación del p-cresol.

Sistema	Tipo de LEDs	λ	Nº de tiras	Unidades por tira	Marca	Modelo de LEDs
		nm				
S-1	1ª-Gen (2011)	370-380	10	18	OSA Opto Light GmbH	OCU-400 UA375
S-2	2ª-Gen (2014)	365-370	2	20	LED Engin	LZ1-00U600
S-3	3ª-Gen (2016)	365-370	10	3	LED Engin	LZ1-00UV00

El esquema de cada una de las configuraciones de los sistemas fotocatalíticos empleados para tratar las disoluciones de p-cresol se muestra en la Figura 2.22. Cabe señalar que el sistema fotocatalítico tipo tubular de la Figura 2.22 (b) permitió trabajar a un flujo de 1800 L/h.

A las disoluciones acuosas a tratar se les agregó la cantidad correspondiente de catalizador, y se mantuvieron en agitación constante en la oscuridad durante 20 min para asegurar el equilibrio de adsorción

antes de iniciar la reacción. Las muestras retiradas durante el tratamiento fueron filtradas con filtros de $0.45\ \mu\text{m}$ de Teknokroma.

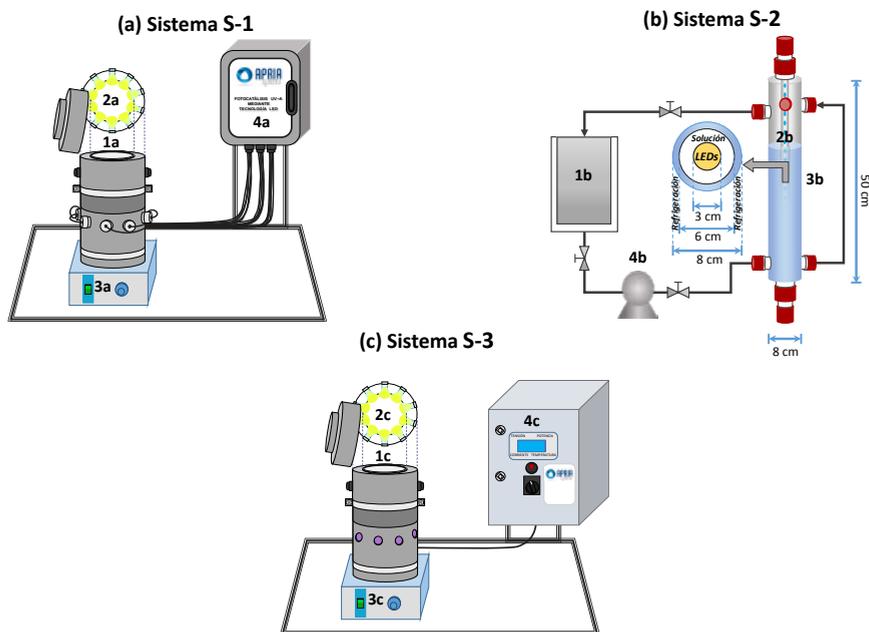


Fig. 2.22. Esquema de los tres diferentes sistemas fotocatalíticos usados en el tratamiento de *p*-cresol. (a) *Reactor batch S-1*: 1a. Reactor de borosilicato de 1 L, 2a. Tiras de LEDs de 1ra-Gen, 3a. Placa agitadora, 4a. Panel eléctrico. (b) *Reactor tubular S-2*: 1b. Tanque de mezcla, 2b. Tiras de LEDs de 2da-Gen, 3b. Reactor anular encamisado, 4b. Bomba centrífuga. (c) *Reactor batch S3*: 1c. Reactor de borosilicato de 1 L, 2c. Tiras de LEDs de 3ra-Gen, 3c. Placa agitadora, 4c. Panel eléctrico.

En este caso en particular, el S-1 dispuso de los LEDs a 5 cm de la pared del reactor, mientras que el S-3 a 1.5 cm. Las demás dimensiones de los sistemas S-1 y S-3 se describen a detalle en la Figura 2.23.

Las condiciones de operación de cada uno de los sistemas fotocatalíticos aparecen en la Tabla 2.4, donde se puede apreciar que algunas de las variables de estudio correspondieron al tipo y

concentración de fotocatalizador, así como diferentes potencias eléctricas aplicadas, que se traducen en distintas irradiancias.

Tabla 2.4. Características de los sistemas de LEDs usados en los experimentos fotocatalíticos de eliminación del p-cresol.

Condiciones experimentales	Sistema fotocatalítico		
	S-1	S-2	S-3
Concentración del contaminante (mg/L)	50	50	50
Volumen de la muestra tratada (mL)	1000	4000	1000
Tipo de catalizador	TiO ₂ y TiO ₂ -GO	TiO ₂	TiO ₂ , TiO ₂ -GO y TiO ₂ -Fe-N
Concentración de catalizador (mg/L)	0.5 y 1.0	0.1, 0.5, 1.0 y 3.0	0.1, 0.5 y 1.0
Potencias utilizadas (W)	12	15, 25 y 50	1, 14, 25 y 75
Irradiancia (W/cm ²)	0.024	4.13, 6.88 y 13.76	0.42, 5.62, 9.51 y 30.20

En la degradación del p-cresol, con una concentración inicial de 50 mg/L, se estudió, además el efecto de la posición de la fuente de iluminación con el reactor de LEDs de 3ª generación (S-3) y usando TiO₂ como catalizador, la primera configuración con las tiras de LEDs separadas 5 cm de la pared del reactor (S-3a) y la otra con los LEDs a 1.5 cm de distancia (S-3b). Estos experimentos se realizaron con la misma concentración del TiO₂ de 1 g/L, y la misma irradiancia de 5.62 mW/cm², por lo que se experimentó usando potencias de 14 y 25 W, para el S-3a y

S-3b, respectivamente. En la Figura 2.23 se muestra en esquema ambas configuraciones fotocatalíticas.

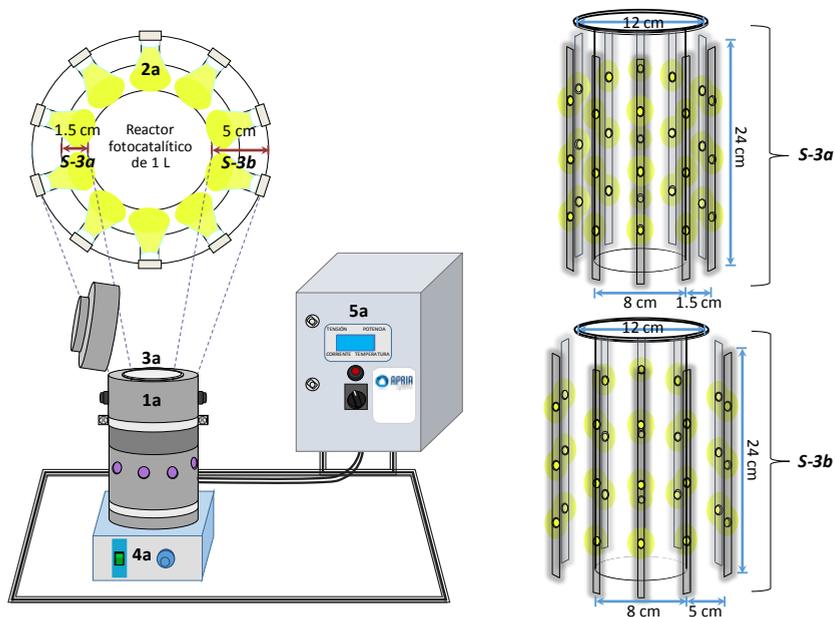


Fig. 2.23. (a) Configuración de los sistemas fotocatalíticos. 1a) Protección de PVC, 2a) Tiras de LEDs, 3a) Reactor de borosilicato de 1L, 4a) Placa agitadora, 5a) Panel eléctrico. (b) Perspectiva del acomodo de las tiras de LEDs respecto al reactor fotocatalítico. En el S-3a los LEDs se ubican a 1.5 cm de la pared del reactor y en el S-3b a 5 cm.

Respecto a la configuración fotocatalítica utilizada para el tratamiento del colorante azul BR y la atrazina, consistió en el mismo sistema descrito anteriormente para la ELOX, pero se retiraron los electrodos y en las cercanías del reactor se colocó un dispositivo de iluminación con dos lámparas de luz UV SEG-050 (STEREN), con una potencia de emisión total de 20 W, emitiendo a una $\lambda = 365$ nm. En la Figura 2.24 se muestra el último sistema fotocatalítico descrito.

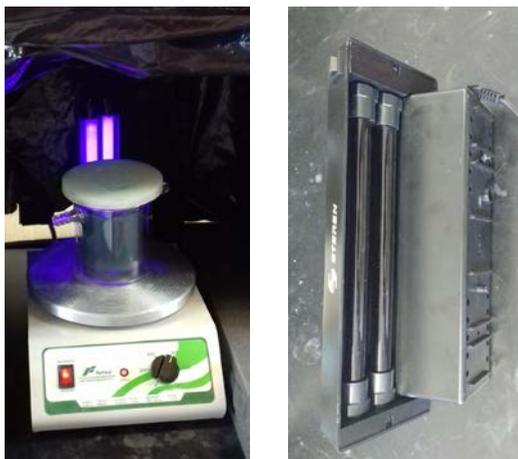


Fig. 2.24. Sistema de reactor fotocatalítico (izquierda) y lámpara UV SEG-050, Steren usado para el tratamiento de azul BR y atrazina.

2.3.3. Sistema de fotoelectrocatalisis

Los sistemas acoplados de electro-oxidación, de la Figura 2.20, y fotocatalisis, de la Figura 2.24, se utilizaron para el tratamiento de azul BR y el herbicida atrazina mediante fotoelectrocatalisis como se recoge en la Figura 2.25.

El objetivo de combinar ambos POAs para el tratamiento del colorante y el herbicida de interés fue evaluar si existía sinergia entre ambos procesos, aumentando con ello la eficacia del tratamiento. Este análisis se realizó relacionando las constantes de velocidad (k) de los procesos individuales y los procesos combinados, a través de la ecuación 2.5, reportada por varios autores [Berberidou *et al.*, 2007; Bringas *et al.*, 2011].

$$\% \text{ Synergy} = 1 - \frac{k_{\text{Process-1}} + k_{\text{Process-2}}}{k_{\text{Combined processes}}} \times 100 \quad (\text{Ec. 2.5})$$

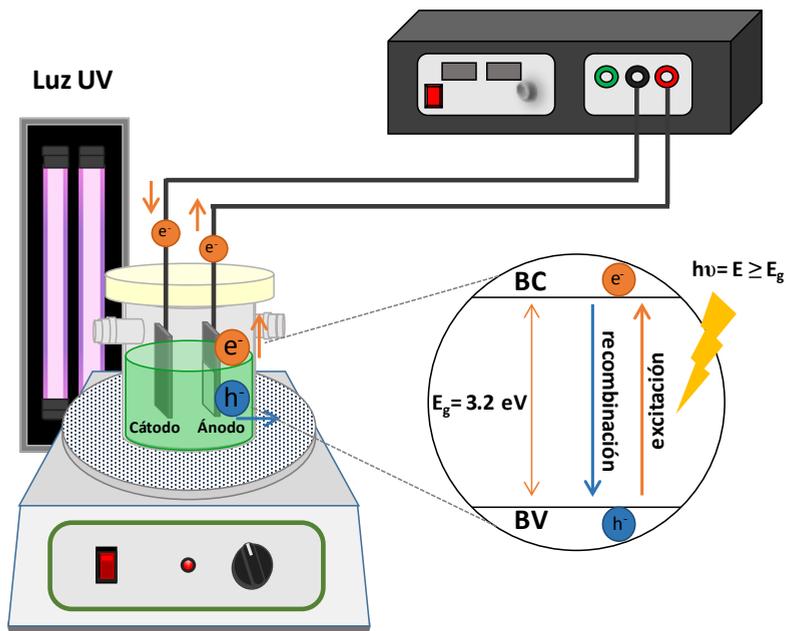


Fig. 2.25. Sistema fotoelectrocatalítico utilizado en el tratamiento de agua con presencia de colorante azul BR y agua con atrazina.

2.4. Evaluación del consumo energético

Debido a que en todas las tecnologías empleadas el coste del tratamiento está muy influenciado por el consumo energético, fue necesario evaluarlo mediante un parámetro que permitiera la comparación de diferentes tecnologías y/o equipos.

Para ello, se utilizó la Energía eléctrica por orden (Electrical Energy per Order, E_{EO} por sus siglas en inglés).

El parámetro E_{EO} es definido como la energía eléctrica requerida para degradar un 90% de la concentración inicial de un contaminante en

una unidad de volumen de disolución acuosa [Bolton *et al.*, 2001; Alaton *et al.*, 2002].

El E_{EO} queda expresado mediante la Ecuación 2.6:

$$E_{EO} = \frac{P_{el}}{V \cdot \log\left(\frac{C_0}{C_f}\right)} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Donde P_{el} (kW) es la potencia eléctrica, V (m³) es el volumen de la disolución y C_0 (mg/L) y C_f (mg/L) son las concentraciones iniciales y finales de contaminante, respectivamente.

Al reordenar los términos de la Ec. 2.6 obtenemos la Ec. 2.7:

$$E_{EO} = \frac{P_{el}}{V \cdot 0.434 \cdot k \cdot 60} \quad (\text{Ec. 2.7})$$

en donde k (min⁻¹) es la constante cinética de una ecuación de primer orden, mientras que 0.434 y 60 son valores de factores de conversión para que la E_{EO} quede expresado en unidades de kW·h/m³·orden. Valores bajos de este parámetro indican que el proceso evaluado requiere menor energía para eliminar una misma cantidad de contaminante.

2.5. Referencias

Alaton I., Balcioglu I., Bahnemann D. (2002). Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: Comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Re*, 36, 1143-1154.

American Public Health Association (APHA) (1998). *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., Washington DC, EE.UU.

Berberidou C., Poullos I., Xekoukoulotakis N., Mantzavinos. (2007). Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions. *Appl Catal B: Environ*, 74, 63-72.

Bolton J., Bircher K., Tumas W., Tolman C. (2001). Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. *Pure Appl Chem*, 73, 627-637.

Bringas E., Saiz J., Ortiz I. (2011). Kinetic of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of diuron on boron-doped diamond electrodes. *Chem Eng J*, 172, 1016-1022.

Comité Técnico de Normalización-Medio Ambiente. UNE-EN 1484:1998. *Análisis del agua. Directrices para la determinación del carbono orgánico total (COT) y del carbono orgánico disuelto (COD)*. España.

Escudero C.J., Iglesias O., Dominguez S., Rivero M.J., Ortiz I. (2017). Performance of electrochemical oxidation and photocatalysis in terms of kinetics and energy consumption. New insights into the p-cresol degradation. *J Environ Manage*, 195, 117-124.

Evonik Industries (2015). AEROXIDE®, AERODISP® and AEROPERL® Titanium Dioxide as Photocatalyst. Technical Information 1243. Evonik Resource Efficiency GmbH. En: Capítulo 2: Fumed Titanium Dioxide (4-6), Alemania.

HACH (2000). *Manual de Análisis de Agua*, 2ª ed. Estados Unidos, HACH Company. En: Capítulo 4: Procedimientos (85-90).

Haldorai Y., Shim J. (2014). Novel chitosan-TiO₂ nanohybrid: Preparation, characterization, antibacterial, and photocatalytic properties. *Polym Compos*, 35(2), 327-333.

Oduoza C., Wragg A. (2000). Effects of baffle length on mass transfer in a parallel plate rectangular electrochemical cell. *J Appl Electrochem*, 30, 1439-1444.

Panizza M., Kapalka A., Comninellis C. (2008). Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. *Electrochim Acta*, 53, 2289-2295.

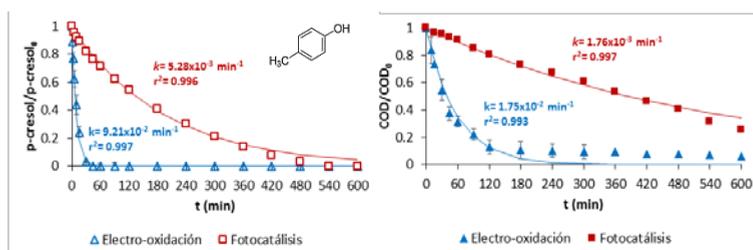
Peralta-Hernández J., Manríquez J., Meas-Vong Y., Rodríguez F., Chapman T., Maldonado M., Godínez L. (2007). Photocatalytic properties of nano-structured TiO₂-carbon films obtained by means of electrophoretic deposition. *J Hazard Mater*, 147, 588-593.

Ribao P., Rivero M., Ortiz I. (2016) TiO₂ structures doped with noble metals and/or Graphene oxide to improve the photocatalytic degradation of dichloroacetic acid. *Environ Sci Pollut Res*, 24, 12628-12637.

Xing M., Wu Y., Zhang J., Chen F. (2010). Effect of synergy on the visible light activity of B, N and Fe co-doped TiO₂ for the degradation of MO. *Nanoscale*, 2, 1233-1239.

3

RESULTADOS



Este capítulo corresponde a los resultados alcanzados durante el desarrollo del proyecto de Tesis. Para ello, el Capítulo 3 se ha dividido en cuatro secciones que corresponden, por un lado, a los resultados obtenidos de la caracterización de los diversos composites y a la modificación de electrodos, la segunda sección a los resultados relacionados al tratamiento de agua con compuestos fenólicos, la tercera sección a lo concerniente al tratamiento de agua con tintes y en la última se presentan los resultados correspondientes a la degradación del herbicida atrazina.

3.1. Caracterización de nuevos materiales

Durante el proyecto se sintetizaron tres nanomateriales que correspondieron a un composite elaborado con dióxido de titanio y óxido de grafeno, otro con TiO_2 dopado con Fe y N, y a otro formado por TiO_2 y quitosano. Finalmente, también se realizó una modificación del electrodo de grafito por deposición electroforética del composite de TiO_2 -Chi sobre su superficie.

3.1.1. Dióxido de titanio con óxido de grafeno

Una vez llevada a cabo la síntesis hidrotérmica del composite de TiO_2 -GO, el material fue caracterizado por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDX), espectroscopía en el infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y análisis espectral Raman.

En la Figura 3.1 (a) y (b), se presentan los resultados de la caracterización TEM y EDX del material TiO_2 -GO, respectivamente. En la

imagen de TEM se puede observar que las nanopartículas de TiO_2 quedaron adecuadamente depositadas en la estructura plana del grafeno, el cual presentó formas similares a escamas con algunas arrugas. La imagen 3.1 (b) correspondiente al análisis EDX reveló que el composite formado presentaba en su estructura átomos de Ti, C y O, los cuales corresponden a los elementos de conformación de los materiales utilizados para su síntesis.

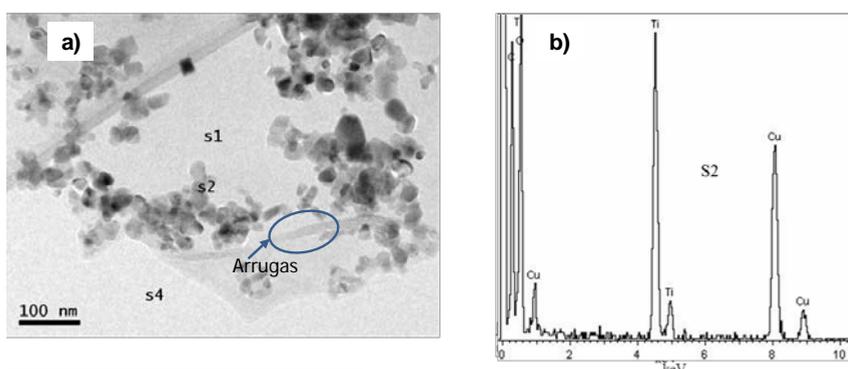


Fig. 3.1. Imagen (a) TEM y (b) EDX de la caracterización del composite de TiO_2 -GO.

En la Figura 3.2 (a) y (b) se muestran los resultados de la espectroscopía Raman y los análisis FTIR del óxido de grafeno, TiO_2 y del TiO_2 -GO. En lo que respecta a los resultados Raman en la Figura 3.2 (a) se puede observar la presencia de cuatro picos en la región debajo de los 800 cm^{-1} para los espectros del TiO_2 y el composite sintetizado con tres modos de vibración que coincidieron con las simetrías B_{1g} , A_{1g} y E_g , los cuales corresponden a la fase cristalina de la anatasa. Además se observaron dos picos adicionales a 1363 cm^{-1} (pico D) y 1584 cm^{-1} (pico G), con lo que se confirmó la presencia de óxido de grafeno en la muestra del TiO_2 -GO. El ligero aumento del área del pico D en relación con el espectro

del GO supuso la formación de más defectos tipo sp^3 en la estructura de carbono. Los defectos en las láminas de GO no se reparan bien durante la síntesis, por lo que permanecen después de eliminar los grupos oxigenados. La posible razón del aumento de los defectos sp^3 puede atribuirse a la fuerte interacción en el interfaz de las nanopartículas de TiO_2 y las hojas de GO, a través de los enlaces Ti-O-C.

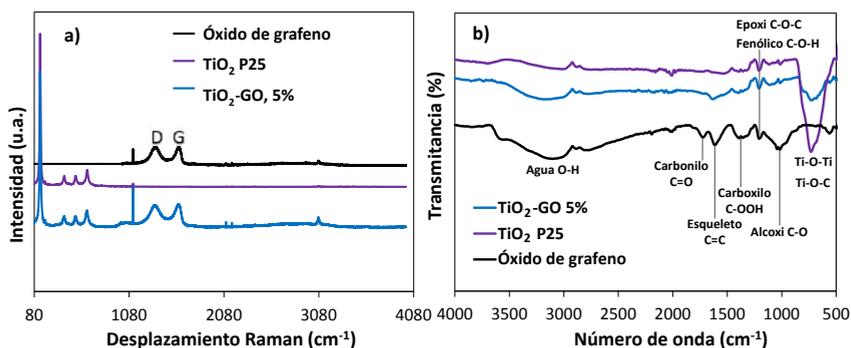


Fig. 3.2. Imagen del (a) espectro Raman y (b) análisis FTIR de la caracterización del GO, TiO_2 y el composite TiO_2 -GO.

En la imagen 3.2 (b) se observa que el espectro FTIR del óxido de grafeno presentó muchos picos de absorción relacionados con diversos grupos funcionales. Los picos a 3100 y 1620 cm^{-1} se atribuyen al efecto vibracional de estiramiento de los grupos hidroxilos (-OH) y a la vibración del esqueleto C=C, respectivamente. Mientras que los picos a 1720, 1380, 1203 y 1050 correspondieron al estiramiento de los grupos carbonilo (C=O), carboxilo (C-OOH), epoxi (C-O-C) o fenólico (C-O-H), y alcoxi (C-O), respectivamente. En el composite de TiO_2 -GO la intensidad de los picos de los grupos funcionales identificados en el óxido de grafeno presentaron un decremento significativo, que implica que el GO fue reducido durante la etapa de síntesis. Además, las bandas anchas que se

presentan ente 880 y 500 cm^{-1} están relacionadas a la vibración de estiramiento de los enlaces Ti-O-Ti y Ti-O-C. La presencia de estos últimos enlaces en el composite indicó que durante la reducción hidrotermal del GO, los grupos funcionales carboxílicos interactuaron con los grupos hidroxilos superficiales de las nanopartículas de TiO_2 que condujo a la formación del nuevo material.

Con lo anterior, se demuestra el buen acoplamiento de los materiales y la estabilidad de las láminas de óxido de grafeno en la síntesis del TiO_2 -GO. Estos resultados obtenidos se correspondieron con los encontrados por otros autores que han realizado la síntesis de la misma manera [Zhang *et al.*, 2010; Zhang y Pan, 2011; Ribao *et al.*, 2016].

3.1.2. Dióxido de titanio dopado con Fe y N

El material de base de TiO_2 modificado con Fe y N fue caracterizado por medio de SEM, EDS, análisis de BET, espectroscopía Raman, difracción de rayos X (RDX) y espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa.

El análisis SEM mostró la cristalinidad alcanzada por el material después del proceso de calcinación. En la Figura 3.3 (a) se observa un crecimiento de los cristales. El TiO_2 P25 no dopado se presentó como partículas aglomeradas, relativamente más pequeñas, de unos 28 nm (Figura 3.3 (b)). De acuerdo a la Figura 3.3 (a), las nanopartículas de TiO_2 co-dopadas con Fe-N 0.5% en peso, tenían una forma cristalina de mayor tamaño que el dióxido de titanio comercial pudiendo alcanzar unos 100nm . Lo anterior, se correspondió con lo que establecieron Yu *et al.* (2002).

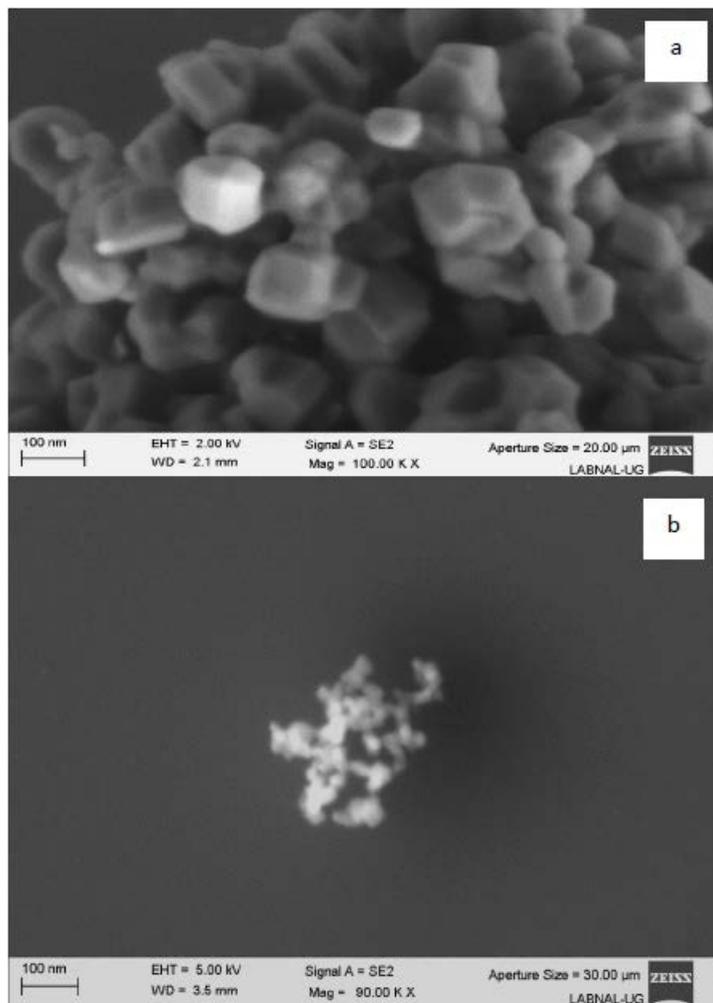


Fig. 3.3. Resultados del análisis SEM de las (a) nanopartículas de TiO₂ codopadas con Fe-N 0.5% en peso después del tratamiento termal y de las (b) nanopartículas de TiO₂ Degussa P25 sin dopar.

Para comprobar la composición química del composite sintetizado, las nanopartículas de TiO₂ sin dopar y co-dopadas fueron examinadas mediante espectroscopía EDX, además se realizó un análisis BET para la determinación del área superficial específica. Los resultados de ambos

análisis aparecen en las Figuras 3.4 (a) y (b), respectivamente. La caracterización por EDX apuntó a la presencia de titanio, oxígeno, hierro y nitrógeno, y no se observó presencia de impurezas en las muestras. De esta manera se pudo comprobar la incorporación de los materiales en el composite preparado.

Se realizó un análisis BET para la determinación de la superficie específica del nanomaterial de $\text{TiO}_2\text{-Fe-N}$. La Figura 3.4 (b) muestra la isoterma de adsorción-desorción del N_2 , dando lugar a un valor de superficie específica de $8.56 \text{ m}^2/\text{g}$, que es un valor seis veces más pequeño que el del TiO_2 P25 [Evonik Industries, 2015].

Las propiedades texturales del $\text{TiO}_2\text{-Fe-N}$ revelaron un volumen de poro de $0.014 \text{ cm}^3/\text{g}$ frente al valor de $0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$ del dióxido de titanio comercial. Respecto al tamaño de poro, se obtuvo para el caso del TiO_2 sin dopar presentaba poros de 13.7 nm y para el $\text{TiO}_2\text{-Fe-N}$ valores de 5.7 nm . Estos últimos análisis pueden relacionarse con el valor del área superficial específica que para el caso del composite fue menor que el del TiO_2 P25, que implica menor área disponible para la adsorción de los contaminantes orgánicos.

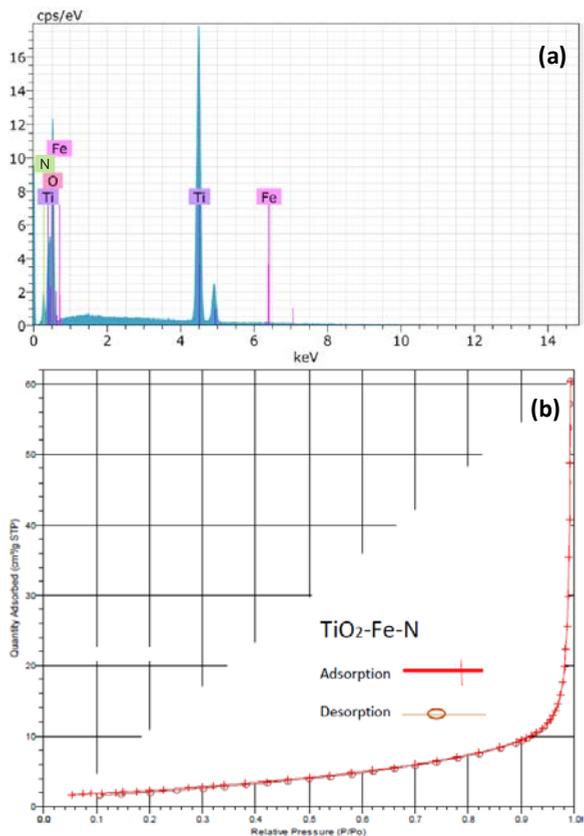


Fig. 3.4. Resultados del análisis (a) EDX del TiO₂ codopado con Fe-N 5% y de la (b) isoterma de adsorción-desorción obtenido del TiO₂-Fe-N.

Los análisis de las muestras vía espectroscopía Raman, que se muestran en la Figura 3.5 (a), indicaron que el TiO₂ P25 presentó el característico fotón Raman activo y la fase anatasa: 516 cm⁻¹ (A1g⁺ B1g), 396 cm⁻¹ (B1g) y 144, 197 y 638 cm⁻¹ (Eg). El aumento adicional de la temperatura de calcinación dio lugar al crecimiento de la fase rutilo, que presentó tres señales: multi-fotón (230 cm⁻¹), Eg 445 cm⁻¹ y A1g 610 cm⁻¹. Eg B1g y A1g son causados por estiramiento simétrico, curvado y antisimétrico O-Ti-O, respectivamente. La relación relativa de anatasa/rutilo se determinó a partir de las áreas integradas de las bandas

de anatasa de 396 cm^{-1} y las del rutilo 440 cm^{-1} , y los valores del TiO_2 P25 y el composite $\text{TiO}_2\text{-Fe-N}$. Fue interesante no detectar picos relacionados con el óxido de hierro en la muestra dopada. El hecho de que las estructuras de la anatasa y rutilo se conservaran en las nanopartículas del composite, indicó que el hierro dopante se interpone en la estructura del TiO_2 reemplazando al catión Ti^{4+} .

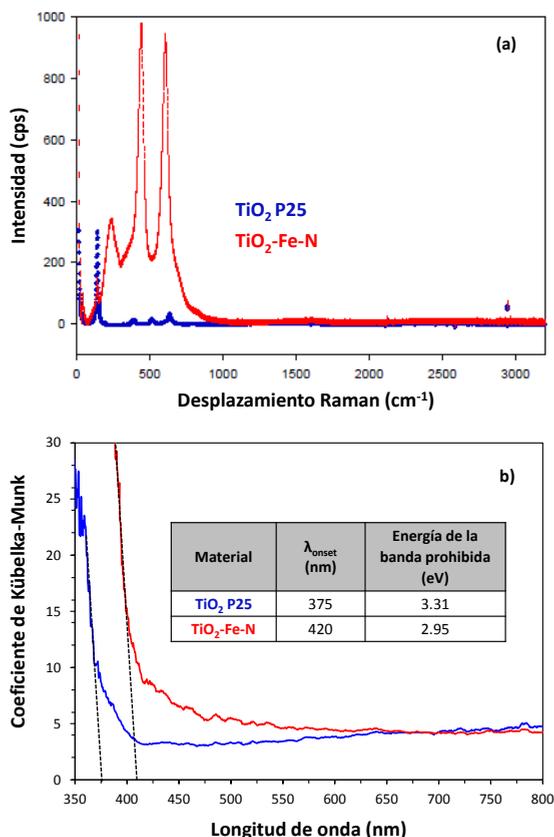


Fig. 3.5. (a) Espectros Raman obtenidos de los materiales TiO_2 P25 sin dopar (línea azul) y TiO_2 dopado (línea roja). (b) Espectros UV-Vis obtenidos de los materiales TiO_2 P25 y TiO_2 comercial (línea azul y roja, respectivamente).

También se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de las muestras de composite para determinar el efecto del metal de

dopaje del TiO₂ sobre el *band gap*. En la Figura 3.5 (b) se puede observar que el valor de la energía de la banda prohibida (E_g) del TiO₂ P25 fue de 3.31 eV lo que corresponde con una radiación de 375 nm, muy similar a lo que reportan estudios previos [Raj K.J. y Viswanathan B.] Mientras que con el composite de TiO₂-Fe-N se observó una capacidad de absorbanza a aproximadamente 420 nm, produciendo la disminución del valor de E_g, que fue cercano a 2.95 eV. Este comportamiento puede atribuirse a la transferencia de carga interfacial desde el Fe³⁺ a la banda de conducción del Ti(IV) [Mendiola-Álvarez *et al.*, 2017].

3.1.3. Dióxido de titanio dopado con quitosano

La caracterización por microscopía electrónica de barrido se muestra en la Figura 3.6. En esta imagen se puede observar que el material de TiO₂-Chi presentó forma de agregados de partículas muy pequeñas y bastante similares entre sí que se pudieron considerar esféricas, formando aglomeraciones con un diámetro entre 6 y 10 de μm. Esta morfología también ha sido encontrado en investigaciones similares [Sayilkan y Emre, 2016]. Posteriormente, en la Figura 3.7, se presentan los resultados del análisis EDX, donde se identificaron en la estructura del composite C, N, Ti, O y Na. El carbono, nitrógeno y oxígeno proceden de la estructura del quitosano que presenta grupos hidroxilos y aminos. En el caso del titanio y oxígeno restante corresponde al componente del dióxido de titanio comercial utilizado. Se tuvo también presencia de Na, que puede ser una impureza de remanentes de NaOH utilizado durante la síntesis del TiO₂-Chi.

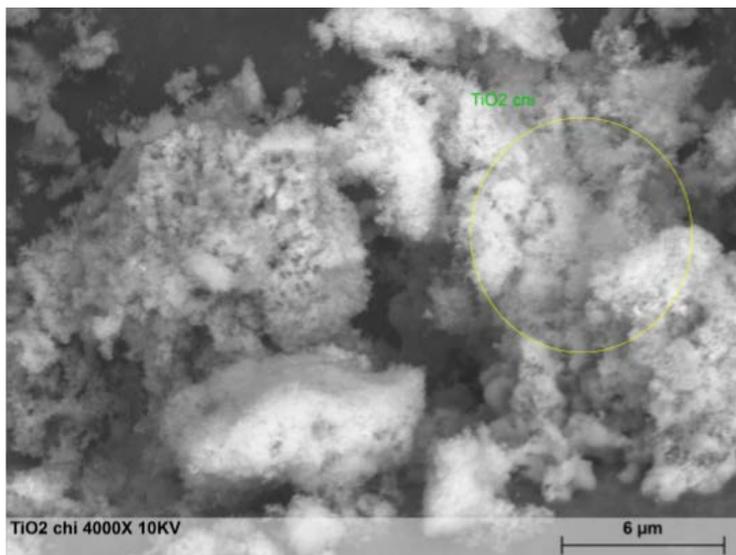


Fig. 3.6. Resultados del análisis SEM de las muestras del composite de TiO₂ dopadas con quitosano 5%.

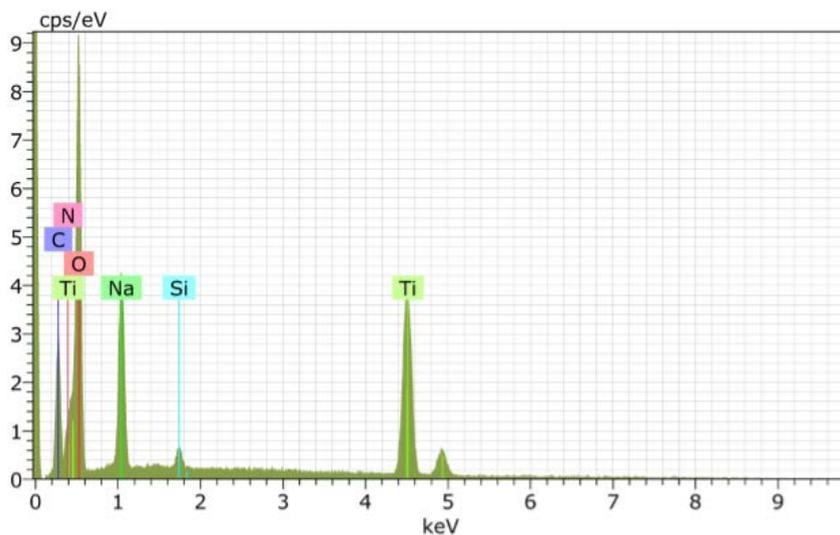


Fig. 3.7. Espectro EDX de la muestra de TiO₂-Chi sintetizado por precipitación química.

3.1.4. Electrodo de grafito con electrodeposición de TiO₂-quitosano

Los resultados de los voltamperogramas cíclicos (Figura 3.8) revelan que el ánodo de grafito recubierto con el TiO₂ presenta potenciales de oxidación mayores que cuando se encuentra sin recubrimiento. Además, cuando se irradia con luz UV el potencial de oxidación del grafito modificado pasa de 3.98×10^{-1} a 4.05×10^{-1} mV, como aparece en la Tabla 3.1. Con esto, se espera que mejore la degradación del contaminante durante los procesos fotoelectroquímicos ya que al irradiarse con luz a estos ánodos modificados puede haber oxidación correspondiente a la activación del catalizador y por vía electroquímica.

Por otro lado, en la Figura 3.9, se puede observar el comportamiento de los voltamperogramas cíclicos del material anódico de grafito sin recubrimiento, grafito con deposición del composite TiO₂-Chi y ambos iluminados con luz UV. En esta gráfica, se puede observar una considerable mejora del potencial oxidativo del electrodo modificado con luz frente al que se encuentra sin recubrimiento y con iluminación, llegando a tener un valor de 3.36×10^{-1} mV.

Como se puede observar en la Tabla 3.1, al comparar los ánodos de grafito modificado con TiO₂ y con TiO₂-Chi se obtienen valores similares del potencial de oxidación (alrededor de 3.8×10^{-1} mV), no mostrando mejora con el composite sintetizado. Sin embargo, en los voltamperogramas del grafito-TiO₂-Chi y luz que se midieron, se observa que los picos de intensidad de corriente catódico y anódico estuvieron más abiertos respecto a su eje correspondiente y más separados respecto al eje del potencial, en comparación al electrodo de grafito recubierto con

TiO₂, por lo que se espera que el material de grafito con TiO₂ y Chi presente mayor actividad electroquímica y fotoelectroquímica [Zhang, 2011].

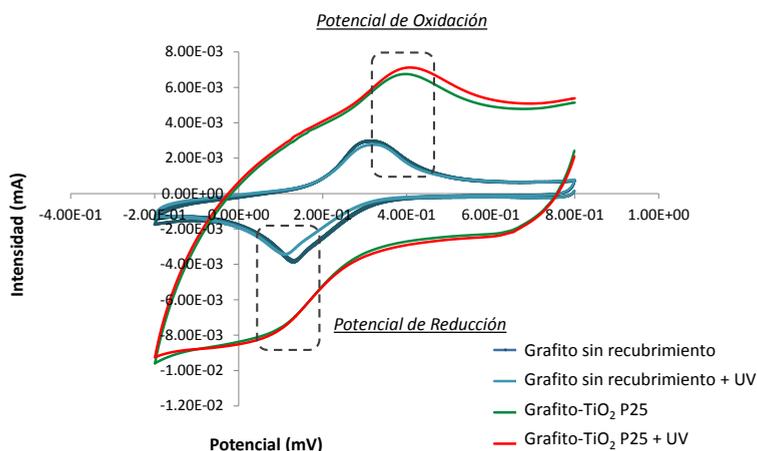


Fig. 3.8. Voltamperogramas cíclicos de los ánodos de grafito sin modificar, grafito con TiO₂ P25 y ambos con iluminación UV. Velocidad de escaneo = 25 mV/s.

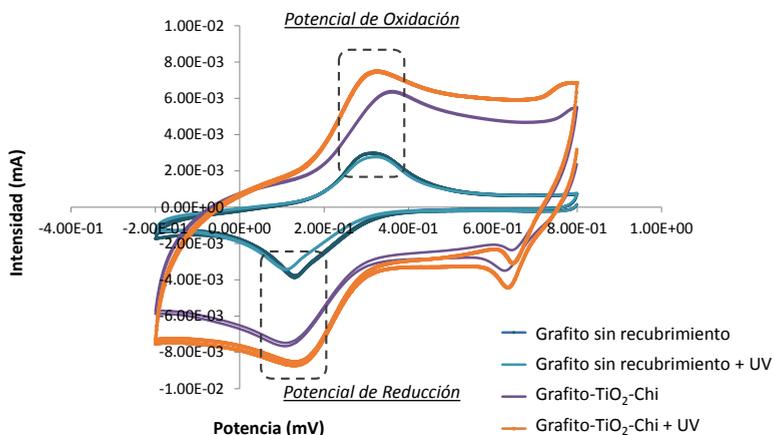


Fig. 3.9. Voltamperogramas cíclicos de los ánodos de grafito sin modificar, grafito con TiO₂-Chi y ambos con iluminación UV. Velocidad de escaneo = 25 mV/s.

Tabla 3.1. Valores de potenciales de oxidación y reducción para los ánodos de grafito sin TiO₂, con TiO₂, TiO₂-Chi y cada uno iluminado con luz UV.

Electrodo	Potencial de oxidación, mV	Potencial de reducción, mV
Grafito sin recubrimiento	3.12×10^{-1}	1.39×10^{-1}
Grafito sin recubrimiento + UV	3.15×10^{-1}	1.16×10^{-1}
Grafito-TiO ₂ P25	3.98×10^{-1}	9.20×10^{-2}
Grafito-TiO ₂ P25 + UV	4.05×10^{-1}	9.20×10^{-2}
Grafito-TiO ₂ - Chi	3.62×10^{-1}	1.14×10^{-1}
Grafito-TiO ₂ - Chi + UV	3.36×10^{-1}	1.35×10^{-1}

3.2. Tratamiento de agua con compuestos fenólicos

Los compuestos fenólicos que se trataron con procesos de oxidación avanzada fueron el bisfenol A y el p-cresol. A continuación, se presentan los resultados obtenidos tras el estudio de la influencia de algunas de las principales variables que afectan al proceso de oxidación electroquímica para ambos contaminantes.

3.2.1. Eliminación de BPA mediante oxidación electroquímica

Las disoluciones conteniendo 100 mg/L de bisfenol A fueron tratadas electroquímicamente, utilizando un electrodo de BDD, con el que se evaluaron el efecto de la concentración del electrolito y la densidad de corriente eléctrica. En la Figura 3.10 (a) y (b) se muestran los resultados para las distintas pruebas realizadas de la degradación del bisfenol A y su mineralización, respectivamente. Se puede observar que, en el rango de condiciones de trabajo, para la eliminación del contaminante es despreciable el efecto de la densidad de corriente y la concentración del electrolito, degradando en todos los casos el 100% del BPA en alrededor

de 2 h. En lo que corresponde a la eliminación del COT, en la Figura 3.10 (b) se tiene que aplicando 250 A/m² y 28.8 mM del electrolito se alcanza una mineralización completa a las 5 h de tratamiento (> 95% a partir de 3 h), mientras que con las otras condiciones experimentales solo se consigue entre el 30 y 40%.

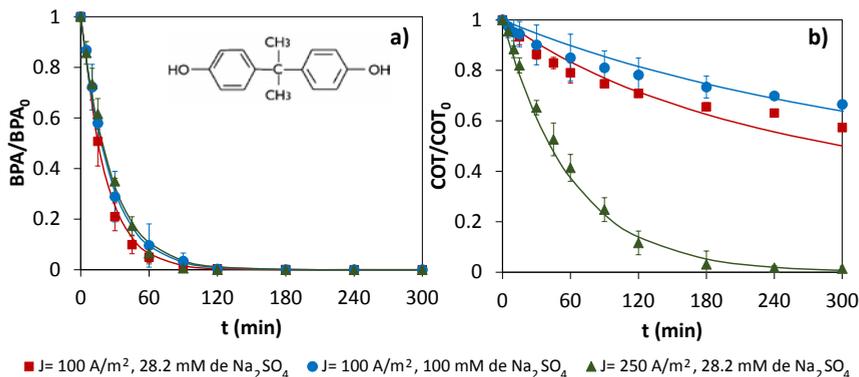


Figura 3.10. Eliminación de (a) Bisfenol A y (b) Carbono orgánico total, durante la oxidación electroquímica con ánodo de BDD. [BPA₀] = 100 mg/L. Líneas continuas representan los valores simulados del ajuste cinético de pseudo-primer orden.

En la Figura 3.10, se puede ver que al usar 3.5 veces más concentración de Na₂SO₄ (100 mM) respecto a los demás experimentos, no se mejora la eliminación del BPA, se reduce incluso la mineralización del contaminante, por lo que, en lugar de favorecer la circulación de la corriente eléctrica desde el cátodo hacia el ánodo, adicionando más electrolito existe una sobreconcentración de sales en el medio que interfiere en el sistema dificultando el tratamiento.

Resultó de interés realizar la comparación de los resultados cinéticos de degradación en términos de carga específica (Q), que relaciona la intensidad de corriente eléctrica por el tiempo transcurrido

entre el volumen tratado. En la Figura 3.11, se representan los resultados de la Q consumida para eliminar el BPA y mineralizarlo. Esta figura muestra que al aumentar la densidad de corriente a 250 A/m² se requiere mayor Q para eliminar al compuesto (6.6 Ah/L), mientras que la eliminación completa del COT se logró utilizando 22 Ah/L, que corresponde a 5 h de tratamiento. Este comportamiento también fue encontrado por Cui *et al.* (2009), quienes aplicaron dos densidades de corriente, J de 100 A/m² y J de 500 A/m², para degradar 100 mg/L de BPA con 0.1 M de Na₂SO₄ usando un ánodo de BDD. Estos autores encontraron que comparando los resultados en función de Q, la degradación del contaminante fue más lenta con la J = 500 A/m², sin embargo, llegaron a los mismos resultados de eliminación del COT para las dos densidades de corriente probadas.

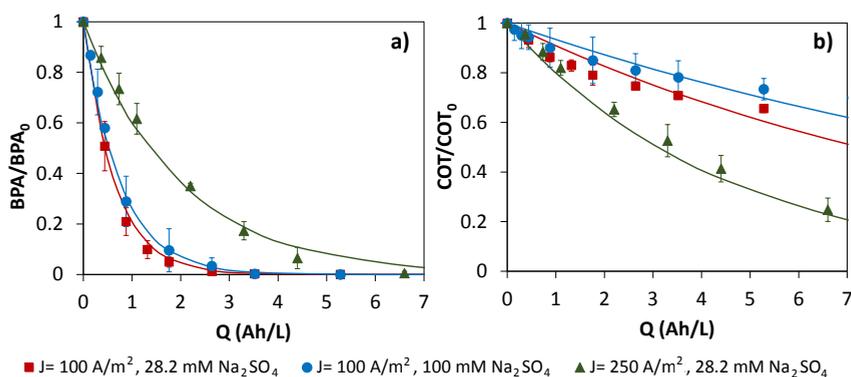


Figura 3.11. Comparación en términos de carga específica de la eliminación de (a) Bisfenol A y (b) Carbono orgánico total, durante la oxidación electroquímica con ánodo de BDD. [BPA₀] = 100 mg/L. Las líneas continuas representan los valores simulados obtenidos del ajuste cinético de pseudo-primer orden.

En la Tabla 3.2, se presenta a modo comparativo los resultados obtenidos en esta investigación junto con lo conseguido por otros autores en la degradación del BPA con ánodos de BDD bajo diferentes condiciones

experimentales. Se puede ver que para la eliminación del 100% del contaminante, otros autores aplicaron una Q mayor respecto al valor de 3.5 A·h/L con lo que se consiguió el mejor resultado. Además, el grupo de Muruganathan *et al.* (2008) experimentó con concentraciones menores a 100 mg/L de BPA, consiguiendo valores similares de carga específica para la eliminación del contaminante.

Tabla 3.2. Resultados comparativos de la eliminación del BPA en función de la carga específica (Q) de diversos reportes de investigación.

Autor	BPA, mg/L	pH y electrolito, mg/L	% eliminación BPA, Q (A·h/L)
Muruganathan <i>et al.</i> , 2008	10	pH = 6.0, [Na ₂ SO ₄] = 14.2 g/L	100%, 4.0
Muruganathan <i>et al.</i> , 2008	20	pH = 6.0, [Na ₂ SO ₄] = 14.2 g/L	100%, 5.0
Escudero, 2017	100	pH = 6.5, [Na ₂ SO ₄] = 4.0 g/L	100%, 3.5
Escudero, 2017	100	pH = 6.5, [Na ₂ SO ₄] = 14.2 g/L	100%, 3.5
Escudero, 2017	100	pH = 6.5, [Na ₂ SO ₄] = 4.0 g/L	100%, 6.6

En cuanto a la mineralización, en la Tabla 3.3 se presentan los resultados obtenidos en la presente investigación y los reportados en la literatura revisada. Estos resultados muestran que algunas investigaciones, como las de Pereira *et al.* (2012) consiguieron los mismos resultados de mineralización con menores valores de Q aplicada. Sin embargo, durante sus experimentaciones utilizaron reactivos para el ajuste del pH del medio, mayor cantidad de electrolito y un sistema diferente de reactor electroquímico (tipo filtro prensa de 400 mL), lo que supuso costes adicionales en el tratamiento de este tipo de efluentes.

Tabla 3.3. Resultados comparativos de la mineralización del BPA en función de la carga específica (Q) de diversos reportes de investigación.

<i>Autor</i>	<i>BPA, mg/L</i>	<i>pH y electrolito, mg/L</i>	<i>% mineralización BPA, Q (A·h/L)</i>
Muruganathan <i>et al.</i> , 2008	10	pH = 6, [Na ₂ SO ₄] = 14.2 g/L	89%, 5.0
Muruganathan <i>et al.</i> , 2008	20	pH = 6, [Na ₂ SO ₄] = 14.2 g/L	98%, 12.0
Muruganathan <i>et al.</i> , 2008	20	pH = 6, [NaNO ₃] = 8.5 g/L	99%, 12.0
Muruganathan <i>et al.</i> , 2008	20	pH = 6, [NaCl] = 5.8 g/L	77%, 12.0
Pereira <i>et al.</i> , 2012	150	pH = 5.5, [Na ₂ SO ₄] = 14.2 g/L	94%, 4.1
Pereira <i>et al.</i> , 2012	150	pH = 5.5, 14.2 g/L Na ₂ SO ₄ + 1.5 g/L NaCl	99%, 2.7
Escudero, 2017	100	pH = 6.5, [Na₂SO₄] = 4.0 g/L	42.7%, 8.8
Escudero, 2017	100	pH = 6.5, [Na₂SO₄] = 14.2 g/L	33.5%, 8.8
Escudero, 2017	100	pH = 6.5, [Na₂SO₄] = 4.0 g/L	88.4%, 8.8 98.6%, 22.0

Otra de las evaluaciones que se realizaron fue el del balance de carbono. En la Figura 3.12, aparecen representados los resultados del balance del COT de cada experimento.

En la gráfica 3.12 (a) y 3.12 (b) se observa que con la menor densidad de corriente eléctrica el COT teórico, es decir, el calculado a partir de los compuestos analizados, difiere mucho del COT medido directamente del equipo, mientras que en la Figura 3.12 (c) hay un mejor ajuste del balance de carbono, que corresponden a los experimentos con 250 A/m² con los que se logró la mineralización completa.

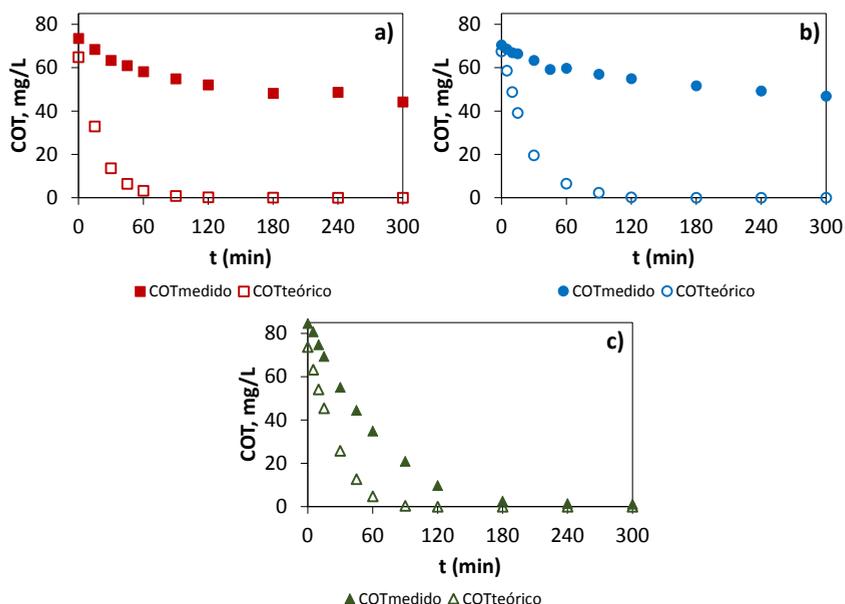


Figura 3.12. Balance de carbono orgánico de la eliminación del BPA vía oxidación electroquímica con (a) $J = 100 \text{ A/m}^2$ y 28.2 mM de Na_2SO_4 , (b) $J = 100 \text{ A/m}^2$ y 100 mM de Na_2SO_4 , y (c) $J = 250 \text{ A/m}^2$ y 28.2 mM de Na_2SO_4 . $[\text{BPA}_0] = 100 \text{ mg/L}$.

Cui *et al.* (2009) realizaron algunos estudios de tratamiento electroquímico del bisfenol A con diferentes ánodos, incluyendo el BDD, con el que encontraron la formaron de metabolitos como la hidroquinona, benzoquinona, ácido maleico, ácido fumárico, ácido acético, BPA hidroxilado, entre otros. Estos autores detectaron que al eliminarse el compuesto también desaparecían los ácidos maleico y fumárico, así como la hidroquinona y benzoquinona. Posterior a esta Q los demás compuestos desaparecieron a excepción del ácido acético.

Por lo anterior, en nuestro estudio se puede suponer que el carbono orgánico medido, que aparece en la gráfica 3.12 (c) proviene

directamente de la eliminación del BPA y el COT teórico faltante para cerrar el balance, corresponde a ácidos orgánicos, como el acético.

En las demás condiciones experimentales el tratamiento no fue efectivo para completar la mineralización total y, por lo tanto, para eliminar los subproductos formados una vez degradado el compuesto, este comportamiento se corrobora con los resultados del balance de carbono.

Se concluye que el tratamiento electroquímico de una disolución de 1 L de 100 mg/L de bisfenol A fue efectivo utilizando un ánodo de BDD. Los mejores resultados en términos cinéticos de la eliminación del contaminante y su mineralización, se alcanzaron con la mayor densidad de corriente y 28.8 mM de Na_2SO_4 , en menos de 2 h y en 5h, respectivamente. Sin embargo, con esta $J = 250 \text{ A/m}^2$, aumenta la carga utilizada en el tratamiento. La influencia de la concentración del electrolito fue poco significativa, incluso, con la concentración más alta se tuvo 10% menos de eliminación del COT respecto a cuando se usó 3.5 veces menos Na_2SO_4 . Al hacer un balance de carbono, se encontró que la mayor parte del COT medido corresponde a subproductos de la eliminación del BPA para los experimentos con 100 A/m^2 . Cuando se usó una $J = 250 \text{ A/m}^2$ mejoró el balance de carbono, lo que indica que el COT medido proviene de la degradación del propio BPA y después de los 3 h de tratamiento se consiguió eliminar los metabolitos.

3.2.2. Degradación de p-cresol mediante oxidación electroquímica

El p-cresol fue tratado vía ELOX con una concentración de 50 mg/L, dividiéndose estas pruebas en dos etapas. Por un lado, se presentan los resultados de la evaluación del desempeño con los ánodos de Nb/BDD, Ti/RuO₂ y Ti/Pt, utilizando para ello una misma densidad de corriente ($J = 125 \text{ A/m}^2$) y utilizando dos tipos de electrolitos, de Na₂SO₄ y NaCl, que mantienen la conductividad alrededor de 5 mS/cm. Por otro lado, se presentan los resultados del estudio de la influencia de la densidad de corriente aplicada ($J = 75, 125 \text{ y } 250 \text{ A/m}^2$) manteniendo constantes las mejores condiciones experimentales obtenidos de la etapa anterior.

En la Figura 3.13 (a) y (b) se muestran los resultados del comportamiento de la degradación del p-cresol y su mineralización, respectivamente, con los tres materiales anódicos y usando Na₂SO₄ como electrolito. En estos resultados, se puede observar que el ánodo de BDD permitió la mayor degradación de p-cresol alcanzándose tras 2 h de tratamiento el 100% de eliminación del compuesto de partida y una disminución del 32% en el COT.

Con el RuO₂ se obtuvo el menor porcentaje de eliminación del contaminante al final del tratamiento (45% en 5 h) y con el ánodo de Pt se consiguió alrededor del 90% de eliminación de p-cresol en 5 h de tratamiento y el menor porcentaje de mineralización (9% en 5 h), similar a lo obtenido con el RuO₂.

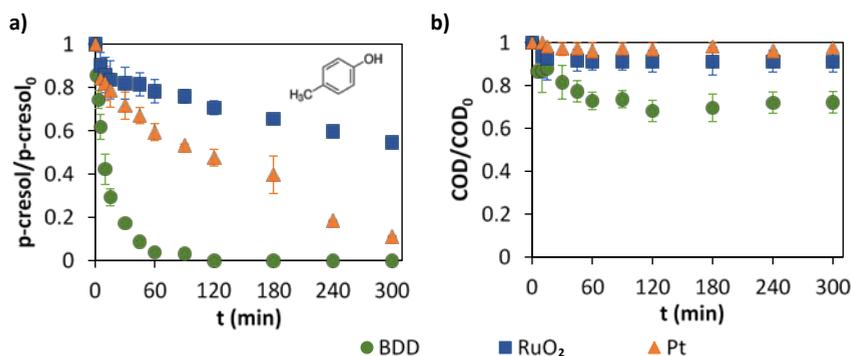


Fig 3.13. Comparación de la eliminación de (a) p-cresol y (b) COD via oxidación electroquímica con Na₂SO₄ usando tres diferentes ánodos. [p-cresol₀] = 50 mg/L, [Na₂SO₄] = 4 g/L, J = 125 A/m², pH = 6.

Estos resultados pueden atribuirse al alto sobrepotencial de evolución de oxígeno que tiene el BDD, seguido del Pt y el RuO₂ y la fuerte adsorción (quimisorción) de HO• sobre la superficie del Pt y RuO₂, que hace menos móvil a estos radicales para la oxidación del contaminante [Oturán *et al.*, 2013].

Diversos autores han reportado comportamientos similares a los resultados obtenidos al dar tratamiento electroquímico a otros compuestos orgánicos. Entre ellos, Cui *et al.* (2009) y Pereira *et al.* (2012) quienes trataron disoluciones de BPA con RuO₂; mientras que Oturan *et al.* (2013) y Urriaga *et al.* (2014) experimentaron con Pt para degradar contaminantes orgánicos, tales como el BPA, tetraciclina (antibiótico) y tetrahydrofurano.

Por otro lado, uno de los estudios que también se realizó fue el de la cuantificación del ion sulfato (SO₄²⁻) para los experimentos con los diferentes electrodos. Los resultados obtenidos revelaron un comportamiento similar para los tres materiales anódicos, en el que la

concentración de esta especie se mantuvo constante durante el tratamiento electroquímico, presentando un valor promedio en torno a 2630 ± 35 mg/L de SO_4^{2-} . Por lo que no se favoreció la oxidación indirecta por especies oxidantes como el peroxodisulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) que se puede formar a partir del SO_4^{2-} mediante las Ecuaciones 3.1 - 3.3 [Muruganathan *et al.*, 2011]:



Al utilizar NaCl como electrolito se espera una significativa contribución de la oxidación directa e indirecta a partir de los HO^\bullet y las especies reactivas cloradas [Martínez-Huitle y Ferro, 2006; Urtiaga *et al.*, 2014]. Se sabe que los electrodos dimensionalmente estables (DSA), tales como el RuO_2 son efectivos en la generación de especies cloradas cuando el NaCl es utilizado como electrolito [Urtiaga *et al.*, 2014]. Por otra parte, hay reportes donde se indica que los electrodos con bajo sobrepotencial de oxígeno, tales como el Pt, han tenido buena respuesta a la mineralización electroquímica de contaminantes en presencia de Cl⁻ [Martínez-Huitle y Ferro, 2006]. Urtiaga *et al.* (2014) reportaron que durante el tratamiento de tetrahidrofurano (688 mg/L) con ánodos de RuO_2 y NaCl (1 g/L) se eliminó más DQO que cuando se usó Na_2SO_4 (1.3 g/L).

En la Figura 3.14 (a) y (b) se recogen los resultados de la degradación del p-cresol y el COD, respectivamente. Los electrodos de

RuO₂ y BDD condujeron a la rápida degradación del p-cresol usando NaCl como electrolito, eliminándolo por completo en los primeros 10 min de tratamiento. Sin embargo, el ánodo de Pt tuvo un comportamiento diferente, dado que la eliminación total del compuesto fue lograda a las 4 h de tratamiento.

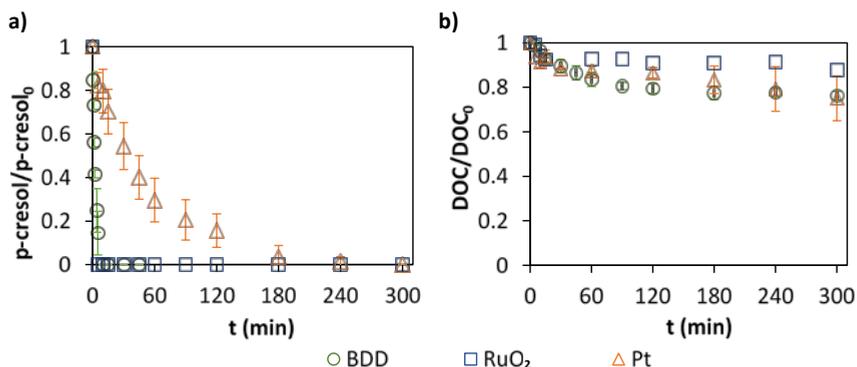
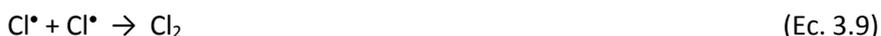


Fig 3.14. Evaluación de la eliminación de (a) p-cresol y (b) COD via oxidación electroquímica con NaCl usando tres diferentes ánodos. [p-cresol₀] = 50 mg/L, [NaCl] = 2 g/L, J = 125 A/m², pH = 6.

En cuanto a la mineralización, en la Figura 3.14 (b) se puede observar que con el BDD y el Pt se alcanzaron eliminaciones del COD en torno al 25% después de 5 h de tratamiento, mientras que el RuO₂ fue solo capaz de mineralizar un 12% en el mismo periodo.

La mejora de la eliminación del contaminante con todos los electrodos probados, se atribuye a la oxidación indirecta por las especies de HO[•] y principalmente por los agentes oxidantes derivados a partir de la oxidación del cloro.

La generación de especies activas cloradas se describe mediante las Ecuaciones 3.4 - 3.12 [Muruganathan *et al.*, 2011].



En estas reacciones se puede ver que a partir del ion cloruro (Cl^-) y la interacción con otras especies del medio se pueden generar otras fuertemente oxidantes, como el ácido hipocloroso (HClO). Las especies cloradas que se formaron durante el tratamiento electroquímico del p-cresol con NaCl , en los diferentes electrodos, aparecen en la Figura 3.15.

El contenido de cloro libre en las muestras se pudo cuantificar mediante la identificación del ácido hipocloroso (HClO) o ion hipoclorito (ClO^-). Los cloratos (ClO_3^-) también son oxidantes fuertes que pueden reaccionar con los compuestos orgánicos [Barrera, 2014].

Los resultados de la Figura 3.15 muestran que con el Pt la concentración del ion cloruro (Cl^-) se mantuvo casi constante hasta el final del tratamiento, en torno a los 1200 mg/L, por lo que las especies de ClO_3^- que se generaron después de 90 min tuvieron muy bajas concentraciones (10 mg/L) igual que sucedió con el cloro libre (< 4 mg/L).

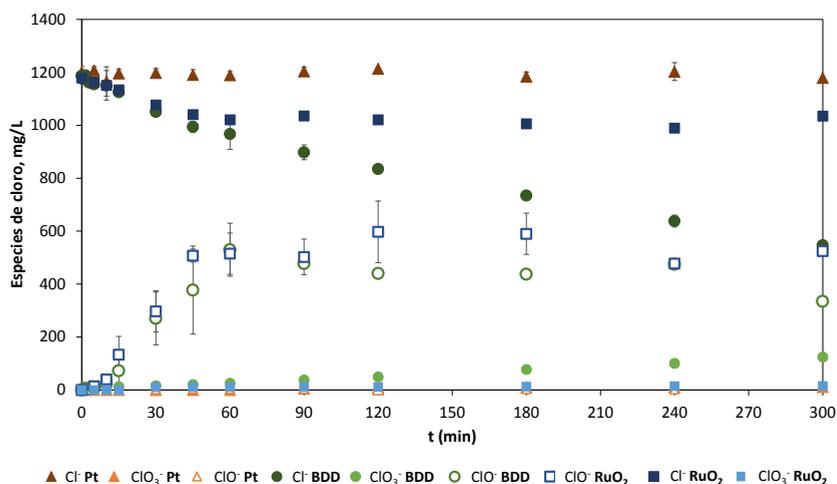


Fig 3.15. Cuantificación de especies cloradas generadas en la oxidación electroquímica de p-cresol con NaCl usando tres diferentes ánodos. [p-cresol]₀ = 50 mg/L, [NaCl] = 2 g/L, J = 125 A/m², pH = 6.

El ánodo de RuO₂ condujo a la reducción de la concentración del ion cloruro (Cl⁻) en la primera hora, que se correspondió con la generación de más de 500 mg/L de cloro libre y una baja concentración de ClO₃⁻ (< 15 mg/L). La mayor disminución de la concentración del Cl⁻ fue observado con el ánodo de BDD, con 50% de reducción a las 5 h de tratamiento, conduciendo al aumento de las concentraciones de cloro libre y ClO₃⁻ después de la primera hora (más de 500 y 25 mg/L, respectivamente). Con estos resultados, se tiene que el comportamiento similar de los ánodos de BDD y RuO₂ en la eliminación del p-cresol puede atribuirse a la oxidación indirecta mediante las especies de cloro libre. Sin embargo, al generarse más ClO₃⁻ con el BDD y debido a que produce más radicales HO[•], se pudo conseguir mayor mineralización que con el electrodo tipo DSA. El efecto de las bajas concentraciones de las especies cloradas formadas con el ánodo de Pt, pudieron influir muy poco en la mineralización del contaminante, con lo que se deduce que el mecanismo

de degradación estuvo basado más en la oxidación directa y en la oxidación indirecta a partir de los radicales HO[•].

En general, el ánodo de BDD fue el mejor material en el tratamiento de p-cresol, sin embargo, aunque con el uso de NaCl se obtuvo el 100% de eliminación del contaminante en los primeros 10 min, con Na₂SO₄ se logró la eliminación de COD más alta (en torno a 30% en 5 h). Lo anterior, puede ser debido a que las especies cloradas producidas no fueron capaces de oxidar los compuestos intermedios, tal como fue observado por Urtiaga *et al.* (2014). Por lo tanto, para los siguientes experimentos de la influencia de la densidad de corriente se eligió al BDD como material anódico y como electrolito al Na₂SO₄.

Para poder hacer una evaluación de la transformación del compuesto inicial a medida que transcurrió la electro-oxidación se realizó una estimación de posibles ácidos orgánicos formados como subproductos de la degradación. En este trabajo, se identificaron el ácido fórmico y acético. En la Figura 3.16 se muestra el comportamiento de estos ácidos carboxílicos de cadena corta en los experimentos con cada electrodo y tipo de electrolito.

En los experimentos llevados a cabo en un medio con Na₂SO₄ se pudo verificar que el ánodo de BDD condujo a la mayor concentración de ácido acético (CH₃COOH) respecto a los demás experimentos, incrementando su formación a partir de los 60 min que coincide con el tiempo de eliminación total del compuesto, llegando hasta las 5 h a un valor máximo de 23 mg/L, tal y como puede ser observado en la Figura 3.16 (a).

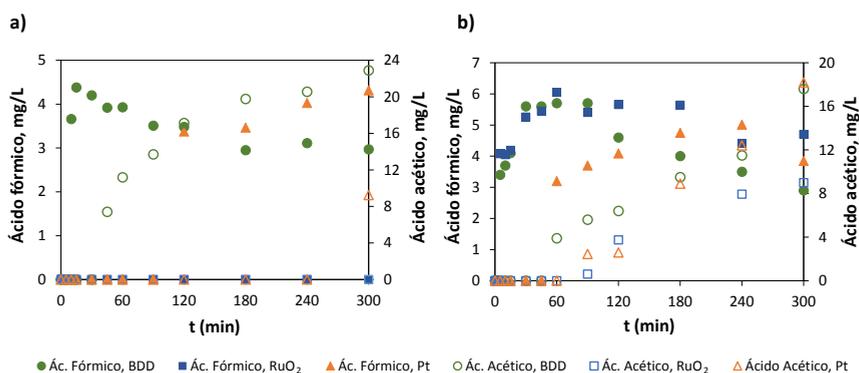


Fig. 3.16. Ácidos orgánicos formados durante la oxidación electroquímica del p-cresol usando como electrolito (a) Na₂SO₄ y (b) NaCl. [p-cresol₀] = 50 mg/L, [Na₂SO₄] = 4 g/L, [NaCl] = 2 g/L, J = 125 A/m², pH = 6.

En el Pt el ácido acético fue generado al final del tratamiento justo después de que se degradó casi por completo el contaminante, mientras que el RuO₂ al alcanzar bajos valores de degradación del p-cresol no condujo a la generación de este ácido. El ácido fórmico (H-COOH) se generó después de la conversión de más del 45% del compuesto, por lo que en el Pt apareció y fue aumentando su concentración después de los 90 min y en el BDD se generó después de 10 min de reacción, disminuyendo su valor 1.5 veces al término del tratamiento, lo que puede suponer que este ácido fue mineralizado en este último electrodo.

Por otra parte, en la Figura 3.16 (b) se puede observar que utilizando NaCl como electrolito, el ácido fórmico fue generado una vez que se eliminó más del 50% del p-cresol, por lo que en los ánodos de RuO₂ y BDD se produjo en los primeros 5 min y en el Pt después la primera hora de tratamiento, alcanzando valores máximos similares en los tres electrodos (5-6 mg/L). El BDD condujo a la disminución del 50% de este subproducto al término del tratamiento. Respecto al ácido acético, se

pudo identificar este compuesto una vez de que se mineralizó más del 10% de la muestra, que ocurrió después de los 60 min. La aparición del ácido acético presentó el mismo comportamiento en los electrodos de BDD y Pt, además ambos electrodos también presentaron el mismo comportamiento de la eliminación del COD.

Hay trabajos de investigación de la degradación de diferentes cresoles por medio electroquímico con BDD, donde también se han identificado estos ácidos carboxílicos de cadena corta, señalando que el ácido fórmico aparece en los primeros minutos pero que desaparece en el transcurso del proceso, mientras que el ácido acético permanece en las muestras obtenidas a mayores tiempos [Flox *et al.*, 2009].

A continuación, en la Figura 3.17 (a) y (b) se presentan los resultados del balance de carbono realizado para las pruebas con los distintos electrodos usando Na_2SO_4 y NaCl , respectivamente. El Carbono Orgánico Disuelto teórico ($\text{COD}_{\text{teór}}$) fue calculado a partir del contenido de carbono de los compuestos identificados, lo cuales correspondieron al p-cresol, ácido acético y ácido fórmico. El COD calculado resultó tener valores más bajos que el COD medido (COD_{med}) debido a la presencia de subproductos no identificados. La Figura 3.17 (a) muestra que trabajando con Na_2SO_4 el BDD eliminó completamente el p-cresol y hubo la más baja cantidad de subproductos no identificados después del tratamiento, 52% del COD_{med} . El Pt, que eliminó 90% del contaminante, y el RuO_2 , menos del 50%, presentaron la misma tendencia en los subproductos no identificados de la degradación del p-cresol.

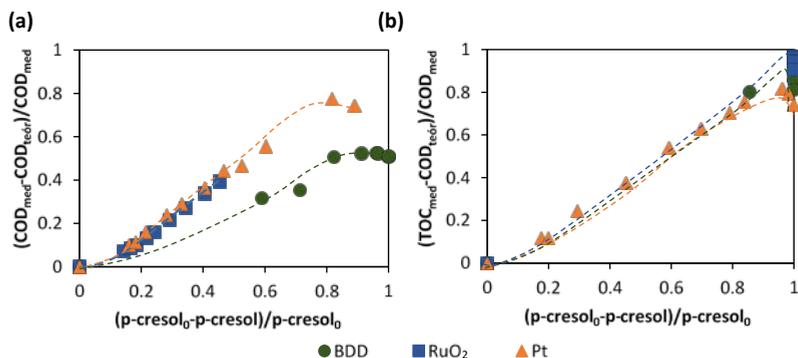


Fig. 3.17. Balance de carbono de la oxidación electroquímica del p-cresol con (a) Na_2SO_4 y (b) NaCl , usando tres diferentes ánodos. $[\text{p-cresol}_0] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 4 \text{ g/L}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g/L}$, $J = 125 \text{ A/m}^2$, $\text{pH} = 6$. Las líneas discontinuas corresponden a las líneas de tendencia.

En la Figura 3.17 (b), se muestra que trabajando con NaCl la completa eliminación del p-cresol se obtuvo con todos los electrodos y los subproductos sin identificar incrementaron linealmente con el decaimiento del contaminante hasta su eliminación total. 97% del COD_{med} no fue identificado con el BDD y RuO_2 y 82% con el Pt. Una vez que el p-cresol fue degradado hubo una disminución de los subproductos no identificados, por lo que los remanentes del COD fueron atribuidos principalmente a los ácidos fórmico y acético.

Para el estudio del efecto de la densidad de corriente aplicada, los valores seleccionados de 75, 125 y 250 A/m^2 fueron siempre superiores a la J_{lim} (42.87 A/m^2) para asegurar que los procesos estuvieran controlados por el transporte de masa, no bajo el control de la corriente eléctrica [Kapałka *et al.*, 2008; Pereira *et al.*, 2012].

En la Figura 3.18 (a) y (b) se muestra el comportamiento de la degradación bajo diferentes densidades de corriente del p-cresol y el COD, respectivamente.

Usando la J de 75 A/m^2 se eliminó un 87% del contaminante y un 4% del COD, después de 2 h. Cuando se aplicó una J de 250 A/m^2 el proceso mejoró, dado que se consiguió eliminar el 100% del compuesto después de 45 min y en torno al 90% de COD después de 2 h.

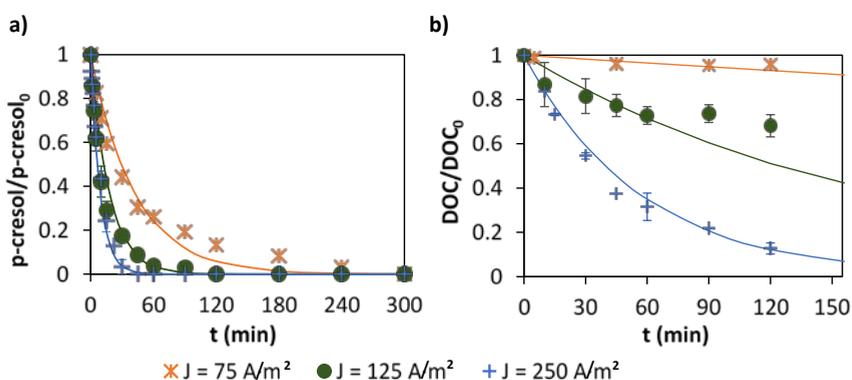


Fig. 3.18. Influencia de la densidad de corriente aplicada sobre la degradación de (a) p-cresol y (b) COD vía oxidación electroquímica con ánodo de BDD y Na_2SO_4 . $[\text{p-cresol}]_0 = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6$. Las líneas continuas representan los valores simulados obtenidos del ajuste cinético de pseudo-primer orden.

Los resultados muestran que el efecto de la densidad de corriente fue más acentuado en las cinéticas de la mineralización que en las de la degradación del p-cresol. Así, trabajando con 250 A/m^2 , la mineralización fue casi tres veces más que la conseguida con 125 A/m^2 después de 2 h de tratamiento, obteniendo los mejores resultados en términos cinéticos sobre el tratamiento electroquímico de este compuesto fenólico.

Este comportamiento ha sido también reportado en la literatura para otro tipo de compuestos. Por ejemplo, Urtiaga *et al.* (2014) aplicaron densidades de corriente de 300, 600 y 1200 A/m² ($J_{lim} = 720 \text{ A/m}^2$) para tratar un efluente de tetrahidrofurano con una DQO inicial de 3000 mg/L. Los experimentos se realizaron con ánodos de BDD y usando 1 g/L de NaCl como electrolito. A las 2 h de tratamiento con la $J = 300 \text{ A/m}^2$ se tuvo una eliminación del 75% de la DQO y 55% del COT; con 600 A/m² la degradación de la DQO y COT fue de 95 y 90%, respectivamente. Mientras que con la J de 1200 A/m² se alcanzaron eliminaciones en torno al 100% para ambos parámetros. Aun cuando se eliminó mayor cantidad de materia orgánica con la J de 1200 A/m², los resultados no fueron correspondientes a la proporción incrementada de densidad de corriente.

En resumen, la oxidación electroquímica resultó una tecnología eficaz en el tratamiento del p-cresol, obteniendo con el BDD y Na₂SO₄, las mayores eliminaciones y mineralizaciones del contaminante. Además, los experimentos con este material condujeron a identificar una proporción mayor de subproductos de degradación en comparación con los otros electrodos, correspondiendo a ácidos de cadena corta. La densidad de corriente intermedia de 125 A/m², puede ser elegida como la óptima para degradar en menos de 2 h la concentración total del contaminante y más del 30% del COD, en las condiciones de esta trabajo.

3.2.3. Degradación de p-cresol mediante fotocatálisis

A continuación, se muestran los resultados de la influencia de distintas variables de operación en la eliminación del p-cresol mediante fotocatálisis. Los resultados que se obtienen con esta tecnología

dependen considerablemente de la configuración del reactor, la fuente de radiación empleada y del catalizador utilizado. En este trabajo se emplearon dos configuraciones de reactor fotocatalítico, de tipo tanque agitado con la iluminación de LEDs rodeando el reactor y de tipo tubular con los LEDs en el espacio anular en el interior del reactor. En cada configuración se mostrará el estudio asociado de la intensidad de radiación y la concentración de catalizador.

Como otro factor determinante para mejorar la eficacia del proceso está el catalizador empleado, por tanto, se mostrarán los resultados obtenidos con TiO_2 con varias modificaciones.

a) Evaluación de la influencia de la radiación aplicada y la concentración de catalizador

El objetivo de las primeras pruebas consistió en estudiar la degradación del p-cresol y su mineralización en un sistema de foto-reactor de LEDs de 1ª generación, cuyas características se recogen en la Figura 2.22 (a). Las medidas de la irradiancia (Rad) en el reactor fotocatalítico provisto de 10 tiras de LEDs de 1ª generación (2011), se cuantificaron a potencias de 2.4, 4.8, 7.2, 9.6 y 12 W, que correspondieron al encendido de las tiras de LEDs enfrentadas de 2 en 2. Los valores obtenidos de estas medidas se muestran en la Figura 3.19.

Los datos obtenidos de las mediciones de la radiación se ajustaron linealmente, por lo que se obtuvo una ecuación útil para el cálculo de la irradiancia al valor de potencia deseada.

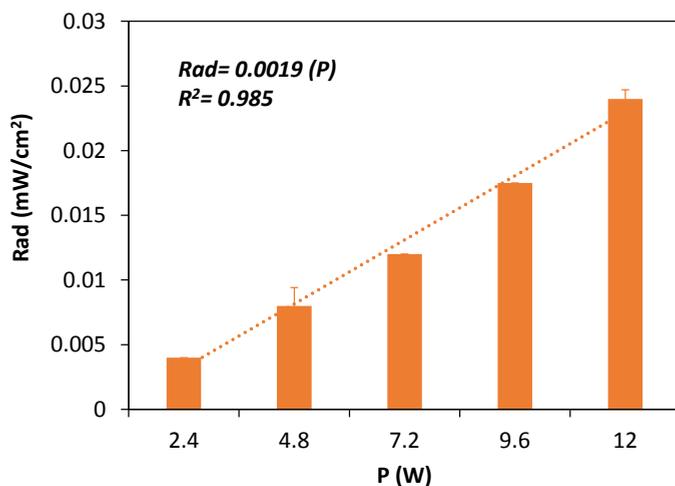


Fig. 3.19. Distribución de la radiación en el reactor fotocatalítico de 1 L, con 10 tiras de LEDs de 1ª Gen (2011), de 18 unidades cada una. $\lambda = 370\text{-}380$ nm, Modelo OCU-400 UA375, OSA Opto Light GmbH.

Dado las bajas irradiancias obtenidas, se decidió trabajar a la máxima potencia de 12 W que permitió el sistema (0.024 mW/cm²). Se evaluó la influencia de la concentración de TiO₂ a 1.0 g/L. Los resultados de estos experimentos aparecen en la Figura 3.20 (a) y (b).

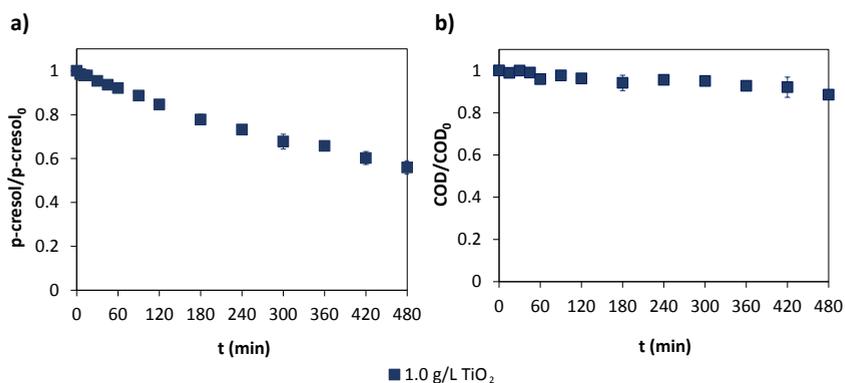
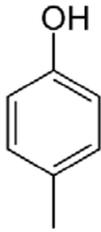
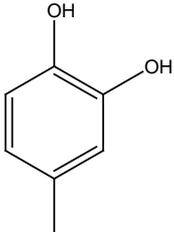
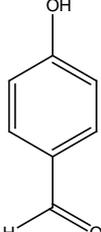


Fig. 3.20. Comparación de la degradación de (a) p-cresol y (b) COD con diferentes tipos de fotocatalizadores. [p-cresol₀] = 50 mg/L, Rad = 0.024 mW/cm², pH = 6.

Los resultados revelaron que a las 8 h de tratamiento se degradó el 45% del compuesto y un 12% del COD. Lo que pudo ocurrir en el proceso es que la irradiancia era tan baja que no llegó a penetrar en el medio para excitar al catalizador.

Dada la escasa eliminación y mineralización del compuesto, este efluente fue útil para analizar los posibles subproductos de degradación formados durante el proceso de fotocatalisis. Para ello, un trabajo en colaboración con investigadores de la Universidad de la Rioja permitió identificar dos intermedios generados. Los resultados de este grupo de investigación apuntaron a que durante la eliminación del p-cresol, se generó 4-metilcatecol y 4-hidroxibenzaldehído cuyas estructuras se recogen en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Compuestos cíclicos detectados en la degradación del p-cresol vía fotocatalisis. [p-cresol₀] = 50 mg/L, [TiO₂] = 1.0 g/L, Rad = 0.024 mW/cm², pH = 6.

<i>Contaminante</i>	<i>Subproducto 1</i>	<i>Subproducto 2</i>
p-cresol	4-metilcatecol	4-hidroxibenzaldehído
 $C_7H_8O = 108.1 \text{ g/mol}$	 $C_7H_8O_2 = 124.1398 \text{ g/mol}$	 $C_7H_6O_2 = 122.1238 \text{ g/mol}$

Estos resultados se correspondieron con los encontrados por otros autores. Khumphonoi R. y Grisdanurak (2016) estudiaron el mecanismo de reacción del p-cresol durante su tratamiento fotocatalítico usando nanobarras de TiO₂ preparadas mediante síntesis hidrotérmica. Los mayores productos de degradación identificados fueron el 4-metilcatecol y el 4-hidroxibencil alcohol. Además, otros de los intermedios fueron el 4-hidroxibenzaldehído y el ácido 4-hidroxibenzoico. A pesar de que estos compuestos permanecieron durante un tiempo después de haberse eliminado el p-cresol por completo, todos presentaron menor toxicidad que el compuesto original.

Con la finalidad de encontrar una mejora en las eficacias fotocatalíticas del tratamiento de contaminantes y, dada la evolución tecnológica que sufrieron los LEDs en el periodo de tiempo de realización de este trabajo, se decidió sustituir en el sistema experimental el tipo de iluminación por unos de diseño más recientes, los denominados LEDs de 3ª generación (2014). De esta forma, los siguientes experimentos se llevaron a cabo en la configuración fotocatalítica mostrada en la Figura 2.22 (c).

Nuevamente, lo primero que se realizó fueron las mediciones de las irradiancias que emitieron las 30 unidades de LEDs, dispuestas en 10 tiras, para diferentes consumos eléctricos. Los resultados se muestran en la Figura 3.21.

Con la ecuación generada del ajuste lineal de los datos ($R^2 = 0.992$) se pudieron obtener las irradiancias que daban las potencias que se aplicaron en los experimentos.

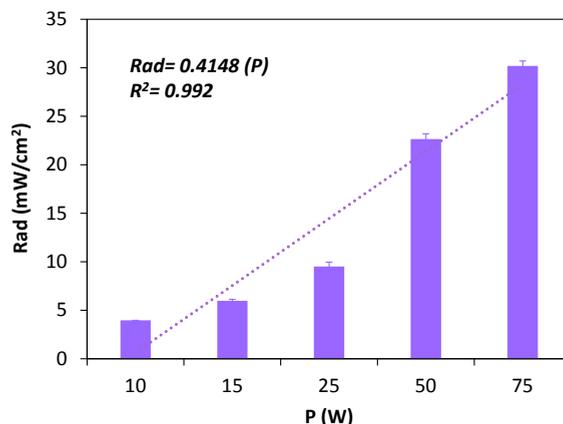


Fig. 3.21. Distribución de la radiación en el reactor fotocatalítico de 1 L, con 10 tiras de LEDs de 3ª Gen (2014), de 3 unidades cada una. $\lambda = 365-370$ nm, Modelo LZ1-00UV00, LED Engin.

Los primeros experimentos de esta etapa correspondieron al estudio de la influencia de diferentes radiaciones en el tratamiento fotocatalítico de 50 mg/L de p-cresol, utilizando como catalizador 1 g/L de TiO_2 P25. Las irradiaciones probadas fueron las de 0.42, 5.62, 9.51 y 30.20 mW/cm^2 , que se correspondieron a las potencias de 1, 14, 25 y 75 W, respectivamente. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 3.22 (a) y (b), para degradación y mineralización del p-cresol, respectivamente.

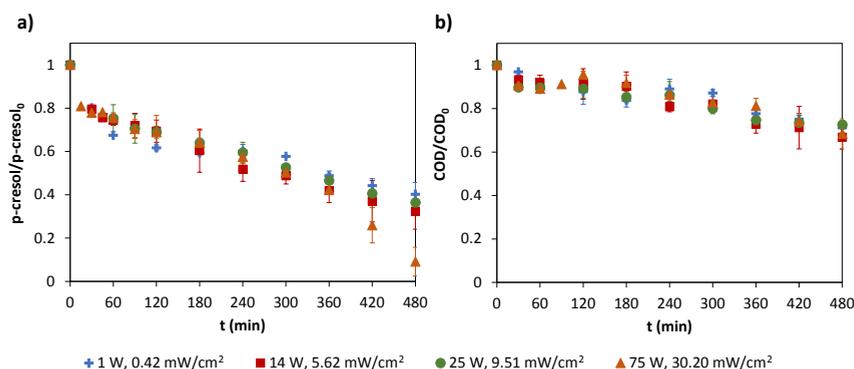


Fig. 3.22. Comparación de la degradación de (a) p-cresol y (b) COD con diferentes irradiancias. [p-cresol₀] = 50 mg/L, [TiO₂] = 1.0 g/L.

En este caso, se observó que la irradiancia no influyó significativamente en el tratamiento fotocatalítico del p-cresol y tampoco en su mineralización en un rango entre 0.42 y 9.51 mW/cm². Como se puede observar en la Figura 3.22 (a), utilizando la mayor potencia de 75 W apenas mostró una mejora en la degradación del compuesto después de las 6 h. Excepto en el último caso, todos los experimentos condujeron a una degradación de más del 60% del compuesto y en torno al 30% del COD.

A pesar de que se incrementa la posibilidad de la activación del fotón sobre la superficie del catalizador (debido a que hay más fotones por unidad de tiempo y unidad de área), a medida que aumenta la intensidad de luz el número de sitios activos permanece igual, por lo que la velocidad de reacción solo alcanza un cierto nivel, incluso cuando la intensidad de luz continúa aumentando [Reza *et al.*, 2015].

Los experimentos realizados posteriormente correspondieron al estudio del efecto de la concentración del catalizador probando con 0.1, 0.5 y 1.0 g/L de TiO₂, bajo las irradiancias mínimas y máximas. En la Figura

3.23 (a) y (b) se presentan los resultados de la eliminación del p-cresol y su mineralización, respectivamente, de los experimentos realizados a la potencia mínima (irradiancia de 0.42 mW/cm^2).

Podía ocurrir que dada la baja radiación en el sistema se estuviera trabajando con exceso de catalizador, que apantallara la radiación. Los resultados de la Figura 3.23 (a) revelaron que la concentración del TiO_2 no presentó efecto significativo en la degradación del contaminante, alcanzando eliminaciones alrededor del 55% al final del tratamiento.

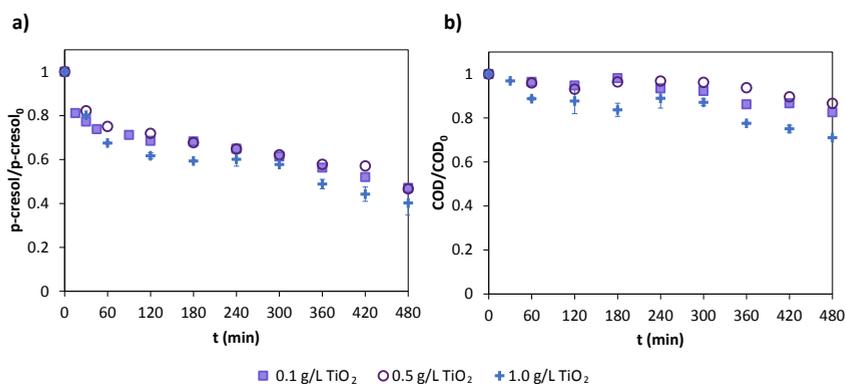


Fig. 3.23. Comparación de la degradación de (a) p-cresol y (b) COD con diferentes concentraciones de TiO_2 . $[\text{p-cresolo}] = 50 \text{ mg/L}$, Irradiancia = 0.42 mW/cm^2 .

En cuanto a la Figura 3.23 (b), se puede observar que existe poco efecto de la mineralización con el incremento del catalizador, alcanzando a las 8 h eliminaciones en torno al 15% del COD con 0.1 y 0.5 g/L de TiO_2 , mientras que con 1.0 g/L de TiO_2 alrededor del 30%. Por tanto, la baja eficacia del proceso no pudo atribuirse a un exceso de catalizador.

En la Figura 3.24 (a) y (b) se muestra el comportamiento de los experimentos con la máxima irradiancia de 30.20 mW/cm^2 en la

degradación del p-cresol y el COD, respectivamente. Los resultados obtenidos de estos experimentos indicaron que en este sistema de reacción, la irradiancia es fundamental para conseguir una mejor eliminación del contaminante. Sin embargo, en el intervalo de trabajo la concentración de catalizador no influyó sustancialmente en la degradación fotocatalítica del p-cresol ni en su mineralización.

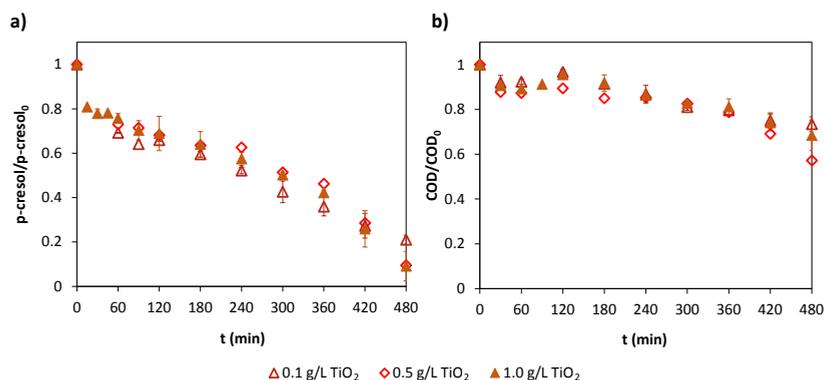


Fig. 3.24. Comparación de la degradación de (a) p-cresol y (b) COD con diferentes concentraciones de TiO₂. [p-cresol₀] = 50 mg/L, Irradiancia = 30.20 mW/cm².

Es destacable que, en las condiciones experimentales anteriores, se identificaron dos etapas de la degradación del p-cresol, la primera a tiempos menores a 60 min cuando hay una degradación y mineralización más rápida del contaminante y una segunda a tiempos superiores a los 60 min de tratamiento donde la eliminación fue más lenta.

Este comportamiento ha sido encontrado por Nguyen y Juang (2014), quienes experimentaron el tratamiento fotocatalítico de o-cresol con TiO₂ y una lámpara de mercurio de 100 W. Estos investigadores reportaron que en las degradaciones del compuesto se presentaron dos zonas: una etapa inicial (aguda) a un tiempo menor a 30 min y una etapa

final (gradual) a tiempos superiores a 30 min. La explicación que reportaron fue que después del primer periodo de tratamiento se van generando cada vez más subproductos de degradación que van cubriendo la superficie del TiO_2 quedando adsorbidos, disminuyendo así la velocidad de degradación. A diferencia, en la etapa inicial la superficie del catalizador no está ocupada por los intermedios.

Durante el proceso de degradación llamó la atención el cambio de pH que presentaron las muestras durante el tratamiento con 1.0 g/L bajo las irradiancias de 0.42 y 30.20 mW/cm^2 . Por ello, se realizó una comparación de la degradación del contaminante con el comportamiento del pH. En la Figura 3.25 (a) y (b) se puede observar que para las dos irradiancias probadas hay una correspondencia de la eliminación del contaminante con el decremento del pH en la primera hora de tratamiento.

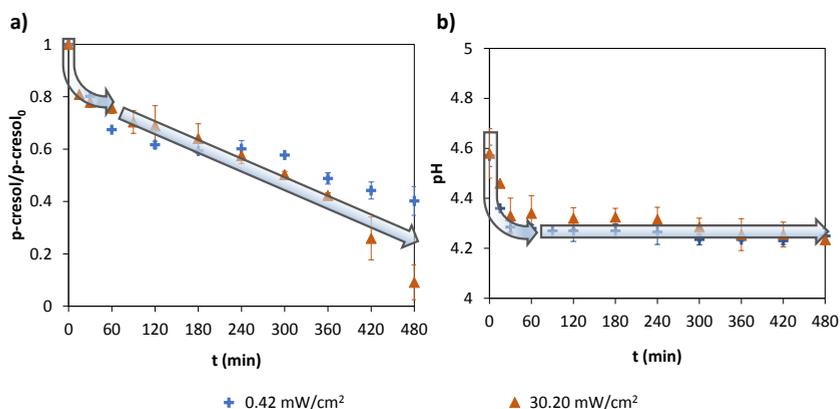


Fig. 3.25. Comportamiento de la degradación del (a) p-cresol y el (b) pH durante el tratamiento fotocatalítico del p-cresol. $[p\text{-cresol}_0] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{TiO}_2] = 1.0 \text{ g/L}$.

Después de los 60 min el pH se mantuvo constante, en torno a 4.3, en el tratamiento, mientras que en ese periodo el p-cresol se eliminó gradualmente. Con la literatura revisada se ha encontrado que la disminución del pH puede ser causa de la aparición de diversos ácidos como el ácido 4-hidroxibenzoico [Khumphonoi R. y Grisdanurak, 2016].

Continuando con la búsqueda del aprovechamiento máximo de la irradiación emitida por los LEDs, se consideró que en estos procesos era importante evaluar también la influencia de la posición de la fuente de iluminación en cuanto a la distancia entre ella y el reactor que contiene el efluente a tratar. Jamali *et al.* (2013) reportaron una variación de la irradiación a diferentes alturas de un reactor fotocatalítico de LED, disminuyendo este valor cuando los puntos de medida se fueron alejando de la fuente de luz.

Para ello, es esta etapa del trabajo se evaluaron las eficacias de dos configuraciones de reactores fotocatalíticos iluminadas con LEDs de 3ª generación, la primera con las tiras de LEDs posicionadas a 1.5 cm de la pared del reactor (S-3a) y la otra alejadas a 5 cm (S-3b), cuyas especificaciones aparecen en la Figura 2.23 (a) y (b), respectivamente. Los experimentos se realizaron fijando una misma irradiación de 5.62 mW/cm², que se correspondió con una potencia eléctrica de 14 W, mientras que para el S-3b correspondió a un valor de 25W. Además, se mantuvo constante la concentración de 1.0 g/L de TiO₂ como catalizador en ambos sistemas. Los resultados de estas pruebas se muestran en la Figura 3.26, en (a) se muestra el comportamiento de la eliminación del p-cresol y en (b) el COD.

En la Figura 3.26 (a) se observa que usando el S-3a se obtiene alrededor del 63% de degradación del p-cresol y con el S-2 la degradación fue del 100%, ambos en 7 h de tratamiento. En cuanto a la eliminación del COD, después de 8 h de tratamiento, con el S-3a se consiguió 33% de mineralización, mientras que con el S-3b en torno al 60%. Por lo que la configuración del reactor con los LEDs posicionados a 5 cm de la pared del reactor resultó más eficiente que cuando la fuente de iluminación se ubicó a 1.5 cm.

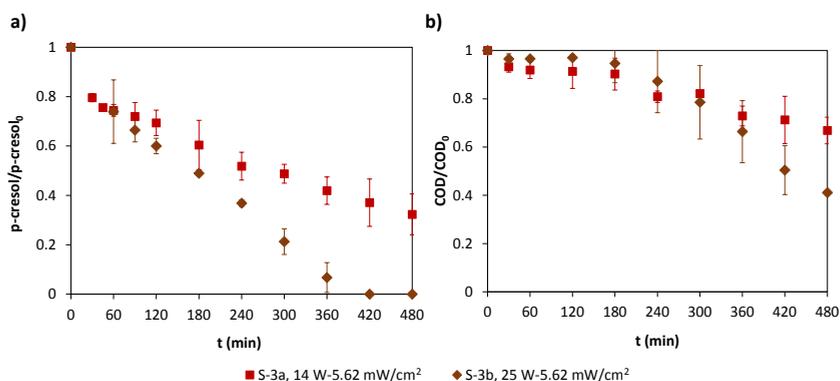


Fig. 3.26. Degradación fotocatalítica del (a) p-cresol y (b) COD en los sistemas S-3a y S-3b. [p-cresol₀] = 50 mg/L, [TiO₂] = 1.0 g/L.

Al acercar los LEDs al reactor se propició la misma irradiancia con menos potencia suministrada, sin embargo, la influencia en la mejora del tratamiento se consiguió cuando la fuente de iluminación se encontró a mayor distancia dado que se tuvo más superficie iluminada. Lo anterior, se pudo comprobar realizando un esquema de la zona iluminada del sistema fotocatalítico S-3a y del S-3b, que se muestran en la Figura 3.27 (a) y (b), respectivamente. Para estas representaciones fue considerado

el ángulo de iluminación de los LEDs (105°) como indica su ficha de especificaciones técnicas [LED Engin, 2016].

En las representaciones de la Figura 3.27 se observa que cuando los LEDs estuvieron tan cerca del reactor quedaban varias zonas sin iluminar, mientras que cuando la fuente de luz se ubicó a 5 cm de la pared del reactor se propició una iluminación más uniforme.

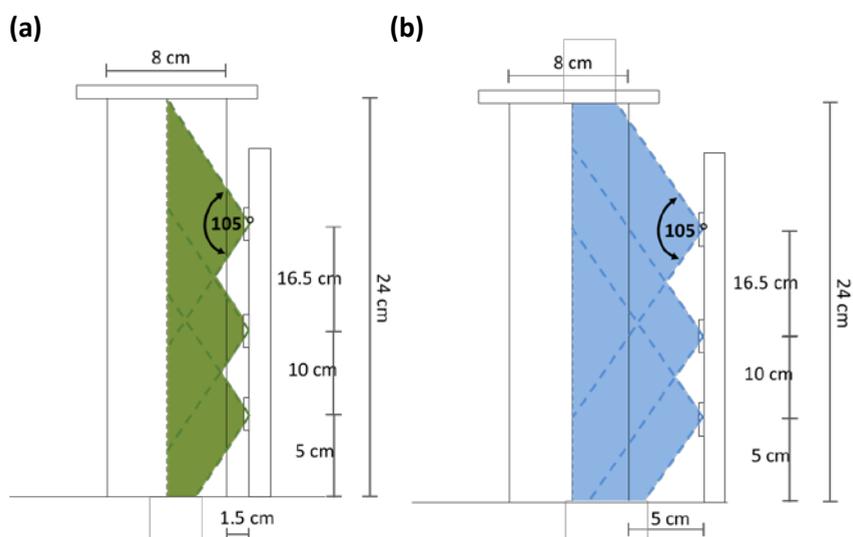


Fig. 3.27. Superficie iluminada del (a) S-3a y el (b) S-3b, con los LEDs LZ-100UV00 (LED Engin). Ángulo de apertura del haz de luz = 105° .

Es importante señalar que el comportamiento encontrado en este estudio coincide con lo reportado por otros autores al estudiar diferentes configuraciones de reactores fotocatalíticos con LEDs y diferentes ángulos de iluminación. Jamali *et al.* (2013) indicaron que al tener cerca la fuente de iluminación se favorece una mayor profundidad de penetración de la luz en el sistema, sin embargo, se tiene el riesgo de no cubrir el área total de la mezcla de reacción, por lo que se presenta una zona iluminada menos homogénea. Además, mostraron que una amplia superficie

iluminada no siempre resulta favorecedora al proceso fotocatalítico, dado que se puede propiciar baja penetración de la luz al suministrar baja irradiancia al sistema. Por lo que es necesario conocer la posición adecuada de la fuente de luz para permitir que llegue suficiente carga fotónica a la zona de reacción y asegurar que se tenga perfectamente iluminada el área del reactor, de esta manera se pueda aprovechar de forma óptima la luz emitida y se facilite la excitación del catalizador.

En vista de la importancia de la configuración del reactor y la posición relativa entre los LEDs y el efluente a tratar se diseñó otro sistema experimental. En este caso se trató de un reactor tubular cuyas características se describen en la Figura 2.22 (b). En este equipo, se emplearon unos LEDs con una relación entre consumo eléctrico e irradiancia intermedio a los sistemas de tipo tanque, con lo que se denominó reactor LEDs de segunda generación.

Se comenzó por la cuantificación de la irradiancia en función de la potencia eléctrica consumida. Las mediciones se realizaron a diferentes potencias eléctricas y estos resultados se muestran en la Figura 3.28.

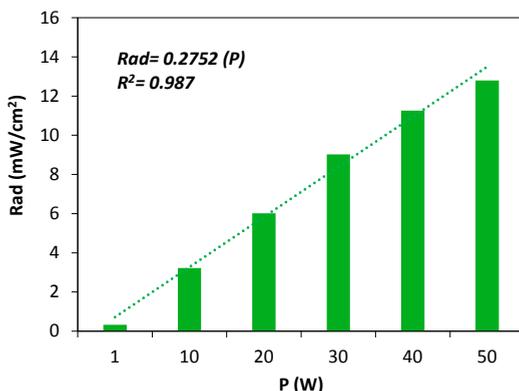


Fig. 3.28. Distribución de la radiación en el reactor fotocatalítico de 4 L, con 2 tiras de LEDs de 2ª Gen (2014), de 20 unidades cada una. $\lambda = 365\text{-}370\text{ nm}$, Modelo LZ1-00U600, LED Engin.

Los datos mostraron un buen ajuste lineal por lo que, con la ecuación obtenida se puede realizar los cálculos correspondientes a los valores deseados de potencia para obtener la irradiancia de emisión.

La evaluación del efecto de la cantidad de catalizador utilizado en las reacciones fotocatalíticas tiene que ser determinado para cada caso de estudio [Sanchez *et al.*, 2011; Abdollahi *et al.*, 2012]. Por lo que se llevaron a cabo una serie de experimentos para determinar la influencia de la concentración del fotocatalizador (TiO_2 comercial) en la degradación del p-cresol y eliminación del COD, para una intensidad de radiación intermedia. La figura 3.29 (a) y (b), muestra el comportamiento de la degradación del p-cresol y COD con diferentes concentraciones del fotocatalizador.

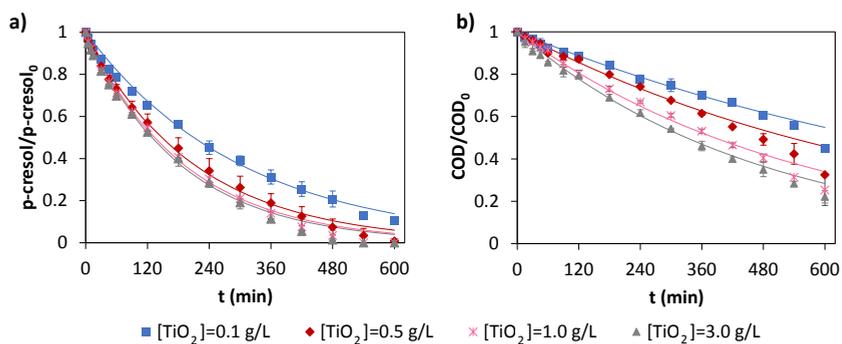


Fig. 3.29. Influencia de la concentración del TiO_2 sobre la degradación de (a) p-cresol (a) y (b) COD vía fotocatalisis. $[\text{p-cresol}_0] = 50 \text{ mg/L}$, $\text{Rad} = 6.9 \text{ mW/cm}^2$, $\text{pH} = 6$. Las líneas continuas representan los valores simulados del ajuste cinético de pseudo-primer orden.

La eliminación más rápida del p-cresol fue obtenida al trabajar con 1.0 g/L y 3.0 g/L de TiO_2 . Después de 8 h de tratamiento se alcanzó la eliminación completa del contaminante y una mineralización en torno al 80%. Este comportamiento pudo atribuirse al incremento en el número de sitios activos con el aumento de la concentración de TiO_2 que mejoró la producción de los radicales HO^\bullet [Abdollahi *et al.*, 2012]. Cuando la cantidad del catalizador se incrementó para valores superiores a 1 g/L, no se obtuvo una mejora significativa en el porcentaje de eliminación del compuesto. Esto podría ser debido a que, a pesar de que existe un incremento en el número de sitios disponibles, la turbidez de la disolución pudo reducir la penetración de la luz [Ahmed *et al.*, 2011; Dominguez *et al.*, 2015].

Dado que la intensidad de radiación es una de las variables importantes para la determinación de las condiciones óptimas de trabajo [Daneshvar *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2007; Dominguez *et al.*, 2015], en este reactor se evaluó su influencia en un rango de trabajo entre 4.1 mW/cm^2

y 13.8 mW/cm^2 , lo que correspondió a unos consumos energéticos entre 15 W y 50 W .

En las Figuras 3.30 (a) y (b) se observa el efecto de la irradiancia (Rad) sobre la eliminación del p-cresol y su mineralización, respectivamente. Cuando se trabajó con la concentración de TiO_2 de 1 g/L , un aumento de irradiación mejoró la degradación y mineralización del contaminante, posiblemente atribuible a un incremento de la excitación del fotocatalizador.

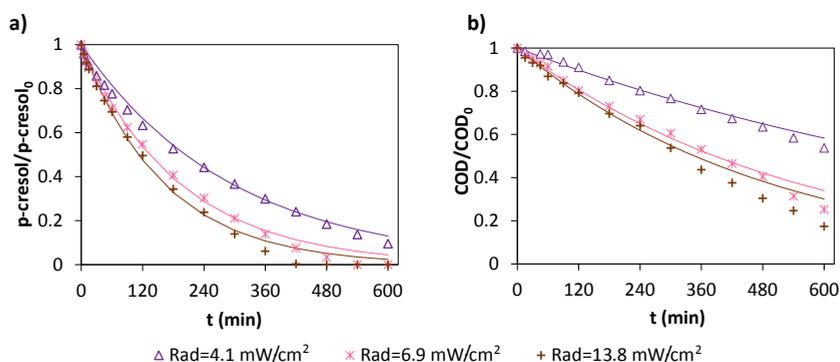


Fig. 3.30. Influencia de la irradiación sobre la degradación del p-cresol (a) y el COD (b) vía fotocatalisis. $[\text{p-cresol}_0] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{TiO}_2] = 1.0 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6$. Las líneas continuas representan los valores simulados del ajuste cinético de pseudo-primer orden.

En estas pruebas fotocatalíticas también se midieron algunos ácidos carboxílicos que aparecieron como subproductos de la degradación del p-cresol. El comportamiento del ácido fórmico y ácido acético de los experimentos aparece en la Figura 3.31, que recoge los valores medios y las desviaciones, agrupando los resultados para cada una de las variables de estudio.

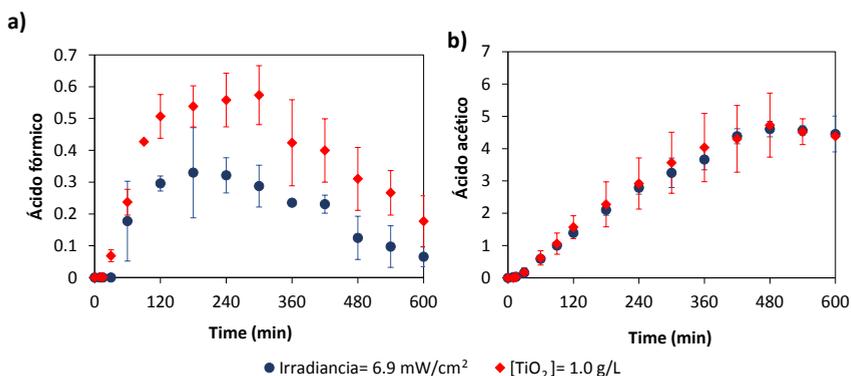


Fig. 3.31. Comportamiento de los ácidos (a) fórmico y (b) acético formados durante la fotocatalisis del p-cresol. [p-cresol₀] = 50 mg/L, pH = 6.

Como se puede observar en la Figura 3.31, el ácido acético presentó concentraciones de un orden de magnitud superior al ácido fórmico. Éste último presentó una tendencia de incremento en su concentración, llegando a valores en torno a los 0.6 mg/L en las primeras 4 h de tratamiento, que fue cuando más del 60% del p-cresol se había degradado. Sin embargo, la concentración del ácido disminuyó al final de los experimentos a valores inferiores a 0.2 mg/L.

Por otro lado, el ácido acético fue incrementando su concentración durante las 8 h de tratamiento, coincidiendo con el tiempo requerido para que el p-cresol se eliminara por completo. Después de este periodo, habiendo alcanzado una concentración de unos 5 mg/L, ésta comenzó a disminuir, lo que parece apuntar hacia la mayor dificultad de esta tecnología para degradar este ácido de cadena corta frente a otros como el fórmico.

Los balances de carbono de los experimentos fotocatalíticos que se presentan en la Figura 3.32 pueden ayudar a cuantificar el porcentaje de compuestos orgánicos detectados y cuantificados durante el tratamiento.

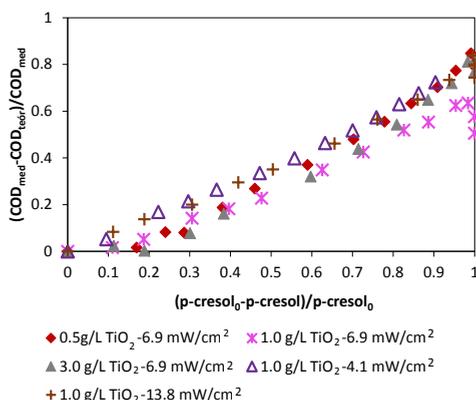


Fig. 3.32. Balance de carbono de la fotocatalisis del p-cresol, a diferentes concentraciones de TiO₂ e irradiancias. [p-cresol₀] = 50 mg/L, pH = 6.

Este parámetro se representó con las relaciones del COD medido y calculado (COD_{med} y $COD_{teór}$) de los valores del carbono presente en las especies cuantificadas en función de la conversión del p-cresol. Por ejemplo, en las condiciones de 1.0 g/L de TiO₂ y 6.9 mW/cm² de irradiancia fue cuando mayor porcentaje de compuestos fueron cuantificados, lo que indicó que en estas condiciones la mineralización del contaminante hacia ácidos orgánicos de cadena corta pudo ser superior a los otros casos.

Los parámetros cinéticos obtenidos en esta etapa del tratamiento fotocatalítico del p-cresol a una cinética de pseudo-primer orden se presentan en la Tabla 3.5, y corresponden a las constantes cinéticas (k) y al coeficiente de regresión lineal (r^2). Los resultados se ajustaron con coeficientes de regresión superiores a 0.990.

El incremento en la irradiancia partiendo de 4.1 mW/cm² a 13.8 mW/cm² mejoró los valores de k para la eliminación del p-cresol, duplicando su valor de $3.45 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ a $6.22 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Esta tendencia fue observada también para la eliminación del COD que superó el doble del valor.

Tabla 3.5. Parámetros cinéticos de pseudo-primer orden del tratamiento fotocatalítico del p-cresol. $[p\text{-cresol}_0] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{TiO}_2] = 1.0 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6$.

Rad (mW/cm^2)	$k_{p\text{-cresol}}$ (min^{-1})	$r^2_{p\text{-cresol}}$	K_{DOC} (min^{-1})	r^2_{DOC}
4.1	3.45×10^{-3}	0.995	9.25×10^{-4}	0.996
6.9	5.28×10^{-3}	0.996	1.76×10^{-3}	0.997
13.8	6.22×10^{-3}	0.995	2.00×10^{-3}	0.993

b) Estudio de catalizadores de TiO_2 modificados

La mejora del tratamiento fotocatalítico puede lograrse también mediante el empleo de catalizadores de TiO_2 dopados con otros materiales, por los motivos que ya se han recogido en el apartado de Introducción. En esta parte del trabajo se evaluó la degradación del p-cresol con TiO_2 P25, como referencia, TiO_2 dopado con óxido de grafeno ($\text{TiO}_2\text{-GO}$) y TiO_2 dopado con hierro y nitrógeno ($\text{TiO}_2\text{-Fe-N}$).

En este caso, se trabajó en el reactor de tipo tanque de LEDs de tercera generación, descrito en la Figura 2.22 (c), dado que en este sistema se requiere menos volumen de muestra y, por tanto, menos cantidad de catalizador. Manteniendo la misma metodología de trabajo, se realizaron pruebas para evaluar el efecto de la irradiancia con valores de 0.42, 9.51 y 30.20 mW/cm^2 mientras que la concentración de catalizador se mantuvo constante a 1.0 g/L. En la Figura 3.33, se presentan los resultados de la degradación del p-cresol y el COD con los diferentes tipos de catalizadores.

En la Figura 3.33 (a1) y (b1), se puede observar que con irradiancia menor se consiguió una eliminación del 53% y una mineralización del

17%; obteniéndose los mejores resultados con el catalizador comercial. Los otros dos catalizadores presentaron eliminaciones entre 20 y 35% del compuesto y la mineralización fue despreciable. Sin embargo, al trabajar con irradiancias de 9.51 mW/cm², con 0.1 g/L de TiO₂-GO se consiguió la degradación total del p-cresol a las 8 h de tratamiento y un 27% de eliminación del COD. En este caso, los resultados menos favorables siguieron obteniéndose con el catalizador de TiO₂-Fe-N.

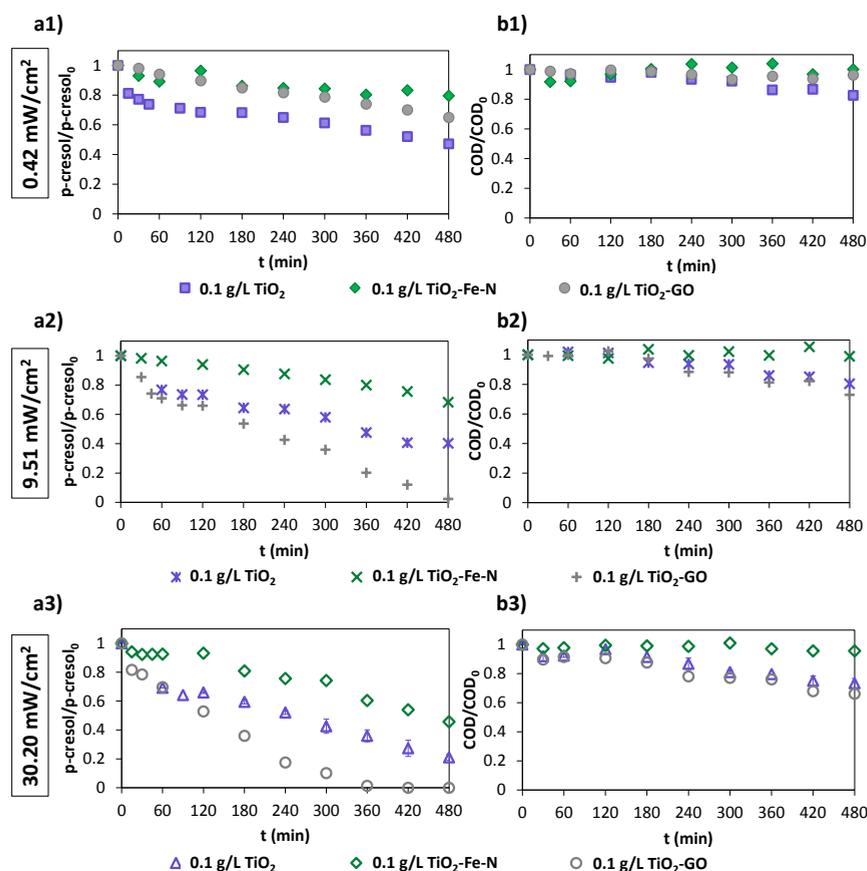


Fig. 3.33. Influencia de la irradiancia en la degradación del (a1, a2 y a3) p-cresol y (b1, b2 y b3) COD durante el tratamiento fotocatalítico con diferentes catalizadores. [p-cresol₀] = 50 mg/L, [Catalizador] = 0.1 g/L.

Finalmente, en la Figura 3.33 (a3) y (b3) se puede observar que al trabajar con una irradiancia de 30.20 mW/cm^2 , se tuvo una mayor activación del $\text{TiO}_2\text{-GO}$ reduciendo el tiempo requerido para la eliminación del 100% de p-cresol a las 6 h de tratamiento llegando a una mineralización del 34%. En este caso, el $\text{TiO}_2\text{-Fe-N}$ mostró sus mejores resultados alcanzando un 54% de eliminación del contaminante.

Resultó interesante evaluar también el efecto de la concentración de catalizador utilizando una irradiancia de 30.20 mW/cm^2 . Los resultados adicionales de estos experimentos se presentan en la Figura 3.34.

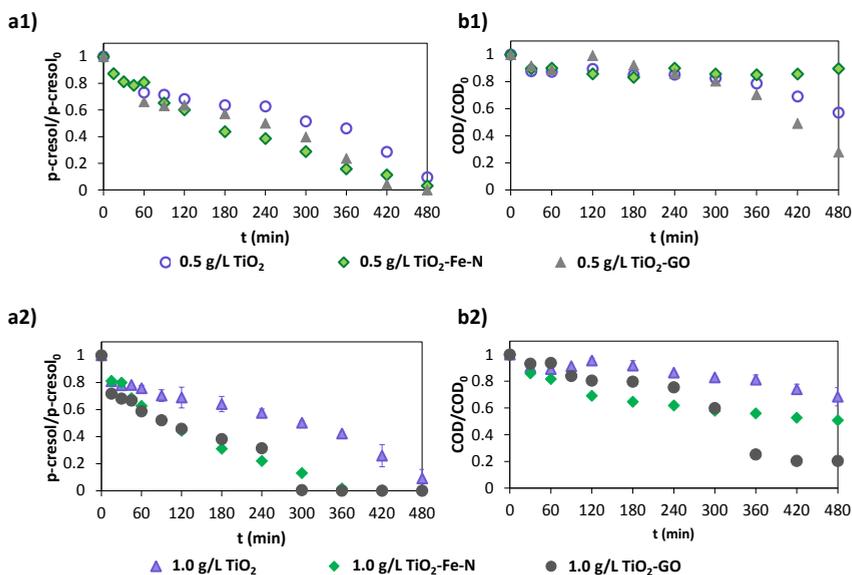


Fig. 3.34. Influencia de la concentración de diferentes catalizadores en la degradación del (a1 y a2) p-cresol y (b1 y b2) COD durante el tratamiento fotocatalítico. $[\text{p-cresol}_0] = 50 \text{ mg/L}$, Irradiancia = 30.20 mW/cm^2 .

En la Figura 3.34 (a1) y (b1) se puede observar que con una concentración de catalizador de 0.5 g/L, el composite de $\text{TiO}_2\text{-Fe-N}$ presentó una mejora en su actividad fotocatalítica, pudiendo eliminar

todo el contaminante, sin embargo, no mineralizó más allá del 10%. Aumentando la concentración a 1.0 g/L, este catalizador degradó el 100% de contaminante en 6 h y la mineralización a las 8 h fue del 50%.

En todos los casos, el TiO₂-GO presentó el mejor comportamiento, pudiéndose notar en la Figura 3.34 (a2) y (b2), que en 5 h de reacción, a la máxima concentración de este composite se logró la eliminación completa del p-cresol y después de este tiempo condujo a más de 75% de su mineralización.

Por tanto, con los composites modificados fue posible conseguir mejores resultados que con el TiO₂ comercial. El composite TiO₂-GO se mostró como un buen candidato para eliminar y mineralizar el p-cresol en un reactor fotocatalítico tipo tanque iluminado por LEDs. También se obtuvieron resultados aceptables de eliminación del contaminante empleando el catalizador de TiO₂-Fe-N, siempre que los valores de irradiancia y la concentración del catalizador se ajustaran adecuadamente en el foto-reactor.

Hay que destacar que las fuentes de iluminación empleadas en este trabajo emiten a una longitud de onda en torno a 370 nm; por tanto, la mejora obtenida con los catalizadores modificados puede atribuirse a la menor recombinación electrón-hueco que se perseguía con las nuevas configuraciones y dada la modificación del *band gap* conseguida, sería previsible alcanzar mayores resultados de eliminación aplicando un rango de iluminación que incluyera longitudes de ondas más próximas al visible. Es factible que, dado el rápido desarrollo de la tecnología de LEDs, en un futuro tales sistemas puedan estar disponibles.

3.2.4. Evaluación del consumo energético de la eliminación electroquímica de BPA y p-cresol

Al ser el BPA y el p-cresol dos compuestos fenólicos que se trataron con procesos electroquímicos, utilizando los mismos electrodos y electrolitos pero a diferentes densidades de corriente, fue interesante realizar un estudio comparativo del consumo energético.

Para ello se calculó el parámetro Energía Eléctrica por Orden (E_{EO}), en el que se relaciona la potencia utilizada, el volumen del reactor y la constante cinética de pseudo-primer orden (k). De esta forma se pudo estimar el coste asociado al consumo eléctrico requerido por los electrodos para el tratamiento de los contaminantes en agua.

La Tabla 3.6 presenta los parámetros cinéticos del tratamiento electroquímico del BPA y el COD. Mientras que en la Tabla 3.7 se recogen los datos cinéticos de la degradación del p-cresol y COD.

Tabla 3.6. Parámetros cinéticos de pseudo-primer orden del tratamiento electroquímico del BPA con ánodo de BDD y Na_2SO_4 como electrolito. $[BPA_0] = 100$ mg/L.

J (A/m^2)- Na_2SO_4	k_{BPA} (min^{-1})	r^2_{BPA}	k_{COD} (min^{-1})	r^2_{COD}
(BPA, 1) 100, 4.0 g/L	4.57×10^{-2}	0.983	3.30×10^{-3}	0.948
(BPA, 2) 100, 14.2 g/L	3.92×10^{-2}	0.997	1.58×10^{-3}	0.923
(BPA, 3) 250, 4.0 g/L	3.71×10^{-2}	0.990	1.60×10^{-2}	0.973

Tabla 3.7. Parámetros cinéticos de pseudo-primer orden del tratamiento electroquímico del p-cresol con ánodo de BDD y Na₂SO₄ como electrolito. [p-cresol₀] = 50 mg/L.

J (A/m ²)-Na ₂ SO ₄	$k_{p-cresol}$ (min ⁻¹)	$r^2_{p-cresol}$	k_{COD} (min ⁻¹)	r^2_{COD}
(p-cresol, 1) 75, 4.0 g/L	2.75×10^{-2}	0.978	5.75×10^{-4}	0.989
(p-cresol, 2) 125, 4.0 g/L	5.68×10^{-2}	0.969	5.76×10^{-3}	0.942
(p-cresol, 3) 250, 4.0 g/L	9.21×10^{-2}	0.997	1.75×10^{-2}	0.993

Los resultados cinéticos mostraron que las constantes de la velocidad de degradación de ambos compuestos fenólicos presentaron el mismo orden de magnitud; teniendo constantes cinéticas un poco mayores los experimentos llevados a cabo con la mayor densidad de corriente (250 A/m²).

En la Figura 3.35 se muestran los resultados del parámetro E_{EO} de los experimentos electroquímicos en diferentes condiciones para la eliminación del BPA y p-cresol.

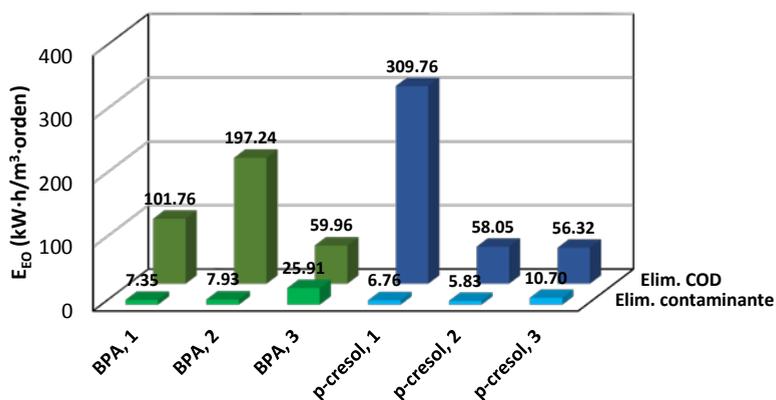


Fig. 3.35. E_{EO} estimada para la eliminación del BPA, p-cresol y el COD de ambos compuestos por oxidación electroquímica con ánodo de BDD y electrolito de Na₂SO₄. [BPA₀] = 100 mg/L, [p-cresol₀] = 50 mg/L.

En el caso de la mineralización del BPA, con la mayor densidad de corriente aplicada el consumo eléctrico se incrementó, pero también lo hizo la constante cinética. Mientras el consumo se multiplicó 2.5 veces, la cinética aumentó un orden de magnitud, resultando una disminución del parámetro E_{EO} de casi $200 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3\cdot\text{orden}$ a unos $60 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3\cdot\text{orden}$.

La mineralización del p-cresol también siguió esta tendencia, ya que se requirió de un consumo de energía 5.5 veces menor cuando la J se incrementó entre $75 \text{ A}/\text{m}^2$ y $250 \text{ A}/\text{m}^2$ (p-cresol-1 y p-cresol-3, respectivamente).

Estos valores son aceptables si se comparan con los obtenidos en otros trabajos. Lanzarini-Lopes *et al.* (2017), electro-oxidaron $46 \text{ mg}/\text{L}$ de ácido p-clorobenzoico con un ánodo de BDD, $7.1 \text{ g}/\text{L}$ de Na_2SO_4 y aplicando $166 \text{ A}/\text{m}^2$, obteniendo una E_{EO} de $39.3 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3\cdot\text{orden}$; Vahid y Khataee (2013) obtuvieron un valor de E_{EO} de $55.95 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3\cdot\text{orden}$ para la degradación de $20 \text{ mg}/\text{L}$ del colorante azul ácido 92 con un ánodo de BDD, Na_2SO_4 como electrolito y $20 \text{ A}/\text{m}^2$. Para la mineralización de un efluente de la industria textil se requirieron $61.4 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3\cdot\text{orden}$, usando electrodos tipo DSA ($\text{Ti}/\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$), $4.4 \text{ g}/\text{L}$ de NaCl y $400 \text{ A}/\text{m}^2$ [Malpass *et al.*, 2007].

En resumen, en ambos sistemas electroquímicos fue posible eliminar el 90% de contaminante con unos consumos expresados como E_{EO} en torno a $6\text{-}8 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3\cdot\text{orden}$; mientras que alcanzar el 90% de su mineralización requeriría unos $60 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3\cdot\text{orden}$.

3.2.5. Evaluación del consumo energético de la eliminación fotocatalítica del p-cresol

Para poder hacer una comparación del comportamiento cinético, y posteriormente del consumo energético de los tres diferentes sistemas fotocatalíticos con LEDs de 1ª, 2ª y 3ª Generación (S-1, S-2 y S-3), se recogieron los resultados de los experimentos con las condiciones de operación muy próximas entre cada uno de los sistemas, cuya configuración se muestra en la Figura 2.22. Por lo anterior, las potencias oscilaron entre 12 y 15 W, mientras que la concentración del catalizador se mantuvo fija a 1.0 g/L de TiO₂.

El comportamiento de la degradación del p-cresol y su mineralización en cada reactor fotocatalítico aparece en la Figura 3.36 (a) y (b), respectivamente, donde se puede observar que a las 10 h de tratamiento, con el S-1 se obtuvieron los porcentajes de eliminación más bajos del contaminante (58%) y del COD (16%).

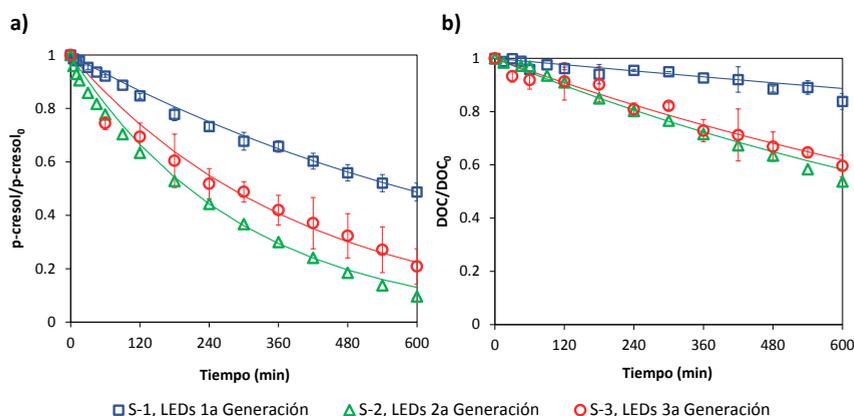


Fig. 3.36. Comportamiento de la degradación del (a) p-cresol y (b) COD en los sistemas fotocatalíticos con LEDs de 1ª, 2ª y 3ª generación. [p-cresol₀] = 50 mg/L, [TiO₂] = 1.0 g/L, pH = 6, Potencia eléctrica en S-1: 12 W, S-2: 15 W y S-3: 14 W.

Los sistemas S-2 y S-3 condujeron al final del tratamiento a degradaciones del p-cresol en torno al 80% y 90%, respectivamente, mientras que mostraron un comportamiento muy similar en la eliminación del COD (poco más del 40%).

Los datos cinéticos conseguidos en cada foto-reactor aparecen en la Tabla 3.8, así como las potencias e irradiancias aplicadas en cada experimento. El sistema S-1 presentó los valores más bajos de la k , mientras que el S-2 tuvo el mejor comportamiento cinético, al proporcionar valores de k entre 2 y 4 veces más altos respecto al S-1 durante la degradación del contaminante y su mineralización, respectivamente.

Tabla 3.8. Parámetros cinéticos de pseudo-primer orden del tratamiento fotocatalítico del p-cresol con los sistemas S-1, S-2 y S-3. $[p\text{-cresol}_0] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{TiO}_2] = 1.0 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6$.

Sistema	Potencia eléctrica (W)	Rad (mW/cm^2)	$k_{p\text{-cresol}}$ (min^{-1})	$r^2_{p\text{-cresol}}$	k_{COD} (min^{-1})	r^2_{COD}
S-1	12	0.024	1.22×10^{-3}	0.996	2.44×10^{-4}	0.947
S-2	15	4.13	3.45×10^{-3}	0.995	9.25×10^{-4}	0.996
S-3	14	5.62	2.49×10^{-3}	0.975	8.23×10^{-4}	0.970

Para terminar la comparación de la eficacia de los tres sistemas, en la Figura 3.37 aparecen los resultados de la evaluación de la E_{EO} , como parámetro de consumo energético.

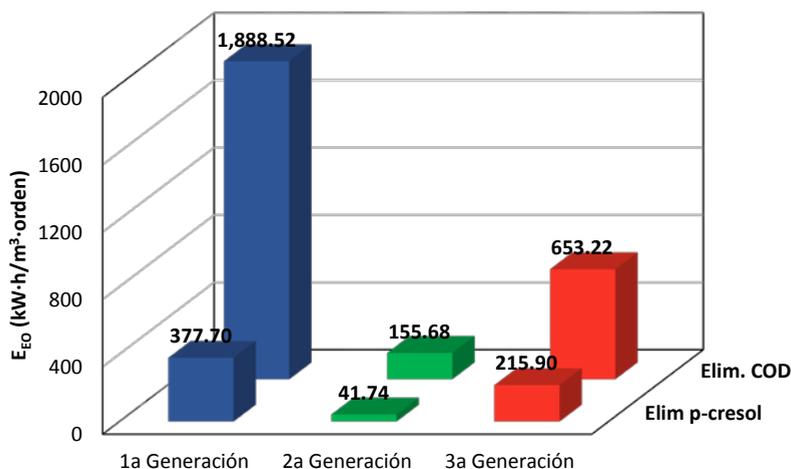


Fig. 3.37. E_{EO} estimada para la eliminación del p-cresol y el COD vía fotocatalisis en diferentes reactores. [p-cresol₀] = 50 mg/L, [TiO₂] = 1.0 g/L, pH = 6.

Con los valores obtenidos de la E_{EO} de la Figura 3.37, se establece que en general, los sistemas fotocatalíticos mostraron un mayor consumo energético para eliminar el COD respecto a la degradación del p-cresol, alcanzando valores tan altos como los obtenidos con el S-1 de 1,888.52 kW·h/m³·orden para la mineralización, mientras que los sistemas S-2 y S-3 dieron una E_{EO} de 155.68 kW·h/m³·orden y 653.22 kW·h/m³·orden para el mismo fin, respectivamente. Con este análisis se demostró que el S-2 favoreció el menor consumo energético, disminuyendo la E_{EO} para la degradación al compuesto entre 5 y 9 veces en comparación con los otros sistemas, mientras que para la eliminación del COD el decremento de la E_{EO} fue entre 4 y 12 veces.

En conclusión, a pesar de que el S-3 brindó mayor irradiancia que las configuraciones S-1 y S-2, con este sistema no se consiguió la

degradación más alta del contaminante ni tampoco el menor consumo energético respecto al sistema fotocatalítico con los LEDs de 2ª generación.

Lo anterior resulta interesante dado que el tipo de configuración experimental es uno de los parámetros que deben tomarse en cuenta en fotocatalisis, a parte de la irradiancia y la concentración del catalizador. Por lo que para la depuración de agua con presencia de contaminantes como el p-cresol por medios fotocatalíticos es más funcional un sistema tipo tubular con los LEDs acomodados en el centro del reactor. Esto permite una mayor interacción de las partículas del fotocatalizador con el haz de luz emitida por los LEDs, reflejando una mejora en cuanto a la cinética y el consumo energético.

3.2.6. Evaluación del consumo energético del tratamiento electroquímico y fotocatalítico de p-cresol

El interés de estimar la E_{EO} de la electro-oxidación y la fotocatalisis, que fueron las dos tecnologías utilizadas en el tratamiento del p-cresol, radicó en el conocer el proceso que permitió el menor coste asociado al consumo eléctrico.

La estimación de la E_{EO} se realizó utilizando las constantes cinéticas de las Tablas 3.5 y 3.7, que correspondieron a los estudios de la influencia de la J , en ELOX con un ánodo de BDD, y la influencia de la irradiancia, en fotocatalisis con TiO_2 . En este caso, se han empleado los resultados obtenidos en el reactor fotocatalítico de 2ª generación, que proporcionó las mejores eficiencias de las tres configuraciones probadas. Los resultados de la evaluación del consumo eléctrico de ambos POAs, aparecen en la Figura 3.38.

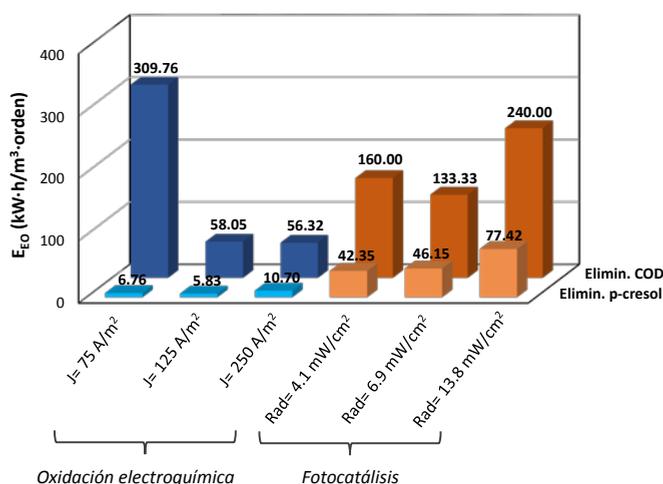


Fig. 3.38. E_{EO} estimada para la eliminación del p-cresol y el COD vía oxidación electroquímica y fotocatalisis. $[p\text{-cresol}]_0 = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 4 \text{ g/L}$, $[\text{TiO}_2] = 1.0 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6$.

La Figura 3.38 muestra que en la electro-oxidación, el consumo energético para mineralizar al p-cresol disminuyó con el aumento de la densidad de corriente, alcanzando un valor de 56.32 kW·h/m³·orden cuando fueron aplicados 250 A/m². Sin embargo, la E_{EO} requerida para eliminar el p-cresol se duplicó cuando la J cambió de 125 A/m² a 250 A/m², pasando de 5.83 kW·h/m³·orden a 10.70 kW·h/m³·orden. Por lo que, considerando el consumo energético tanto para la degradación del p-cresol como para el COD vía electroquímica, 125 A/m² muestra ser la J óptima en las condiciones de operación de este trabajo. Estudios previos han reportado la energía usada para la oxidación electroquímica de diferentes compuestos. Malpass *et al.* (2008) emplearon un electrodo de Ti/Ru_{0.1}Sn_{0.9}O₂, 5.84 g/L de NaCl, y 400 A/m² para el tratamiento de un efluente textil, consumiendo aproximadamente 29 kW·h/m³·orden, que fue el mismo valor obtenido por Hurwitz *et al.* (2014) para la mineralización de 26 mg/L de fenol con un ánodo de BDD y 200 A/m². Por lo que el sistema electroquímico utilizado es presentado como una alternativa competitiva para mineralizar soluciones conteniendo p-cresol en términos de consumo energético.

En lo que corresponde al tratamiento fotocatalítico del p-cresol, en general el uso de altas irradiancias incrementó el consumo energético del tratamiento. Sin embargo, las condiciones intermedias de 6.9 mW/cm² permitieron una E_{EO} de 46.15 kW·h/m³·orden y 133.33 kW·h/m³·orden para la eliminación del p-cresol y el COD, respectivamente. Estos resultados se encuentran dentro del rango de valores encontrados por varios autores. Urkude *et al.* (2014) obtuvieron una E_{EO} de 80 kW·h/m³·orden, trabajando con 1.0 g/L de un composite de TiO₂-

polianilina y una lámpara comercial de 40 W para degradar 1.39 mg/L de 4-nitrofenol. Similares resultados encontraron Farzadkia *et al.* (2015) quienes reportaron un consumo de 93.57 kW·h/m³·orden para la eliminación de 40 mg/L de metronidazol usando 0.5 g/L de TiO₂ P25 y una lámpara de UV-C con una irradiancia de 1.02 mW/cm². Ferreira *et al.* (2016) obtuvieron una E_{EO} para la decoloración fotocatalítica de 50 mg/L del tinte Reactive Black 5 con 1.0 g/L de TiO₂ comercial e iluminación de LEDs en el UV-A con 40 x 10³ mW/cm². Por otro lado, Dominguez *et al.* (2016) evaluaron la eficiencia de sistemas fotocatalíticos con iluminación de LEDs y uno con lámpara de mercurio de 150 W en la degradación de un surfactante (SDBS) con 1.0 g/L de TiO₂. Las E_{EO} conseguida con el sistema de LED más sofisticado fue de 47.5 kW·h/m³·orden y con el reactor de lámpara convencional de 595 kW·h/m³·orden, utilizando 6.9 mW/cm² y 80 mW/cm², respectivamente.

Considerando los valores óptimos elegidos para cada proceso de oxidación investigado, la oxidación electroquímica mostró un consumo energético 8 veces más pequeño para la eliminación del p-cresol y dos veces más pequeño para la mineralización, en comparación con el tratamiento fotocatalítico.

3.3. Tratamiento de agua contaminada con tintes industriales

El objetivo de esta etapa de la investigación fue la evaluación de diferentes procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de un contaminante de interés en México, dado que estas pruebas se realizaron como parte de la estancia de investigación. La electro-oxidación (ELOX), la fotocátalisis y la fotoelectrocátalisis (FEC) fueron las tecnologías aplicadas en el tratamiento del colorante azul BR.

Se trataron disoluciones de 200 mL conteniendo 50 mg/L del colorante azul BR con 0.5 mM de Na₂SO₄ (714.02 mg/L). Dado que en muestras reales este colorante es utilizado a escala industrial en medio ácido [Bianco *et al.*, 2001], se decidió realizar los experimentos a un valor de pH de 3.

En el caso del tratamiento por ELOX, se empleó una celda electroquímica con un ánodo de BDD, con los equipos descritos en las Figuras 2.20 y 2.21. El equipo para llevar a cabo la fotocátalisis fue el descrito en la Figura 2.24 y la fotoelectrocátalisis se realizó en el equipo detallado en la Figura 2.25.

Para el caso de la ELOX se consideró además la influencia de la densidad de corriente, aplicando valores de 125 A/m² y 280 A/m². El seguimiento de los experimentos se realizó primero por el decaimiento del color mediante mediciones de la absorbancia de las muestras y posteriormente por la concentración del contaminante mediante cromatografía líquida.

Como se puede ver en la Figura 3.39, la fotocátalisis usando el composite de $\text{TiO}_2\text{-Fe-N}$ presentó poco efecto en la eliminación del color, con cerca del 11% al final del tratamiento. En lo que respecta a la ELOX, un aumento en la densidad de corriente aplicada conllevó la mayor eliminación del color de las muestras. En 60 min, con la J de 125 A/m^2 y 280 A/m^2 se consiguieron eliminaciones de 14% y 25%, respectivamente.

Los resultados más destacables de este tratamiento se obtuvieron cuando se emplearon ambas tecnologías combinadas. La FEC usando $\text{TiO}_2\text{-Fe-N}$ como catalizador, logró una mejor eficacia en la eliminación del color respecto a ambos tratamientos de forma independiente.

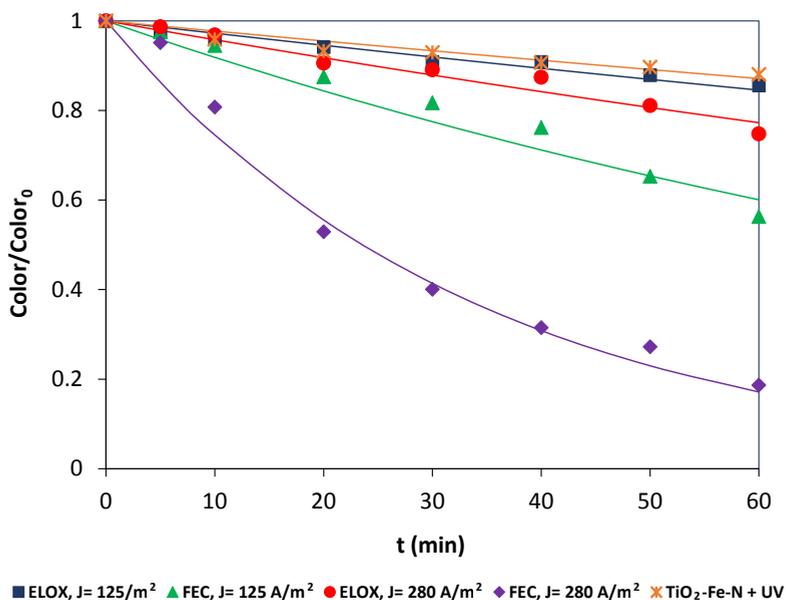


Fig. 3.39. Degradación del color mediante distintos procesos de oxidación avanzada, aplicados al tratamiento del azul BR. $[\text{Azul BR}_0] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.5 \text{ mM g/L}$, $[\text{TiO}_2\text{-Fe-N}] = 1.0 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 3$. Las líneas continuas representan los valores simulados del ajuste cinético de pseudo-primer orden.

La FEC con 125 A/m^2 , logró reducir hasta un 44% el color del efluente tratado, mientras que con la densidad más alta eliminó un poco más del 80% del color. Esto puede ser explicado debido a que la activación del $\text{TiO}_2\text{-Fe-N}$ lleva a la mejora en la generación de especies oxidantes cuando se acopla a un proceso de ELOX, debido a la baja recombinación de los pares e^-h^+ [Cotillas *et al.*, 2016; García-Segura y Brillas, 2017].

En la Figura 3.40 (a) y (b) se presentan las imágenes de las muestras del tratamiento con J de 280 A/m^2 mediante oxidación electroquímica y fotoelectrocátalisis, respectivamente. En ellas se puede percibir visualmente la mejoría del aspecto en cuanto al color de las muestras tratadas por FEC respecto a las tratadas por procesos individuales electroquímicos, lo que resulta vital desde el punto de vista del tratamiento de un efluente industrial.

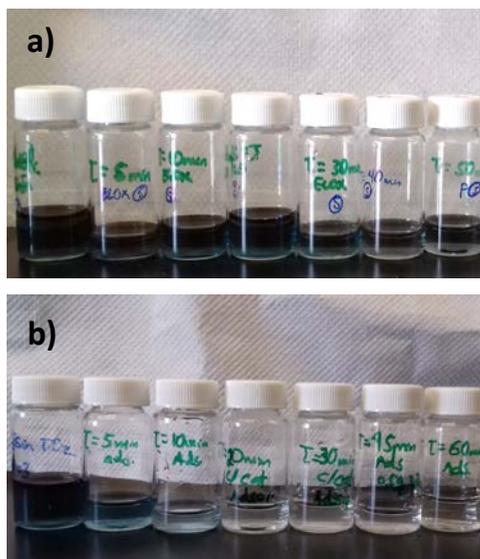


Fig. 3.40. Imagen de las muestras colectadas del tratamiento (a) electroquímico y (b) fotoelectrocatalítico del azul BR. $[\text{Azul BR}_0] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.5 \text{ mM g/L}$, $J = 280 \text{ A/m}^2$, $\text{pH} = 3$.

Adicionalmente, se evaluó la eliminación de la molécula del azul BR. En la Figura 3.41 se muestran los resultados del comportamiento del compuesto mediante ELOX y FEC, para dos densidades de corriente en cada caso. Con la ELOX a 125 A/m^2 fue posible disminuir el 38% del compuesto, manteniéndose la concentración del contaminante a partir de los 30 min. Este comportamiento fue encontrado por Tantis *et al.*, 2016, quienes experimentaron la electro-oxidación de 7 mg/L del colorante naranja ácido 7 (AO7) a diferentes J con Na_2SO_4 , observando una estabilización de la degradación a los 30 min con la densidad de corrientes bajas. Con el incremento de la J a 280 A/m^2 se presentó un importante incremento en la eliminación del compuesto con valores en torno al 78%.

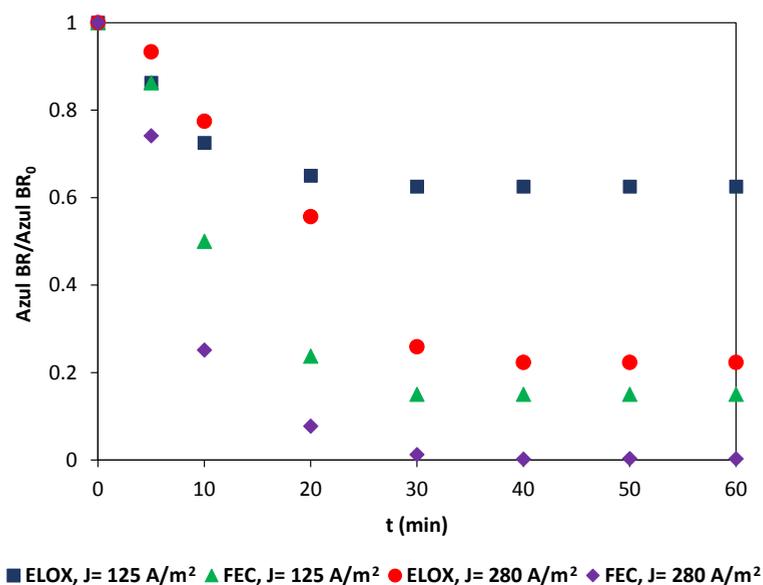


Fig. 3.41. Degradación del colorante azul BR mediante distintos procesos de oxidación avanzada. $[\text{Azul BR}_0] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.5 \text{ mM g/L}$, $[\text{TiO}_2\text{-Fe-N}] = 1.0 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 3$.

Para el caso de la fotoelectrocatalisis con el $\text{TiO}_2\text{-Fe-N}$, con la J de 125 A/m^2 y 280 A/m^2 , a los 30 min se consiguieron degradaciones del 85% y 98.8%, respectivamente, manteniéndose estos valores hasta el final del proceso. Se asume que los remanentes de la molécula pueden ser los responsables de la respuesta en las medidas de la absorbancia posteriores a este tiempo, como lo reportaron Bianco *et al.* (2001).

El aumento gradual de la eliminación del azul BR se correspondió con el incremento de la J , lo que puede estar asociado a una oxidación más efectiva del contaminante debido a que se favorece la producción de radicales HO^\bullet .

Posteriormente se realizó la identificación de algunos ácidos orgánicos de cadena corta formados en los experimentos de FEC con 280 A/m^2 . Los compuestos identificados correspondieron a ácido oxálico, ácido maleico, ácido glioxílico y ácido glicólico, que aparecen en la Figura 3.42.

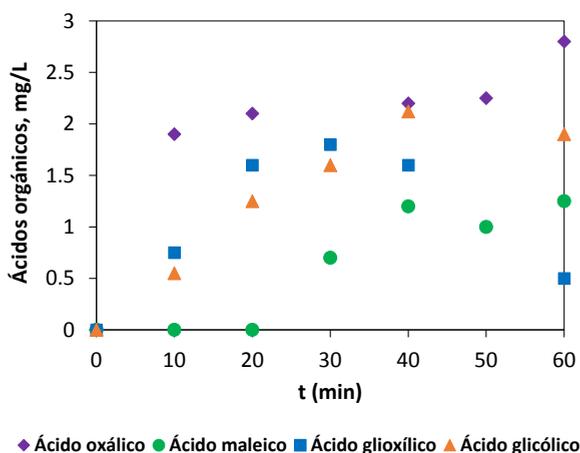


Fig. 3.42. Comportamiento de los ácidos orgánicos identificados en la degradación fotoelectrocatalítica del azul BR. $[\text{Azul BR}_0] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.5 \text{ mM g/L}$, $J = 280 \text{ A/m}^2$, $[\text{TiO}_2\text{-Fe-N}] = 1.0 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 3$.

El ácido oxálico presentó un aumento después de los 40 min, mientras que los otros se mantuvieron constantes a este tiempo, a excepción del ácido glioxílico, que fue disminuyendo hasta 0.5 mg/L a los 60 min. Estos ácidos se pueden derivar de la ruptura de los anillos del colorante que a tiempos posteriores de tratamiento podrían ser conducidos hacia su mineralización [Li *et al.*, 2016].

En la Tabla 3.9, se recogen los valores del ajuste cinético de pseudo-primer orden de los datos de la eliminación del color para los diferentes procesos de oxidación aplicados al tratamiento del azul BR.

Tabla 3.9. Parámetros cinéticos de pseudo-primer orden de la degradación del color con diferentes POAs. [Azul BR₀] = 50 mg/L, [Na₂SO₄] = 0.5 mM g/L, J = 280 A/m², [TiO₂-Fe-N] = 1.0 g/L, pH = 3.

POA	$k_{color} (min^{-1})$	r^2_{color}
ELOX, J= 125 A/m ²	2.80×10^{-3}	0.935
FEC, J= 125 A/m ²	6.50×10^{-3}	0.978
ELOX, J= 280 A/m ²	4.30×10^{-3}	0.958
FEC, J= 280 A/m ²	2.94×10^{-2}	0.983
TiO ₂ -Fe-N + UV	2.30×10^{-3}	0.917

Como se puede observar en en la Tabla 3.9, los procesos combinados llevaron a valores de las constantes cinéticas (k) en torno a 2.3 y 6.8 veces mayores que lo conseguido con los procesos individuales en la eliminación del color, para 125 A/m² y 280 A/m², respectivamente.

En base a lo anterior, se pudieron realizar las estimaciones de las sinergias entre la oxidación electroquímica y la fotocátalisis para la eliminación del color de las disoluciones del azul BR. Para lo cual, se relacionaron las k de cada proceso individual con la k que resultó de la fotoelectrocátalisis [Bringas *et al.*, 2011]. En la Figura 3.43 se muestra un esquema del efecto sinérgico de la FEC para las dos densidades de corriente probadas.

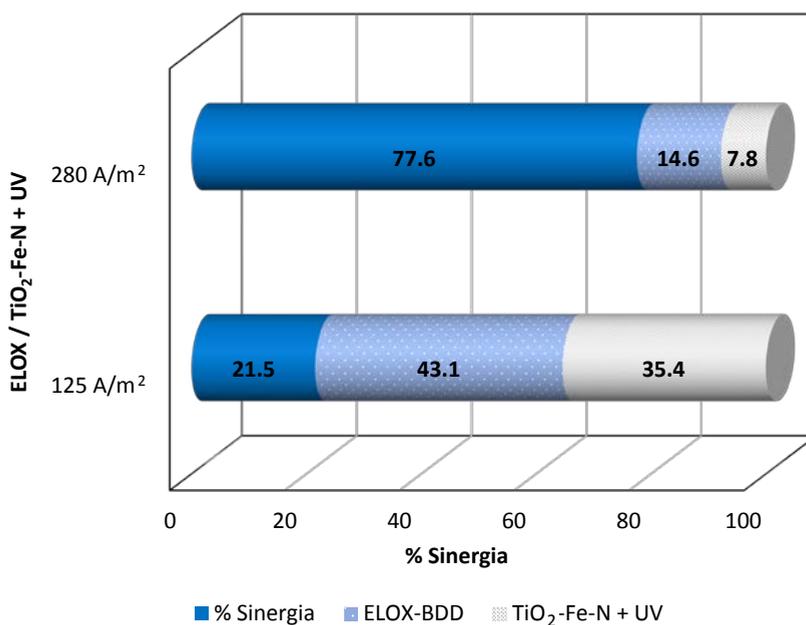


Fig. 3.43. Sinergias logradas durante la degradación del color via ELOX, fotocátalisis con $\text{TiO}_2\text{-Fe-N}$ y FEC. [Azul BR_0] = 50 mg/L, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ = 0.5 mM g/L, J = 125 A/m² y 280 A/m², $[\text{TiO}_2\text{-Fe-N}]$ = 1.0 g/L, pH = 3.

La fotoelectrocátalisis del azul BR a 125 A/m² mostró una sinergia del 21.5% frente a 77.6% que se obtuvo con la J de 280 A/m². Con lo que se demostró que este efecto pudo incrementarse 3.6 veces más cuando

se trabajó con mayores densidades de corriente. Este comportamiento se pudo deber a que cuando se aplicó más densidad de corriente se facilitó la transferencia de los electrones generados en el fotocatalizador hacia el electrodo a través del circuito, disminuyendo así la velocidad de recombinación de los pares e^-h^+ [Wang *et al.*, 2011; Huang *et al.*, 2013].

Con los resultados logrados de esta etapa experimental se corrobora la mejora de los procesos de electro-oxidación y fotocatalisis mediante el acoplamiento de ambas tecnologías, resultando la FEC un proceso novedoso que sigue en constante investigación para poder mejorarlo al utilizar distintos materiales fotocatalíticos y electrodos que sean operativamente funcionales.

3.4. Tratamiento de agua contaminada con atrazina

Los resultados que se mostrarán a continuación corresponden a un estudio de viabilidad previo, para evaluar unos materiales novedosos como son los ánodos de TiO_2 con quitosano mediante fotoelectrocatalisis.

Según la literatura, el grafito es un material con elevada área superficial y de bajo coste frente a otros electrodos, resultando también eficaz en la degradación electroquímica de algunos compuestos orgánicos [Najafpoor et al., 2017]. En el caso particular de esta investigación, estos electrodos fueron modificados con TiO_2 y quitosano ($\text{TiO}_2\text{-Chi}$), mediante procesos de deposición electroforética y utilizados para la eliminación del herbicida atrazina.

Las disoluciones que se trataron fueron de 200 mL conteniendo 10 mg/L de atrazina aplicando oxidación electroquímica (ELOX), fotocatalisis y fotoelectrocatalisis (FEC). Los sistemas experimentales correspondieron a los mostrados en las Figuras 2.20, 2.24 y 2.25. Dada la modificación de la superficie anódica y debido a que no se realizaron pruebas previas de la estabilidad electroquímica del grafito con $\text{TiO}_2\text{-Chi}$, los experimentos fueron llevados a cabo a bajas densidades de corriente de 50 A/m^2 y 100 A/m^2 . La concentración utilizada del composite de $\text{TiO}_2\text{-Chi}$ en los experimentos de fotocatalisis fue de 0.5 g/L, que se encontró en el rango utilizado por otros autores [Haldorai et al., 2014].

Por otro lado, también se probó el efecto fotoelectrocatalítico del grafito recubierto solo con TiO_2 , para comprobar si había disminución de la degradación del contaminante cuando el quitosano no estaba presente.

Los resultados de la degradación de la atrazina mediante los procesos de ELOX, fotocátalisis con TiO_2 -Chi y fotoelectrocátalisis se presentan en la Figura 3.44. En el caso de las tecnologías que requieren la aplicación de una corriente eléctrica se empleó una J de 50 A/m^2 .

Con los procesos individuales de ELOX (con grafito sin recubrimiento) y fotocátalisis (con TiO_2 -Chi) se consiguieron resultados muy similares, con bajas eliminaciones del contaminante (10% en 180 min).

La electro-oxidación de la atrazina con los ánodos modificados con TiO_2 y TiO_2 -Chi presentó eliminaciones del 44 y 58%, respectivamente, con lo que se comprobó que el material de recubrimiento tuvo un efecto positivo en las pruebas electroquímicas, consiguiendo con el grafito + TiO_2 -Chi alrededor de 15% más eliminación del contaminante en comparación con el grafito + TiO_2 .

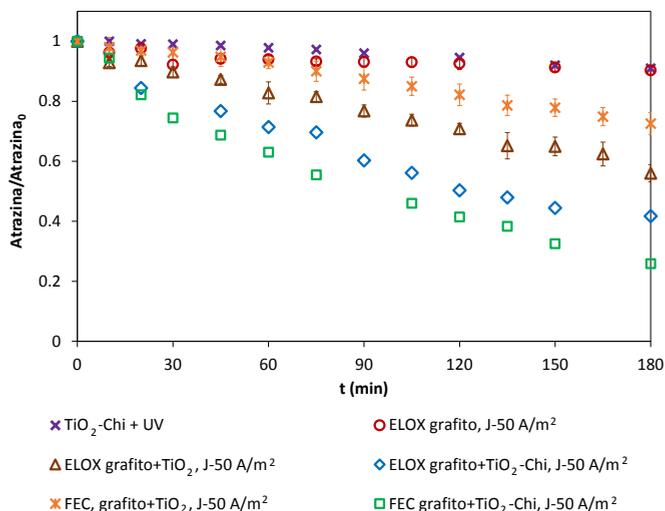


Fig. 3.44. Degradación de la atrazina mediante distintos procesos de oxidación avanzada. [Atrazina₀] = 10 mg/L, [Na₂SO₄] = 0.5 mM g/L, $J = 50 \text{ A/m}^2$, [TiO₂-Chi] = 1.0 g/L, pH = 3.

La mejora de la ELOX con el ánodo modificado pudo deberse a que los catalizadores funcionaron como un soporte que facilitó la interacción de los contaminantes con los electrones generados, que es principal mecanismo en este tipo de electrodos [Moreira *et al.*, 2017]. En el caso del quitosano, se conoce que es un material muy adsorbente, por lo que este comportamiento es inherente a su naturaleza [Bethi *et al.*, 2016].

A diferencia del grafito con recubrimiento de TiO_2 , el ánodo modificado con el composite de TiO_2 -Chi mostró una respuesta positiva a la FEC, eliminándose en torno al 75% del contaminante, que fue un 17% más de lo conseguido vía ELOX.

Por otro lado, al utilizar densidades de corrientes de 100 A/m^2 se obtuvieron eliminaciones más bajas de la atrazina respecto a los resultados con 50 A/m^2 , como se muestra en la Figura 3.43.

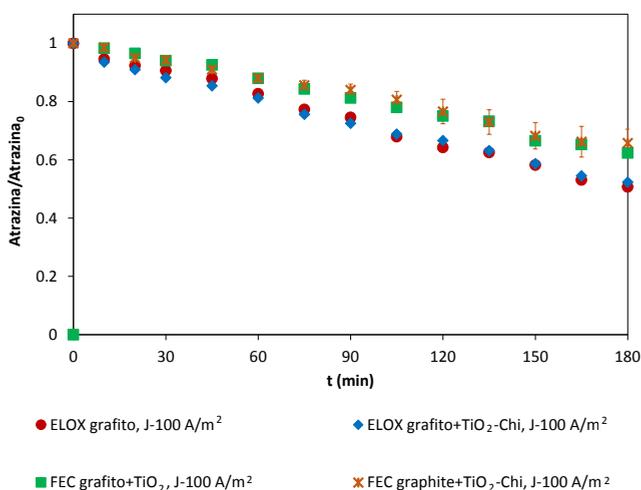


Fig. 3.43. Degradación de la atrazina mediante distintos procesos de oxidación avanzada. [Atrazina₀] = 10 mg/L, [Na₂SO₄] = 0.5 mM g/L, J = 100 A/m², [TiO₂-Chi] = 1.0 g/L, pH = 3.

Con la ELOX a 100 A/m^2 con cualquiera de los materiales probados se alcanzó poco más del 45% de degradación de la atrazina, mientras que por medios fotoelectrocatalíticos, tanto el grafito recubierto con dióxido de titanio como el recubierto con TiO_2 -Chi presentaron una decremento en la eliminación del compuesto del 10%, frente a los resultados de ELOX. Este comportamiento demostró la inestabilidad del ánodo a altas densidades de corriente [Comninellis y Chen, 2010], y se puede sospechar del desprendimiento del material electrodepositado.

De los resultados anteriores, se concluye que el TiO_2 -Chi soportado en grafito presentó buena fotoactividad al trabajar a bajas densidades de corriente, mejorando la eliminación del contaminante vía fotoelectrocatalítica frente a la ELOX. Sin embargo, el ánodo modificado con el composite conduce a una reducción de la eliminación de la atrazina a J mayores a 50 A/m^2 , revelando una inestabilidad electroquímica.

Estas pruebas correspondieron a una etapa preliminar del estudio de la viabilidad del uso de catalizadores de TiO_2 dopados con un material disponible, de bajo coste y ambientalmente seguro, como lo es el quitosano, con fines de la mejora de los procesos electrofotocatalíticos. De esta manera, esta parte de la investigación queda abierta a futuros trabajos encaminados a la caracterización electroquímica de los electrodos modificados, así como el estudio de otras variables como el pH, concentración del composite, naturaleza del fotoánodo, tipo y concentración del contaminante, incluso pruebas con otro tipo de síntesis.

3.5. Referencias

Abdollahi Y., Abdullah a., Zainal A, Yusof N. (2012). Photocatalytic degradation of p-cresol by zinc oxide under UV irradiation. *Int J Mol Sci*, 13, 302-315.

Ahmed S., Rasul M., Brown R., Hashib M. (2011). Influence of parameters on the hetererogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *J Environ Manag*, 92, 311-330.

Barrera C. (2014). Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales. Barcelona, España: Reverté. En: Capítulo 9: Electrooxidación (211-228).

Bethi B., Sonawane S., Bhanvase B., Gumfekar S. (2016). Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Chem Eng Process*, 109, 178-189.

Bianco A., Baiocchi C., Brussino M.C., Pramauro E., Savarino P., Augugliaro V., Marci G., Palmisano L. (2001). Photocatalytic degradation of Acid Blue 80 in aqueous solutions. *Environ Sci Technol*, 35, 971-976.

Brillas E., Sirés I., Oturan M. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem Rev*, 109, 6570-6631.

Bringas E., Saiz J., Ortiz I. (2011). Kinetic of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of diuron on boron-doped diamond electrodes. *Chem Eng J*, 172, 1016-1022.

Chen H., Ku Y., Irawan A. (2007). Photodecomposition of o-cresol by UV-LED/TiO₂ process with controlled periodic illumination. *Chemosphere* 69, 184-190.

Cotillas S., De Vidales M., Llanos J., Sáez C., Cañizares P., Rodrigo M. (2016). Electrolytic and electro-irradiated processes with diamond anodes for the oxidation of persistent pollutants and disinfection of urban treated wastewater. *J Hazard Mater*, 319, 93-101.

Cui Y., Li X., Chen G. (2009). Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes. *Water res*, 43, 1968-1976.

Daneshvar N., Rabbani M., Modirshahla N., Behnajady M. (2004). Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ process. *J Photochem Photobiol A Chem*, 168, 39-45.

De Araujo D., Cotillas S., Sáez C., Cañizares p., Martínez-Huitle c., Rodrigo M. (2015). Activation by light irradiation of oxidants electrochemically generated during Rhodamine B elimination. *J Electroanal Chem*, 757, 144-149.

Dominguez S., Ribao P., Rivero M., Ortiz I. (2015). Influence of radiation and TiO₂ concentration on the hydroxyl radicals generation in a photocatalytic LED reactor. Application to dodecylbenzenesulfonate degradation. *Appl Catal B Environ*, 178, 165-169.

Dominguez S., Rivero M., Gomez P., Ibañez R., Ortiz I. (2016). Kinetic modeling and energy evaluation of sodium dodecylbenzenesulfonate photocatalytic degradation in a new LED reactor. *J Ind Eng Chem*, 37, 237-242.

Evonik Industries (2015). AEROXIDE®, AERODISP® and AEROPERL® Titanium Dioxide as Photocatalyst. Technical Information 1243. Evonik Resource Efficiency GmbH. En: Capítulo 2: Fumed Titanium Dioxide (4-6)., Alemania.

Farzadkia M., Bazrafshan E., Esrafil A., Yang J., Shirzad-Siboni M. (2015). Photocatalytic degradation of metronidazole with illuminated TiO₂ nanoparticles. *J Environ Health Sci Eng*, 13(35), 1-8.

Ferreira L., Lucas M., Fernandes J., Tavares P. (2016). Photocatalytic oxidation of Reactive Black 5 with UV-A LEDs. *J Environ Chem Eng*, 4, 109-114.

Flox C., Arias C., Brillas E., Savall A., Groenen-Serrano K. (2009). Electrochemical incineration of cresols: A comparative study between PbO₂ and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere*, 74, 1340-1347.

García-Segura S., Brillas E. (2017). Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev*, 31, 1-35.

Haldorai Y., Shim J. (2014). Novel chitosan-TiO₂ nanohybrid: Preparation, characterization, antibacterial, and photocatalytic properties. *Polym Compos*, 35(2), 327-333.

Huang T., Mao S., Yu J., Wen Z., Lu G. (2013). Effects of N and F doping on structure and photocatalytic properties of anatase TiO₂ nanoparticles. *RSC Adv*, 3(37), 16657-16654.

Hurwitz G., Pornwongthong P., Mahendra S., Hoek E. (2014). Degradation of phenol by synergistic chlorine-enhanced photo-assisted electrochemical oxidation. *Chem Eng J*, 240, 235-243.

Jamali A., Vanraes R., Hanselaer P., Van Gerven T. (2013). A batch LED reactor for the photocatalytic degradation of phenol. *Chem Eng Process*, 71, 43-50.

Kapałka A., Fóti G., Comninellis C. (2008). Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. *J Appl Electrochem*, 38, 7-16.

Khunphonoi R., Grisdanurak N. (2016). Mechanism pathway and kinetics of *p*-cresol photocatalytic degradation over titania nanorods under UV-visible irradiation. *Chem Eng J*, 296, 420-427.

Lanzarini-Lopes, García-Segura S., Hristovski K., Westerhoff P. (2017). Electrical energy per order and current efficiency for electrochemical oxidation of *p*-chlorobenzoic acid with boron-doped diamond anode. *Chemosphere*, 8, 304-311.

Li Y., Sun S., Ma M., Ouyang Y., Yan W. (2008). Kinetic study and model of the photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) by a TiO₂-coated activated carbon catalyst: effects of initial RhB content, light intensity and TiO₂ content in the catalyst. *Chem Eng J*, 142, 147-155.

Li X., Shao D., Xu H., Lv W., Yan W. (2016). Fabrication of a stable Ti/TiO_xH_y/Sb-SnO₂ anode for aniline degradation in different electrolytes. *Chem Eng J*, 285, 1-10.

Malpass G., Miwa D., Machado S., Motheo A. (2008). Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of electrode composition. *J Hazard Mater* 156, 170-177.

Malpass G., Miwa D., Mortari D., Machado S., Motheo A. (2007). Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration. *Water Res*, 41, 2969-2977.

Martínez-Huitle C., Ferro S. (2006). Electrochemical oxidation of organic pollutant for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev*, 35, 1324-1340.

Mendiola-Álvarez S., Guzmán-Mar J., Turnes-Palomino G., Maya-Alejandro F., Hernández-Ramírez A., Hinojosa-Reyes L. (2017). UV and visible activation of Cr(III)-doped TiO₂ catalyst prepared by microwave-assisted sol-gel method during MCPA degradation. *Environ Sci Pollut Res*, 24, 12673-12682.

Moreira F., Boaventura R., Brillas E., Vilar V. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *App Catal B*, 202, 217-261.

Murugananthan M., Yoshihara S., Rakuma T., Shirakashi T. (2008). Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode. *J Hazard Mater*, 154, 213-220.

Murugananthan M., Latha S., Bhaskar tG., Yoshihara S. (2011). Role of electrolyte on anodic mineralization of atenolol at boron doped diamond and Pt electrodes. *Sep Purif Technol*, 79, 56-62.

Najafpoor A., Davoudi M., Salmani R. (2017). Decolorization of synthetic textile wastewater using electrochemical cell divided by cellulosic separator. *J Environ Health Sci Eng*, 15, 1-11.

Nguyen A., Juang R. (2014). Effect of operating parameters and kinetic study on photocatalytic degradation of o-cresol in synthetic wastewater with irradiated titanium dioxide. En: *International Conference on Advances in Engineering and Technology, ICAET 2014*, 602-606.

Oturan N., Wu J., Zhang H., Sharma V., Oturan M. (2013). Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous

medium by electrochemical advanced oxidation processes: Effect of electrode materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141, 92-97.

Pereira G., Rocha-Filho R., Bocchi N., Biaggio S. (2012). Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. *Chem Eng J*, 198-199, 282-288.

Raj K.J., Viswanathan B. (2009). Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile. *Indian J Chem*, 48A, 1378-1382.

Reza K., Kurny A., Gulshan F. (2015). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Appl Water Sci*, 7(4), 1569-1578.

Ribao P., Rivero M., Ortiz I. (2016) TiO₂ structures doped with noble metals and/or Graphene oxide to improve the photocatalytic degradation of dichloroacetic acid. *Environ Sci Pollut Res*, 24, 12628-12637.

Sanchez M., Rivero M., Ortiz I. (2011). Kinetics of dodecylbenzenesulphonate mineralisation by TiO₂ photocatalysis. *Appl Catal B Environ*, 101, 515-521.

Sayilkan F., Emre F. (2016). Characterization and photocatalytic properties of TiO₂/chitosan nanocomposites synthesized by hydrothermal process. *Turk J Chem*, 40, 28-37.

Tantis I., Antonopoulou M., Konstantinou I., Lianos P. (2016). Coupling of electrochemical and photocatalytic technologies for accelerating degradation of organic pollutants. *J Photochem Photobiol A*, 317, 100-107.

Urkude K., Thakare S., Gawande S. (2014). An energy efficient photocatalytic reduction of 4-nitrophenol. *J Environ Chem Eng*, 2, 759-764.

Urtiaga A., Gómez P., Arruti A., Ortiz I. (2004). Electrochemical removal of tetrahydrofuran from industrial wastewaters: Anode selection and process scale-up. *J Chem Technol Biotechnol*, 89, 1243-1250.

Vahid B., Khataee A. (2013). Photoassisted electrochemical recirculation system with boron-doped diamond anode and carbon nanotubes containing cathode for degradation of a model azo dye. *Electrochim Acta*, 88, 614-620.

Wang P., Cao M., Ao Y., Wang C., Jou J., Qian J. (2011). Investigation on Ce-doped TiO₂-coated BDD composite electrode with high photoelectrocatalytic activity under visible light irradiation. *Electrochem Comm*, 13, 1423-1426.

Yu J., Yu J. C., Zhao X. (2002). The effect of SiO₂ addition on the grain size and photocatalytic activity of TiO₂ thin films. *J Sol-Gel Sci Technol*, 24, 95-103.

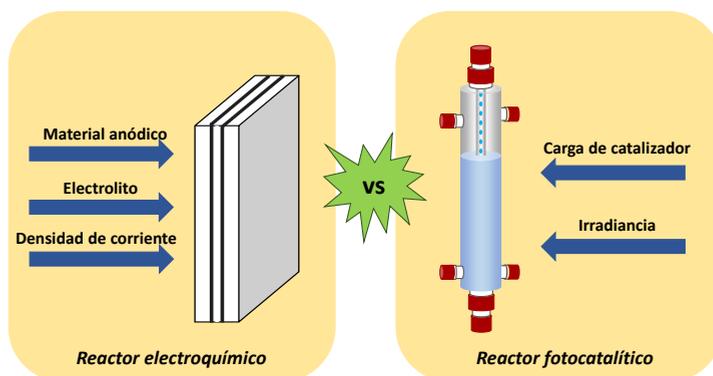
Zhang H., Lv X., Li Y., Wang Y., Li J. (2010). P25-Graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS Nano*, 4(1), 380-386.

Zhang Y., Pan C. (2011). TiO₂/graphene composite from thermal reaction of graphene oxide and its photocatalytic activity in visible light. *J Mater Sci*, 46, 2622-2626.

Zhang S. (2011). Electrochemical determination of *p*-Cresol using mesoporous TiO₂-modified carbon paste electrode. *Russ J Appl Chem*, 47(11), 1257-1261.

4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



4.1. CONCLUSIONES

Con el desarrollo del presente proyecto se alcanzaron los objetivos planteados de la evaluación de los procesos aplicados al tratamiento de los cuatro compuestos emergentes (BPA, p-cresol, azul BR y atrazina). Además, se pudieron evaluar los consumos energéticos de la electro-oxidación (ELOX) y la fotocátalisis.

De la parte del tratamiento del BPA, se encontró que por medios electroquímicos fue posible degradar y mineralizar el contaminante. Los mejores resultados en términos cinéticos se efectuaron utilizando una densidad de corriente de 250 A/m^2 y 4 g/L de Na_2SO_4 . A pesar que en esta condición se aplica mayor intensidad de corriente respecto al uso de 100 A/m^2 , la evaluación del consumo eléctrico tuvo el mejor comportamiento frente a las demás condiciones experimentales.

En cuanto al tratamiento del p-cresol, la evaluación de los materiales anódicos y el tipo de electrolito indicaron que el electrodo de BDD en presencia de Na_2SO_4 , fue el ánodo y electrolito que propiciaron los mayores porcentajes de eliminación y mineralización de este contaminante. Con los resultados del estudio de la densidad de corriente, se comprobó que con la J de 250 A/m^2 se alcanzó la eliminación y mineralización completa del contaminante. Sin embargo, la estimación de la E_{EO} mostró mayor consumo de energía eléctrica ($10.70 \text{ kW}\cdot\text{h/m}^3\cdot\text{orden}$ y $56.32 \text{ kW}\cdot\text{h/m}^3\cdot\text{orden}$ para eliminar el contaminante y el COD, respectivamente). Los experimentos realizados con 125 A/m^2 condujeron a similares valores de la E_{EO} de mineralización y una disminución de casi la mitad del consumo energético para la destrucción del contaminante.

Por lo cual se establece que la degradación del p-cresol por oxidación electroquímica es mejor llevarla a cabo a una densidad de corriente intermedia como la de 125 A/m^2 , con lo que se asegura el óptimo tratamiento.

Respecto a la fotocatalisis del p-cresol con TiO_2 , se consiguieron mayores eficiencias cinéticas en la degradación del contaminante y el COD utilizando un sistema de reactor de configuración tipo tubular con LEDs de 2ª generación (S-2) frente a los de tipo batch. Aún cuando el reactor batch con iluminación de LEDs más reciente, de 3ª generación (S-3), brindó mayor irradiancia, los porcentajes de eliminación para un mismo tiempo de tratamiento fueron menores a los logrados en el S-2. Un estudio del consumo eléctrico reveló que con este último sistema se disminuía hasta 9 veces y 12 veces los requerimientos energéticos en la degradación y mineralización del p-cresol, respectivamente, en comparación con las otras configuraciones.

Comparando los valores óptimos de la energía eléctrica por orden (E_{EO}) conseguidos con la ELOX y la fotocatalisis, el proceso electroquímico mostró un consumo eléctrico 8 veces menor que el foto-tratamiento con TiO_2 . Por lo tanto, tomando en cuenta las cinéticas y el consumo eléctrico, quedó de manifiesto que la electro-oxidación con el ánodo de BDD y 125 A/m^2 resultó la alternativa más competitiva para el tratamiento del p-cresol. Sin embargo, dado el rápido desarrollo de los sistemas de iluminación y la mejora de los catalizadores hacia su sensibilidad a la luz visible, posicionan a la fotocatalisis como un área de oportunidad que se sigue estudiando para su aplicación en el tratamiento de este tipo de contaminante.

En el estudio de la influencia de la cantidad de catalizador e irradiancia, usando el S-2 se encontró que las condiciones intermedias de ambas variables evaluadas (1.0 g/L de TiO_2 y 6.9 mW/cm²) lograron los mejores resultados cinéticos y de consumo energético. Mientras que en el S-3 no se encontró influencia significativa en los resultados a diferentes cantidades de TiO_2 e irradiancias. Sin embargo, en este último sistema al experimentar con otros tipos de fotocatalizadores se obtuvieron resultados interesantes.

Los catalizadores de TiO_2 P25, TiO_2 -GO y TiO_2 -Fe-N, mostraron fotoactividad en el tratamiento de 50 mg/L de p-cresol, destacando la importancia encontrar las condiciones adecuadas de la irradiancia y concentración del catalizador. Este comportamiento se correspondió con lo conseguido en la caracterización de los composites, al revelar el buen acoplamiento de cada material utilizado para su síntesis.

El TiO_2 -GO se perfiló como el catalizador con mejores resultados, logrando la eliminación total del compuesto en menor tiempo de tratamiento frente a los demás fotocatalizadores. Por otro lado, El TiO_2 -Fe-N mostró buena actividad fotocatalítica a la mayor concentración de catalizador e irradiancia, por lo que puede ser empleado para el tratamiento de este tipo de contaminantes una vez se pueda optimizar el proceso.

La degradación del colorante azul BR resultó mejorado al aplicar fotoelectrocatalisis (FEC), presentando sinergias en torno al 78% y 22% para las mayores (280 A/m²) y menores (125 A/m²) densidades de corriente trabajadas, respectivamente. Con lo que se demostró que un

acoplamiento de los procesos de electro-oxidación y fotocatalisis favorece el tratamiento de aguas residuales con este tipo de contaminante.

Una de las mejoras de la FEC fue la inmovilización del material fotocatalítico sobre el electrodo (fotoánodo). En esta parte del trabajo el composite de TiO_2 -Chi demostró buena respuesta fotoelectrocatalítica en su etapa de caracterización. Sin embargo, los experimentos en el tratamiento de la atrazina este comportamiento fue favorable solo cuando se trabajó a densidades de corriente bajas (50 A/m^2), con las que se lograron los mejores resultados de la ELOX con el grafito modificado y la FEC (hasta 74% de degradación), frente a la ELOX utilizando el ánodo sin recubrimiento (10% de eliminación), lo que inicia una vía de investigación para futuros trabajos.

4.2. RECOMENDACIONES PAR A FUTURAS INVESTIGACIONES

Para completar la parte de la degradación electroquímica del BPA y p-cresol se puede proponer monitorear los subproductos formados durante el tratamiento, para conocer mejor el mecanismo de degradación, lo que permite mejorar la mineralización.

En el estudio de la degradación del p-cresol por métodos fotocatalíticos, sería importante estudiar la presencia de moléculas que actúen como secuestradores de los agentes oxidantes, dado que en efluentes reales pueden estar presentes a determinadas concentraciones influyendo en el proceso.

Se propondría experimentar el tratamiento fotocatalítico con el composite de TiO_2 -GO a concentraciones bajas en el sistema S-2, una vez que se corroboró que fue el composite con mayor fotoactividad a la iluminación con sistemas de LEDs.

Si se continúa la experimentación con el sistema S-3, se sugiere probar los tratamientos con los LEDs cercanos 1.5 cm de la pared del reactor, dados los resultados favorables conseguidos con el S-3b.

De la etapa de la caracterización de los composites de TiO_2 -GO y TiO_2 -Fe-N, donde se reveló la respuesta de estos catalizadores a longitudes de onda en el rango de la luz visible, se recomienda realizar un estudio con iluminación a estas λ , para que un futuro se pueda aplicar al tratamiento de contaminantes con luz solar.

Respecto a la FEC, todavía hay margen de mejora en base a la caracterización del composite de TiO_2 -Chi. Además, de estudiar otras variables que influyen en los procesos: concentración de catalizador, influencia del pH, hacer un barrido de la densidad de corriente a valores más pequeños y ampliar el trabajo a otros materiales de electrodo.

Publicaciones en revistas internacionales

- 1) **Escudero C.J.**, Iglesias O., Dominguez S., Rivero M.J., Ortiz I. (2017). *Performance of electrochemical oxidation and photocatalysis in terms of kinetics and energy consumption. New insights into the p-cresol degradation.* Journal of Environmental Management, 198, 117-124.
- 2) Morales U., **Escudero C.J.**, Rivero M.J., Ortiz I. (2017). *Coupled oxidation system based on anodic oxidation/photocatalysis using novel TiO₂-Fe-N materials in industrial dye degradation process.* Journal of Environmental Chemical Engineering (Bajo revisión).

Contribuciones a Congresos nacionales e internacionales

- 1) M. J. Rivero, **C. J. Escudero**, O. Iglesias, I. Ortiz. *New Insights into the Electro-Oxidation of a Model Phenolic Compound, p-Cresol: Effect of Electrode Material and Electrolyte.* 4^º European Conference on environmental applications of Advanced Oxidation Processes. Atenas, Grecia, 21-24 octubre 2015. Póster.



4

EUROPEAN CONFERENCE ON
ENVIRONMENTAL APPLICATIONS
OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES
21-24 OCTOBER 2015. ATHENS - GREECE

- 2) **C. J. Escudero**, M. J. Rivero, I. Ortiz. *Procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de efluentes contaminados con compuestos orgánicos.* Jornadas de Cooperación CONACYT-Cataluña 2016, organizadas por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México, en colaboración con la Universidad Politécnica de Cataluña. Barcelona, España, 13-14 junio 2016. Presentación oral.



**Jornadas de Cooperación
CONACYT-CATALUNYA**

2016

3) **C. J. Escudero**, O. Iglesias, M. J. Rivero, I. Ortiz. *Comparative behavior of advanced oxidation treatments, electrochemical oxidation and photocatalysis, in terms of kinetics and energy efficiency.* 6th European Association for Chemical and Molecular Sciences (EuCheMS) Chemistry Congress. Sevilla, España, 11-15 september 2016. Presentación oral.



4) **C. J. Escudero**, M. J. Rivero, I. Ortiz. *Avances en la configuración de reactores fotocatalíticos con sistemas LEDs para el tratamiento de agua.* XXXVIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ (Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química). Ixtapa Zihuatanejo, México, 9-12 mayo 2017. Póster.



5) **C. J. Escudero**, M. J. Rivero, I. Ortiz. *Comparison of the performance of different photocatalytic reactors for the treatment of wastewater containing a phenolic compound de reactores.* 5th IWA Mexico Young Water Professionals Conference. Morelia, México, 24-26 mayo 2017. Presentación oral.



6) **C. J. Escudero**, M. J. Rivero, I. Ortiz. *Tratamiento electroquímico de Bisfenol A con un ánodo de BDD*. XXXII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 10th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. Guanajuato, México, 5-8 junio 2017. Póster.



7) J. M. Peralta-Hernández, **C. J. Escudero**, M. J. Rivero, I. Ortiz, U. Morales. *Synthesis of co-doped TiO_2 using material photocatalyst to dry degradation*. Materials and the Environment Symposium y XXVI International Materials Research Congress. Cancún, México, 20-25 Agosto 2017. Póster.



